

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

Дисертация

за получаване на научната степен
“доктор на науките”

професионално направление
4.1 “Физически науки”

Тема: Раманова спектроскопия на
оксиди с перовскитоподобна структура

автор: доц. д-р Мирослав Вергилов Абрашев

София, 2011 г.

На съпругата ми Антония и
децата ми Мария, Николай и Емилиана

Съдържание

Увод	4
Глава 1: Експериментална част: Получаване и характеризиране на изследваните материали. Раманова спектроскопия	10
1.1 Получаване на изследваните материали	10
1.2 Характеризация на изследваните материали с различни експер. методи	13
1.2.1 Прахова дифрактометрия	13
1.2.2 Сканираща електронна микроскопия.....	14
1.2.3 Инфрачервена спектроскопия	14
1.3 Раманова спектроскопия.....	14
Глава 2: Типове кристални структури. Правила на отбор в Рамановите спектри	16
2.1 Слоисти купрати.....	19
2.2 Купрати със структура, съдържаща Si-O вериги или изолирани Si-O групи	28
2.3 Стехиометрични ABO_3 перовскити (манганити и рутенати)	34
Глава 3: Раманова спектроскопия на медни оксиди	43
3.1 Слоисти купрати от вида $YBa_2Cu_3O_7$	43
3.2 Други слоисти купрати.....	58
3.3 Квази 1-D купрати с кислороднодефицитна перовскитна структура	76
3.4 Купрати, съдържащи двойни SiO вериги.....	87
3.5 Купрати, съдържащи изолирани SiO групи	105
Глава 4: Раманова спектроскопия на манганови оксиди	113
4.1 Орторомбичен $YMnO_3$ и $LaMnO_3$	113
4.2 Ромбоедричен $LaMnO_3$ и $LaAlO_3$	118
4.3 Легиран $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ – изследване на прехода метал-изолатор.....	127
4.4 Зарядово- и орбитално- подредена (COO) фаза в $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	132
4.5 Орторомбичен $CaMnO_3$. Модел, даващ връзка между интензивността на определени модове и структурните дисторсии	140
4.6 Ролята на JT дисторсии върху Рамановото разсейване на легирани манганити .	152
4.7 Раманово- и ИЧ-активни фонони в хексагонал $YMnO_3$	158
Глава 5: Раманова спектроскопия на рутениеви оксиди	165
Заклучение и научни приноси	173
Списък на публикациите, включени в дисертацията	176
Литература.....	179
Благодарности	186

Увод

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

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

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

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

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

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

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

Получаването и популяризирането на нови и интересни резултати в съвременната експериментална физика почти никога не е по силите на един човек. Необходими са редица предпоставки за успешното осъществяване на планираните изследвания. Те са:

а) непрекъснато информиране за състоянието на изследванията в дадената област чрез достъп до мощни информационни системи и лични контакти с водещи учени.

б) синтез на материалите, обект на интерес или получаването и предоставянето им от други групи.

в) използване на апаратура, чиито възможности позволяват да се регистрират с достатъчно качество и достоверност планираните експериментални данни.

г) наличие на специалисти, способни да интерпретират правилно получените резултати, както и да направят сравнение с изследванията на явленията (материалите) с други методи, както и с теоретичните модели по въпроса.

Естествено, авторът покрива само малка част от предявените изисквания. Основните приноси на автора в представените изследвания са:

- а) проучване на литературата по дадената тема
- б) синтез на част от изследваните образци (детайли виж Глава 1)
- в) провеждане на изследвания, използвайки Раманова спектроскопия
- г) интерпретация на получените резултати

Проведени са изследвания на следните типове материали:

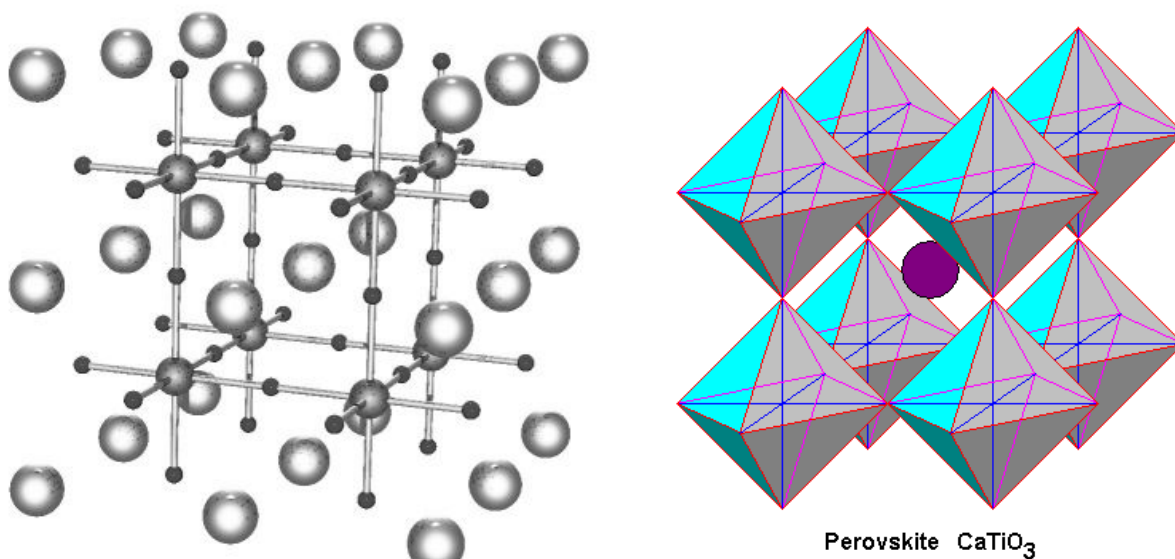
- а) вещества с кристална структура от типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123)
- б) други слоисти купрати (от типа Y-124, слоисти купрати, съдържащи олово или бисмут, както и слоисти перовскити с редуващи се медни и титанови слоеве)
- в) вещества, съдържащи квазиедномерни Cu-O вериги
- г) вещества, съдържащи изолирани една от друга CuO_4 структурни единици.

По-горе изброените вещества са били обект на интерес по няколко причини. Много от тях при по-ранни изследвания са били “примесни” фази в образци, където “основната” фаза е била друга – например от типа Y-123. Обикновено за тези “примесни” фази предварителната информация е била минимална. Тогава основната цел на изследванията е била получаване на максимално пълна характеристика с помощта на Рамановата спектроскопия. При по-късни изследвания интересът към тях е бил заради техни специфични свойства или възможност за наблюдаване на специфични явления (например забранено Раманово разсейване на LO фонони в SrCuO_2 или наблюдаване на двумагнетонен пик от анизотропни двумерни Cu_2O_3 равнини).

д) друга група изследвани материали са манганитите с перовскитоподобна структура. Интересът към тях е бил продиктуван от наблюдаването в тях на явлениято “колосално магнитосъпротивление” и оказалата се впоследствие важна роля на фононите в него. Тук основните изследвания засягат връзката между структурните изкривявания на идеалната перовскитна структура и тяхното влияние на физичните им свойства и в частност – на Рамановите им спектри.

- е) трета малка група са рутенати с перовскитоподобна структура.

На пръв поглед изброените вещества нямат почти нищо общо. За да се разбере връзката им в структурно отношение, трябва да се опише кристалната структура на идеалния перовскит ABO_3 и начините, по които могат да се получат от нея свръхструктури. Два типа представяния на кристалната структура на идеалния кубичен перовскит ABO_3 са дадени на Фиг.1. На лявата картинка структурата е представена като са дадени връзките В-О. На дясната картинка структурата е представена като са дадени кислородните обкръжения на В – атомите (октаедри).



Фиг.1 Кристална структура на идеалния кубичен перовскит ABO_3

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

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

където r_A, r_B, r_O са съответно йонните радиуси на йоните в A и B позиции и кислорода. За идеална кубична структура $t = 1$, при $t > 1$ не се образуват перовскитни структури, а при $t < 1$ се образуват деформирани перовскитни структури. Формално перовскитната структура трябва да изпълнява и условието за електроненетралност, т.е. сумата на положителните заряди на A - и B - йоните трябва да е 6. Тук ще се разглеждат само случаите на перовскити от типа $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ и $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$. По-горе изброените изисквания за йонни радиуси и валентност изпълняват:

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

Очевидно възможните перовскитни съединения са голям брой.

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

а) при $t < 1$, поради несъответствието на дължините на А-О и В-О връзките, ъглите В-О-В могат да станат различни от 180^0 като връзките В-О връзките в един VO_6 октаедър да останат равни и перпендикулярни. Тази деформация на структурата може да се разглежда като завъртане на шарнирно свързани твърди VO_6 октаедри. Възможните свръхструктури са описани от Glazer [9]. Вследствие на завъртанията, елементарната клетка на свръхструктурата нараства няколко пъти (обикновено 2 или 4). Почти всички прости перовскити (например орторомбичния CaMnO_3) принадлежат към тази група.

б) свръхструктури могат да се получат и при наличие на различно дълги В-О връзки в един октаедър [например заради наличие на Ян-Телеров (JT) ефект]. Обикновено този тип деформации са комбинирани с такива от предния тип (например орторомбичния LaMnO_3).

в) при създаване на твърди разтвори, например от типа $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)\text{BO}_3$ или $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{B}')\text{O}_3$. В такива системи при подреждането на атомите, заемащи една позиция (например А и А'), се получават свръхструктури с големина на елементарната клетка, зависеща от отношението на двата типа атоми. В тази светлина кристалната структура на най-известния високотемпературен свръхпроводник $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ може да се разглежда като перовскитна структура съдържаща три кубични клетки $(\text{BaCuO}_{2.5})(\text{YCuO}_2)(\text{BaCuO}_{2.5})$. Допълнителното подреждане на кислородните ваканции води до понижаване на симетрията от тетрагонална до орторомбична.

г) при наличие на твърд разтвор на една позиция (например А) и на кислородни ваканции, свръхструктура може да се получи благодарение на подреждането само на кислородните ваканции, като атомите А и А' останат статистически разпределени. Това е случаят на $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$. При това ваканциите могат да се подредят както едномерно (както в посочения случай), което води до материали с иглеста морфология, така и двумерно (както във високотемпературните свръхпроводници).

д) значително по-сложни структури могат да се получат, когато части на перовскитната структура се редуват с части от други типове кристални структури (например от тип NaCl или CaF_2). Такива съединения са почти всички видове високотемпературни свръхпроводници (слоистите купрати). Например в La_2CuO_4 слой, съдържащ CuO_2 равнини е перовскитоподобен, докато двойния слой La_2O_2 е със структура тип- NaCl .

е) най-далечни родственици на перовскитите са съединения, чиято структура може да се разглежда като изградена от кислородно-дефицитни елементи на перовскитната структура (т.е. вместо VO_6 октаедри може да са VO_5 пирамиди или VO_4

квадрати). За пример може да се посочи квазиедномерния SrCuO_2 (съдържащ двойни вериги от CuO_4 квадрати).

Макар в структурно отношение посочените типове кристални структури да са много различни, те всички проявяват подобни физични свойства. Това се дължи на факта, че въпреки че тези съединения могат да се определят като йонни кристали, силните ковалентни В-О връзки определят техните основни физични свойства. Може да се приеме, че една подходяща представа за тези съединения е, че те са изградени от здрава В-О подрешетка (като В-атомите могат да бъдат в октаедрично, пирамидално или квадратно кислородно обкръжение), докато А-атомите са сравнително слабо свързани с подрешетката и само “запълват” кухините в нея. Макар и силно опростена, тази картина е много полезна с оглед на по-нататъшното представяне на атомните трептения в тях.

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

а) източник на монохроматична светлина. В описаните по-нататък експерименти това са газови лазери (He-Ne , Ar или Ar-Kr), излъчващи във видимата област и работещи в непрекъснат режим. Характеризират се с висока монохроматичност, стабилност на лазерната мощност и линейна поляризация на изходния сноп светлина.

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

в) детектори - до 1980 г. доминиращи детектори бяха фотоелектронните умножители. Макар и досега те да имат рекордно отношение на измерваните най-силен към най-слаб сигнал (или сигнал/фон), тъй като при тях спектрите се набират “точка по точка”, това води до много голямо време на набиране на спектъра. В съвременните

Раманови спектрометри за детектори се използват CCD-матрици (или техните предшественици – “диодни линейки”).

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

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

Основните предимства на Рамановата спектроскопия са:

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

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

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

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

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

Основните недостатъци на Рамановата спектроскопия са:

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

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

в) дори и в случай на наблюдаване само на фонони, техния брой обикновено е по-малък от теоретично предсказания (използвайки симетрията на кристала). Това води до нееднозначност и несигурност в отнасянето на дадени линии в спектрите към конкретни фонони. Дори и след изследване на симетрията на наблюдаваните линии (използвайки поляризирани Раманови спектри) този проблем се решава само частично. Затова обикновено за да е убедителна интерпретацията на Рамановите спектри, анализът трябва да е придружен от пресмятания на динамиката на решетката и/или сравнението на изследваните спектри с такива на изоструктурни съединения.

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

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

1.1 Получаване на изследваните материали

Част от образците са синтезирани от автора в технологичната лаборатория на кат. “Обща физика” на Физически факултет на СУ. Синтезирани са само керамики във въздух. Използвана е вертикална пещ с диапазон до 1200 °C. Температурата е контролирана с терморегулатор WILMER 33-p-02 (Полша) с диференциална термодвойка Pt-PtRh с точност 2 °C. Материалите са нагрявани в Pt и Al₂O₃ тигли. За механичната обработка на образците са използвани топкова мелница (за добро смесване и фино разтрошаване на праховете) и преса (до 100 atm за правене на таблетки с цилиндрична форма и диаметър 1 cm). Трябва да се отбележи, че в повечето случаи условията на синтез са избирани така, че да се получат образци, максимално подходящи за микро-Раманова спектроскопия. А главното изискване е: керамика, съставена от достатъчно големи микрокристали (с размери по-големи от лазерното петно, т.е. поне няколко микрометра) с правилна форма, отразяваща симетрията на кристала. Микрокристалите достигат максималната си големина при синтеза още когато образците са в прахообразен вид като температурата на синтез се избира максимално близка до температурата на топене на материала. Окончателното пресоване има за цел само да осигури механична здравина на образеца като запази правилната форма на микрокристалите. Този избор на температури на синтез значително улеснява разпознаването на микрокристалите при понататъшните изследвания, въпреки че наличието на много кухини ги прави неподходящи за изследване на други техни свойства – например електрично съпротивление или топлопроводност.

В по-долната таблица е представена най-важната информация за условията на синтез:

Таблица 1. Технологични данни за сериите образци, получени от автора.

№	Образец	Изходни Вещества	Т и време на синтез (прах)	Отгряване прах	Т и време на синтез (таблетка)	Отгряване таблетка/и	Работа	Литература
---	---------	---------------------	----------------------------------	-------------------	--------------------------------------	-------------------------	--------	------------

1	$(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$ ($x=0, 0.35$)	$\text{PbO}, \text{Y}_2\text{O}_3,$ $\text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3,$ CuO	1000 °C, 1 h	13 h до стайна Т	800 °C, 1h	а) 15 h до стайна Т б) бързо до стайна Т	C1	[10], [11]
2	$\text{La}_2\text{BaCuO}_5$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3,$ CuO	950 °C, 15 h	15 h до стайна Т	960 °C, 15 h	15 h до стайна Т	C2, C7	[12], [13]
3	$\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$	$\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3,$ CuO	950 °C, 15 h	15 h до стайна Т	1000 °C, 3 дни	15 h до стайна Т	C2, C7	[12], [13]
4	$(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSr}$ $\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x,$ $n=1,2$	$\text{PbO}, \text{La}_2\text{O}_3,$ $\text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3,$ CuO	825 °C, 5 h	бързо до стайна Т	1000 °C, 2 h, бързо до 900 °C, бавно до стайна Т	900 °C, 1 h, а) бързо до стайна Т б) до 400 °C за 10 h, 400 °C, 6 h	C3	[14], [15]
5	$\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$	$\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3,$ ZnO	900 °C, 17 h	бързо до стайна Т	1150 °C, 3 дни	бързо до стайна Т	C6, C7, C14	[16]
6	$(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Sr}_2$ $(\text{R}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$ $\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CuO},$ $\text{Ce}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$ $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3,$ $\text{SrCO}_3, \text{CuO}$	800 °C, 1 h	бързо до стайна Т	а) 980 °C, 6 h б) 1150 °C, 6 h	15 h до стайна Т (всички)	C10	[17]
7	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3,$ CuO	900 °C, 15 h	бързо до стайна Т	950 °C, 20 h, 980 °C, 50 h	12 h до стайна Т	C11	[18], [19]
8	$\text{R}_2\text{Ba}_7\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ $\text{R}=\text{Nd}, \text{Gd}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3,$ $\text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3,$ CuO, TiO_2	1030°C, 4 X 24 h	бързо до стайна Т	1100°C, 48 h (Gd) 1300°C, 48 h (Nd)	бързо до стайна Т	C13	[20], [21]
9	Gd_2CaBa_2 $\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3,$ $\text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3,$ CuO, TiO_2	1030°C, 4 X 24 h	бързо до стайна Т	1070°C, 48 h	бързо до стайна Т	C13	[20], [21]
10	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ $x = 0, 0.5$	$\text{SrCO}_3, \text{CuO}$ $\text{CaCO}_3,$	850 °C, 24 h, 900 °C, 24 h	бързо до стайна Т	900 °C, 24 h	12 h до стайна Т	C15, C16	[22], [23]
11	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41},$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3,$	850 °C,	бързо до	900 °C,	12 h до	C18	[24],

	$\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Sr}_9\text{R}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (R = La, Y)	SrCO_3 , CuO, CaCO_3	24 h, 900 °C, 24 h	стайна Т	24 h	стайна Т		[25], [26]
12	$\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ x = 1.6, 2.0	La_2O_3 , SrCO_3 , CuO	900 °C, 40 h	бързо до стайна Т	1000 °C, 24 h	а) бързо до стайна Т б) до 400 °C за 12 h	C20	[27], [28]

Останалата част от изследваните образци са получени от други колеги. В подолната таблица са резюмирани информация за образците, мястото на получаване и името на колегата/ите. Подробености за тяхното получаване са дадени в цитираните работи.

Таблица 2. Образци, получени от други колеги:

№	образец	тип на образца	Място	колега	работа
1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	керамика	БАН, ИОНХ	Г. Гюров, И. Христова	C4
2	$\text{YBa}_{2.6}\text{Cu}_5\text{O}_x$	керамика	БАН, ИЕ	Р. А. Чакалов	C5
3	$\text{R}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ R = (Y, rare earth)	керамика	Institute of Materials Science, NCSR “Demokritos”, Athens, Greece	C. Mitros, A. Koufudakis, V. Psyharis	C8
4	$(\text{Y,Ce})_2\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$	керамика	Institute of Materials Science, NCSR “Demokritos”, Athens, Greece	M. Pissas, C. Mitros	C9
5	YMnO_3 – hexagonal	керамика	TCSUH, University of Houston, USA	R. L. Meng	C17
6	RMnO_3 – orthorhombic R = (Y, La)	керамика	TCSUH, University of Houston, USA	R. L. Meng	C19, C21, C28
7	$\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$	керамика	TCSUH, University of Houston, USA	S. H. Xu, C. W. Chu	C22, C26
8	SrRuO_3	Тънки филми в/у SrTiO_3	TCSUH, University of Houston, USA	C. L. Chen, C. W. Chu	C23
9	LaAlO_3	монокристал	CrysTec GmbH, Berlin, Germany (закупен)		C24
10	LaMnO_3 - rhombohedral	керамика	TCSUH, University of Houston, USA	R. L. Meng	C24

11	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	Тънки филми в/у LaAlO_3 , SrTiO_3 , YSZ и MgO	БАН, ИЕ	Р. А. Чакалов, Р. И. Чакалова	C25, C28
12	$\text{AuBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$	керамика	TCSUH, University of Houston, USA	Y. Y. Xue, C. W. Chu	C26
13	$\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ – rhombohedral	керамика	TCSUH, University of Houston, USA	R. L. Meng	C27
14	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	керамика	Institute of Materials Science, NCSR “Demokritos”, Athens, Greece	M. Pissas	C29
15	CaMnO_3	Тънки филми в/у LaAlO_3 и SrTiO_3	School of Physics and Astronomy, University of Birmingham, UK	R. A. Chakalov	C31
16	CaRuO_3	монокристали	БАН, ИФТТ	М. Господинов	C32

1.2 Характеризация на изследваните материали с различни експер. методи

1.2.1 Прахова дифрактометрия

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

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

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

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

1.2.2 Сканираща електронна микроскопия

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

1.2.3 Инфрачервена спектроскопия

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

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

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

Измерванията на спектрите на пропускане на изследваните образците в работа [C6] са извършени от М. Гюлмезов, кат. “Физика на полупроводниците”, ФзФ, СУ. Използваният прибор е инфрачервен Фурие-спектрометър Вомем DA3.

1.3 Раманова спектроскопия

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

а) Лаборатория “Спектроскопия на кристали”, Физически факултет, СУ. Използван е троен Раманов спектрометър Microdil 28 (DILOR). Първите два монохроматора работят в режим на изваждаща се дисперсия (т. е. като честотен филтър, спиращ лазерната линия). Третият монохроматор осигурява честотен прозорец около 500 cm^{-1} . Източникът на лазерното лъчение е йонен аргонов лазер ILA-120 (DDR) като основно са използвани линиите 488.0 nm и 514.5 nm . Непосредствено след лазера на пътя на лъча е поставен филтър-монохроматор (премахващ плазмените линии на разряда в лазерната тръба). Спектрометърът има микроскоп (с обективи X10, X20, X50 и X100 и поляризатори), свиващ лазерния сноп до петно с размери $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ (при обектив X100).

Допълнително намаляване на фона в спектрите, дължащ се на разсейване от съседни области от образца и светлина от други случайни източници, се извършва от пространствен филтър (диафрагма с диаметър 100 μm). Детекторът е диодна линейка с 512 канала и водно охлаждане (използващо Пелтие ефект). Поради сравнително слабата чувствителност на спектрометъра и слабите Раманови спектри на изследваните образци (като правило 1-2 порядъка по-слаби от F_{2g} мода на кристалния силиций) времето за набиране на един спектър (в зависимост от образца) е между 30 мин. и 2 ч. Това се отнася за работи от C1 до C12.

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

в) Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden. Използван е троен Раманов спектрометър DILOR XY800. Същият може да работи и в режим на единичен спектрометър (със “super-notch” филтър). Спектрометърът има микроскоп (с обективи X10, X20, X50 и X100 и поляризатори), свиващ лазерния сноп до петно с размери 1-2 μm (при обектив X100). За нискотемпературните измервания бе използван специален обектив (X80), позволяващ компенсиране на разфокусирането на снопа при преминаване през прозорчето на криостата (чрез вградена в него допълнителна подвижна леща). Детекторът е CCD матрица с 2048 канала, охлаждащ се с течен азот. За източник на лазерно лъчение е използван йонен Ar-Kr лазер Spectra-Physics, излъчващ линии в диапазона от 458 nm до 676 nm. Това се отнася за работи C29, C31, C32 (частично) и C33 (частично).

Рамановите спектри в останалите работи (C22, C23, C26, C27, C30 (частично) и C32 (частично)) са измерени в TCSUH, University of Houston, USA от Милко Илиев. Използван е троен монохроматор S3000 (Jobin-Yvon), снабден с микроскоп и детектор

(CCD матрица, охлаждаща се с течен азот). За източници на лазерно лъчение са използвани йонен аргонов лазер Spectra-Physics (488.0 nm и 514.5 nm) както и He-Ne лазер (632.8 nm).

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

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

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

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

$$h\nu_i = h\nu_s + h\nu_{ph} \quad (2.1)$$

$$\vec{p}_i = \vec{p}_s + \vec{p}_{ph} \quad (2.2)$$

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

$$h\nu_i \approx h\nu_s \quad (2.3)$$

следователно и

$$|\vec{p}_i| \approx |\vec{p}_s| \quad (2.4)$$

откъдето максималния квази-импулс на фонона е

$$|\vec{p}_{ph}|_{\max} \leq 2|\vec{p}_i| \quad (2.5)$$

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

За да се разбере кои от съществуващите фонони в точката Γ на зоната на Брилуен могат да се наблюдават с Раманова спектроскопия, тези фонони първо трябва да се класифицират въз основа на симетрията на атомните трептения, на които те съответстват. Тази класификация е описана в множество учебници и обзори [29-32]. Тя се извършва като се прави т. нар. фактор-групов анализ на трептенията, табулиран в [30] и [31]. Достатъчно е да се знае пространствената група на кристала и групата на позиционна симетрия на даден атом и от по-горе цитираните таблици се намира броя и вида на неприводимите представяния на трептенията, които поражда този атом (по-точно, групата атоми, заемащи еквивалентни кристалографски позиции).

Знаейки броя и вида на неприводимите представяния на фононите, пак с помощта на по-горе цитираните таблици може да се определи кои фонони са Раманово-активни (т.е. може да се наблюдават при Раманово разсейване), кои - инфрачервено-активни (могат да се наблюдават при инфрачервено поглъщане) и кои са тихи (не участват в нито един от горните два процеса). Ако кристалната структура има център на инверсия (симетрия), то фонони от един тип не взимат участие едновременно в горните два процеса. Тук се разглеждат само такива структури (с изключение на нискотемпературната фаза на хексагоналния фероелектричен YMnO_3 [C17]).

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

$$R = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

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

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot R \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (2.7)$$

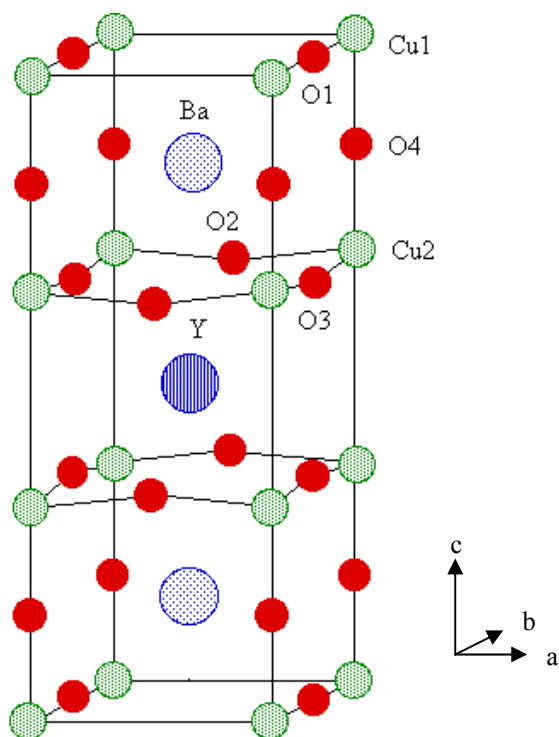
Същността на правилата на отбор при Рамановото разсейване се състои в това, че за високосиметрични кристали (от орторомбична симетрия нагоре) някои от елементите a_{ij} на тензора R са нули, докато между някои от ненулевите компоненти има прости алгебрични връзки (или са равни, или отношението им е известно).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

Теорията на групите не дава никаква информация за относителната интензивност на Раманови линии с еднаква симетрия, както и за честотата на тези линии. Това създава големи трудности при анализа на Рамановите спектри, чиято крайна цел е да се съпостави на всяка линия от спектъра конкретно атомно трептене. В някои случаи от теорията на групите може да се определи посоката на трептене на даден атом в кристала. Това е възможно само, ако трептенето не е изродено, на даден тип атоми съответства само едно неприводимо представяне от този тип или симетрията е достатъчно висока. Във всички останали случаи теоретико-груповия анализ на Рамановите спектри трябва да се комбинира с числени пресмятания на динамиката на решетката (LDC) или трябва интуитивно да се предположат посоки на трептенето на атомите в този тип трептене, познавайки атомното обкръжение на този тип атоми, типовете химични връзки със съседните атоми, типичните форми на някои трептения в някои молекули и кластери и т.н.

По-долу последователно накратко ще се опишат изследваните типове структури и Раманово-активните фонони в тях.

2.1 Слоисти купрати

Структурата на най-известния слоист купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$) е дадена на Фиг. 2 (за $x = 0$). Открита е през 1987 г. [33]. Тя е “троен” перовскит (заради подреждането на Y и Ba в позиция A).



Фиг. 2 Елементарна клетка на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Cu-O-та подрешетка може да се опише като съставена от върхнодопиращи се $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$ пирамиди, образуващи равнини от двете страни на итриевите атоми. Останалата част от Cu-O подрешетка са Cu_1O_1 вериги, насочени по оста y , намаляващи симетрията на структурата от тетрагонална до орторомбична. Докато с повишаване на температурата O2, O3 и O4 атомите са здраво свързани с решетката, над около 400 °C кислородните O1 атоми могат както да прескачат на съседните вакантни позиции, така и да напускат структурата. Това води до наличието на множество дефектни структури и свърхструктури с междинно кислородно съдържание $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$). Фазови диаграми на зависимостта на кислородното съдържание ($7-x$) от температурата и парциалното кислородно налягане, както и информация за термодинамично (мета-) стабилните свърхструктури при междинно кислородно съдържание, са дадени в [34].

По-долу са табулирани основната кристалографска информация и правила на отбор за двата крайни случая.

Таблица 3. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $Pmmm$, (D_{2h}^1) [35]				
Атом	Позиционна симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни модове	Правила на отбор
Y, Cu1, O1	D_{2h}	$B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$	не	$A_g : \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{2g} : \alpha_{xz}$
Ba, Cu2, O2, O3, O4	C_{2v}^z	$A_g+B_{1u}+B_{2g}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	$A_g+B_{2g}+B_{3g}$	$B_{3g} : \alpha_{yz}$

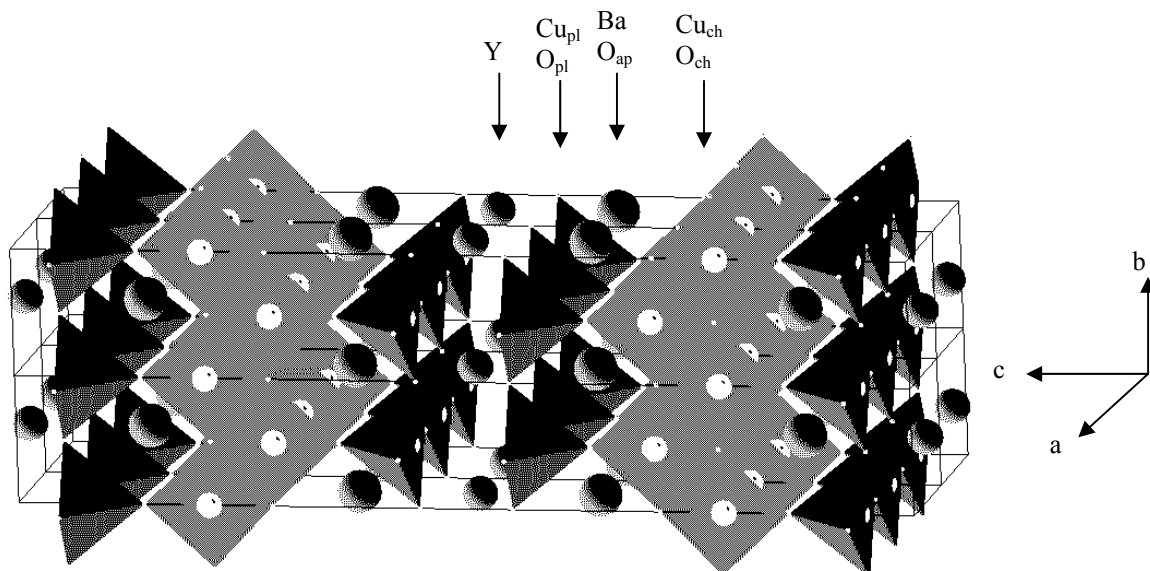
В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ кислородните атоми O1 липсват, а тези от Cu-O равнини са еквивалентни и се бележат с O2. Означението за “върховите” (за Cu-O пирамидите) кислороди O4 се запазва.

Таблица 4. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $P4/mmm$, (D_{4h}^1) [35]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Y, Cu1	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$	не	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
O2	C_{2v}^y	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+2E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+2E_g$	$B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ $E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
Ba, Cu2, O4	C_{4v}^z	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$A_{1g}+E_g$	

При удвояване на Cu-O-те вериги се получава съединението $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [36]. Поради отместването на двете Cu-O вериги една спрямо друга в направление y, кристалната структура има базоцентрирана решетка (виж Фиг. 3). В сравнение с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, в

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ атомите мед Cu_{ch} и кислород O_{ch} от Cu-O вериги вече не се намират в център на инверсия и затова участват в Раманово-активни трептения (Таблица 5).



Фиг. 3 Кристална структура на $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (дадени са 4 елементарни клетки).

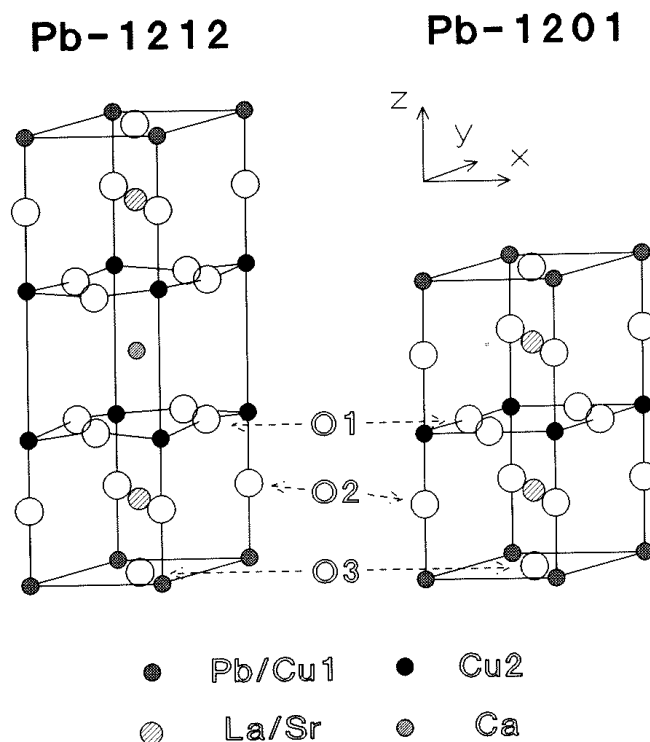
Таблица 5. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $Ammm$, (D_{2h}^{19}) [36]				
Атом	Позиционна симетрия	Неприводими представления	Раманово-активни Модове	Правила На отбор
Y	D_{2h}	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	Не	$A_g : \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
Ba, Cu_{pl} , Cu_{ch} , $\text{O}_{2\text{pl}}$, $\text{O}_{3\text{pl}}$, $\text{O}_{4\text{ap}}$, $\text{O}_{1\text{ch}}$	C_{2v}^z	$A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$	$A_g + B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} : \alpha_{xz}$ $B_{3g} : \alpha_{yz}$

Други вещества с близка кристална структура са олово-съдържащите слоисти купрати от типа Pb-1201 и Pb-1212 (виж Фиг. 4).

Тъй като оттук нататък ще се използва и съкращения запис, описващ видовете слоеве, изграждащи даден слоист купрат. Следва обяснение на смисъла на цифрите в

този четирицифрен код. Експлоатира се емпиричният модел, който дава следната представа за слоистите купрати: те са изградени от проводящи Cu-O равнини и слой, играещ ролята на “резервоар” на локализирани заряди. При определени условия (промяна на концентрацията на отделните химични елементи, парциалното налягане на кислорода по време на синтез или условията на отгряване) може да се осъществи обмен на заряди между проводящия слой и “резервоара” и така да се промени проводимостта (и в частност свръхпроводящите свойства) на купрата.



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

Кодът се отнася за броя равнини в примитивната клетка. Последната цифра в кода е броят Cu-O равнини, предпоследната – броят равнини, разделящи две съседни Cu-O равнини, втората цифра е броят равнини ограничаващи слоя от проводящи равнини (обикновено 2), а първата цифра е броят равнини в “резервоара”. Буквата пред кода е вида на химичния елемент в “резервоара” Този код следва приетия запис за изписване на химичната формула на слоистите купрати. Недостатъците му са, че не дава представа за вида на подреждането на слоевете в “резервоара”, както и за химичния състав на отделните слоеве. Използвайки този код, най-популярния свръхпроводник - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ би трябвало да се изпише като Cu-1212, т.е. $\text{CuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$, но по исторически причини за него (както и за първият открит свръхпроводник – легираният La_2CuO_4) това означение не се използва.

Връщайки се на изобразените на Фиг. 4 оловни купрати, се вижда, че те се различават единствено по броя проводящи Cu-O равнини (съответно 1 и 2), а слой в “резервоара” е Pb-O, подреден тип-NaCl спрямо съседните Ba-O равнини, т.е. всеки Pb атом има шест най-близки съседи – кислородни атоми, а всеки кислороден атом от този слой (O3) има също 6 съседи (4 Pb и 2 Ba атоми). В Таблица 6 са дадени правилата на отбор за тези две структури.

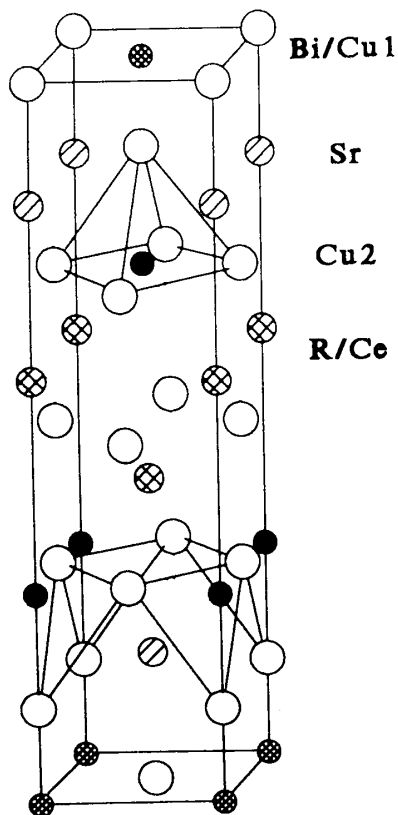
Таблица 6. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $(\text{Pb,Cu})(\text{La,Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Pb-1212) и $(\text{Pb,Cu})(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_y$ (Pb-1201).

$(\text{Pb,Cu})(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_y, P4/mmm, (D_{4h}^1) [37,38]$				
Атом	Позиционна симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни модове	Правила на отбор
Pb/Cu1, Cu2, O2	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$	Не	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
La/Sr, O4	C_{4v}^z	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$A_{1g}+E_g$	$E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$

$(\text{Pb,Cu})(\text{La,Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_y, P4/mmm, (D_{4h}^1) [39,40]$				
Атом	Позиционна симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Ca, Pb/Cu1, O1	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$	не	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
O2	C_{2v}^v	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+2E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+2E_g$	$E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
La/Sr, Cu2, O4	C_{4v}^z	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$A_{1g}+E_g$	

Кристална структура, подобна на 1212, но съдържаща допълнителен слой между Cu-O равнини, е 1222. Тук ще бъдат разгледани съединенията $(\text{Bi,Cu})\text{Sr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$, ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) като представители на този тип структура. Докато слой “резервоар” е пак тип NaCl, то слой $(\text{R,Ce})_2\text{O}_2$, разположен между двете Cu-O равнини, е от тип CaF_2 (т.е. R/Ce са в осемкратно кубично кислородно обкръжение, а кислородите – в четирикратно

тетраедрично R/Ce обкръжение), (виж фиг. 5). Заради наличието на слоя $(R,Ce)_2O_2$, елементарната клетка е обемноцентрирана. В Таблица 7 са дадени правилата на отбор за тези две структури.



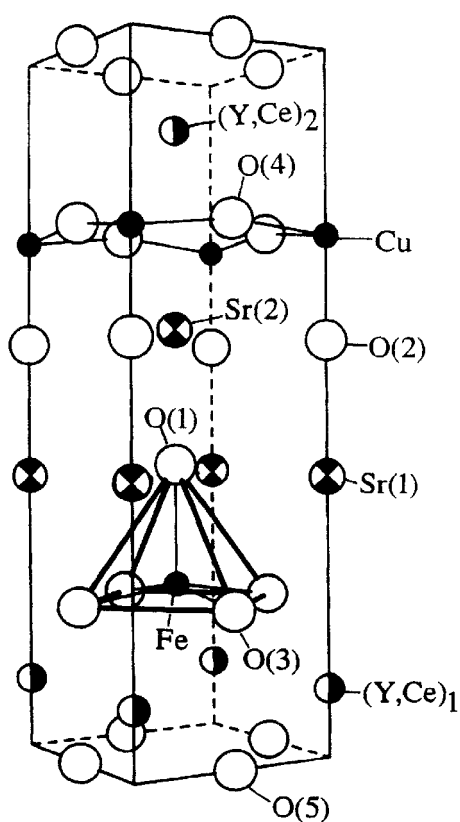
Фиг. 5 Кристална структура на $(Bi,Cu)Sr_2(R,Ce)_2Cu_2O_{9-y}$.

Таблица 7. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $(Bi,Cu)Sr_2(R,Ce)_2Cu_2O_{9-y}$.

$(Bi,Cu)Sr_2(R,Ce)_2Cu_2O_{9-y}$, $I4/mmm$, (D_{4h}^{17}) [41]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Bi/Cu1, $O_{Bi/Cu1}$	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$	Не	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ $E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
$O_{R/Ce}$	D_{2h}	$A_{2u}+B_{1g}+E_g+E_u$	$B_{1g}+E_g$	
O_{Cu2}	C_{2v}^v	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+2E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+2E_g$	
Sr, O_{Sr} , R/Ce, Cu2	C_{4v}^z	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$A_{1g}+E_g$	

Йоните R/Ce и Bi/Cu1 заемат по случаен начин съответните кристалографски позиции.

Друга разглеждана структура, съдържаща двоен слой тип-CaF₂, е (Y,Ce)Sr₂CuFeO₈ (виж фиг. 6). Тя е от тип 0222. Тя прилича на т. нар. T* структура, съставена от редуващи се слоеве La₂CuO₄ и Nd₂CuO₄. Особеността е, че докато структурата T* е центросиметрична, то в разглежданата тук структура позициите на медните атоми са заети от 50% медни и 50% железни атоми. При неопределено заемане на тези позиции усреднената структура е изоструктурна на T* (*P4/nmm*). Ако Fe-O и Cu-O равнини се редуват последователно, това намалява нейната симетрия до *P4mm*. В таблица 8 са дадени правилата на отбор за тези два крайни случая.



Фиг. 6 Кристална структура на (Y,Ce)Sr₂CuFeO₈.

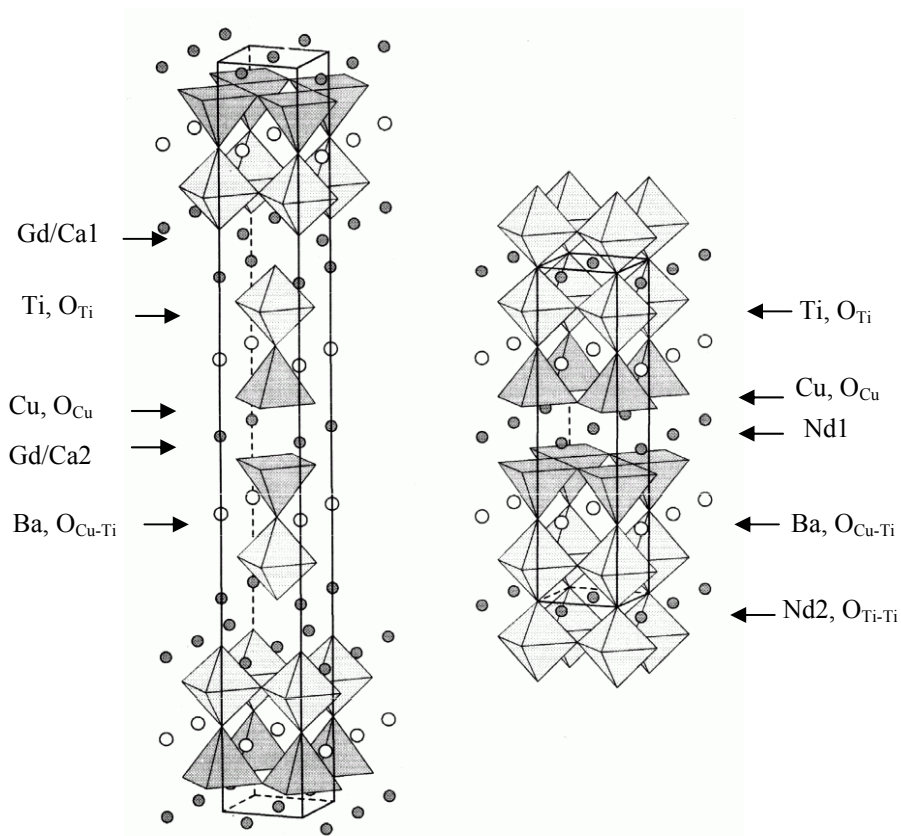
Трябва да се отбележи, че докато във втория случай V₁ модовете са само Раманово-активни, то поради липсата на център на инверсия A₁ и E модовете са също така и ИЧ активни. С горен индекс е означена при каква поляризация на ИЧ светлина може да се наблюдава нейното поглъщане като резултатът да е раждане на този тип фонони.

Таблица 8. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $(Y,Ce)Sr_2CuFeO_8$ за двата случая (подредени и неподредени Cu и Fe атоми).

$(Y,Ce)Sr_2CuFeO_8$ (Cu, Fe – неподредени), $P4/nmm$, $(D_{4h})^7$ [C9, 42]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Y/Ce, Sr, Cu/Fe, O _{Sr}	C_{4v}^z	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$A_{1g}+E_g$	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
O _{Y/Ce}	D_{2d}	$A_{2u}+B_{1g}+E_g+E_u$	$B_{1g}+E_g$	$E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
O _{Cu/Fe}	C_{2v}^v	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+2E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+2E_g$	

$(Y,Ce)Sr_2CuFeO_8$ (Cu, Fe - подредени), $P4mm$, $(C_{4v})^1$ [C9, 42]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Y/Ce1, Y/Ce2, Sr1, Sr2, Cu, Fe, O1, O2	C_{4v}^z	A_1+E	A_1+E	$A_1 : \alpha_{xx}^z + \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$ $B_1 : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
O3, O4, O5	C_{2v}^v	A_1+B_1+2E	A_1+B_1+2E	$E : \alpha_{xz}^x, \alpha_{yz}^y$

Рядко срещана структура, в която последователно се редуват двойки М-О равнини от различен тип (в случая пирамидални Cu-O и октаедрични Ti-O), е $R_2Ba_2Ti_2Cu_2O_{11}$ или R-2222 (R = La, Nd, Eu, Gd, Tb [43-45]) (виж фиг. 7). Тъй като нейната елементарна клетка съдържа четири прости перовскитни клетки, наредени по оста z, тази структура се нарича “четворен перовскит”, за първи път открита за оксида $La_2Ba_2Ti_2Sn_2O_{11}$ [46]. Тъй като в тази структура медните йони са Cu^{2+} , тя е диелектрик. При опит за нейното легиране чрез заместване на R с Ca е получена нова структура – R-3222 [47]. Тя се получава от първата чрез вмъкване на допълнителен слой R/Ca-O между Ti-O равнини. Така образувания двоен слой $(R/Ca)_2O_2$ е от тип NaCl, което води до обемноцентрирана елементарна клетка (виж фиг. 7). В таблица 9 са дадени правилата на отбор за тези две структури.



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

Таблица 9. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ (Nd-2222) и $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ (Gd-3222).

$\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$, $P4/mmm$, (D_{4h}^1) [46]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Nd1, Nd2, $\text{O}_{\text{Ti-Ti}}$	D_{4h}	$A_{2u}+E_u$	не	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
Ba, Ti, $\text{Cu}, \text{O}_{\text{Cu-Ti}}$	C_{4v}	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$A_{1g}+E_g$	$E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
$\text{O}_{\text{Cu}}, \text{O}_{\text{Ti}}$	C_{2v}^v	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+2E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+2E_g$	

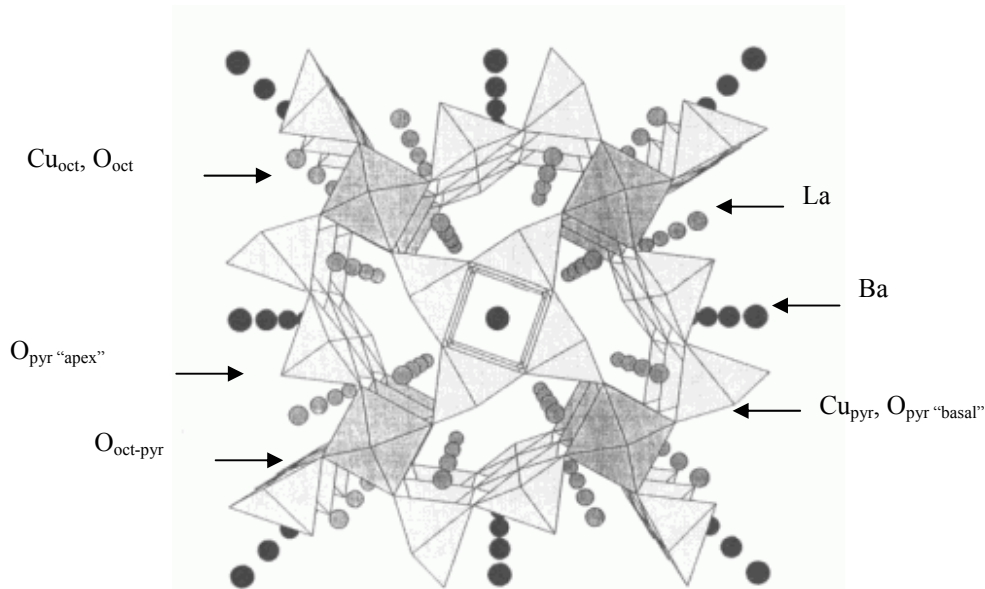
$\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$, $I4/mmm$, (D_{4h}^{17}) , $Z = 2$ [47]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни	Правила На отбор

			Модове	
Gd/Ca1	D _{4h}	A _{2u} +E _u	He	A _{1g} : $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
Gd/Ca2, Ba, Ti, O _{Gd/Ca} Cu, O _{Cu-Ti}	C _{4v}	A _{1g} +A _{2u} +E _g +E _u	A _{1g} +E _g	B _{1g} : $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ E _g : α_{xz}, α_{yz}
O _{Cu} , O _{Ti}	C _{2v} ^v	A _{1g} +A _{2u} +B _{1g} +B _{2u} +2E _g +2E _u	A _{1g} +B _{1g} +2E _g	

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

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

Първата разглеждана структура от този тип е La₄BaCu₅O₁₃. Тя е открита преди откриването на високотемпературната свръхпроводимост [48] (виж фиг. 8).



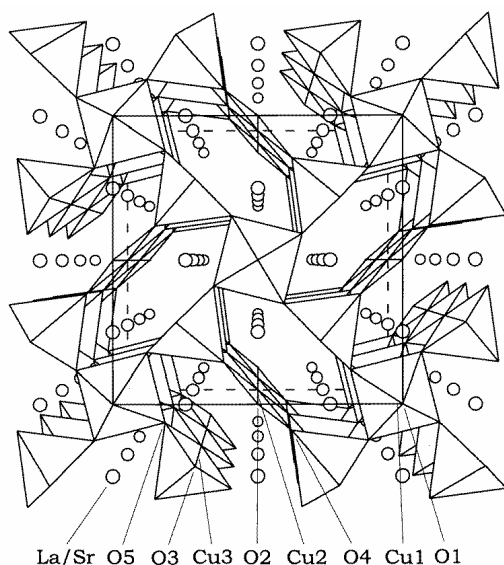
Фиг 8. Кристална структура на La₄BaCu₅O₁₃ [49]. За по-добра видимост на верижната структура са нарисувани 12 елементарни клетки (2a x 2b x 3c).

Cu-O подрешетка е съставена от два вида вериги – октаедрични и пирамидални. Всяка октаедрична верига са допира до четири пирамидални, а всяка пирамидална – до една октаедрична и две пирамидални. В малките тунели между четири пирамидални вериги са разположени Ba атоми, а в двойните тунели, образувани от две октаедрични и четири пирамидални вериги – La атоми. Обемът на елементарната клетка на тази тетрагонална структура е равен на обема на 5 прости перовскитни клетки ($\sqrt{5}a_p \times \sqrt{5}a_p \times a_p$). За разлика от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, кислородните атоми във веригите на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ са значително по-здраво свързани с решетката. Изследванията на кислородната абсорбция-десорбция във въздух и чиста кислородна атмосфера показват, че кислородната стехиометрия на това вещество остава стабилна почти до неговата температура на синтез ($\approx 1000^\circ\text{C}$) [48, 50]. В Таблица 10 са дадени правилата на отбор за тази структура.

Таблица 10. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$.

$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$, $P4/m$, (C_{4h}^1) [49]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Ba, Cu _{oct} , O _{oct}	C _{4h}	A _u +E _u	He	A _g : $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ B _g : $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
La, Cu _{пир} , O _{пир} ”apex”, O _{пир} ”basal”, O _{oct-пир}	C _s	2A _g +A _u +2B _g +B _u +E _g +2E _u	2A _g +2B _g +E _g	E _g : α_{xz}, α_{yz}

Подобна, но още по-сложна кристална структура има оксида $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$, ($1.6 < x < 2.0$) (виж фиг. 9).



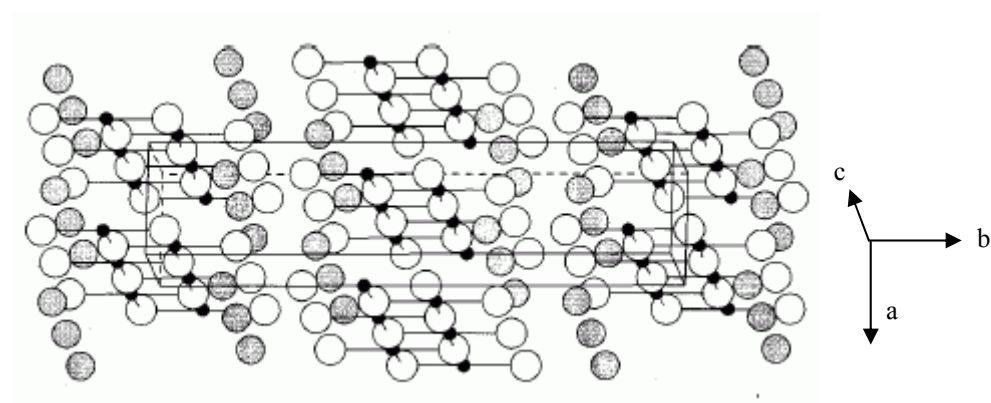
Фиг. 9. Кристална структура на $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ [51].

Тази тетрагонална структура съдържа три вида Cu-O вериги – октаедрични, пирамидални и квадратни. Всяка октаедрична верига е свързана с четири пирамидални, всяка пирамидална – с две октаедрични и една квадратна, а всяка квадратна – с две пирамидални. Обемът на елементарната клетка е равен на обема на 8 прости перовскитни клетки ($2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times a_p$). La и Sr йони заемат неопределено една и съща кристалографска позиция, т.е. перовскитната свръхструктура съществува само благодарение на подреждането на кислородните ваканции. Подобно на $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, с промяната на концентрацията на Sr се променя електричната проводимост на структурата [52-54]. От друга страна кислородното съдържание може да се променя като силно зависи от условията на синтез. Въпросът за възможните места на кислородните ваканции (O1 в октаедричните вериги или O2 в квадратните вериги) остава нерешен дори след проведените изследвания с помощта на прахова неутронна дифракция [51]. В Таблица 11 са дадени правилата на отбор за тази структура.

Представители на вещества със структура, съдържаща изолирани една от друга Cu-O вериги, са $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($x = 0, 0.5$) (виж фиг. 10). Двойните вериги $\text{Cu}_2(\text{O}_{\text{Cu}})_2$ са подобни на тези в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, а двойният слой $(\text{Sr}/\text{Ca})_2(\text{O}_{\text{Sr}})_2$ е с подредба тип NaCl. Структурата има орторомбична базоцентрирана решетка със симетрия $Cmcm$ [55, 56]. Максималната концентрация на Ca е определена в границите $0.50 < x_{\text{max}} < 0.75$ (доста различна в различните изследвания) [34, 57, 58]. В Таблица 12 са дадени правилата на отбор за тази структура.

Таблица 11. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ ($1.6 < x < 2.0$).

$\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$, ($1.6 < x < 2.0$), $P4/mbm$, (D_{4h}^5) [51]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
La/Sr, O5	C_s^h	$2A_{1g}+A_{1u}+2A_{2g}+A_{2u}+2B_{1g}+B_{1u}+2B_{2g}+B_{2u}+2E_g+4E_u$	$2A_{1g}+2B_{1g}+2B_{2g}+2E_g$	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ $B_{2g} : \alpha_{xy}$ $E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
Cu2, O2	D_{2h}'	$A_{2u}+B_{1u}+2E_u$	He	
Cu3, O3, O4	C_{2v}'	$A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{1u}+B_{2g}+E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$	
Cu1, O1	C_{4h}	$A_{1u}+A_{2u}+2E_u$	He	

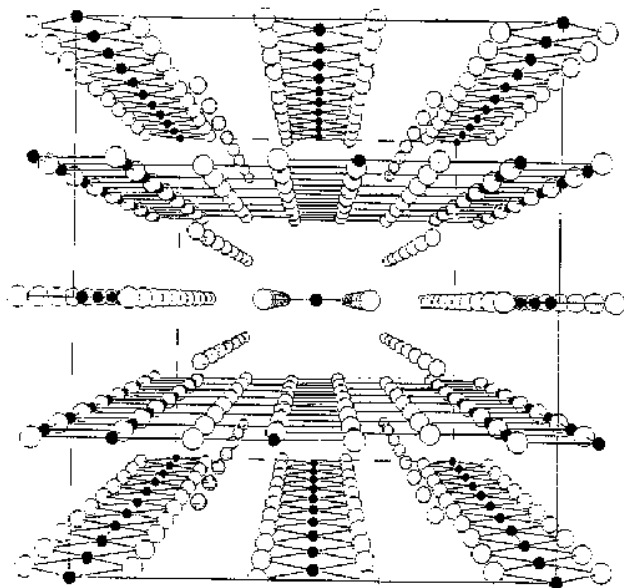


Фиг. 10. Кристална структура и елементарна клетка на $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($x = 0, 0.5$). Сивите кръгчета изобразяват La/Sr атоми, белите – O атоми, а малките черни – Cu атоми.

Таблица 12. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($x = 0, 0.5$).

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($x = 0, 0.5$), $Cmcm$, (D_{2h}^{17}), $Z = 4$ [55, 56]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Sr/Ca, Cu, O _{Sr} , O _{Cu}	C_{2v}^y	$A_g+B_{1g}+B_{1u}+B_{2u}+B_{3g}+B_{3u}$	$A_g+B_{1g}+B_{3g}$	$A_g : \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xy}$ $B_{3g} : \alpha_{yz}$

Оксид със сложна структура и интересни физични свойства е $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Първоначално е идентифициран като “примесна фаза” в бисмутови високотемпературни свръхпроводящи керамики [34]. Кристалната му структура е орторомбична и в първо приближение се представя с пространствените групи $Ccst$ или $Pcc2$. Може да се опише като две взаимно проникващи една в друга подрешетки. Първата е съставена от орторомбични $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ слоеве (които съдържат Cu-O равнини, съставени от двойни връхнодопиращи се Cu_2O_3 вериги). Втората включва рядкосрещаните CuO_2 вериги (съставени от ръбнодопиращи се Cu-O квадрати) [59, 60] (виж фиг. 11). Структурата може да се легира чрез заместване на Sr с Ca [57, 59, 61] (до $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$), Y [62-64] или La [53] (до $\text{Sr}_9(\text{R/Y})_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$). Приближеното описание с по-горе посочените пространствени групи се дължи на факта, че собствените параметри на двете Cu-O подрешетки са несъизмерими (при това отношението им зависи от легирането на структурата) и само приближено е изпълнено $7c_{\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3} \approx 10c_{\text{CuO}_2}$. В това приближение оксидът може да се запише още като $(\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_7(\text{CuO}_2)_{10}$. Поради големият брой атоми в елементарната клетка и още по-големият брой Раманово-активни модове (няколкостотин), стандартният теоретико-групов подход в този случай е неприложим. При разглеждане на двете решетки като независими, обаче може да се намерят типичните модове за тях. Това ще бъде направено в следващата глава.



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

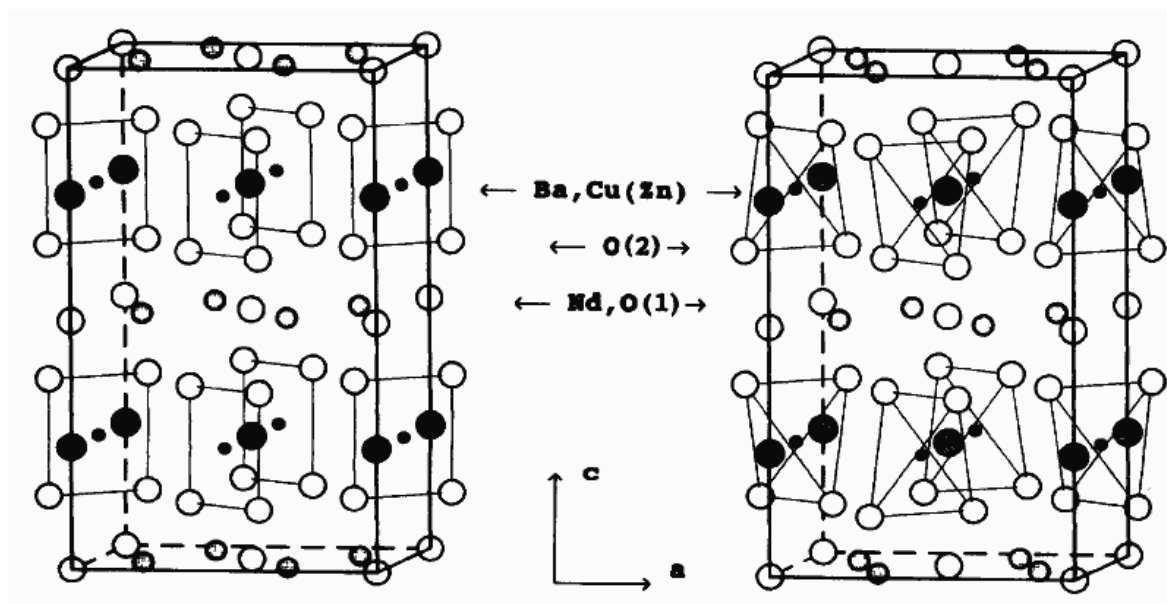
Представители на оксидите, съдържащи изолирани Cu-O групи, са $R_2\text{BaCuO}_5$ (R - редкоземен елемент или Y) [65, 66]. За лантаниди с малък йонен радиус ($R = \text{Sm} - \text{Lu}$ или Y), кристалната структура е орторомбична (простр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) и съдържа изолирани CuO_5 пирамиди. Това е известната “зелена фаза”, често срещан примес в ранните изследвания на високотемпературните свръхпроводящи Y-Ba-Cu-O керамики [67]. Рамановите спектри на тази структура са били предмет на изследване в по-ранни работи на автора и тук няма да бъдат обсъждани [68]. В случая на лантаниди с голям йонен радиус ($R = \text{La}, \text{Nd}$), кристалите имат тетрагонална структура и съдържат изолирани CuO_4 квадрати (т. нар. “кафява фаза”) [69-71]. Последната структура ще бъде разгледана успоредно с подобната на нея $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$. Разликата между двете е, че изолираните ZnO_4 групи не са квадрати, а тетраедри (виж фиг. 12) [72]. В Таблица 13 са дадени правилата на отбор за тези две структури.

Таблица 13. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$.

$\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$, $P4/mbm$, (D_{4h}^{52}), $Z = 2$ [70]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Ba, O1	C_{4h}	$A_{1u}+A_{2u}+2E_u$	He	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ $B_{2g} : \alpha_{xy}$ $E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
Nd	C_{2v}'	$A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{1u}+B_{2g}+E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$	
Cu	D_{2h}'	$A_{2u}+B_{1u}+2E_u$	He	
O2	C_s^d	$2A_{1g}+A_{1u}+A_{2g}+2A_{2u}+B_{1g}+2B_{1u}+2B_{2g}+B_{2u}+3E_g+3E_u$	$2A_{1g}+B_{1g}+2B_{2g}+3E_g$	

$\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$, $I4/mcm$, (D_{4h}^{18}), $Z = 4$ [72]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
Ba	D_4	$A_{2g}+A_{2u}+E_g+2E_u$	E_g	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
O1	C_{4h}	$A_{1u}+A_{2u}+2E_u$	He	

Nd	C_{2v}'	$A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}$ $+B_{1u}+B_{2g}+E_g+2E_u$	$A_{1g}+B_{1g}$ $+B_{2g}+E_g$	$B_{2g} : \alpha_{xy}$ $E_g : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
Zn	D_{2d}'	$A_{2u}+B_{2g}+E_g+E_u$	$B_{2g}+E_g$	
O2	C_s^d	$2A_{1g}+A_{1u}+A_{2g}+2A_{2u}+B_{1g}$ $+2B_{1u}+2B_{2g}+B_{2u}+3E_g+3E_u$	$2A_{1g}+B_{1g}$ $+2B_{2g}+3E_g$	



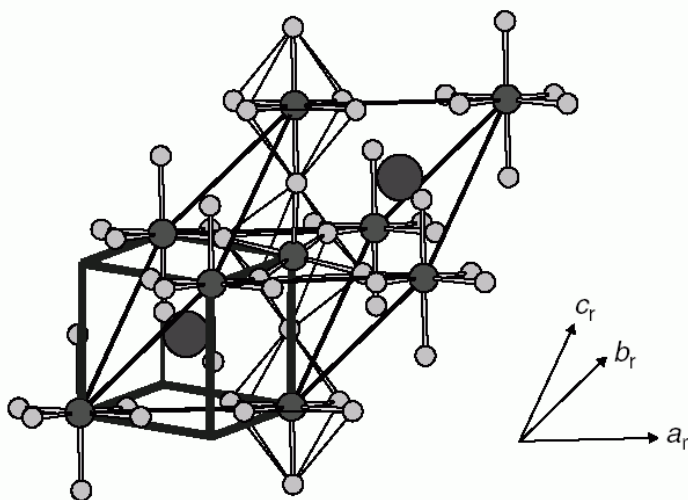
Фиг. 12. Кристална структура на $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ (вляво) и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ (вдясно). За по-добро сравнение за $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ са дадени две съседни елементарни клетки по оста c .

2.3 Стехиометрични ABO_3 перовскити (манганити и рутенати)

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

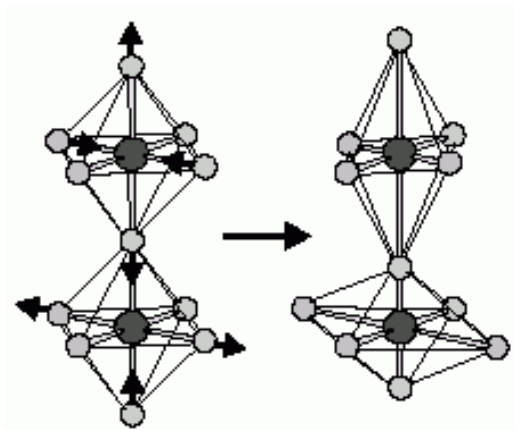
дали два съседни октаедъра по дадената ос са завъртани в една и съща посока (във фаза) или противоположни посоки (в противофаза). Еднакви букви в означението съответстват на равни ъгли на завъртане.

Една от най-простите свръхструктури от този тип е кристалната структура на LaAlO_3 [73]. В нея всеки AlO_6 октаедър е завъртян на един и същ ъгъл по направление $[111]_c$. Означението на Glazer за този случай е $(a^- a^- a^-)$. Структурата има ромбоедрична симетрия $R\bar{3}c$ и елементарната клетка съдържа 2 формулни единици (виж фиг. 13). Симетрията на структурата изисква равенство на шестте В-О връзки във всеки октаедър.



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

Изследванията с помощта на рентгенова дифракция показват, че LaMnO_3 , синтезиран на въздух, има същата ромбоедрична кристална структура (простр. гр. $R\bar{3}c$) [74]. Описанието с тази пространствена група обаче изпуска важна структурна особеност на този оксид. Тъй като Mn^{3+} е Ян-Телеров (JT) йон, заради JT ефект две двойки (противоположни) Mn-O връзки в MnO_6 октаедрите се скъсяват, а други две двойки (също противоположни) Mn-O връзки се удължават [75, 76] (виж фиг. 14). Октаедърът продължава да е симетричен спрямо център на инверсия, разположен в Mn йон. Следователно ромбоедричният LaMnO_3 е случай на структура с подредени (кохерентни) ротационни дисторсии и неподредени (некохерентни) JT дисторсии. Този факт се оказва решаващ за интерпретацията на Рамановите спектри на този оксид. Правилата на отбор са дадени в Таблица 14.



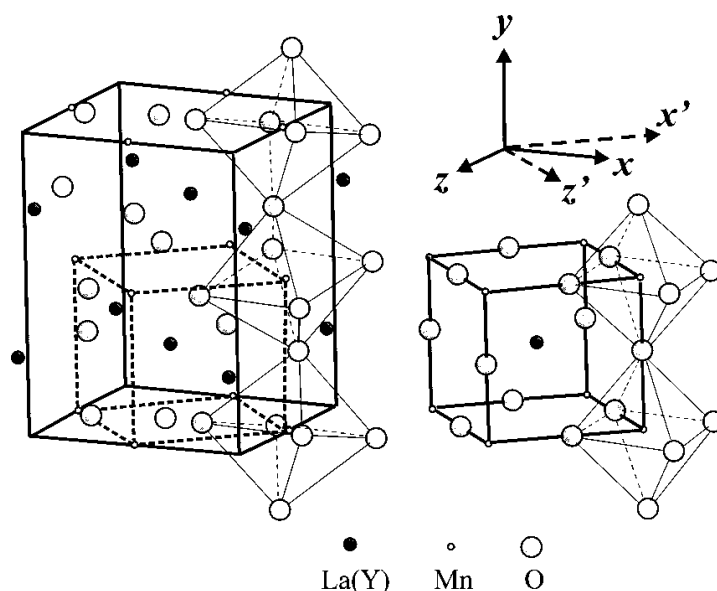
Фиг. 14. Ян-Телерова дисторсия на Mn^{3+}O_6 октаедри.

Таблица 14. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в ромбоедричен LaMnO_3 .

Ромбоедричен LaMnO_3 , $R\bar{3}c$, (D_{3d}^6) , $Z = 2$ [74]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
La	D_3	$A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u$	E_g	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $E_g : (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}),$ $(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$
Mn	S_6	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$	Няма	
O	C_2	$A_{1g} + A_{1u} + 2A_{2g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$	$A_{1g} + 3E_g$	

LaMnO_3 , синтезиран или отгряван в инертна атмосфера (N_2 или Ar) или във вакуум, кристализира в структура с орторомбична симетрия ($Pnma$, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, $Z = 4$, виж фиг. 15) [77-79]. Това е т. нар. структура тип GdFeO_3 .

Ротационните дисторсии се описват със символа $(a^-b^+a^-)$, т.е. всеки октаедър е подложен на два вида завъртания: 1) около оста $[010]_c$ на кубичния перовскит (която съвпада с оста y ($[010]_o$) в $Pnma$); 2) около ос по направление $[101]_c$ на кубичния перовскит (която съвпада с оста x ($[100]_o$) в $Pnma$). JT дисторсии променят Mn-O връзките в xz – равнината и са съвместими със симетрията на пространствената група $Pnma$, т.е. орторомбичният LaMnO_3 е случай на структура с едновременно подредени (кохерентни) ротационни и JT дисторсии. Правилата на отбор са дадени в Таблица 15.



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

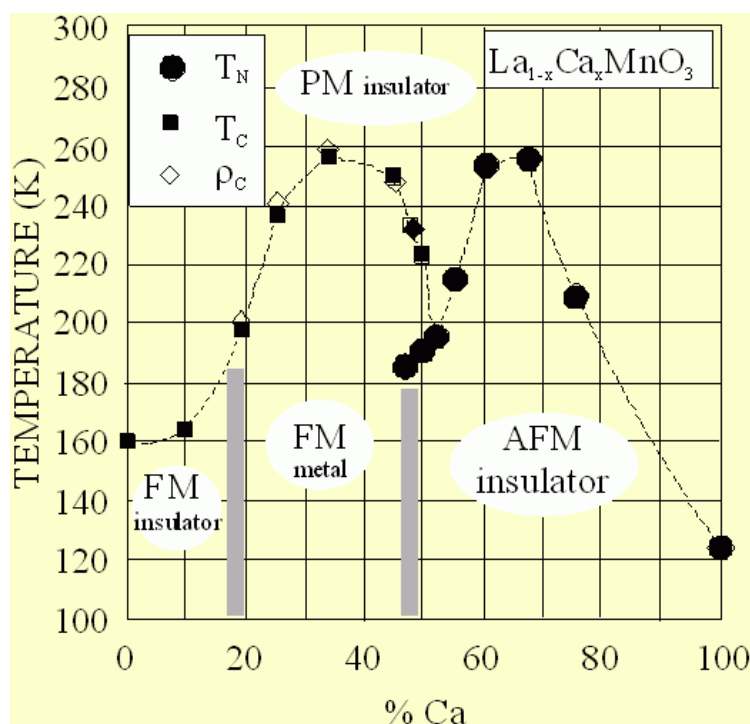
Таблица 15. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в орторомбичен LaMnO_3 .

Орторомбичен LaMnO_3 , $Pnma$, (D_{2h}^{16}), $Z = 4$ [78]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
La, O1	C_s	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$	$2A_g + B_{1g} + 2B_{2g} + B_{3g}$	$A_g : \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xy}$
Mn	C_i	$3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$	He	$B_{2g} : \alpha_{xz}$ $B_{3g} : \alpha_{yz}$
O2	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$	$3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}$	

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

При заместване на La с Ca, Sr или Ba, манганитите имат изключително разнообразни структурни, електрични и магнитни свойства [80-82]. По-долу ще се разглежда само случаят на субституция с Ca. При стайна температура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в целия диапазон на заместване ($0 < x < 1$) има орторомбична кристална структура $Pnma$

и е диелектрик и парамагнетик. При ниски температури, обаче се наблюдават фази с различни електрични и магнитни свойства (виж фиг. 16).



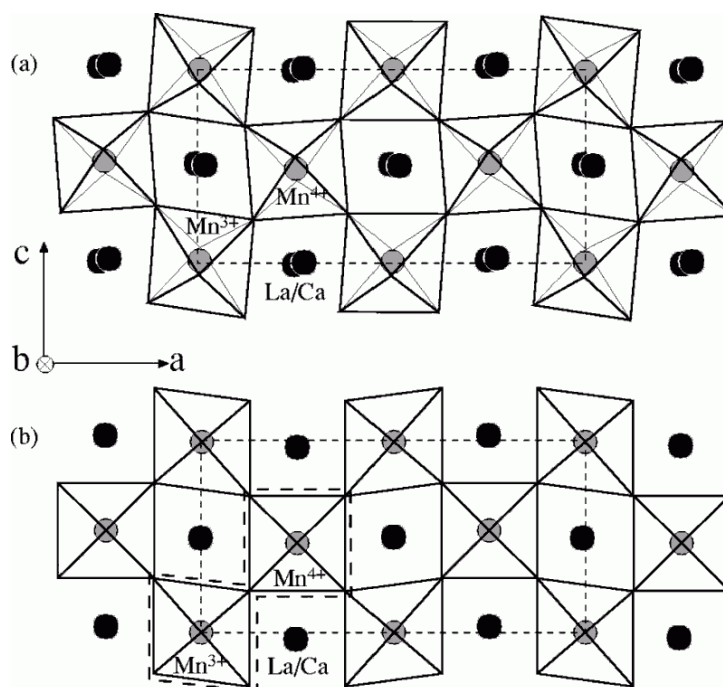
Фиг. 16. Фазова диаграма на електричните и магнитни свойства на $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$) в температурния интервал $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

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

Засиленото изследване на този тип материали през последните десет години се дължи именно на тази връзка, проявяваща се в явлението “колосално магнитосъпротивление” – силно намаляване на съпротивлението на материала при прилагането на външно магнитно поле при температури, близки до съвпадащите

критични температури на преходите диелектрик – метал и парамагнетик – феромагнетик (за $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $T_c \approx 260$ K, виж фиг. 16, [5, 83-84]).

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



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

Таблица 16. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в COO $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (реална структура и опростен модел).

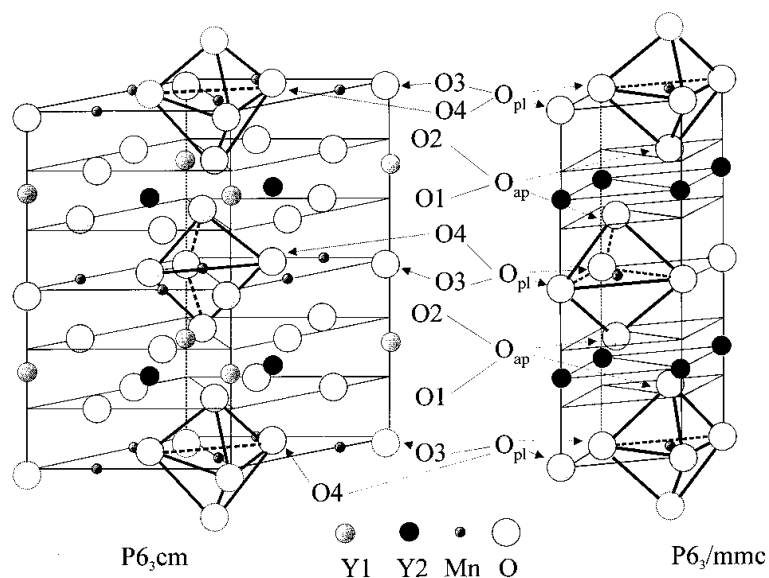
COO $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $P2_1/m$, (C_{2h}^2) , $Z = 8$, $y \perp m$ [85]				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
$\text{Mn}^{3+}(1), \text{Mn}^{3+}(2)$	C_i	$3A_u + 3B_u$	He	$A_g : \alpha_{xx},$ $\alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xz}$ $B_g : \alpha_{xy}, \alpha_{yz}$
$\text{Mn}^{4+}, \text{O}_{\text{pl}}(1), \text{O}_{\text{pl}}(2),$ $\text{O}_{\text{pl}}(3), \text{O}_{\text{pl}}(4)$	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$	$3A_g + 3B_g$	
$\text{La/Ca}(1), \text{La/Ca}(2),$ $\text{La/Ca}(3), \text{La/Ca}(4),$ $\text{O}_{\text{ap}}(1), \text{O}_{\text{ap}}(2),$ $\text{O}_{\text{ap}}(3), \text{O}_{\text{ap}}(4),$	C_s	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$	$2A_g + B_g$	

Опростена структура на COO $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $Pnma$, (D_{2h}^5) , $Z = 8$				
Атом	Позиционна Симетрия	Неприводими Представяния	Раманово-активни Модове	Правила на отбор
$\text{Mn}^{3+}, \text{La/Ca}(1),$ $\text{O}_{\text{ap}}^{\text{Mn}^{3+}}$	C_{2h}^y	$A_u + 2B_{1u} +$ $B_{2u} + 2B_{3u}$	He	$A_g : \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $B_{1g} : \alpha_{xy}$ $B_{2g} : \alpha_{xz}$ $B_{3g} : \alpha_{yz}$
$\text{Mn}^{4+}, \text{La/Ca}(2),$ $\text{O}_{\text{ap}}^{\text{Mn}^{4+}}$	C_{2v}^z	$A_g + B_{1u} +$ $B_{2g} + B_{2u}$	$A_g + B_{2g}$	
$\text{O}_{\text{pl}}(1), \text{O}_{\text{pl}}(2)$	C_s^{xz}	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} +$ $2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$	$2A_g + B_{1g} +$ $2B_{2g} + B_{3g}$	

За $x \neq 0.5$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ обикновено се предполага, че при ниски температури двата йона Mn^{3+} и Mn^{4+} са неподредени. Изследванията с помощта на електронна микроскопия с висока разделителна способност (HREM) показват, че и при други степени на легиране ($x = 2/3, 3/4$) могат да се наблюдават COO домени [86]. От друга страна, тъй като $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($n = \infty$) е крайния член на наполовина-легираната ($\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1$) Ruddlesden-Popper хомологична структурна серия $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, ($A = \text{Ca}, \text{Sr}; n = 1, 2, \dots, \infty; x = \frac{n+2}{2(n+1)}$), то може да са очакват подобни COO състояния и в останалите членове на серията. Наистина, същото COO подреждане (разглеждайки само един слой) е наблюдавано и в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [87] и в $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [88].

Докато манганитите RMnO_3 за $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ и Dy кристализират във вече описаната по-горе орторомбична $Pnma$ структура [77], то при

при лантаниди с по-малък йонен радиус ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, и Y}$) образуваните оксиди имат слоиста хексагонална структура ($P6_3cm$) с фероелектрични свойства [89]. При отгряване под високо налягане на тези хексагонални оксиди се наблюдава структурен преход от хексагоналната към орторомбичната структура [90]. Макар хексагоналната структура да не е перовскит, изследването ѝ тук е оправдано заради общите технологични особености и близки физични свойства с тези на перовскитите със същия химичен състав. Тя е съставена от Mn-O равнини, образувани от върхнодопиращи се MnO_5 тригонални бипирамиди $[\text{Mn}(\text{O}_{\text{pl}})_3(\text{O}_{\text{ap}})_2]$. Между равнините са разположени атомите лантанид. Равнините на основите на пирамидите в MnO_5 са леко наклонени спрямо xy равнината на пространствената решетка, т.е. реалната структура има ротационни дисторсии подобна на перовскитите. Допълнително атомите лантанид са леко отместени в посока по оста z от високосиметричната позиция, заради което структурата не е симетрична спрямо център на инверсия. Структурата може да се опише и като “хексагонален аналог на Nd_2CuO_4 ”. Поради сравнително ниската симетрия и липса на център на инверсия е целесъобразно да се разгледа и опростена структура без ротационни дисторсии и с център на инверсия, която е и високотемпературната параелектрична фаза на този оксид [91, 92]. Елементарната клетка на тази опростена структура има три пъти по-малък обем и се описва с пространствената група $P6_3/mmc$. Двете структури са изобразени на фиг. 18. Правилата на отбор за тях са дадени в Таблица 17.



Фиг. 18. Кристална структура и елементарни клетки на нискотемпературната $P6_3cm$ (вляво) и високотемпературната $P6_3/mmc$ (вдясно) фаза на RMnO_3 ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$).

Таблица 17. Кристална структура, позиции на атомите, Раманово-активни фонони и техните правила на отбор в нискотемпературната $P6_3mc$ фаза на RMnO_3 ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$).

Нискотемпературна фаза на хексагонал RMnO_3 ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$), $P6_3mc$, (C_{6v}^3), $Z = 6$ [89]				
Атом	Позиционна симетрия	Неприводими представяния	Раманово-активни модове	Правила на отбор
Y(1), O(3)	C_{3v}^v	$A_1+B_1+E_1+E_2$	$A_1+E_1+E_2$	$A_1 : \alpha_{xx}^z + \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$ $E_1 : \alpha_{xz}^x, \alpha_{yz}^y$ $E_2 : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
Mn, O(1), O(2)	C_s^v	$2A_1+A_2+2B_1+B_2+3E_1+3E_2$	$2A_1+3E_1+3E_2$	
Y(2), O(4)	C_3	$A_1+A_2+B_1+B_2+2E_1+2E_2$	$A_1+2E_1+2E_2$	

Високотемпературна фаза на хексагонал RMnO_3 ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$), $P6_3/m mc$, (D_{6h}^4), $Z = 2$ [91, 92]				
Атом	Позиционна симетрия	Неприводими представяния	Раманово-активни модове	Правила на отбор
Y	D_{3d}	$A_{2u}+B_{2u}+E_{1u}+E_{2u}$	не	$A_{1g} : \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ $E_{1g} : \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ $E_{2g} : \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
Mn, O _{pl}	D_{3h}'	$A_{2u}+2B_{1g}+E_{1u}+E_{2g}$	E_{2g}	
O _{ap}	C_{3v}^d	$A_{1g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{2u}+E_{1g}+E_{1u}+E_{2g}+E_{2u}$	$A_{1g}+E_{1g}+E_{2g}$	

Глава 3: Раманова спектроскопия на медни оксиди

3.1 Слоисти купрати от вида $YBa_2Cu_3O_7$

От 15-те Раманово-активни фонона ($5A_g+10E_g$) в $YBa_2Cu_3O_7$, A_g фононите са значително по-интензивни в Рамановите спектри от E_g фононите, поради което по-нататък ще се дискутират само първите. 5-те A_g фонона представляват следните трептения: 1) чисто трептене на Ва йони с честота 118 cm^{-1} ; 2) чисто трептене на Си йони с честота 148 cm^{-1} ; 3) смесено трептене на O2 и O3 (в противофаза) с честота 335 cm^{-1} ; 4) смесено трептене на O2 и O3 (във фаза) с честота 435 cm^{-1} ; 5) чисто трептене на O4 с честота 502 cm^{-1} [93]. В тези пет мода атомите трептят по оста z (кристално направление $[001]$). Докато четири от модовете имат Раманови тензори от вида

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

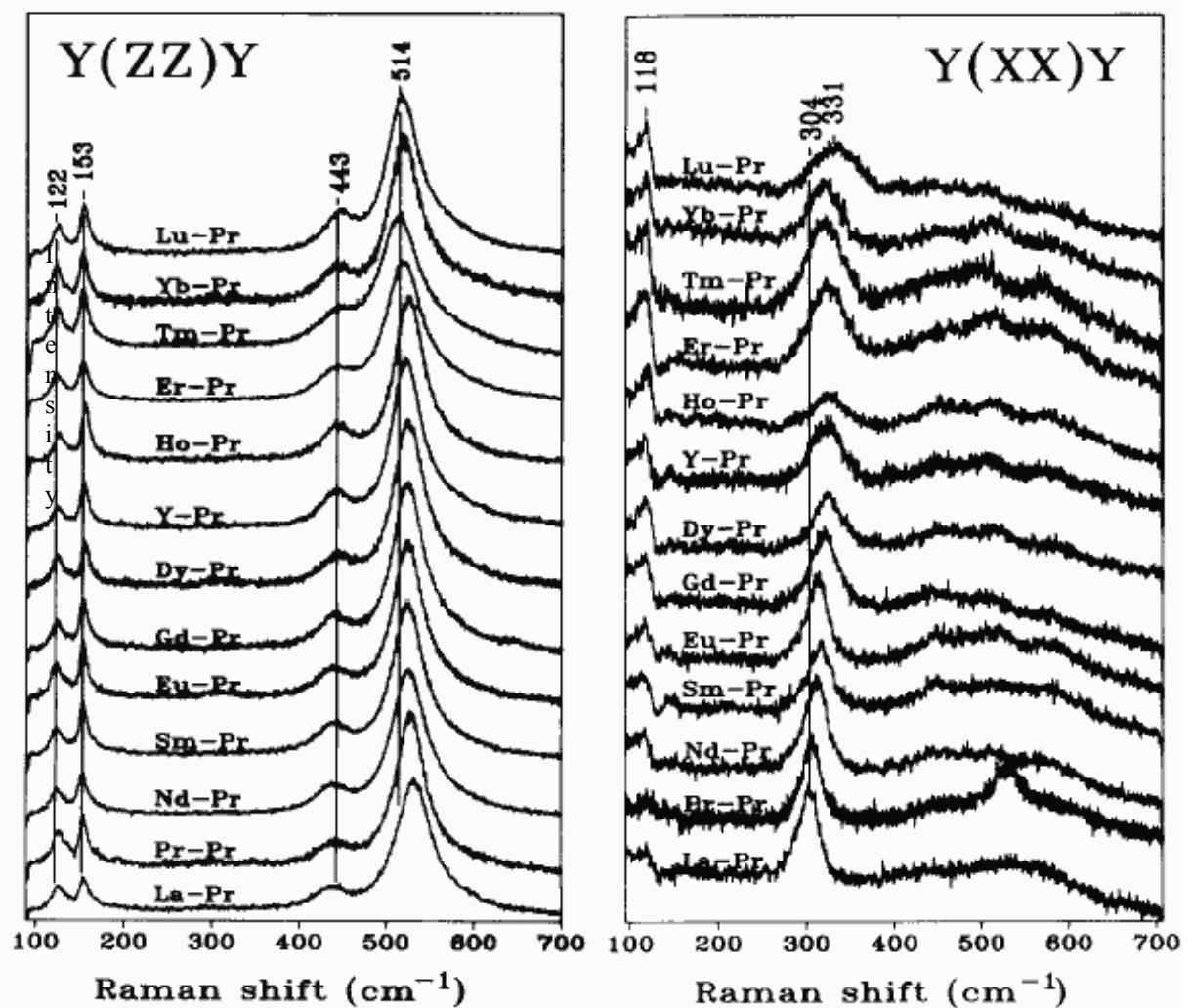
слабата орторомбичност на структурата (дължаща се единствено на подредбата на кислорода O1 и ваканциите O5) и на факта, че при преход към тетрагоналната кислороднодефицитна структура този мод има B_{1g} симетрия. Затова той често се нарича “квази B_{1g} мод”. При сравняване на Рамановите спектри на цялата серия $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Y, \text{ лантанид}$) се забелязват следните закономерности: линиите около $120, 150$ и 440 cm^{-1} слабо зависят от йонния радиус на R , докато другите са чувствителни към вида лантанид. С намаляване на йонния радиус на R честотата на “квази B_{1g} мода” се увеличава, докато тази на A_g мода на кислорода O4 намалява [94-96].

Интересен случай представлява $RBa_2Cu_3O_7$, $R = Pr$. Докато за всички останали лантаниди структурата е свръхпроводяща с $T_c \approx 90K$, то $PrBa_2Cu_3O_7$ остава полупроводник и антиферромагнетик при ниски температури [97]. За това изключение са предложени различни хипотези. Една от тях обяснява разликата с предположението, че Pr йони в структурата са Pr^{4+} йони, а не както всички останали редки земи (R^{3+}). В такъв случай допълнителния отдаден електрон от празеодимовия йон антилегира структурата и тя от структура с дупчеста проводимост се превръща в диелектрик. Това е т. нар. хипотеза “hole filling” [98]. Друга хипотеза обяснява разликата с особената електронна структура на Pr^{3+} , водеща до хибридизация на неговите орбитали с тези на $Cu-O$ подрешетка, в които се намират дупките и водеща до тяхната локализация [99, 100]. В тази връзка интерес представлява и изследването на твърдите разтвори $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ ($R = \text{рядка земя}, 0 < x < 1$). Изследванията показват, че критичната стойност $x_{кр}$ на x , при

която материалите престават да бъдат свръхпроводящи, зависи от йонния радиус на R, като $x_{кр}$ нараства с нарастването на разликите в йонните радиуси на Pr и R [101, 102]. Установено е още, че съществува критичен среден йонен радиус на $R_{1-x}Pr_x$ ($r_{av} = 1.090 \text{ \AA}$), над който свръхпроводимост в структурата не се наблюдава [99].

По-ранни изследвания с Раманова спектроскопия са направени за системата $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ ($0 < x < 1$) [103-106]. Установено е, че честотите на “квази B_{1g} ” мода (на O2 и O3) и на A_g мода на O4 зависят линейно от средния йонен радиус на $Y_{1-x}Pr_x$. Обаче, докато Yang *et al.* [104-105] докладват за двумодово поведение на “квази- B_{1g} ” мода в случая $x = 0.4, 0.6$, то Iliev *et al.* [106] и McCarty *et al.* [107] съобщават за едномодово поведение на същия мод за съответно $0 < x < 1$ и $x = 0.44$, въпреки че наблюдават значително по-голяма ширина на тази линия в сравнение с тази в крайните структури $x = 0$ и $x = 1$. Многомодово поведение на тази линия е намерено и при изследване на свръхпроводящите “коктейли” $MBa_2Cu_3O_7$, за $M = Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Nd_{0.2}Yb_{0.2}$ и $M = Y_{0.013}La_{0.4}Sm_{0.087}Nd_{0.5}$ [108]. Проблемите, свързани с поведението на Pr в системата R-123, както и вида поведение на “квази B_{1g} ” мода в тях бяха причина за изследване с Раманова спектроскопия на системата $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ (R – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Lu) [C8, K1]. 12-те керамични образци са съставени от микрокристали с типичната за слоистите купрати форма на плочки (кристалите растат по-бързо в посоки, успоредни на Cu-O равнини) и големина до $20 \text{ \mu m}$. Тяхната ориентация в двата важни за експеримента случаи бе разпозната по следния начин: микрокристали с правилна квадратна форма се очаква да бъдат с ориентация $[001]$ (спрямо повърхността на керамиката), докато тези с форма на тесни правоъгълници – с ориентация $[mn0]$. Следва проверка как си променят цвета (яркостта) при въртене, когато се осветяват с линейно-поляризирана бяла светлина и се наблюдава отразената от тях светлина през поляризатор с направление на пропускане, перпендикулярно на поляризацията на падащата светлина. Тези, които остават постоянно тъмни при въртене, са с ориентация от първия вид. Тези от втория вид си менят максимално яркостта през 45^0 , като когато са максимално тъмни, направлението на поляризация на светлината съвпада или е перпендикулярно на направление $[001]$. Тук и нататък ще се използват символите на Porto за описание на геометричната конфигурация на направлението и поляризацията на падащия и разсеяния лъч за даден вид Раманови спектри. Символите са от типа $a(bc)d$. Първата и последната буква показват съответно посоката на падащия и разсеяния лъч, докато втората и третата буква показват посоката на поляризация на линейно-поляризираната падаща и разсеяна светлина. При работа с микроскоп (микро-Раманова

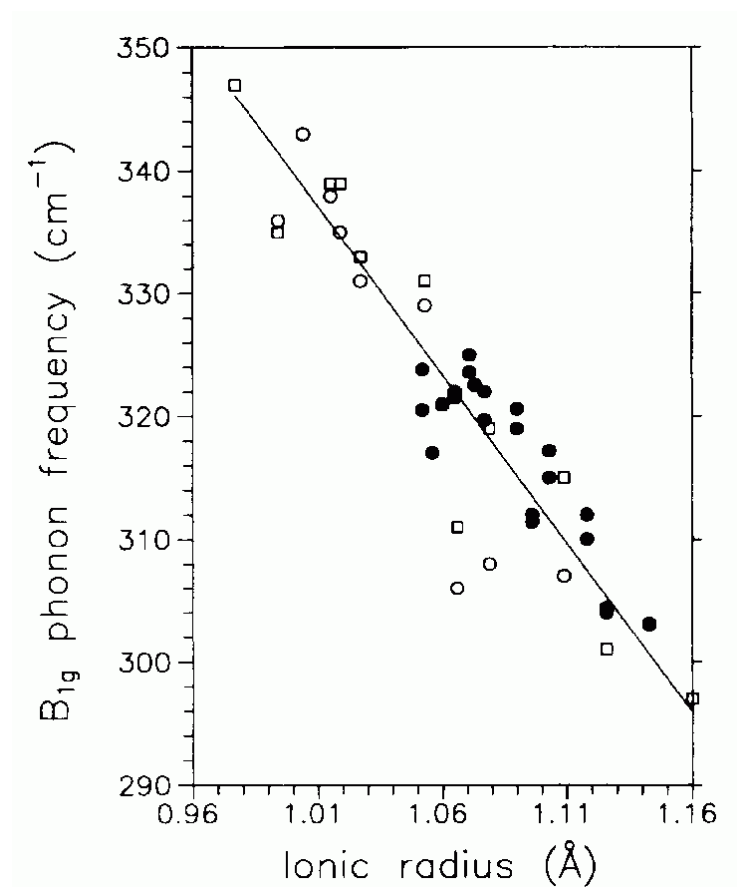
спектроскопия, така са мерени всички спектри в тази дисертация) е възможна само конфигурация на обратно разсейване (т.е. символът е от вида $a(bc)\bar{a}$, $\bar{a} \equiv -a$). Поради тази причина се използва и съкратения символ на Porto, съдържащ само средните две букви. Често геометричната конфигурация на падащия и разсеяния лъч се нарича “поляризация на спектъра”. В Рамановите спектри, измерени от микрокристали с коментираните два типа ориентации, A_g линиите могат да се наблюдават в конфигурации (xx) , (yy) , (zz) , но не и в (xz) (yz) . “Квази B_{1g} ” модът има особено поведение. Той може да се наблюдава в (xx) , (yy) и $(x'y')$, но не и в (zz) , $(x'x')$ и (xy) . С x , y , z , x' и y' се бележат съответно направления $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[110]$ и $[-110]$. Измерените Раманови спектри са показани на фиг. 18.



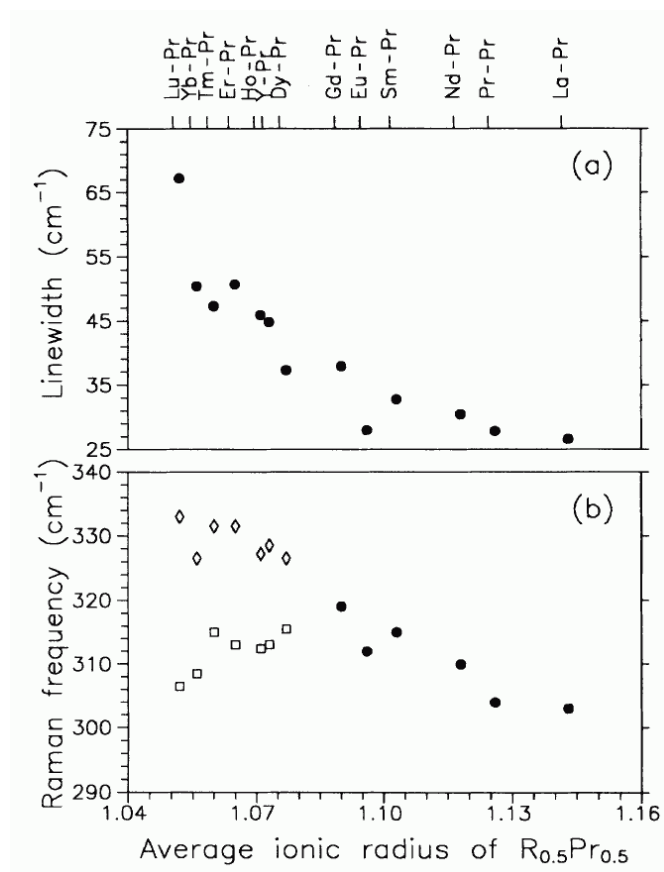
Фиг. 18. Раманови спектри на $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$, получени с $\lambda_L = 514.5$ nm при стайна температура в конфигурации на разсейване $y(zz)\bar{y}$ (вляво) и $y(xx)\bar{y}$ (вдясно).

В zz поляризация се виждат линиите, съответстващи на четири от 5-те A_g фонона – 122 cm^{-1} (Ba), 153 cm^{-1} (Cu), 443 cm^{-1} (O2, O3 във фаза) и 514 cm^{-1} (O4). В xx

поляризация се виждат само 2 от 5-те A_g фонона – 118 cm^{-1} (Ba) и $304 - 331\text{ cm}^{-1}$ (“квази B_{1g} ” O2, O3 в противофаза). Могат да се забележат две особености във втората серия спектри. Първата е, че положението и ширината на линията на “квази B_{1g} ” мода силно зависи от вида рядка земя. Втората е, че линията на Ba мод в xx поляризация има силно асиметрична форма, което води до отместване на видимия максимум спрямо положението му в zz спектрите с около 4 cm^{-1} . Асиметричната форма на тази линия се наблюдава в xx спектрите на всички образци. Сравнението на тази линия в двата типа спектри е показано на Фиг. 6 в [C8]. Такава асиметрична форма на линия в Раманов спектър се нарича Гапо-форма и се дължи на интерференция между два вида разсейващи квазичастици – едните с дискретен спектър (в случай Ba фонони в точката Г от зоната на Брилуен), а другите с непрекъснат спектър (в повечето случаи квазисвободни заряди) [109]. Всички линии в спектъра са апроксимирани (“фитирани”) с Лоренциани, използвайки софтуера LabCalc. Резултатите са представени на Фиг. 5 в [C8]. На фиг. 19 е представена зависимостта на “квази- B_{1g} ” мода от усреднения йонен радиус в $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ (черни кръгчета) и $RBa_2Cu_3O_7$ (бели кръгчета [94] и квадрати [95]).



Фиг. 19. Зависимост на честотата на “квази- B_{1g} ” мода от усреднения йонен радиус в $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ (черни кръгчета) и $RBa_2Cu_3O_7$ (бели кръгчета [94] и квадрати [95]).



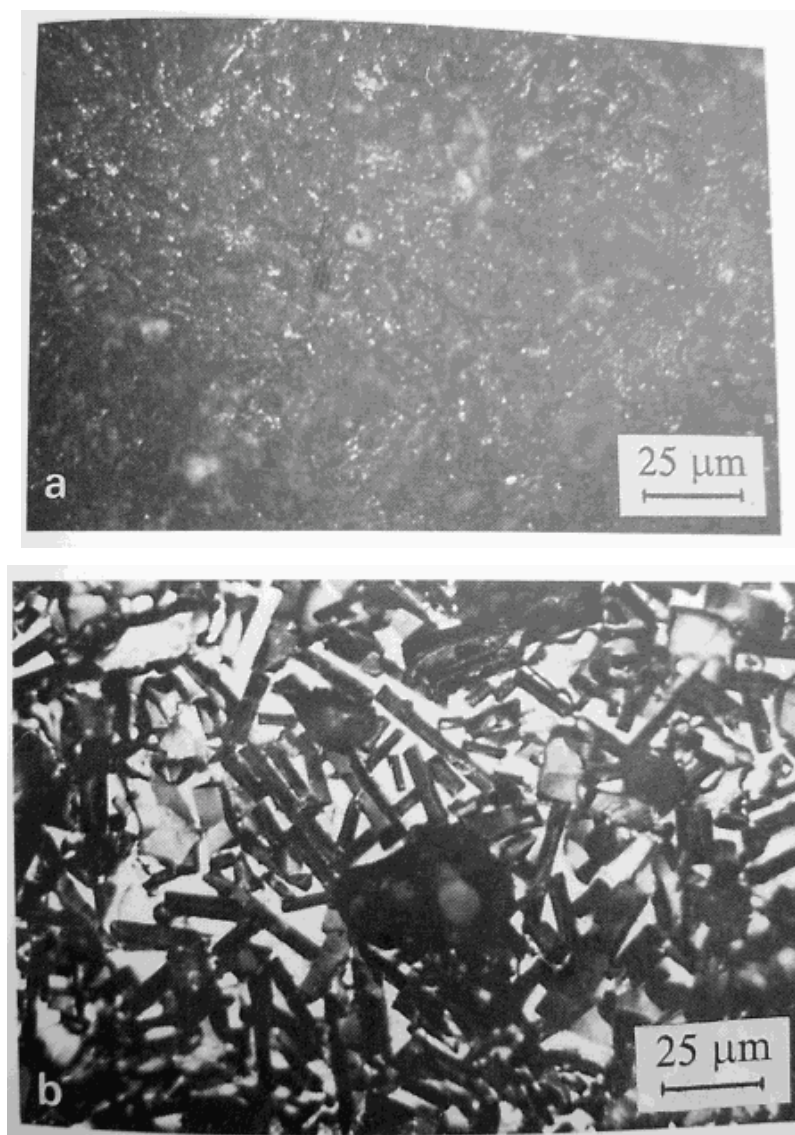
Фиг. 20. Зависимост на ширината на “квази- B_{1g} ” мода при фит с един Лоренциан (а) и честотите на същия мод (черни кръгчета) или на неговите две компоненти (квадрати и ромбове) при фит с два Лоренциана.

Прави впечатление, че докато за образците $R_{0.5}Pr_{0.5-123}$, съдържащи лантанид с голям йонен радиус, честотата нараства с намаляването на йонния радиус, качествено съвпадайки със зависимостта за R-123, то при тези, съдържащи лантанид с малък йонен радиус, честотата дори започва да намалява. Това поражда съмнения за валидността на едномодовото приближение. Последните се засилват и от прекалено голямата ширина на линията при фит с един Лоренциан (виж Фиг. 20а). При опит за фит на линията с два Лоренциана, за образците от $La_{0.5}Pr_{0.5-123}$ до $Gd_{0.5}Pr_{0.5-123}$ фитът е неустойчив или дава Лоренциани със съвпадащи честоти. За образците от $Dy_{0.5}Pr_{0.5-123}$ до $Lu_{0.5}Pr_{0.5-123}$, фитът дава два Лоренциана със стабилни и различни честоти (виж Фиг. 20b). Делението на образците в две групи се потвърждава и от измерванията на тяхната зависимост на електричното им съпротивление от температурата (виж фиг. 2 в [C8]). Образците, показващи едномодов режим за “квази- B_{1g} ” мода, при ниски температури имат полупроводникова зависимост на съпротивлението, докато тези с двумодов стават свръхпроводящи при температури около 20 К. Въпросът за поведението на един фонон в твърди разтвори – едномодово или двумодово, е дискутиран в литературата [110, 111].

Критерият е дали дисперсията на дадения фононен клон в зоната на Брилуен е по-малка или по-голяма от разликата в честотите на този фонон в двата края на твърдия разтвор. Това обаче не може да обясни двумодовото поведение на образците с малък йонен радиус на лантанида. Затова логичното обяснение е, че в структурата настъпва разделяне на две фази: първа, богата на Рг и втора, богата на другия лантанид. Размерите на двата вида домени са значително по-малки от 1 μm , тъй като няма вариации в интензивността на двете компоненти на “квази- B_{1g} ” линията при измервания в различни точки (при размер на лазерното петно от порядъка на 1 μm). Потвърждение на тази хипотеза е, че честотите на двете компоненти на “квази- B_{1g} ” мода с увеличаването на разликата в йонните радиуси на двете редки земи се доближават до честотите на тези модове, наблюдавани в чистите R-123. Тя обяснява и наблюдаването на свръхпроводимост в двуфазните образци – фазата, бедна на Рг, е свръхпроводяща. Колкото до голямото разминаване в публикуваните резултати в литературата дори за образци с близък химичен състав, обяснението е, че образуването и размерите на тези две фази очевидно силно ще зависят от технологията на техния синтез, най-вече от температурата и времето на тяхното отгряване при високи температури.

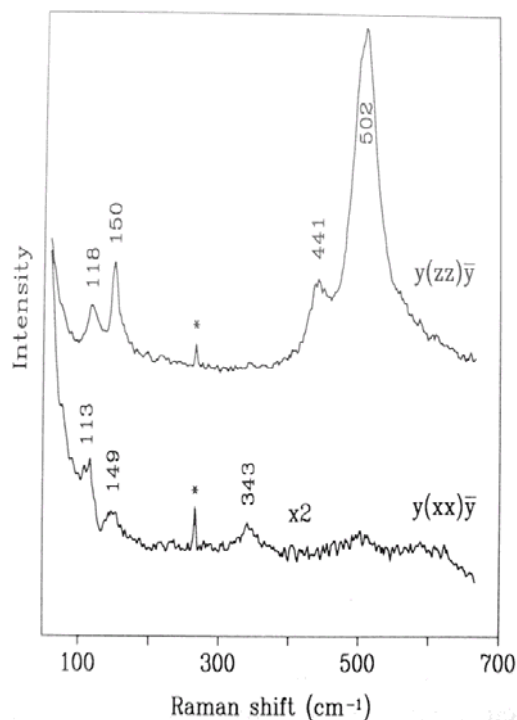
Друго изследване на системата Y-123, е представено в работа [C5]. Тук са изследвани проблеми, свързани с получаване на стехиометрични $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ тънки филми чрез високочестотно (RF) магнетронно разпрашване на нестехиометрична мишена. Първоначалните опити за получаване на стехиометрични Y-123 филми чрез разпрашване на мишени със същата стехиометрия са били неуспешни. Резултатът е бил филми с недостиг на Ba и Cu [112]. Измежду вероятните причини са посочени вторична бомбардировка на растящия филм от неутрални атоми кислород [113] или с високоенергетични електрони, емитирани от мишената [114]. Допълнителни параметри, усложняващи картината, са температурата на филма по време на растеж [115] и геометрията на разпрашване [116]. Това е наложило използването на нестехиометрични (с излишък на Ba и Cu) мишени. В представените тук резултати са изследвани промените в морфологията и фазовия състав на мишена със състав $\text{YBa}_{2.6}\text{Cu}_5\text{O}_x$ преди и след няколко цикъла на използване. Мишената е с цилиндрична форма с диаметър 51 mm и дебелина 4 mm. Използваният високочестотен магнетронен разряд е с честота 13.56 MHz и мощност 50 W при налягане 1 Pa и състав на газовата среда $\text{Ar} : \text{O}_2 = 10 : 1$. Задната стена на мишената се охлажда с вода. Предната повърхност на мишената се намира на 20 mm от повърхността на подложката на филма $[(\text{BaSr})\text{TiO}_3/\text{MgO}]$. Етапите на отлагане на филма са следните: Работната камера се изпомпва до налягане $3 \cdot 10^{-3}$ Pa,

подложката се нагрява до 700°C за 10 мин, след което камерата са напълва с газовата смес. Следва предварително разпрашване при покрита подложка за 10 мин., след което същинското разпрашване в продължение на 60 мин. Следва охлаждане на подложката със скорост $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Разрядът има осева симетрия, заради което зоната на активно разпрашване (ерозионна зона) на мишената има форма пръстен с радиус около 10 mm и широчина около 10 mm. Снимка на повърхността на мишената преди нейното използване е показана на Фиг. 21a.



Фиг. 21. (a) Снимка на повърхността на мишената преди нейното използване. (b) снимка на ерозионната зона на мишената след неколkokратно използване на мишената.

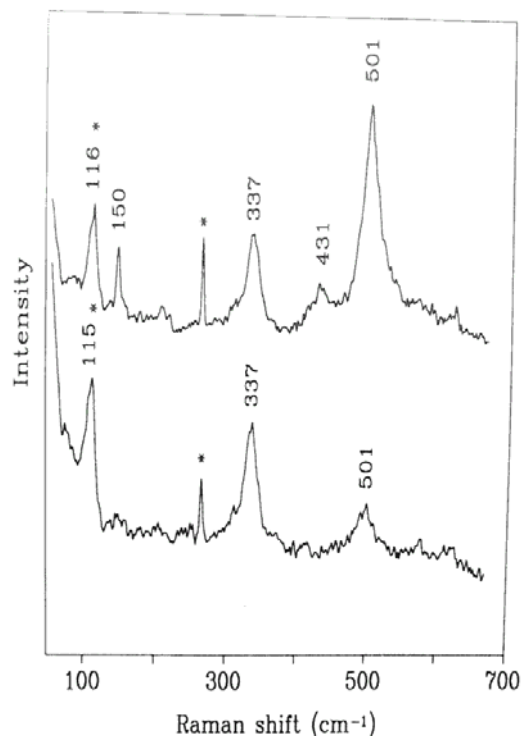
Както за повечето естествени повърхности на керамични образци, на снимката се виждат зърна с неправилна форма и субмикронни размери. След полиране на част от тази повърхност в полираната част ясно могат да се различат кристали с правилна форма и достатъчно големи размери за микро-Раманова спектроскопия. Между тях се намира матрица от светла и оптично-изотропна фаза. Поляризираните спектри от кристалите са представени на Фиг. 22. Те показват, че кристалите са $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. По положението на линията на A_g мода на O_4 (502 cm^{-1}) може да се оцени, че $x \approx 0$.



Фиг. 22. Поляризираните Раманови спектри от кристал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $x \approx 0$ от полирана част на повърхността на мишената преди нейното използване. Звездичката маркира плазмена линия на Ar^+ лазер. $\lambda_L = 514.5\text{ nm}$

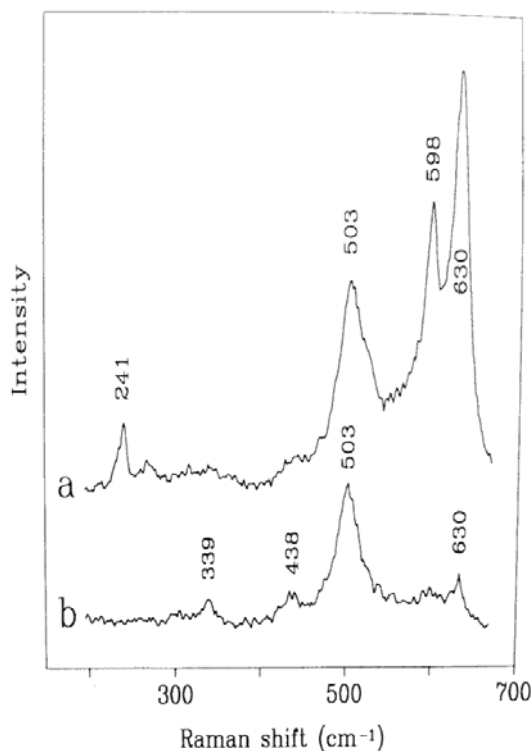
След неколkokратно използване на мишената бе заснета повърхността на нейната ерозионна зона (Фиг. 21b). Картината много наподобява полираната повърхност на мишената преди нейното използване. Разликата е, че големите кристали с правилна форма стърчат над еднородната матрица като всички техни стени са наклонени и достигат под различен ъгъл хоризонталната част на матрицата. Проведените изследвания със сканираща електронна микроскопия и анализ на спектъра на рентгеновите лъчи, излъчени от пробата при облъчването ѝ с електрони (SEM-EDAX) показаха, че еднородната матрица има състав CuO_x , а кристалите имат състав $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1 : 2.47 : 3.22$. Трябва да се отбележи обаче, че резултатите от електронната микроскопия не могат да се смятат за много точни, тъй като дълбочината на проникване на

високоенергетичните електрони е от порядъка и по-голяма от размерите на изследваните кристали, т.е. тези резултати усредняват елементния химичен състав от обем, по-голям от този на един микрокристал.



Фиг. 23. Раманови спектри в две неизвестни успоредни поляризации в две взаимно перпендикулярни посоки от наклонена повърхност на микрокристал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $x \approx 0$ от ерозионната зона на мишената. Звездичката маркира плазмена линия на Ar^+ лазер. $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$

За лазерния лъч дълбочината на проникване е по-малка от $1 \mu\text{m}$. Рамановите спектри от наклонена повърхност на микрокристал са показани на Фиг. 23. По положението на линиите в спектъра може да се заключи, че кристалите са $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $x \approx 0$ [117]. Рамановите спектри от светлата област между монокристалите съвпадат със спектъра на CuO . Според фазовата диаграма на системата Y-Ba-Cu-O [34], керамика с този състав трябва да съдържа и трета фаза – $\text{BaCuO}_{2\pm y}$. Тъй като такава не беше идентифицирана, може да се предположи в съгласие с [118], че третата фаза образува тънка обвивка по кристалите Y-123 . Измервания на температурната зависимост на електричното съпротивление на получените тънки филми показват, че те са свръхпроводящи с $T_{R=0} = 82 \text{ K}$. Както сканиращата електронна спектроскопия, така и Рамановата спектроскопия показват, че освен основната фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $x \approx 0$, във филмите има и втора фаза – зърна със субмикронни размери. Раманови спектри от основната фаза и зърната-примеси са показани на Фиг. 24.



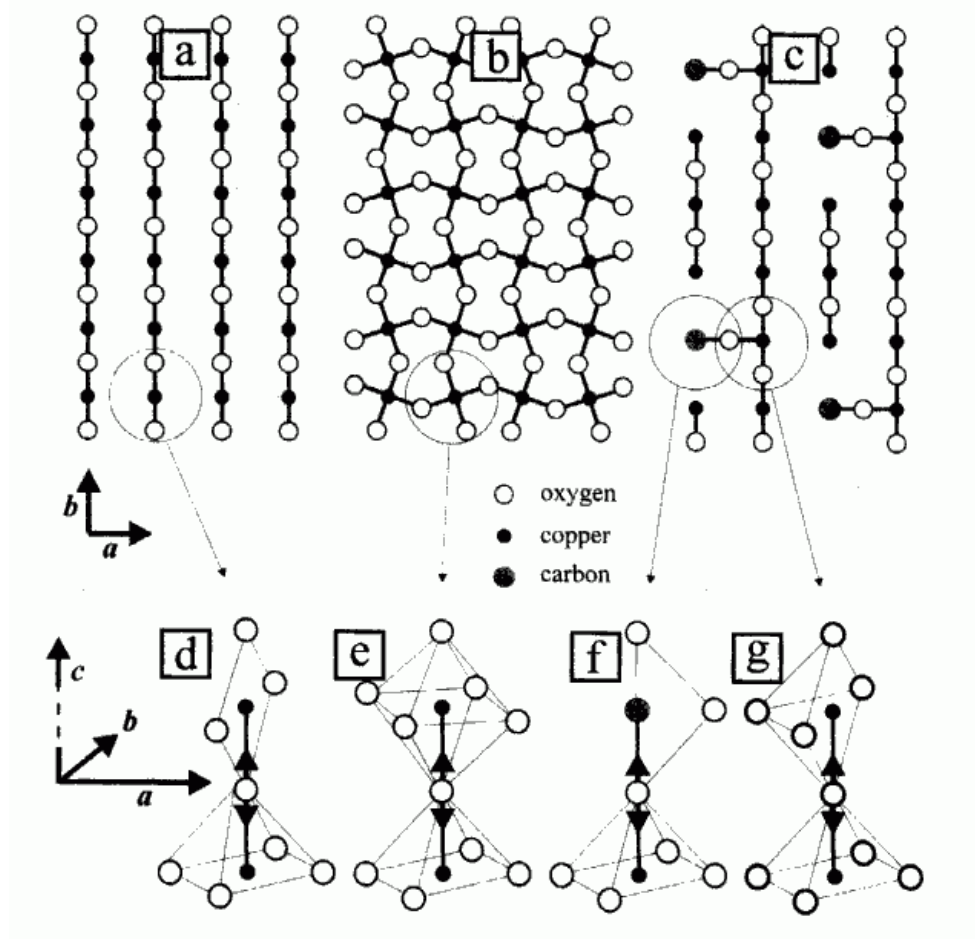
Фиг. 24. Раманови спектри от: (b) основната фаза и (a) от зърно примесна фаза.

$\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$

По присъствието на силните линии на 598 и 630 cm^{-1} може да се направи извода, че примесната фаза е $\text{BaCuO}_{2\pm y}$ [118].

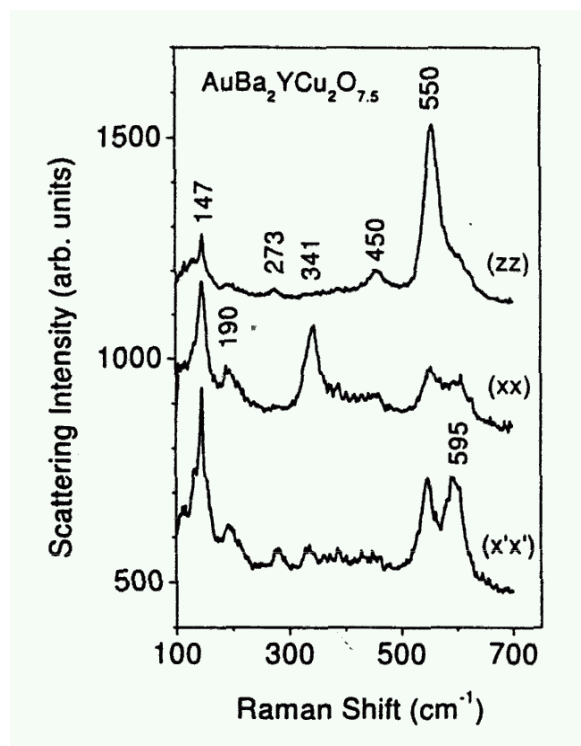
Докато за структурите, получени чрез заместване на един или повече химични елемента в системата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, при $0 \leq x \leq 1$, има достатъчно много изследвания, то работите по свръхлегирани с кислород структуроподобни структури на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$, $x > 0$, са сравнително малко. Основният проблем е, че такива обикновено не могат да се синтезират при стайно налягане и са необходими техники на синтез при високо налягане. Тук ще бъдат представени паралелно две такива изследвания, съответно на $\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$ [C26] и $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ [C22] поради техните близки структурни особености. $\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$ е получен от оксидите Y_2O_3 , CuO , BaO и Au_2O_3 . Праховете са смесени в необходимото стехиометрично отношение, пресовани в таблетки и завити в златно фолио. Така приготвените образци са поставени в преса и отгрявани 2 часа при налягане 3 GPa и температура 1050°C . Синтезът на $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ е осъществен по подобен начин като допълнителния кислород е осигурен чрез добавяне на Ag_2O към началния материал [119]. Кислородното съдържание на образците е измерено чрез термогравиметрия. Тъй като при синтезът на $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ един от началните оксиди е

бил SrCO_3 , присъствие на CO_3 групи е регистрирано в крайния продукт [120]. В първата структура Au заема мястото на Cu1, а във втората Sr заема мястото на Ba. И в двата случая допълнителния кислород заема част от вакантните места O5 в структурата на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, т.е. между Cu1-O1 (Au-O1) вериги. Това внася силен безпорядък в тази част на структурата и води до различни възможни кислородни обкръжения на Cu1 (Au) (виж Фиг. 25). При наличие на CO_3 групи в структурата, те също заемат местата на Cu1 [121].

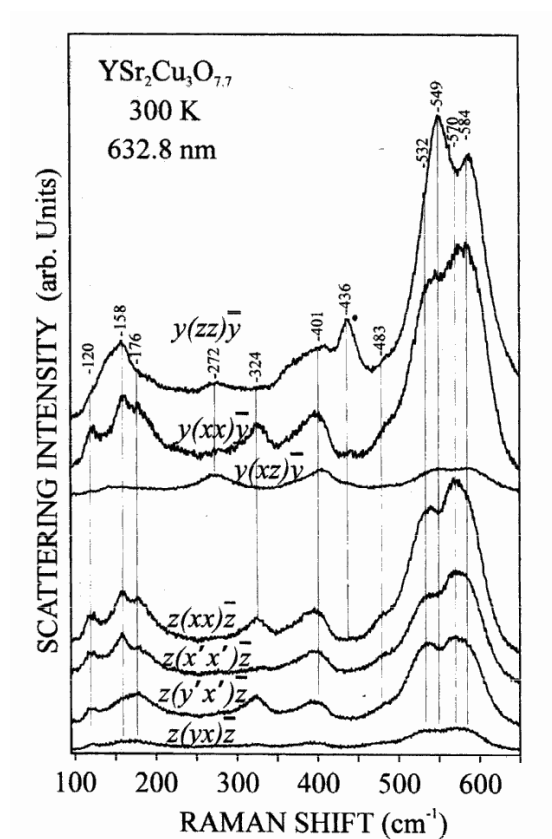


Фиг. 25. Кислородни конфигурации в равнините на Cu1-O за: (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; (b) $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$; (c) $\text{Y}_n\text{Sr}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}\text{CO}_3\text{O}_{7n-3}$; (d-g) Възможни кислородни обкръжения за кислорода O4.

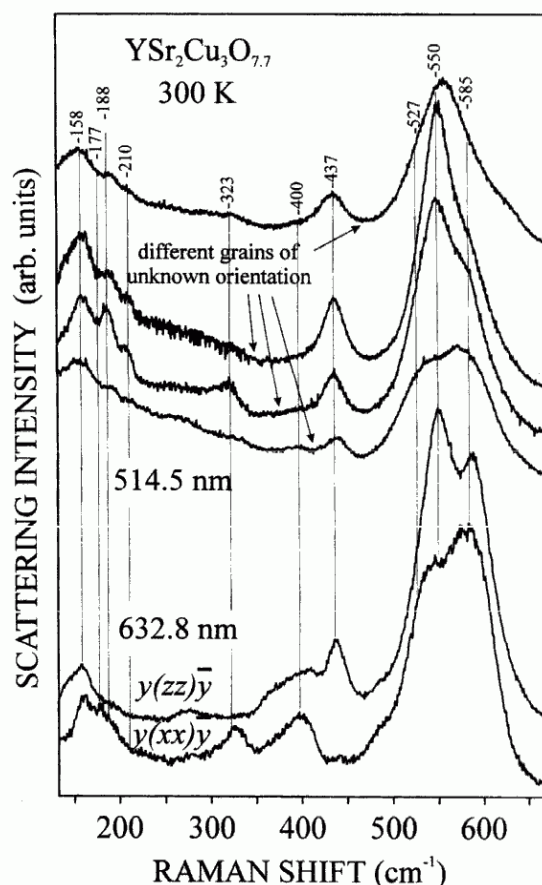
Поляризираны Раманови спектри в различни геометрични конфигурации на разсейване, снети от микрокристали $\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$ и $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ са показани съответно на Фиг. 26 и Фиг. 27. На Фиг. 28 са сравнени Рамановите спектри на $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, получени с две различни лазерни линии (зелената 514.5 nm на Ar^+ лазер и червената 632.8 nm на He-Ne лазер).



Фиг. 26. Поляризирани Раманови спектри в различни геометрични конфигурации на разсейване, снети от микрокристали $\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$. $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$.



Фиг. 27. Поляризирани Раманови спектри в различни геометрични конфигурации на разсейване, снети от микрокристали $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$. $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$.



Фиг. 28. Сравнение на Раманови спектри на $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, получени с две различни лазерни линии (Ar^+ 514.5 nm и He-Ne 632.8 nm).

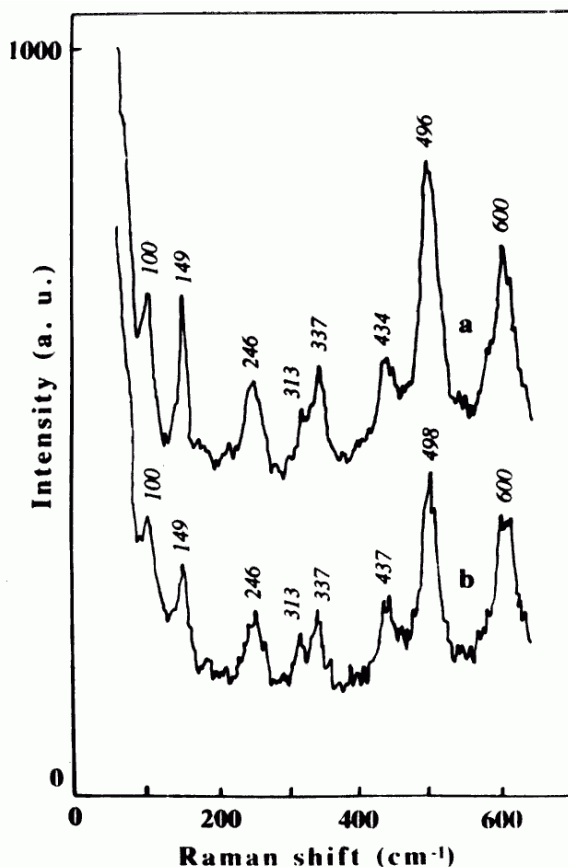
На пръв поглед спектрите са много различни от тези на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Знаейки поляризационните свойства и тенденциите на изменение на честотите на A_g линиите в Y-123, веднага линиите на 158 (147), 324 (341), 437 (450), 549 (550) cm^{-1} , наблюдавани в $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ ($\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$), може да се отнесат към A_g фононите на Cu2, O2-O3 (в противофаза), O2-O3 (във фаза) и O4. Заместването на Ba със Sr в $\text{NdBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1.1$) води до отместване на честотата на Ba(Sr) A_g фонон от 120 на 167 cm^{-1} (за $x = 1.1$) [122]. Голямото отместване се дължи както на по-малката маса, така и на по-малкия йонен радиус на Sr^{2+} в сравнение с Ba^{2+} йон. В такъв случай линиите на 177 и 188 cm^{-1} , наблюдавани в $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, могат да се свържат с локални трептения на Sr атоми по z . Двете линии съответстват на два вида кислородно обкръжение на Sr (в равнината Cu1-O1-O5, виж фиг. 25). За втората линия (на 188 cm^{-1}), обаче е възможна и алтернативна интерпретация. Линия на същата честота е наблюдавана в т.нар орто-II фаза (подредена $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ фаза) [123, 124]. Там тя е отнесена към трептения на Y атоми които, поради удвояване на клетката в x направление, престават да бъдат в център на симетрия и някои от техните трептения стават Раманово-активни. Тук поради

внесания безпорядък от допълнителния кислород, подобно активиране на Y трептения също може да се очаква. Втората хипотеза намира допълнителен аргумент във факта, че същата линия (на 190 cm^{-1}) се наблюдава и в $\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$, където липсват Sr йони. Силната линия, наблюдавана съответно на 584 cm^{-1} (в $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, във всички поляризации) и на 595 cm^{-1} (в $\text{AuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.5}$, в xx и $x'x'$) трябва да се свърже с валентни (stretching) трептения на O1 (O5) атомите в xu – равнината. Алтернативна интерпретация за тази линия е тя да се дължи на трептение по z на O4 в друго (с по-голямо координационно число) кислородно обкръжение, но силния интензитет на тази линия в посочените поляризации подкрепя първата хипотеза.

Работи [C4, C12] изследват проблемите на синтез на чисти и Ca- заместени $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ образци. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ за пръв път е получен през 1988 г. при използване на високо кислородно налягане [125]. Критичната температура на преход в свръхпроводящо състояние е $T_c = 80\text{ K}$. Въпреки, че тази температура е по-ниска от тази на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (93K), наличието на двойни Cu-O вериги в структурата стабилизира O1 и кислородното съдържание се запазва дори при високи температури (до $850\text{ }^\circ\text{C}$). Основният недостатък е, че критичната температура е много близка до температурата на кипене на азота (77 K) и не са възможни приложения при азотни температури. Интересът към структурата значително се увеличава след като Cava *et al.* успява да синтезира Y-124 при стайно кислородно налягане [126]. Ниската температура на синтез (при $p_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$ над $T = 884\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ се разлага на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и CuO) се компенсира с използването на алкални карбонати като катализатори. Опити за повишаване на критичната температура са правени чрез допълнително легиране на структурата чрез заместване на високовалентни йони (Y^{3+}) с по-нисковалентни (например Ca^{2+}) [127-130]. Максималното получено повишаване на критичната температура е с около 10 K. Максималната получена разтворимост на Ca в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ е 10 ат.%. Не съвсем изяснен остава въпросът къде точно в структурата се внедрява Ca – на мястото на Ba или на мястото на Y.

Изследваните от нас образци са получени от прахообразни Y_2O_3 , BaCO_3 , CaCO_3 и CuO, разтворени в азотна киселина. За да се тестват хипотезите за позицията на Ca в структурата, образците са с два вида номинален състав: $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{YBa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_4\text{O}_8$. За съжаление дифрактограмите и на двата типа образци освен основната Y-124 структура, показват наличието и на примесни фази: CuO и втора неизвестна фаза. Докато след допълнително отгряване от 100 h при $800\text{ }^\circ\text{C}$, линиите на CuO изчезват, втората фаза остава в крайния продукт (виж фиг.1 в [C4]). Поради

ниската температура на синтез получените керамики са изключително дребнозърнести, което прави възможно получаването само на неполяризирани Раманови спектри. За чист и Са-легиран $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ те са сравнени на фиг. 29.



Фиг. 29. Неполяризирани Раманови спектри на керамични (а) Са-легиран $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, и (б) чист $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$.

Рамановите спектри на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ са много подобни. Освен изброените по-горе за $\text{Y-123 } 5A_g$ фонона (които в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ имат позиции 100 cm^{-1} (Ba), 149 cm^{-1} (Cu2), 337 cm^{-1} (O2-O3 в противофаза), 434 cm^{-1} (O2-O3 във фаза) и 496 cm^{-1} (O4)), в спектрите на $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ се наблюдават две допълнителни A_g линии – A_g модът на Cu1 на 246 cm^{-1} и A_g модът на O1 на 600 cm^{-1} [131]. Спектрите, показани на Фиг. 29, са почти идентични помежду си и на публикуваните в [131]. Липсата на каквото и да е отместване на линията на Ba на 100 cm^{-1} категорично отхвърля хипотезата за разполагане на Са йони на позициите на Ba. Груби оценки показват, че при такова разполагане, очакваната честота на Ba(Ca) трябва да се повиши с около $15\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$. Евентуалното заемане на позицията на Y от Са йони не може да бъде потвърдено директно, тъй като Y няма Раманово-активни фонони. Повишаването с $2\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$ на линиите около 435 и 500 cm^{-1} в Са-легирания $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ в сравнение с чистия $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, са косвени аргументи за заемане на позицията на Y от Са, водещо до

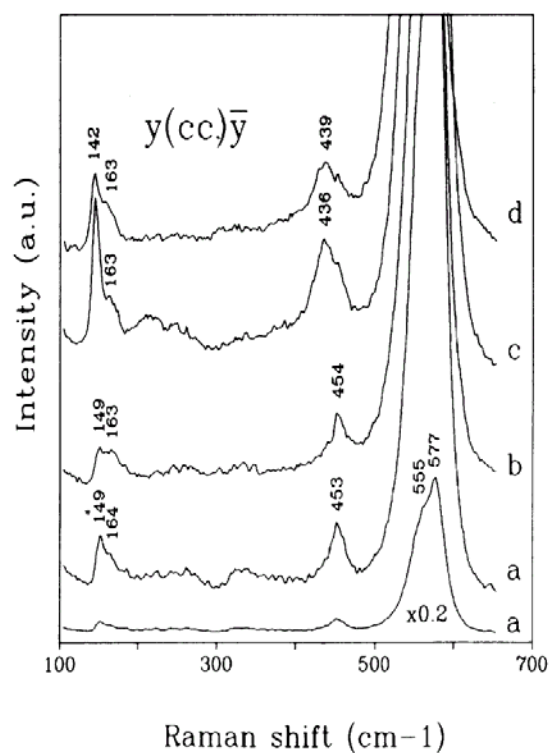
допълнително легиране и наблюдаваното повишаване на критичната температура с 2 K. Произходът на линията, наблюдавана на 313 cm^{-1} , остава неизяснен. Единият вариант е тя да се дължи на примеси CuO (най-силната Раманова линия на Cu е на 310 cm^{-1}). Другият вариант е тя да се дължи на E_g фонон, сравним по интензивност с A_g линиите [131].

3.2 Други слоисти купрати

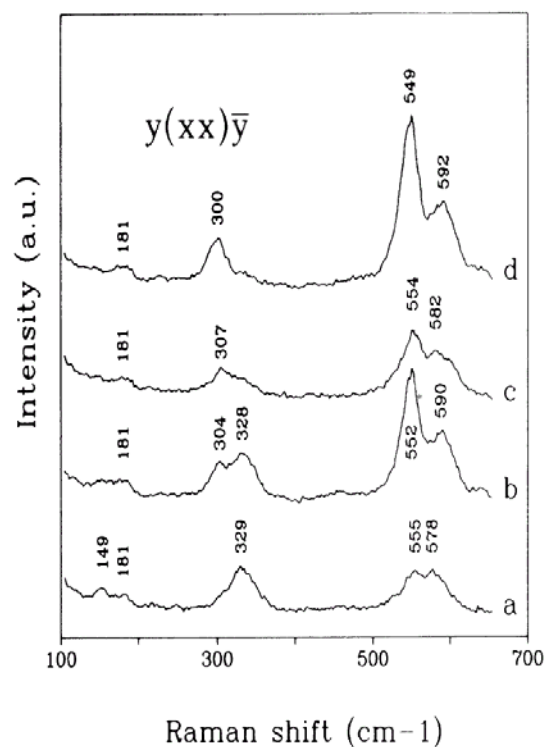
Тук ще се разгледат резултатите, получени от изследването на слоистите купрати от тип Pb-1212 и Pb-1201 [C1, C3]. След откриването на първия свръхпроводник, съдържащ олово (без бисмут), $\text{Pb}_2\text{CuSr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (Pb,Cu-3212) [132], интересът към този тип структури силно нарасна. Скоро са синтезирани и представители на други структурни типове – Pb-1212 и Pb-1201 [133-135]. Първоначалният интерес бе оправдан от факта, че Pb свръхпроводници са изоструктурни на силно отровните Tl свръхпроводници (рекордьори по стойности на критичната температура), и се очакваше те да ги заместят в евентуални приложения, ако проявяват същите свръхпроводящи свойства. Тези надежди, обаче, не се оправдаха.

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

Измерените поляризирани Раманови спектри на 4-те образца са показани на Фиг. 30 и фиг. 31.



Фиг. 30. Поляризирани Раманови спектри на $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$ микрокристали в $y(cc)\bar{y}$ поляризация. (a) $x = 0, \delta = 0$; (b) $x = 0, \delta = 0.1$; (c) $x = 0.35, \delta = 0$; (d) $x = 0.35, \delta = 0.1$. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$, y е успоредно на $a(b)$ оста.



Фиг. 31. Поляризирани Раманови спектри на $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+d}$ микрокристали в $y(xx)\bar{y}$ поляризация. (a) $x = 0, \delta = 0$; (b) $x = 0, \delta = 0.1$; (c) $x = 0.35, \delta = 0$; (d) $x = 0.35, \delta = 0.1$. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$, x и y са успоредни на a и b осите.

Измерените честоти на наблюдаваните линии и техният произход са представени в таблицата по-долу.

Таблица 18. Честоти на Рамановите модове в $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2}\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+y})$. За сравнение са дадени и честотите в други високотемпературни свръхпроводници с подобна структура.

x	y	O(2)	O(4)	O(3)	O(1) A_{1g}	O(1) B_{1g}	Cu(2)	Sr	Sr	Pb
0	0	577	578	555	453	329	149	164	181	-
0	0.1	567	590	552	454	328	149	163	181	-
0.35	0	565	582	554	436	307	142	163	181	-
0.35	0.1	552	592	549	439	300	142	163	181	-
Pb-2213 [136]		570	-	480	430	325	150	240		90
Tl-1212 [137]		525	-	-	475	278	148	120Ba		-
Y-1237 [138]		502	-	-	435	435	148	120Ba		-

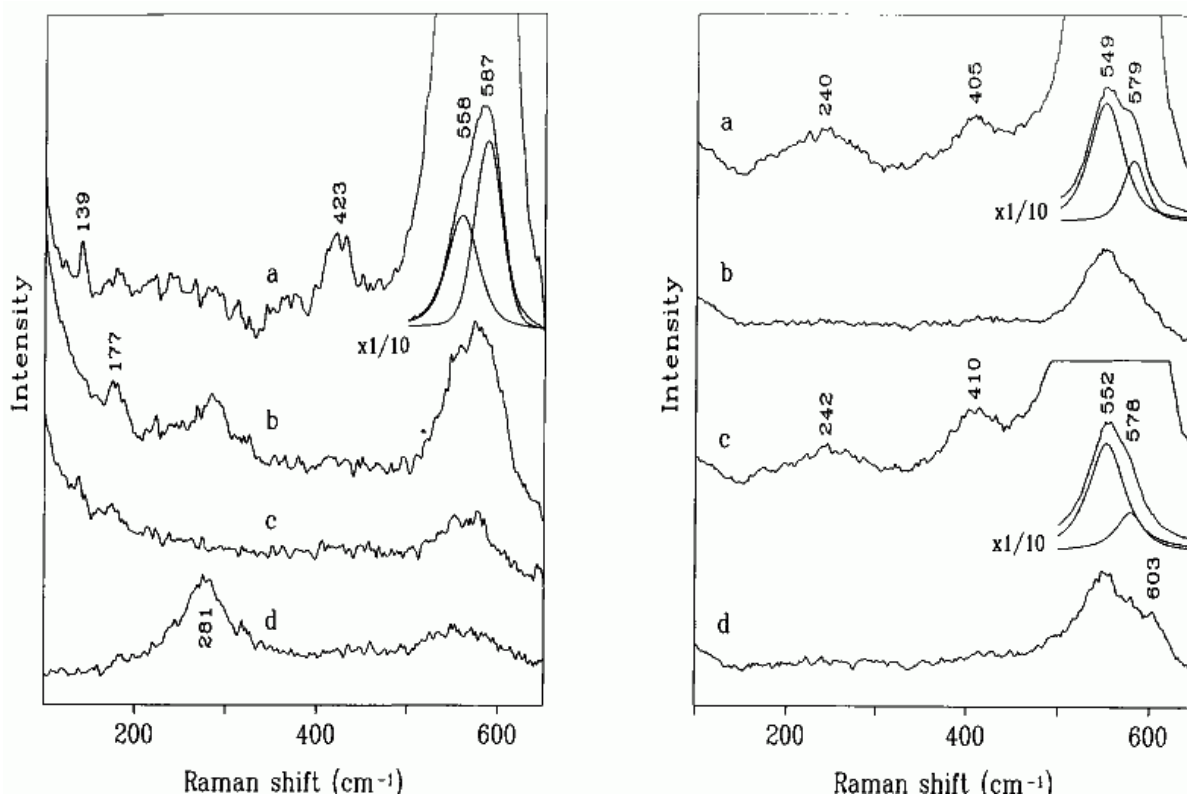
Лините с честоти, слабо зависещи от промяната на кислородното съдържание, са тези, съответстващи на трептения на атоми от двойните Cu-O равнини, намиращи се далеч от внедряването на допълнителния кислород O(4) (който заема позиция (1/2,0,0) или (0,1/2,0)). Това са линиите на A_{1g} модовете на Cu(2) (142 - 149 cm^{-1}) и O(1) (436 - 454 cm^{-1}) и B_{1g} мода на O(1) (300 - 328 cm^{-1}). Тези модове, особено последният, обаче, са силно чувствителни към съдържанието на Ca. Известно е, че докато в купрати с Y между двойните Cu-O равнини този мод има честота около 330 cm^{-1} (например в Y-123 [138]), то в тези с Ca между тях, тази честота пада до около 280 cm^{-1} (например в $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ [137]). Другите две наблюдавани в нискочестотната област линии (около 163 и 181 cm^{-1}) се свързват с трептения на Sr йони в две различни кислородни обкръжения (в Pb-O равнина). В областта 540 – 600 cm^{-1} се наблюдават три линии с A_{1g} симетрия. В $y(cc)\bar{y}$ поляризация се наблюдават само две от тях. По-високочестотната от двете (552 – 577 cm^{-1}) се наблюдава само в тази поляризация – поведение, типично за A_{1g} мода на върховия кислород (тук O(2)). По-нискочестотната от тях се свързва с трептение по z на O(3) – разрешено заради нарушаване на локалната симетрия от допълнително внедрения O(4). В $y(xx)\bar{y}$ поляризация, освен линията на O(4), се наблюдава и допълнителна (578-592 cm^{-1}). Тъй като последната видимо намалява в образците с по-малко кислородно съдържание, предположението за нейния произход е трептения на O(4) по посока на Pb/Cu-O(4) връзка (в xy-равнината). Любопитен факт е, че това съединение е рекордьор по промяна на честотата на Раманова линия при промяна на кислородното му съдържание. Двете линии на кислородните атоми O(2) и

O(4) променят честотите си с $10\text{-}13\text{ cm}^{-1}$ при промяна на кислородното съдържание само с 0.1 и то в различни посоки – първата “омеква”, а втората се “втвърдява” (виж табл. 18). Това е допълнително доказателство за предложениия произход на линиите (посоки на трептенията).

Други изследвани Pb слоисти купрати са разгледаните в [C3]. Pb-1201 структура от типа на разглежданата в [C1] (т.е $\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_{5+y}$) не може да съществува поради невъзможност за електронеутралност на елементарната клетка при очакваните валентности на химичните елементи в нея. Заместването на половината Sr с La прави възможно получаването на $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCuO}_{5+y}$ [11]. Оловното съдържание се записва с 0.6, тъй като това е номиналното съдържание на керамиката в началото на синтеза. При използваните температури и времена на синтез в този случай изпарението на Pb не е пренебрежимо. Pb-1212 аналогът на тази структура е $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCaCu}_2\text{O}_{7+y}$ [15]. Докато в чиста кислородна атмосфера могат да се синтезират еднофазни керамики от тези два купрата, то във въздушна атмосфера в керамиките освен желаната фаза се съдържат и примеси [15]. Изследваните тук образци са синтезирани във въздух като са изследвани паралелно както фазата – слоист купрат, така и останалите примесни фази. Тъй като предварително не бяха известни нито състава, нито структурата на повечето от примесните фази, изследването е извършено едновременно комбинирайки три метода - Раманова спектроскопия, електронен микропробен анализ и прахова рентгенова дифрактометрия. Това е извършено по следния начин: първоначално са измерени Раманови спектри на много точки от различните фази, тези места са заснети на снимки, след което същите точки от образците са разпознати с точност до 2-3 μm на монитора на електронния микроскоп. Макар да изглежда тривиална, процедурата е много трудна поради липсата на запомняща позицията на точките електроника (за оптичния микроскоп) и фактът, че яркостта на една и съща фаза, наблюдавана с оптичен и електронен микроскоп, е коренно различна. В първия случай тя зависи от оптичните свойства на фазата и допълнително от нейната ориентация, докато във втория случай основно зависи от усреднената атомна маса на елементите в структурата. Бяха получените следните резултати. За керамиката с номинално съдържание $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCuO}_{5+y}$ около 80% бяха желания купрат. Електронният микропробен анализ даде оношение на химичните елементи $\text{Pb}:\text{La}:\text{Sr}:\text{Cu} = 0.5:1:1:1.5$. В останалите 20% се включват три примесни фази: около 10 % $(\text{Sr}_9\text{La}_5)\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ (тип 14-24-41), 5% перовскитна свърхструктура със състав $(\text{Sr}_{0.76}\text{La}_{0.20})(\text{Pb}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})\text{O}_x$ и 5% друга несъдържаща олово перовскитна свърхструктура $(\text{La}_{5.4}\text{Sr}_{2.6})\text{Cu}_8\text{O}_y$ (тип 8-8-20). За керамиката с номинално съдържание $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCaCu}_2\text{O}_{7+y}$ фазата слоист купрат

беше само 20%, при това с доста променен химичен състав - $(\text{Pb}_{0.4}\text{Cu}_{0.6})\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{0.7}\text{Cu}_2\text{O}_x$. Основната фаза, в която са изкристализирали кристалите слоист купрат, е от тип 14-24-41 (тук със състав $(\text{Sr}_{5.3}\text{La}_{4.5}\text{Ca}_{4.2})\text{Cu}_{24}\text{O}_x$). В нея се наблюдават и останалите два вида примеси – оловосъдържащата перовскитна свръхструктура (тук със състав $(\text{Sr}_{0.48}\text{Ca}_{0.40}\text{La}_{0.18})(\text{Pb}_{0.60}\text{Cu}_{0.44})\text{O}_x$ като измереното отношение Pb:Cu слабо се мени), както и нов примес – $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$. За сметка на него примесът от тип 8-8-20 тук отсъства.

Поляризираните Раманови спектри, получени от микрокристали Pb-1212, са показани на фиг. 32.



Фиг.32. (вляво) Поляризираните Раманови спектри на Pb-1212 микрокристали. Конфигурациите на разсейване са: (a) $a(cc)\bar{a}$, (b) $a(bb)\bar{a}$, (c) $c(a+b, a+b)\bar{c}$, (d) $c(a+b, a-b)\bar{c}$. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$. Показан е и фитът на двойната линия около 560 cm^{-1} .

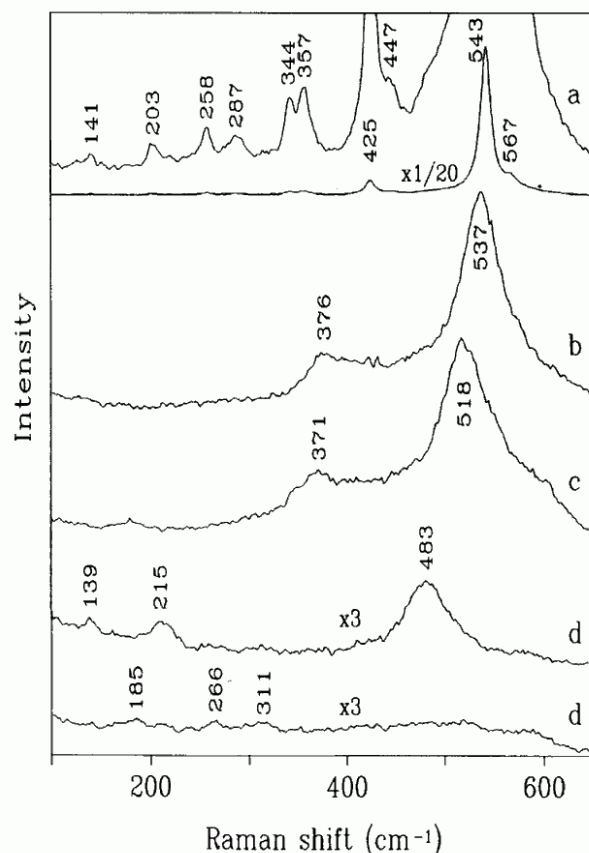
Фиг. 33. (вдясно) Поляризираните Раманови спектри на Pb-1201 микрокристали. Конфигурациите на разсейване са: (a) $y(cc)\bar{y}$ (бързо охладен образец), (b) $y(xx)\bar{y}$ (бързо охладен образец), (c) $y(cc)\bar{y}$ (бавно охладен образец), (d) $y(xx)\bar{y}$ (бавно охладен образец). x, y са две неизвестни взаимно перпендикулярни направления в равнината (001). $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$. Показани са и фитове на двойната линия около 560 cm^{-1} .

Сравнявайки фиг. 32 с фиг. 30 и 31 се вижда, че и двете Pb-1212 структури имат близки Раманови спектри. По тези прилики може да се идентифицират линиите, наблюдавани в $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCaCu}_2\text{O}_{7+y}$ както следва: 139 cm^{-1} – A_{1g} Cu2, 177 cm^{-1} – A_{1g} La/Sr, 281 cm^{-1} – B_{1g} O1, 423 cm^{-1} – A_g O1, 558 cm^{-1} – забранен мод на O3, 587 cm^{-1} – A_g O2. Накратко ще се коментират само следните особености. Видно е, че при наличието само на Ca между Cu-O равнини, B_{1g} модът, подобно на този в други свръхпроводници, съдържащи само Ca между Cu-O равнини (285 cm^{-1} в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ [139], 278 cm^{-1} $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ [137] и 270 cm^{-1} $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{6-y}$ [140]), пада до 281 cm^{-1} . Другият интересен факт, е че 50 % субституция на Sr^{2+} с La^{3+} не води до съществени изменения в честотата на техния A_g мод. Това се дължи на близките им йонни радиуси и почти равните им отношения заряд/маса.

На фиг. 33 са представени поляризираните Раманови спектри на двата вида (според отгряването) образци Pb-1201. Отново се наблюдава двойна линия в района $550 - 580\text{ cm}^{-1}$, но в сравнение с Pb-1212, компонентите ѝ са с обратно отношение на интензивностите. В случая на бавно охлаждания образец, в хх се наблюдава допълнителна слаба линия на 603 cm^{-1} , която се свързва с допълнителен кислород на позиция O4. Допълнителните линии, наблюдавани около 240 и 410 cm^{-1} не могат да се свържат с Раманово-разрешени модове. Една възможна хипотеза е това да са забранени A_u (ТО) трептения на CuO_6 октаедри, активирани от Pb/Cu и La/Sr безпорядък. Подобни линии (на 232 и 350 cm^{-1}) са наблюдавани в $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ [141].

Рамановите спектри на фазите от тип 14-24-41 и 8-8-20 няма да бъдат коментирани тук, тъй като следващи работи са посветени изцяло на тях (виж по-долу). Интерес представлява фазата $(\text{La,Sr,Ca})(\text{Pb,Cu})\text{O}_x$, наблюдавана с различен химичен състав и в двата типа образци. Предишните ѝ наблюдения като примесна фаза в изследвания на Bi слоисти купрати са систематизирани в Табл. I на [C3] (наречена е фаза на Dou [142]). Тъй като винаги е била наблюдавана в малки количества и изследвана само с рентгенова прахова дифрактометрия, въз основа на наблюдаваните (hkl) рефлексии са предложени различни елементарни клетки (кубични и хексагонални), както и хипотези за структурата ѝ (перовскит, нова неизвестна или тип-модифициран Ca_2PbO_4). Анализирайки внимателно съществуващите в литературата данни, както и получените от нас резултати, се стигна първо до извода, че данните не са противоречиви. При използване на ромбоядрична елементарна клетка за хексагоналната структура, последната може да се разглежда като слабо деформирана кубична структура с параметър на решетката около $4\text{ \AA}$ – параметър типичен за перовскитите. Този извод за неизвестната структура е в пълно съгласие с измерения химичен състав, както и с

нейните Раманови спектри (виж фиг. 35), много подобни на спектрите на дефектните перовскити $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$ [143] и $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ [144]. На фиг. 34 са дадени Рамановите спектри на наблюдаваните примесни фази (без тези на тип 14-24-41).

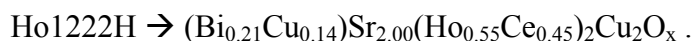
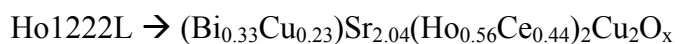
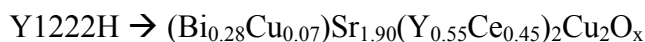
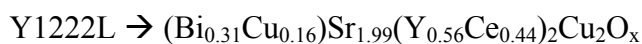


Фиг.34. Раманови спектри на: (a) $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ ($x < 0.06$), (b) $(\text{Sr}_{0.48}\text{Ca}_{0.40}\text{La}_{0.18})(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.29})\text{O}_x$, (c) $(\text{Sr}_{0.76}\text{La}_{0.20})(\text{Pb}_{0.60}\text{Cu}_{0.44})\text{O}_x$, (d) $(\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ ($x = 2.6$) за две перпендикулярни неидентифицирани направления.

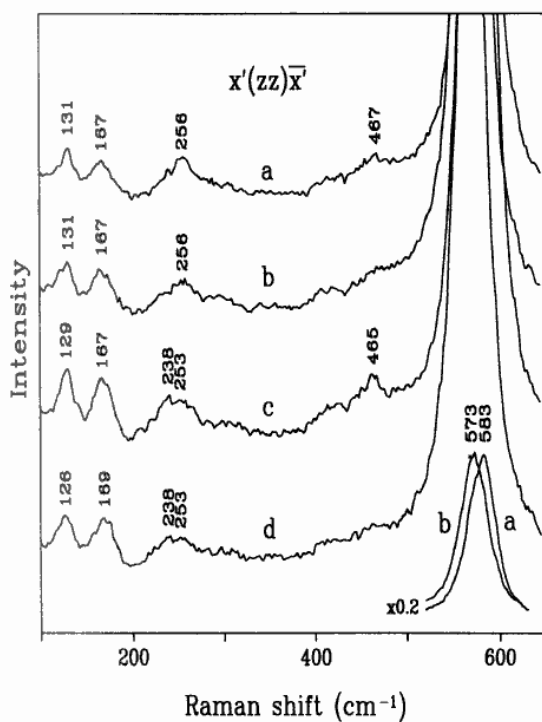
Рамановите спектри на $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$ ($x < 0.06$) съвпадат с публикуваните спектри, получени от еднофазна керамика Ca_2PbO_4 [145].

Следващите слоеви купрати, които ще бъдат разгледани тук, са от тип-1222 [C10] и тип-0222 [C9], т.е. съдържащи двоен слой тип- CeO_2 между Cu-O равнини. Структурата тип-1222 е реализирана за случая на образци $(\text{Bi,Cu})\text{Sr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$, $\text{R} = \text{Y}$, Ho , синтезирани при две различни температури (980°C (L) и 1050°C (H)). Сравняването на Y - и Ho -съдържащите образци най-лесно би идентифицирало техните трептения, тъй като от реда лантаниди, Ho има най-близък йонен радиус до Y , и промяната на междоатомните разстояния, съответно честотите на трептенията на останалите атоми в двата образца, би била най-малка. От друга страна сравняването на образци с еднакво химично съдържание, но синтезирани при различни температури, би

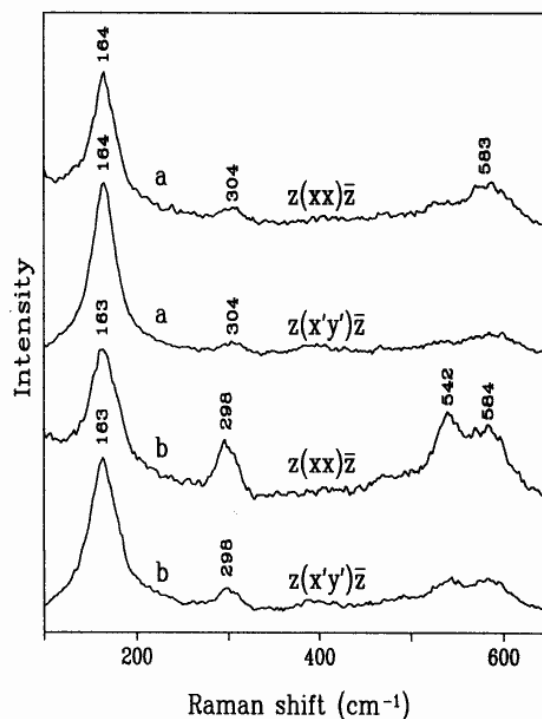
показало ефекта върху Рамановите спектри, предизвикан от наличието на Bi/Cu ваканции в слоя зарядов "резервор". Концентрацията на тези ваканции нараства с увеличаването на температурата на синтез [17]. Химичният състав, получен с електронен микропробен анализ (стехиометрията е нормирана към 2 за слоя тип-CeO₂) за 4-те образеца, е следния:



Забелязва се, че докато в образците (L), синтезирани при по-ниска температура, ваканциите Bi/Cu са около 50%, то в образците (H), синтезирани при по-висока температура, ваканциите Bi/Cu достигат до 65%. Измерените поляризиращи Раманови спектри от (110) и (001) повърхности на (Bi/Cu)-1222 микрокристали са показани съответно на Фиг. 35 и 36.



Фиг. 35. zz – поляризиращи Раманови спектри на (a) Y1222L, (b) Y1222H, (c) Ho1222L, (d) Ho1222H. $\lambda_L = 488.0$ nm. L и H отбелязва температурата на синтез.



Фиг. 36. Поляризиращи Раманови спектри на: (a) Y1222L, (b) Y1222H в поляризации, показващи V_{1g} симетрията на линиите около 165 и 300 cm^{-1} (от (001) повърхност). $\lambda_L = 488.0$ nm.

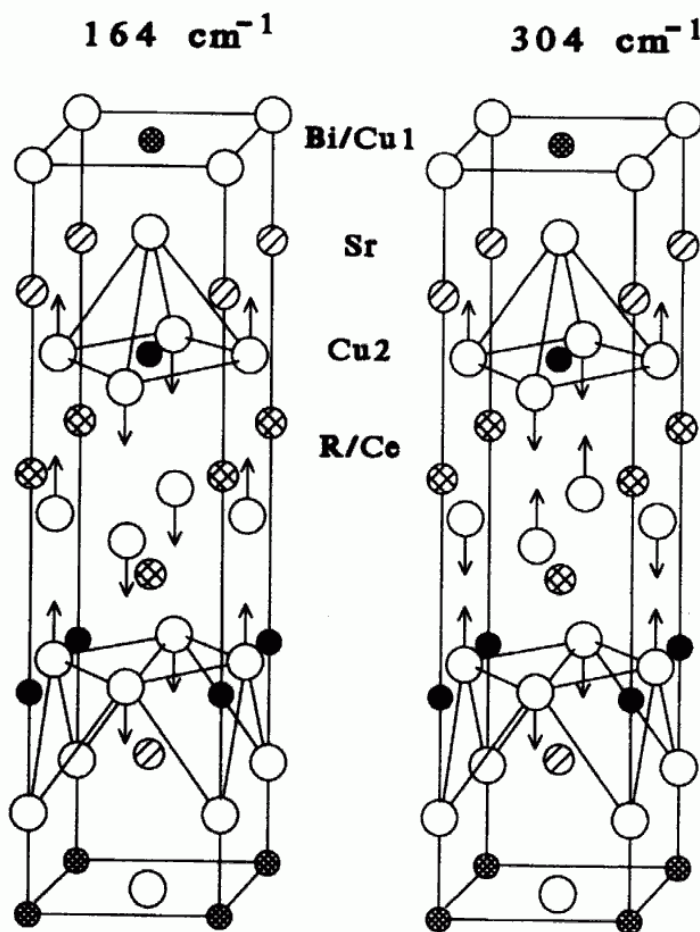
Линиите, виждащи се в zz -поляризация (Фиг. 35) са с A_{1g} симетрия и използвайки приликите с други слоисти купрати техният произход може да се определи по следния начин: 131 cm^{-1} – трептене на Cu2 (във всички слоисти купрати този мод има честота около 140 cm^{-1}), 167 cm^{-1} – трептене на Sr (във вече разгледаните Pb-1212 купрати този мод е около 170 cm^{-1}), 465 cm^{-1} – трептене на O_{Cu} във фаза. За този мод е интересно, че е по-ясно изразен в образците, синтезирани при 980°C . Подобна чувствителност към кислородната стехиометрия проявява и неговия аналог в Y-123. В нашия случай промяната на интензивността е свързана с промяната на Bi/Cu ваканции и свързаната с нея промяна на кислородните ваканции в същата равнина. Най-интензивната линия около 580 cm^{-1} очевидно е мода на върховия кислород O_{Sr} . Той проявява същата чувствителност по отношение на честотата към промени в Bi/Cu-O слоя, както аналогичния мод в Pb-1212 и Pb-1201. Разликата в позициите между “L” и “H” образците е около 10 cm^{-1} .

Мод, който няма аналог в слоистите купрати с единичен слой атоми между Cu-O равнини, е трептенето в Bi/Cu-1222 на R/Ce атоми по z . Такова трептене обаче съществува в Nd_2CuO_4 (T' - фаза) и има честота около 230 cm^{-1} [146]. В нашия случай, заради голямата разлика между свойствата (маса, йонен радиус и заряд) на Y/No и Ce предварително не е ясно дали ще се наблюдава едно-фононно или дву-фононно поведение на техните трептения. Съдейки по поведението (голяма ширина и отместване към по-ниски честоти в No1222 в сравнение Y1222) на линията около 250 cm^{-1} може да се заключи, че трептенията на тези атоми имат едномодово поведение и слабо се различават по честота в сравнение с T' – фазата.

Най-голям интерес от гледна точка на Рамановата спектроскопия (и всъщност основната причина за изследването този тип купрати) е наличието на $2B_{1g}$ мода, произлизащи съответно от кислородите на позиции O_{Cu2} и $O_{R/Ce}$. В съединения, в които има само един B_{1g} мод и той се дължи на трептения на O_{Cu} в две съседни Cu-O равнини, то неговата честота варира между 270 и 350 cm^{-1} . Например, в структури, в които тези Cu-O равнини са разделени от Ca, този мод е винаги между 270 и 290 cm^{-1} : в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Bi-2212) [147], $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (Tl-1212) [137] и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{6+y}$ (La-0212) [140] съответно е на 285 , 278 и 270 cm^{-1} . В съединения с лантанид между в двете съседни Cu-O равнини, неговата честота силно зависи от йонния радиус на лантанида. Например, в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ тя се променя от 297 cm^{-1} за $R = \text{La}$ до 347 cm^{-1} за $R = \text{Lu}$ [94]. За съединения, които имат само един B_{1g} мод и той се дължи на трептения на $O_{R/Ce}$, в зависимост от вида на рядката земя той може да се променя от 297 ($R = \text{Pr}$) до 347 cm^{-1} ($R = \text{Gd}$) (в $\text{R}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, T' - структура) [148]. Два B_{1g} мода трябва да се наблюдават

и в 0222 (T^*) - структурата $(\text{Nd,Ce,Sr})_2\text{CuO}_4$. В единствената известна публикувана работа [149] по време на нашите изследвания, обаче е наблюдавана само една слаба линия с B_{1g} симетрия на 318 cm^{-1} без да може да се изясни нейния произход. Направено е и предположението, че двата мода са силно смесени.

Тъй като разстоянието между O_{Cu} и $\text{O}_{\text{R/Ce}}$ от два съседни слоя е около два йонни радиуса на кислорода ($2.80\text{ \AA}$), и посоката на трептене на кислородните атоми в тези модове е по свързващата ги права, то се очаква силно взаимодействие между тях. Това ще доведе до пълно смесване на тези модове (ако те бяха чисти, т.е. координатите на симетрия на двата типа кислороди) и получаването на две трептения с доста различни честоти – нискочестотно O_{Cu} и $\text{O}_{\text{R/Ce}}$ във фаза и високочестотно O_{Cu} и $\text{O}_{\text{R/Ce}}$ в противофаза. Тези трептения са показани на Фиг. 37.



Фиг. 37. Формата на трептенията на двата B_{1g} мода в Bi/Cu1222 структура.

Спектрите, показани на Фиг. 36 напълно потвърждават тази хипотеза. Нискочестотният B_{1g} мод има честота около 165 cm^{-1} (нетипична за кислородно трептене в йонен кристал) и е втори по интензивност след A_{1g} мода на O_{Sr} , докато високочестотният B_{1g} мод има честота около 300 cm^{-1} .

Тъй като честотата на нискочестотния B_{1g} мод (O_{Cu} и $O_{R/Ce}$ във фаза) е изненадващо ниска, бяха потърсени и други аргументи в полза на тази интерпретация на експерименталните резултати. Поредица от три кислородни слоя на същите разстояния един от друг съществува в слоистите купрати с три Cu-O равнини (например $Tl_nBa_2CaCu_3O_x$, $n = 1, 2$ [150]). В тях съществуват същите по форма две кислородни трептения, но там са с B_{2u} симетрия (т. е. “тихи” – неактивни в процеси на еднофононно Раманово разсейване и еднофононно инфрачервено поглъщане). Поради тази причина има информация за техните честоти само от пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Пресметнатите честоти на тези два B_{2u} мода (съответно 155 и 303 cm^{-1} за $Tl_1Ba_2CaCu_3O_9$ и 133 и 306 cm^{-1} за $Tl_2Ba_2CaCu_3O_{10}$ [150]) са изненадващо близки до измерените в Bi/Cu-1222.

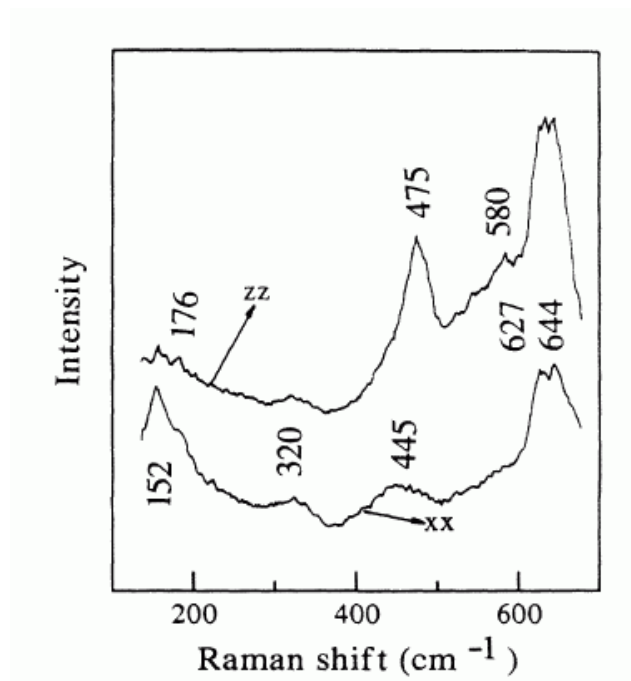
Следва да се отбележи, че в изследване на друг тип 1222 купрати, също е наблюдавана Раманова линия около 175 cm^{-1} с B_{1g} симетрия [151]. Поради грешка в определянето на броя B_{1g} модове в структурата (изпуснат е втория мод на $O_{R/Ce}$), интерпретацията е неубедителна. Интересно е и сравнението с купрата от тип 0112 ($YBaCuFeO_5$) [152]. Поради наличието на две различни M-O₂ равнини (съответно съдържаща само Cu и само Fe) структурата няма център на симетрия. В резултат на това и двете трептения от B_1 тип (O_{Cu} и O_{Fe} съответно във фаза и в противофаза) са Раманово-активни. Техните наблюдавани честоти са съответно 180 и 345 cm^{-1} .

Експерименталната проверка на степента на смесване на трептенията в по-горе изброените случаи чрез изотопно заместване (^{16}O с ^{18}O) само на определен тип кислороди граничи с фантастиката. Подобна е извършена само за случая на $YBa_2Cu_3O_7$ благодарение на много различните коефициенти на дифузия на кислородните атоми, заемащи различни кристалографски позиции [153].

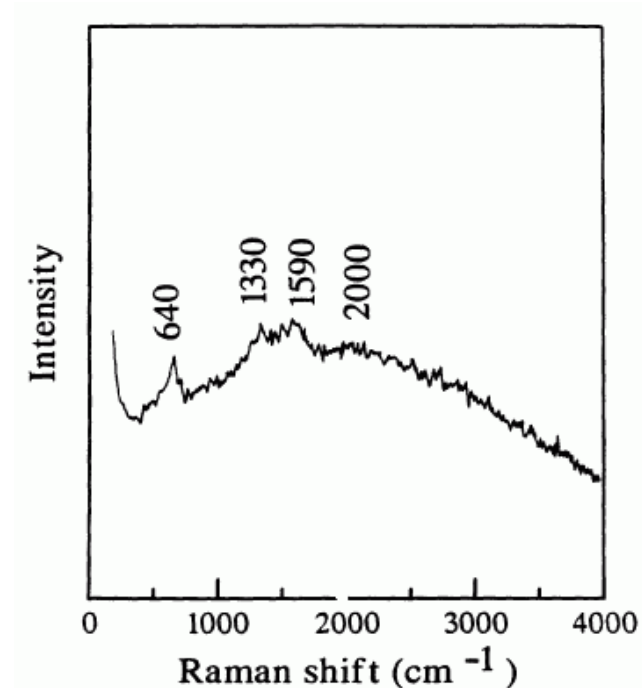
Друг изследван купрат, съдържащ двоен слой тип-CeO₂ между Cu-O (Fe-O) равнини, е 0222 (T^* - структура) $(Y,Ce)_2Sr_2CuFeO_8$ [154, 155]. От другата страна на равнините е разположен двоен слой Sr₂O₂ (тип NaCl). Основният проблем, свързан с точното определяне на пространствената група на структурата е дали Cu и Fe йони заемат последователни равнини ($P4mm$) или са статистически разпределени ($P4/nmm$). Rietveld анализът на получените рентгенови дифрактограми не може да даде директен отговор, тъй като факторите на разсейване за Cu^{2+} и Fe^{3+} са много близки. Съдейки по разстоянията до съседните на Cu/Fe кислороди, предположението за отделни Cu и Fe слоеве намира повече аргументи. Оказа се, че най-добрият фит на дифрактограмите дава два типа MO₅ пирамиди – в едната връзката M-O_{ap} по z е по-къса от останалите 4 (равни заради тетрагоналната симетрия), лежащи в xy равнината, докато за другият тип

пирамиди е точно обратното. Сравнението с други слоисти структури, съдържащи FeO_5 или CuO_5 пирамиди показва, че първите са с къса $\text{Fe-O}_{\text{ap Fe}}$ връзка, а вторите – с дълга $\text{Cu-O}_{\text{ap Cu}}$ връзка.

Поляризиран Раманови спектри, измерени от $[101]$ ориентиран $(\text{Y,Ce})_2\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$ микрокристал, са показани на Фиг. 38.



Фиг. 38. zz - и xx -поляризиран Раманови спектри на $(\text{Y,Ce})_2\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$, получени от zx -ориентиран кристал. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.



Фиг. 39. Неполаризирани макро-Раманови спектри от $(\text{Y,Ce})_2\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$ керамика. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

След допълнителни измервания на спектри от [110] повърхност, показващи, че само 2 линии (152 и 176 cm^{-1}) имат B_1 симетрия (в означения на представянията на $P4mm$), получените резултати могат да бъдат интерпретирани по следния начин: двете B_1 трептения с честоти 152 и 176 cm^{-1} са смесени трептения на O_{Fe} , O_{Cu} и $O_{Y/Ce}$. Поради близките си честоти начинът на смесване не може да бъде уточнен. Останалите A_1 трептения са: $644\text{ cm}^{-1} - O_{ap\ Fe}$, $475\text{ cm}^{-1} - O_{ap\ Cu}$ или O_{Fe} във фаза, $445\text{ cm}^{-1} - O_{Cu}$, $320\text{ cm}^{-1} - Y/Ce$. Сложната двойна форма на линията около 644 cm^{-1} , както и слабата линия около 580 cm^{-1} показват наличието на дефекти в структурата – частично заемане на Cu атоми на местата на Fe и обратно.

На Фиг. 39 е показан неполяризиран Раманов спектър, снет в широк диапазон от 100 до 4000 cm^{-1} . Наблюдава се широка зона на разсейване с максимум около 2000 cm^{-1} и ширина около 1500 cm^{-1} . Тази зона се наблюдава във всички несвърхпроводящи слоисти антиферромагнитни купрати и се дължи на двумагنونно разсейване. Върху нея се насложени две линии на 1330 и 1590 cm^{-1} . Те се дължат на двуфононно разсейване на високочестотни кислородни трептения от границата на зоната на Брилуен [156] и като правило се наблюдават заедно с двумагнонния пик.

Последната група изследвани слоисти купрати са “четворните” перовскити $R_2Ba_2Ti_2Cu_2O_{11}$ ($(R = Nd, Gd)$, R-2222), в които се редуват последователно слоеве от двойни $Cu-O$ и двойни $Ti-O$ равнини. Този тип структури са много рядко срещани, тъй като при заместване на Cu с друг преходен метал B в кислороднодефицитен перовскит от типа $(A,A')_n(Cu,B)_nO_{3n-x}$, получените структури са (квази)кубични, в които Cu атоми и атомите на преходния метал B са или статистически разпределени, или образуват тримерно-подредена (тип $NaCl$) подрешетка [157]. Паралелно с тях ще се представят и резултатите за $Gd_2CaBa_2Ti_2Cu_2O_{12}$ (Gd-3222), чиято структура се получава от тази на “четворния” перовскит чрез вмъкване на допълнителен $(Gd,Ca)-O$ слой между двете $Ti-O$ равнини. Докато при отгряване на $1070\text{ }^\circ\text{C}$, керамиката Gd-3222 съдържа ясноизразени слоисти микрокристали с размери (по дължина) от порядъка на $10\text{ }\mu\text{m}$, достатъчно големи за микро-Раманова спектроскопия, то отгряването на “четворните” перовскити до значително по-високи температури (Gd-2222 до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, Nd-2222 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$), не доведе до получаване на аналогични слоисти анизотропни кристали. Разглеждането на изграждащите R-2222 керамиките микрокристали с оптичен микроскоп в поляризирана светлина показва, че те са оптично изотропни. Получените от тях Раманови спектри (виж по-долу) също не зависят от направлението на поляризацията на падащата светлина. Това е възможно, ако микрокристалите в керамиките на “четворните” перовскити са двойникувани (с размери на двойниците много по-малки от размерите на лазерното

петно). Последното силно затруднява определянето на симетрията на наблюдаваните линии в Рамановите им спектри и още повече тяхната интерпретация. Поради тази причина първо ще се разгледат Рамановите спектри на Gd-3222, а получената от тях информация ще се използва за анализа на R-2222. Допълнително определянето на произхода на отделните линии в двете структури е сравнено и с пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Те са извършени (тук и във всички останали случаи) от Валентин Попов (УЦКИТ и кат. ТФ, ФзФ, СУ). Тъй като и по-нататък ще се представят сравнения на експериментално измерените честоти с тези, предсказани от този тип пресмятания, накратко ще се опише използвания модел. Той се нарича “shell model” (метод на валентните обвивки). Подходящ е за перовскитоподобни структури, тъй като при доминираща йонна връзка между атомите в тях, междуйонните взаимодействия са представени като сума на далекодействащи Кулонови потенциали и блискодействащи потенциали. Последните са избрани във формата на Born-Mayer-Buckingham

$$V = a \exp(-br) - c/r^6 \quad (3.1)$$

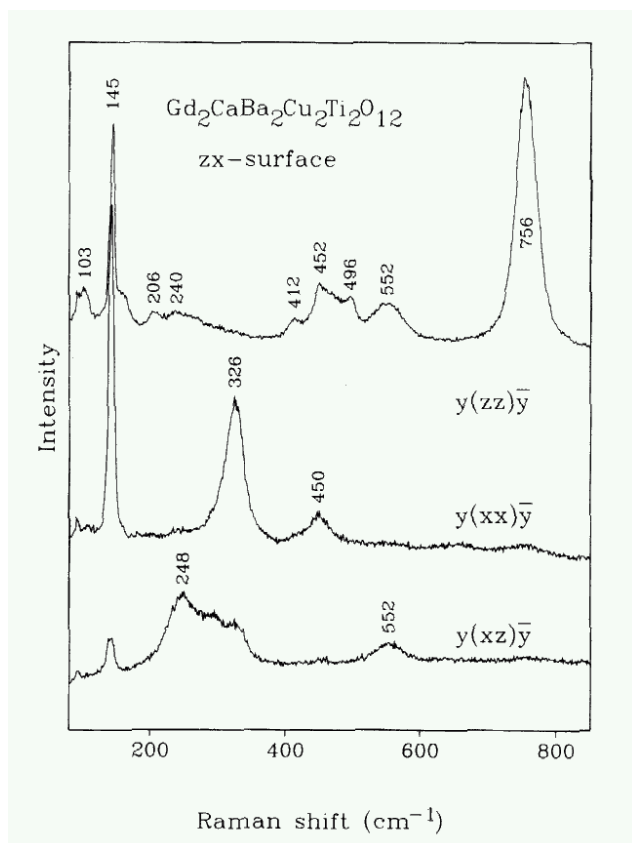
a , b , и c са параметри, а r е разстоянието между двойката йони. В този модел се отчита и поляризуемостта на йоните като всеки от тях се представя като ядро с маса M и заряд Z - Y и безмасова обвивка със заряд Y , свързана със силова константа (константа на еластичност) k . Йонната поляризуемост α е съответно

$$\alpha = Y^2 / k \quad (3.2)$$

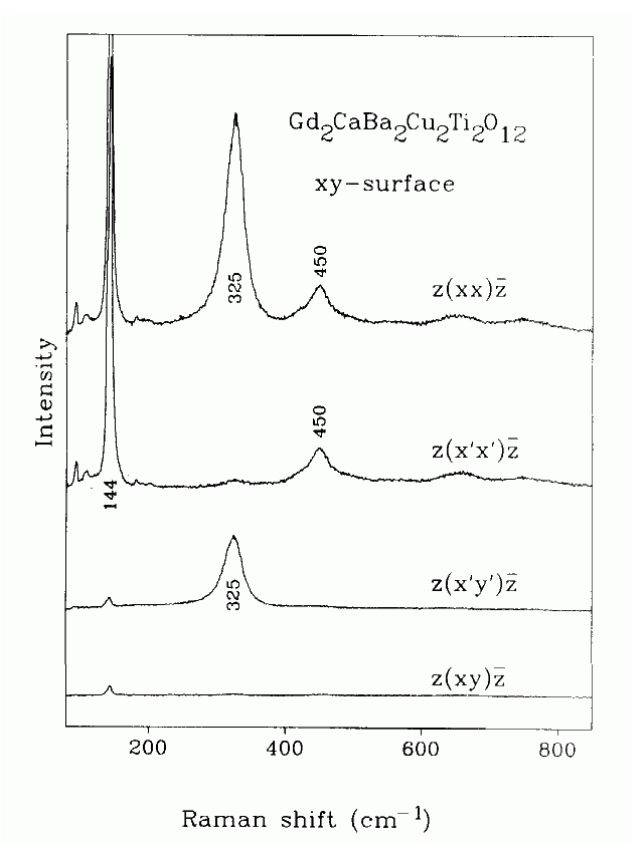
Изборът на подходящи параметри за модела, както и тяхната зависимост от заряда, йонния радиус, координационно число и други са дадени в оригиналната работа на В. Попов [158]. Важно предимство на този метод е, че той предсказва ТО-ЛО разцепването на инфрачервено-активните фонони. За този случай (LDC на Gd-3222 и Nd-2222) параметрите на модела са дадени в табл. 2 в [C13].

Измерените поляризиращи Раманови спектри от два типа микроректални повърхности ((101) и (001)) от $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ керамика са представени на Фиг. 40 и 41.

Сравняването на експериментално измерените честоти на линиите с резултатите от LDC, както и предположения им произход, са дадени в таблица 19. Преди коментара на наблюдаваните линии и предположенията за техния произход трябва да се отбележи, че въпреки сравнително сложната структура, отделни нейни части са структурно подобни на други съединения с добре известни Раманови спектри.



Фиг. 40. Поляризирани Раманови спектри от zx -повърхност на $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ микрокристал при стайна температура. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.



Фиг. 41. Поляризирани Раманови спектри от xy -повърхност на $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ микрокристал при стайна температура. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$

Слоят между двете Cu-O равнини е подобен на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (и всички слоисти купрати с две Cu-O равнини), докато слойът между две съседни Ti-O равнини е подобен на $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (слоист титанат с две Ti-O равнини) [141]. Следните линии с A_{1g} симетрия имат директни аналози в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Това са линиите на 103 cm^{-1} (Ba), 145 cm^{-1} (Cu) и 450 cm^{-1} (O_{Cu} във фаза). Определянето на мода на “върховия” кислород (тук $\text{O}_{\text{Cu-Ti}}$) трябва да се прави внимателно тъй като неговата честота силно зависи от вида на катиона в изолиращия слой. Тя може да се изменя от 460 cm^{-1} (в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [117]) до 590 cm^{-1} (в Hg-свърхпроводници [159]). Във всички случаи, обаче тази линия е най-силна от наблюдаваните в спектъра и доминира само в zz поляризация. В измерените спектри такава линия се вижда на 756 cm^{-1} . Силното увеличение на честотата на този мод може да се обясни с високия заряд (4+) и малкия йонен радиус ($0.605\text{ \AA}$) на Ti йон. Сравнение на подобните трептения в изоструктурните Sr_2TiO_4 и La_2CuO_4 показва “втвърдяването” им в Ti-оксид [141].

Останалите A_g модове ще се определят чрез сравнение с техните аналози в $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) [141]. Линията на 552 cm^{-1} се определя като мода на $\text{O}_{\text{Gd/Ca}}$.

Таблица 19. Експериментални и пресметнати чистоти (в cm^{-1}) и предположеният им произход на Раманово-активните фонони в Gd-3222 и R-2222 ($R = \text{Nd, Gd}$).

	Gd-3222		Nd-2222		Gd-2222	
Тип	Експ.	LDC	Експ.	LDC	Експ.	Произход
A_{1g}	103	107	---	126	120	Ba
A_{1g}	145	149	145	148	145	Cu
A_{1g}	206	174				Gd/Ca2 (само в Gd-3222)
A_{1g}	240	219	---	255	---	Ti
A_{1g}	450	456	445	455	449	O_{Cu}
A_{1g}	496	502	---	560	---	O_{Ti}
A_{1g}	552	565				$\text{O}_{\text{Gd/Ca2}}$ (само в Gd-3222)
A_{1g}	756	752	754	756	752	$\text{O}_{\text{Cu-Ti}}$
B_{1g}	325	323	308	314	330	O_{Cu}
B_{1g}	---	371	---	392	---	O_{Ti}

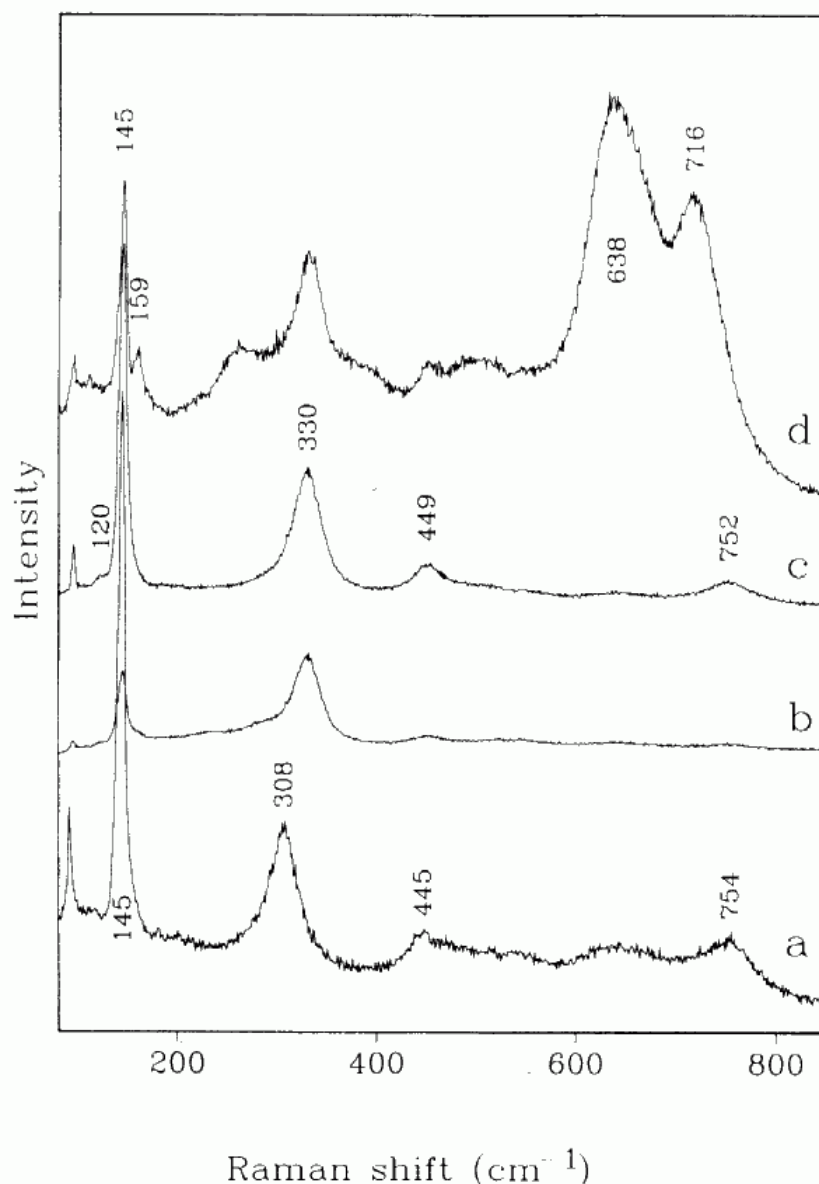
E_g	---	71	---	82	---	Ba
E_g	---	137				Gd/Ca2 (само в Gd-3222)
E_g	---	153	---	155	---	Cu
E_g	---	221	---	175	---	Ti
E_g	---	324	---	307	---	O _{Ti}
E_g	---	343	---	345	---	O _{Cu}
E_g	---	349	---	347	---	O _{Cu-Ti}
E_g	---	405				O _{Gd/Ca2} (само в Gd-3222)
E_g	---	506	---	506	---	O _{Cu}
E_g	---	641	---	610	---	O _{Ti}

Същото трептение в Sr_2TiO_4 е на 578 cm^{-1} [141]. Линията на 496 cm^{-1} се отнася към трептението на O_{Ti} (във фаза). Такава линия (близо до 500 cm^{-1}) се наблюдава и в спектрите на слоистите титанати с повече от една Ti-O равнина ($\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) [141], но нейният произход там не се дискутира. Graves *et al.* [160] също наблюдава тази линия в неполяризиран Раманови спектри на $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и допуска, че е E_g мод (очевидно некоректно). Произходът на двете линии на 206 cm^{-1} и 240 cm^{-1} поради близостта си по честота и сравнително големите отклонения от пресметнатите честоти не може да се смята за твърдо определен, но вероятно тези две трептения са съответно на Gd/Ca и Ti.

Въпреки очакваните два B_{1g} мода, в спектрите се наблюдава само една линия с такава симетрия – на 325 cm^{-1} . LDC предсказва липсва на смесване между B_{1g} трептенията на O_{Cu} и O_{Ti} като наблюдаваната линия е близка до честотата на пресметнатия чист мод на O_{Cu} . Сравнително високата честота е в съгласие с факта, че макар съединението да се записва като $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$, между двете Cu-O равнини не се намират Ca йони, а твърд разтвор (Gd,Ca) като доминира Gd. Същото се отнася и за двойният слой $(\text{Gd,Ca})_2\text{O}_2$ тип NaCl между Ti-O равнини [21].

Трудно е да се определи произходът на широката структура между 248 и 330 cm^{-1} , наблюдавана в xz -поляризация и имаща съответно E_g симетрия. Според LDC линиите, съставляващи тази зона, се дължат на трептения на атомите от Ti-O слой.

Спектри, получени от “четворния” перовскит R-2222 ($R = \text{Nd}, \text{Gd}$), са представени на фиг. 42.



Фиг. 42. (a) Неполаризиран Раманов спектър, снет от зрънце $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$. (b), (c) Поляризиран Раманови спектри в успоредна и кръстосана поляризации, снети от зрънце $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$. (d) Неполаризиран Раманов спектър, снет от зрънце $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ със силно деформирана или неподредена структура. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Да се нализират неполаризирани спектри, съдържащи 4-5 линии, на структура, имаща 16 Раманово-активни мода, очевидно е трудно и формално абсолютно нееднозначно. Обаче, използвайки структурната прилика с Gd-3222 и вече анализирани негови спектри, както и резултатите от LDC, това може да бъде направено с голяма доза увереност. Първо, ще се представят аргументи, че всички наблюдавани линии с изключение на линията на 308 cm^{-1} в Nd-2222 (330 cm^{-1} в Gd-2222), са с A_{1g} симетрия. Използвайки хипотезата за фино двойникуване на зърната в

изследваните керамики може да се сравни отношението на интензивностите на различните линии в спектрите в успоредна и кръстосана поляризации. Това отношение в случай на произволно ориентирани разсейващи центрове (например молекули в газове) трябва да бъде $3/4$ за B_{1g} и E_g модове и по-малко от $3/4$ за A_{1g} модове ($1/3$ за A_{1g} мод с $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \ll \alpha_{zz}$, $1/8$ за A_{1g} мод с $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \gg \alpha_{zz}$ и ≈ 0 за A_{1g} мод с $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \approx \alpha_{zz}$ [161]). Заради крайния брой домени в обема на лазерното петно, оптични явления (отражение и пречупване), свързани с наличието на микрокристални повърхности, промяна на измереното отношение, дължаща се на неидеални поляризатори и обектив с голяма апертура и други е трудно да се получат точни резултати за тези отношения. Сравняването на експериментално измереното отношение $I_{\perp} / I_{\parallel}$ на линията 308 cm^{-1} в Nd-2222 (330 cm^{-1} в Gd-2222) с тези (значително по-малки) на останалите линии, са сериозен аргумент за тяхната A_{1g} симетрия. След фиксиране на симетрията на линиите, сравнение със спектрите на Gd-3222 и резултатите от LDC, произходът на линиите в Gd-2222 (Nd-2222) е определен както следва: 120 cm^{-1} – Ba, 145 cm^{-1} – Cu, $449 (445) \text{ cm}^{-1}$ – O_{Cu} , $752 (754) \text{ cm}^{-1}$ – O_{Cu-Ti} . От друга страна намаляването на честотата на наблюдавания B_{1g} мод в Nd-2222 в сравнение с Gd-2222 е в съгласие с наблюдаваната зависимост, дължаща се на промяната на йонния радиус на лантанида, в $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [94, 95].

След моногобройни проверки на спектрите на различни зърна, бяха измерени и спектри, различни от “типичните”. Макар да са подобни на тях, те съдържат допълнителни линии, като най-ясно изразените са на 159 , 638 и 716 cm^{-1} . Нашето мнение е, че тези спектри съответстват на зърна със силно деформирана кристална структура или силен Ti/Cu безпорядък.

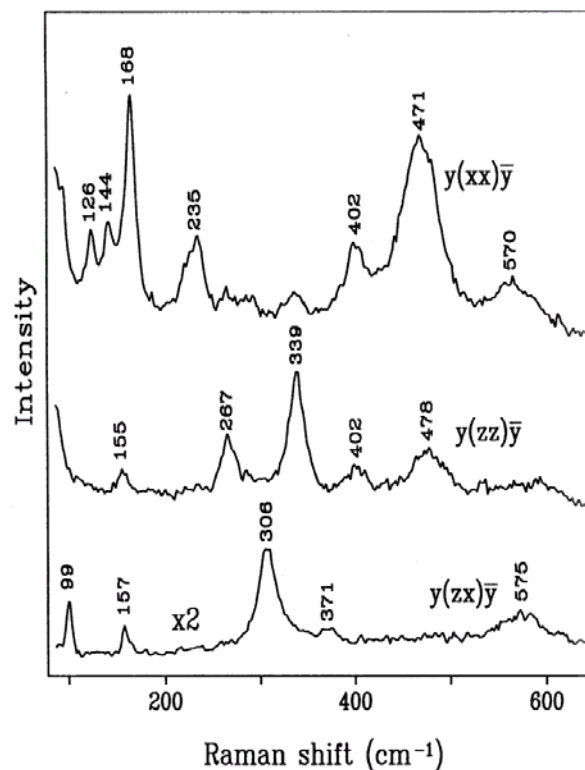
Липсата на смесване между двата B_{1g} мода в тези две структури (за разлика от преди коментираните слоисти купрати съдържащи $(R,\text{Ce})_2\text{O}_2$ слой между Cu-O равнини) се обяснява с голямото разстояние ($4.52 \div 4.58 \text{ \AA}$) между кислородите O_{Cu} и O_{Ti} от две съседни равнини (в купратите с два смесени B_{1g} мода то е $2.8 \div 3.0 \text{ \AA}$).

3.3 Квази 1-D купрати с кислороднодефицитна перовскитна структура

Разглежданите тук кислороднодефицитни перовскитни структури (съответно $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ и $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$) са интересни с факта, че кислородните вакансии в тях се нареждат по прави линии. Cu-O подрешетка може да се разглежда като съставена от три типа Cu-O вериги (октаедрични, пирамидални и квадратни) като те помежду си имат общи върхове (т.е. те са върхнодопиращи се). Тъй като $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ съдържа такъв тип вериги (квадратни) и има анизотропна електрична проводимост в равнината на Cu-O

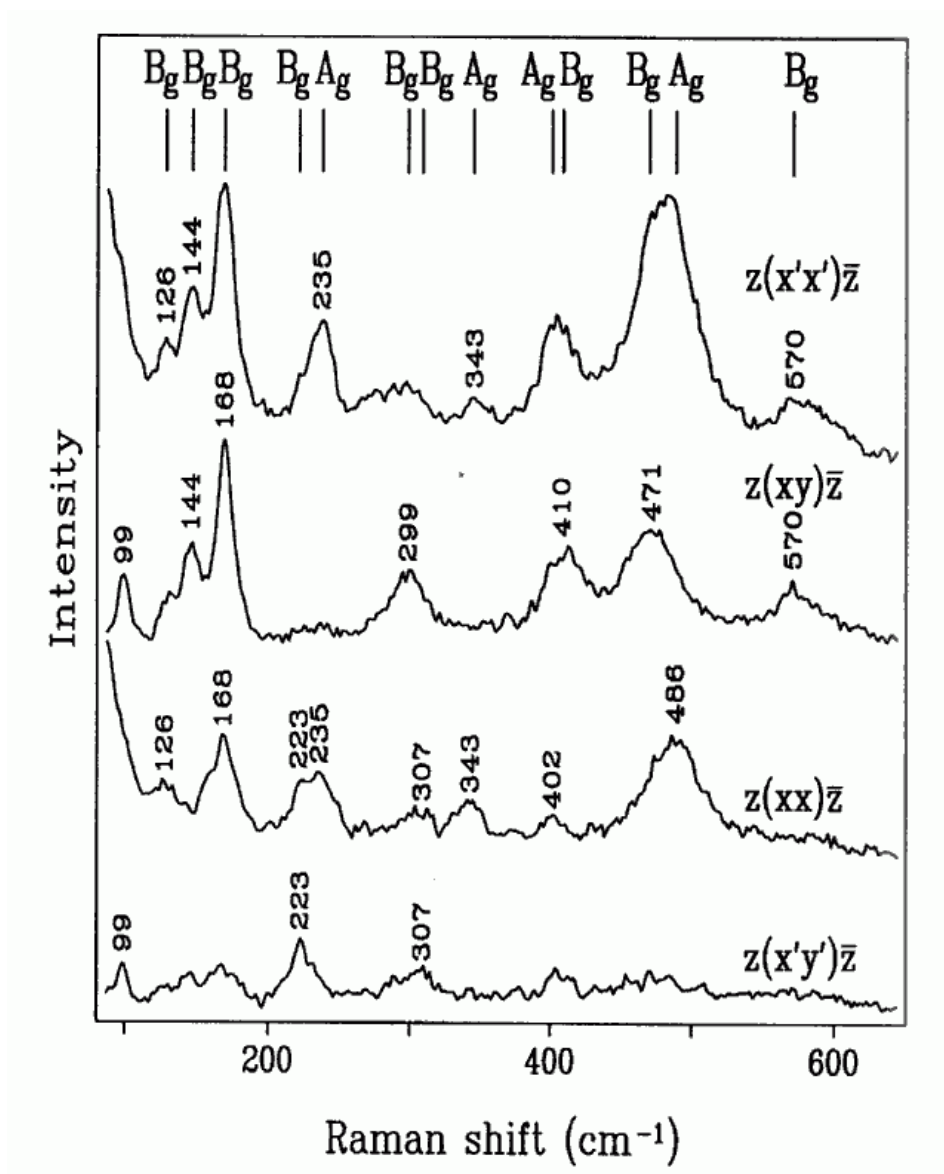
равнини, едно от обясненията е, че тази анизотропия се дължи на квазиедномерната проводимост на Cu-O вериги. Естествено е да се очаква, че легирани структури, съдържащи само такива вериги, биха могли да проявяват квази 1-D проводимост (и евентуално свръхпроводимост). $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ е такава структура, защото в нея Cu йони имат заряд +2.4. Електричните измервания показват, че проводимостта на тази структура е от порядъка на тази във високотемпературните свръхпроводници, но тя не е свръхпроводяща до 1.3 K [18, 162, 54]. Изследванията на тънък филм с такъв химичен състав, но с неподредени кислородни ваканции и кубична структура ($a = 3.8777 \text{ \AA}$), показват, че той също е метал [163]. Пресмятанията на електронната зонна структура внушават, че близо до нивото на Ферми, зоните са по-скоро тримерни, а не едномерни [164]. Липсват изследвания на монокристали, потвърждаващи или отхвърлящи това предположение.

Получените от нас керамики, отгрявани по два различни начина (бързо отгряти от 950 °C и бавно отгряти за 12 h до стайна температура) имат леко различни параметри на кристалната решетка (съответно $a = 8.650 \text{ \AA}$, $c = 3.862 \text{ \AA}$ и $a = 8.662 \text{ \AA}$, $c = 3.868 \text{ \AA}$ [C11]). Рамановите им спектри, обаче са идентични. Това показва, че вероятно кислородната концентрация в тях се различава несъществено.



Фиг. 43. Поляризирани Раманови спектри от (mn0)-повърхност на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ микрокристал при стайна температура. Спектърът в кръстосана поляризация е умножен по 2. x и y са две произволни направления в ab равнината. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

Измерените поляризиращи Раманови спектри от два типа микрокристални повърхности ((mn0) и (001)) от $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ керамика са представени на Фиг. 43 и 44.



Фиг. 44. Поляризиращи Раманови спектри от (001)-повърхност на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ микрокристал при стайна температура. Отбелязани са симетриите на линиите. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$

Сравнение на експериментално измерените и изчислените честоти на Раманово-активните модове е дадено в таблица 20.

Таблица 20. Експериментални и пресметнати честоти (в cm^{-1}) и предположеният им произход (с включени пояснения за означенията) на Раманово-активните фонони в $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$.

A _g			B _g			E _g		
V _{exp}	V _{calc}	атоми	V _{exp}	V _{calc}	АТОМИ	V _{exp}	V _{calc}	атоми
---	531	O4	570	568	O3	575	578	O5
486	511	O3	---	491	O4	371	387	O3
478	468	O3	471	474	O5,O4,O3	306	313	O4
402	400	O5	410	398	O5	157	156	Cu2
339	337	O5,O4,O3	307	343	O5,O4,O3	Cu1 = Cu _{oct} Cu2 = Cu _{pyr} O1 = O _{oct} O3 = O _{pyr} "apex" O4 = O _{oct-pyr} O5 = O _{pyr} "basal"		
267	271	O4	299	298	O3,O4			
235	200	Cu2,O3	223	216	C2,O4,O3			
---	182	La,O3,Cu2	168	188	La,O3,Cu2,O5			
155	166	Cu2,O3	144	142	Cu2			
---	64	Cu2,La	126	111	La			

Преди анализа на трептенията е необходимо да се представят някои прилики на изследваната структура с тази на RBa₂Cu₃O₇. Разположението на две Cu-O пирамиди със редкоземен слой атоми между тях е еднакво и в двете структури. Затова трябва да се очаква, че модовете на O5 и Cu2 в La₄BaCu₅O₁₃ трябва да бъдат близки по форма и честота на тези на O2(O3) и Cu2 в RBa₂Cu₃O₇. Сравняването на O3 "върховия" атом в La₄BaCu₅O₁₃ с O4 "върховия" атом в RBa₂Cu₃O₇ е усложнено от факта, че в изследваната тук структура O3 атома принадлежи едновременно и на основа на съседна пирамида.

Касто следва от LDC всички 5 E_g мода са "чисти" (във всеки един от тях трептят само атоми от една кристалографска позиция). Всички тези трептения са трептения по оста *c*. Линията на 575 cm⁻¹ е валентно трептене на O5. Негови аналози в Y-1237 са B_{2g} мода на O2 и B_{3g} мода на O3, наблюдавани съответно на 579 cm⁻¹ и 526 cm⁻¹ [165]. Нарастването на честотата в тези три трептения корелира с нарастването на дължината на Cu-O връзка. В Y-1237 Cu2-O2 разстоянието е 1.929 Å, Cu2-O3 - 1.962 Å [166], докато в La₄BaCu₅O₁₃ Cu2-O5 разстоянието е 1.935 Å [19]. Другите две високочестотни E_g линии на 371 cm⁻¹ и 306 cm⁻¹ са деформационни ("bending") трептения съответно на атомите O4 и O3. Най-близкото по форма трептение в Y-1237 е B_{3g} мода на "върховия" O4 атом, наблюдаван на 303 cm⁻¹ [165]. Въпреки, че разстоянията между O3 (O4 в Y-1237) до съседните Cu атоми са много близки (2.272 Å и 1.880 Å в La₄BaCu₅O₁₃ 2.289 Å и 1.859 Å в Y-1237), разликата в техните честоти е 68 cm⁻¹. Причината за тази разлика вероятно е различното обкръжение от тежки йони – 2 La и 2 Ba в La₄BaCu₅O₁₃ и 4 Ba в Y-1237. Последната наблюдавана E_g линия на 157 cm⁻¹ е трептение на Cu2 по оста *c*.

Съответните B_{2g} и B_{3g} трептения на Cu_2 в Y-1237 са наблюдавани на 142 cm^{-1} и 140 cm^{-1} в Y-1237 [165] и 134 cm^{-1} в Pr-1237 [167]. Някои от A_g и B_g модовете също имат аналози в R-1237. A_g линията на 402 cm^{-1} и B_g линията на 410 cm^{-1} са трептения на O5 в *ab* равнината, успоредни на основата на пирамидата. Техния аналог в Pr-1237 е B_{2g} мода на O2, наблюдаван на 402 cm^{-1} [167]. Линиите на 155 cm^{-1} (A_g) и 144 cm^{-1} (B_g) са трептения на Cu_2 по направление, перпендикулярно на основата на пирамидата. В R-1237 този тип трептения съответстват на добре известния A_g мод, чиято честота варира в интервала $140 \div 150\text{ cm}^{-1}$, като зависи от типа на рядката земя и кислородната стехиометрия.

Има две специфични трептения за четирите кислорода от основата на Cu-O пирамида. Това са трептенията “във фаза” и “в противофаза” в направления, перпендикулярни на основата на пирамидата. В случая на R-1237 те са с A_g симетрия (A_{1g} и B_{1g} в R-1236) и се наблюдават съответно на около 440 cm^{-1} и $297 \div 340\text{ cm}^{-1}$ [94]. В нашия случай четирите атома от основата на Cu-O пирамида принадлежат към три различни кристалографски позиции – O3, O4 и O5. LDC предсказват два мода с такива форми съответно на 474 cm^{-1} и 343 cm^{-1} . Ние свързваме наблюдаваните B_g линии на 471 cm^{-1} и 307 cm^{-1} с тези два мода.

Останалите A_g и B_g модове са специфични за този тип структура. LDC предсказват два височестотни мода на O4 – A_g (пълносиметрични “дишащи” за октаедричните вериги) и B_g (антисиметрични валентни за същите вериги) съответно на 531 cm^{-1} и 491 cm^{-1} , но линии с близка честота и симетрия не са наблюдавани в Рамановите спектри. Линиите на 486 cm^{-1} (A_g), 478 cm^{-1} (B_g) и 570 cm^{-1} (B_g) са трептения на O3. Останалите трептения са или със сложна форма, или силно смесени и няма да бъдат описвани тук.

Следващата разглеждана кислородно-дефицитна перовскитна структура е от тип $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-y}$. Тя е получена при двете крайни концентрации на Sr, известни от литературата, ($x = 1.6$ и 2.0) и при двете крайни възможни различни кислородни концентрации (чрез бързо отгряване от температурата на синтез и чрез бавно отгряване за 12 h до стайна температура). Използваните по-долу съкращения показват La съдържание и начина на отгряване (например $La_{6.4}S$ е $La_{6.4}Sr_{1.6}Cu_8O_{20-y}$ – бавно “slowly” отгрят). Измерените параметри на кристалната решетка, използвайки рентгенова дифракция на четирите типа керамики, са дадени в таблица 21.

Докато $La_{6.4}S$ и $La_{6.4}R$ са еднофазни, то в $La_{6.0}S$ и $La_{6.0}R$ е идентифицирана (както от рентгеновите дифрактограми, така и с Раманова спектроскопия) вторична фаза – $Sr_{14-x}La_xCu_{24}O_{41}$ ($x \approx 5$).

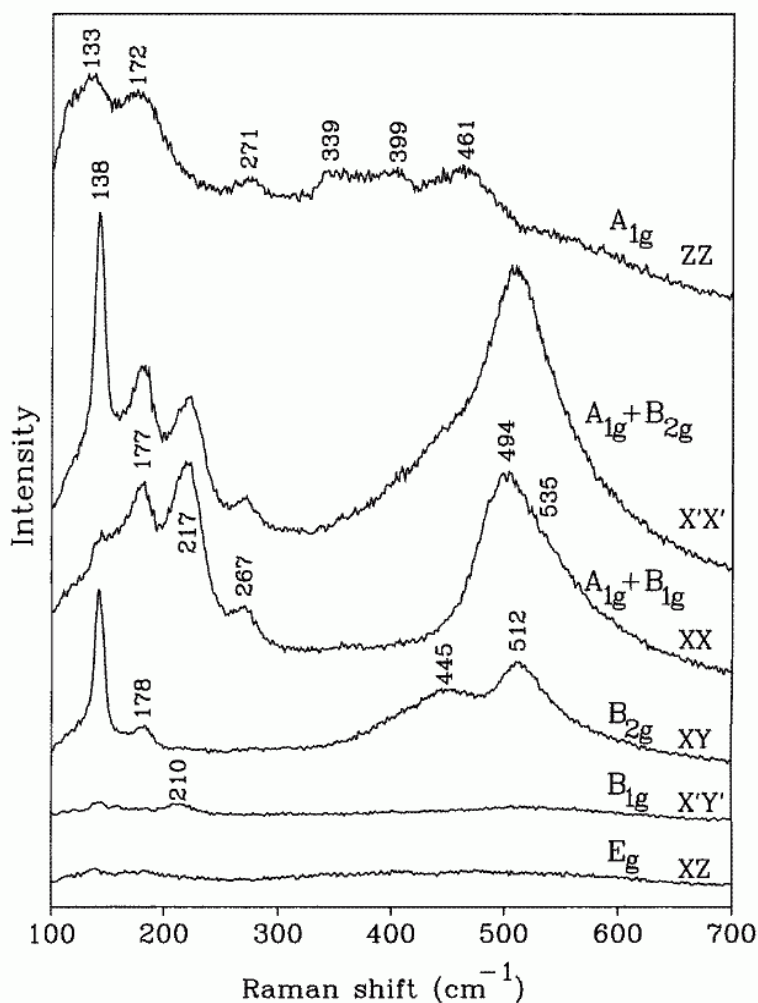
Таблица 21. Параметри на кристалната решетка на четирите типа образци $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$.

Тип образец и използвано съкращение	a , Å	c , Å
$\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ бавно La6.4S	10.834	3.865
$\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ бързо La6.4R	10.834	3.866
$\text{La}_{6.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ бавно La6.0S	10.830	3.863
$\text{La}_{6.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ бързо La6.0R	10.828	3.862

Макар и в съгласие с известните данни от литературата (виж Фиг.2 в [C20]) измерените параметри на кристалната решетка са изненадващо близки. Рамановите спектри на 4-те образци са също идентични. Както и в случая на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ това означава, че различните режими на охлаждане не дават съществено различна кислородна концентрация в тези два типа перовскитни структури. Затова образците $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ допълнително бяха отгравани във вакуум (виж по-долу).

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

Поляризираните Раманови спектри с най-важните поляризации са показани на фиг. 45. В тях се наблюдават една B_{1g} линия (слаба линия на 210 cm^{-1} в спектъра $x'y'$), четири B_{2g} линии на 138, 178, 445 и 512 cm^{-1} (виж спектъра $xу$). Линии с E_g симетрия не се наблюдават. От спектъра xx са определени петте линии с A_g симетрия (177, 217, 267, 494 и 535 cm^{-1}) имайки предвид, че допълнително разрешените в този спектър B_{1g} линии имат пренебрежима интензивност. Спектърът $x'x'$ очевидно е сума на силните спектри xx (A_{1g}) и $xу$ (B_{2g}). Линиите в спектрите zz ще се коментират по-късно. Сравнение на експериментално наблюдаваните и пресметнатите с LDC честоти на Раманово активните модове е представено в таблица 22.



Фиг. 45. Поляризиран Раманови спектри, получени от образец La_{6.4}S. Отбелязани са и техните поляризации. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

За описанието на формите на трептенията са използвани следните означения:

а) описват се трептенията на атоми, принадлежащи само на една пирамида (и най-близките до върха ѝ La/Sr атоми). Отместванията на останалите атоми в елементарната клетка може лесно да се получи като се използва симетрията на мода.

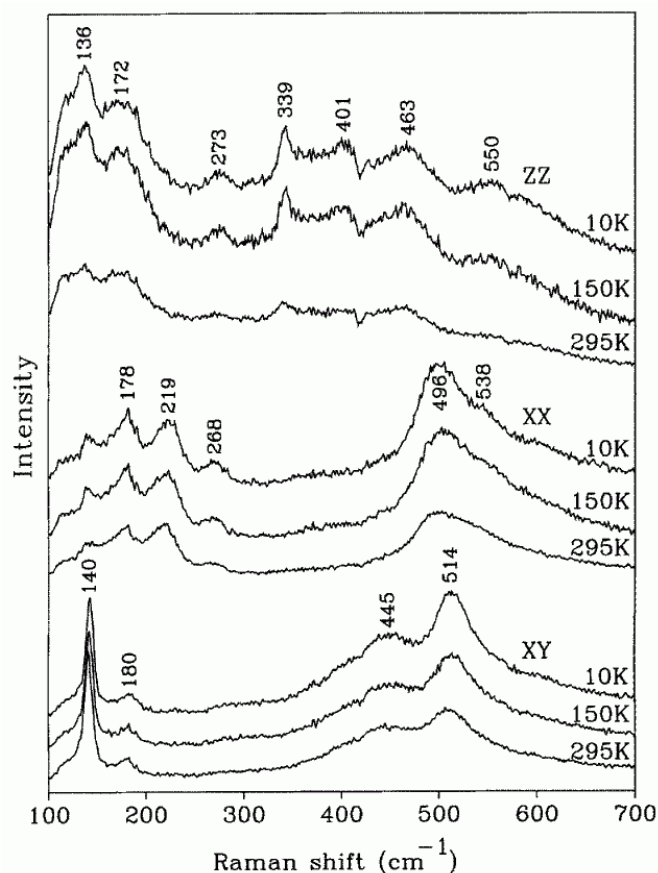
б) За модовете A_{1g} , B_{1g} и B_{2g} (трептения в ab равнината) символите $\parallel$ и $\perp$ показват направлението на отместване: успоредно или перпендикулярно на основата на пирамидата.

в) Знаците “+” и “-” показват фазата (във фаза или в противофаза).

г) Атомите са изброени в ред по намаляваща амплитуда в дадения мод.

Ще се коментират в детайли само трептенията със сравнително проста форма. В тази структура също има структурни елементи, съдържащи се в добре познатите слоеви свръхпроводници. Например, последователността от две пирамидални вериги, разделени от връхнопипаща се до тях верига от квадрати, съществува в R-1237. Друга

последователност – две пирамидални вериги, разделени от успоредна на основите им верига от квадрати, съществува в слоистите купрати с три Cu-O равнини.



Фиг. 46. Поляризирани Раманови спектри при различни температури за образца La6.4S. Конфигурациите на разсейване и симетрията на линиите са означени. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

B_{2g} линията на 138 cm^{-1} е чисто $\text{Cu}3$ трептение, перпендикулярно на основата на пирамидата. Това трептение се наблюдава във всички слоеви свръхпроводници с две или повече Cu-O равнини около 140 cm^{-1} и съответстващата линия в Рамановите им спектри е тясна и интензивна. Линията в нашите спектри притежава същите характеристики. A_{1g} линията на 267 cm^{-1} е трептение в противофаза на O3 и O5, перпендикулярно на основата на пирамидата. В слоистите купрати това трептение има B_{1g} симетрия и в зависимост от броя на Cu-O равнини и вида на йоните между тях варири в широки граници между 240 и 347 cm^{-1} . Cu-O подрешетка на изследвания тук верижен купрат (наличието на Cu-O квадрат между двете основи на пирамидите) е най-близка до тази на $\text{Ti}_n\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ ($n = 1, 2$), в който този мод е на 240 cm^{-1} [168]. Линията на 494 cm^{-1} е чисто O4 трептение, перпендикулярно на основата на пирамидата (т.е. валентно трептение за Cu3-O4 и Cu2-O4 връзки). Този мод съответства на добре познатия “върхов” мод в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. A_{1g} линията на 535 cm^{-1} , определена чрез фит на

интервала $400 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ с два Лорентциана, е чисто O5 трептение (“дишащо” за октаедричните вериги).

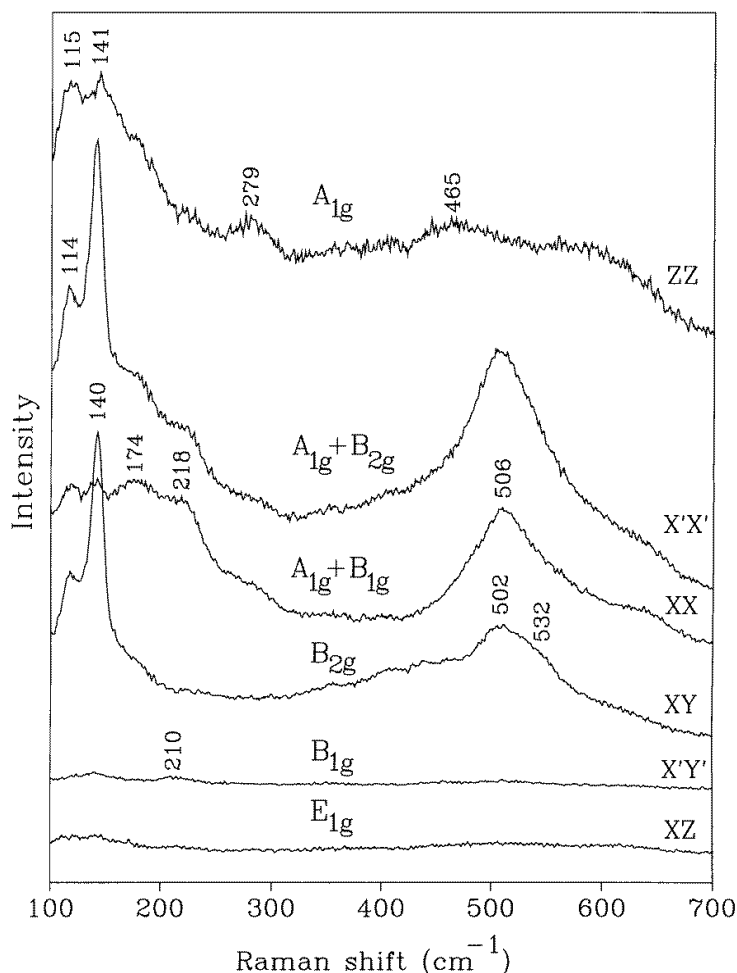
Таблица 22. Експериментални (за образца La_{6.4}S) и изчислени честоти (в cm^{-1}) на Раманово активните модове в La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-y} ($y \approx 0$). Използваните символи са обяснени в текста.

ν_{calc}	ν_{exp}	описание	ν_{calc}	ν_{exp}	Описание
A_{1g}			B_{2g}		
64	---	$\perp (+\text{Cu3}, +\text{O3}), +\text{La/Sr}$	132	138	$\perp (\text{Cu3})$
171	177	$\perp (+\text{Cu3}, +\text{O3}), -\text{La/Sr}$	160	178	$\perp (+\text{O3}, +\text{Cu3}, +\text{O4}), +\text{La/Sr}$
198	217	$\perp (-\text{O5}, +\text{O3}), +\text{La/Sr}$	219	---	La/Sr
262	267	$\perp (+\text{O3}, -\text{O5})$	310	---	$\perp (\text{O3}, -\text{O5})$
316	---	$\perp (+\text{O3}, +\text{O4}, +\text{O5})$	443	445	$\perp (+\text{O4}, -\text{O5}, -\text{O3})$
507	494	$\perp (\text{O4})$	498	512	$\perp (+\text{O3}, +\text{O5}, +\text{O4})$
532	535	$\parallel (\text{O5})$	543	---	$\parallel (\text{O5}), \perp (\text{O4})$
B_{1g}			E_g		
116	---	$\parallel (+\text{Cu3}, +\text{O3}, +\text{O5}, +\text{O4}), \text{La/Sr}$	106	---	$+\text{La/Sr}, +\text{Cu3}, +\text{O3}, +\text{O5}, +\text{O4}$
120	---	La/Sr	124	---	La/Sr
218	210	$\parallel (+\text{Cu3}, +\text{O5}, +\text{O3})$	192	---	$+\text{Cu3}, +\text{O3}$
306	---	$\parallel (\text{O4}), \perp (\text{O5})$	322	---	O5
422	---	$\parallel (\text{O3})$	329	---	O5
465	---	$\parallel (\text{O4}), \perp (\text{O5})$	378	---	O4
504	---	$\parallel (\text{O5})$	569	---	O3

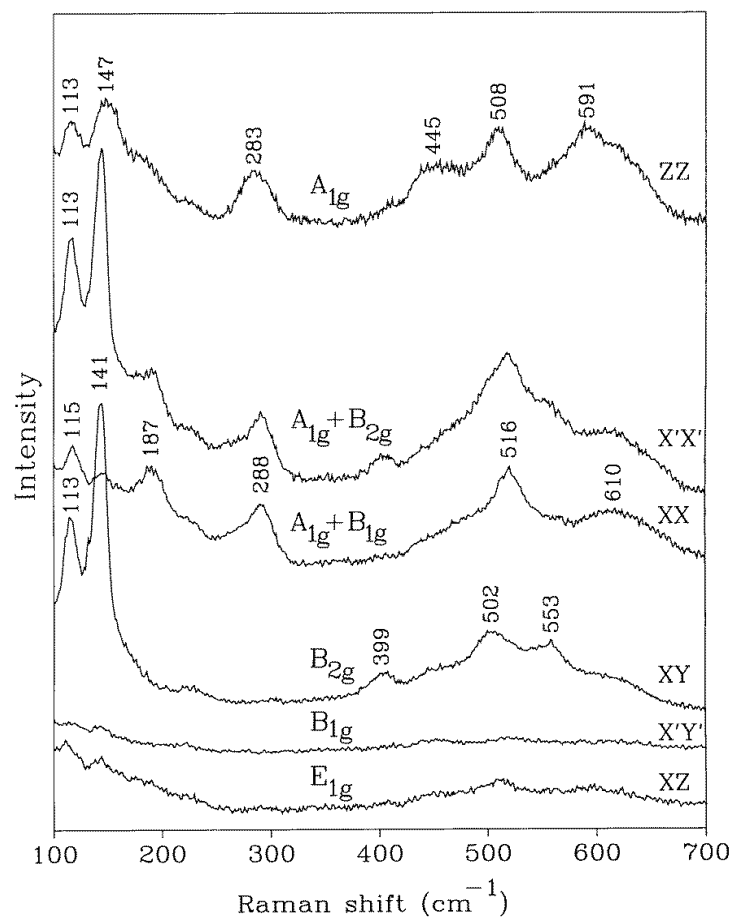
В спектрите на La₄BaCu₅O₁₃ тази линия не е наблюдавана, но изчислената ѝ честота от 531 cm^{-1} е близка до наблюдаваната тук. Двете коментирани по-горе A_{1g} линии (494 и 535 cm^{-1}) би трябвало да бъдат чувствителни към наличието на ваканции съответно на O2 и O1 позиции (най-близките кислородни съседи на O2 са четири O4 атоми, а най-близките кислородни съседи на O1 са осем O5 атоми). Изненадващо Рамановите спектри, получени от четирите образци, са идентични относно позицията на тези линии (с точност $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) и тяхната интензивност. От това може да се заключи, че: а) съдържанието на Sr влияе слабо на Рамановите спектри на La_{8-x}Sr_xCu₈O_{20-y}; б) кислородното съдържание в образците е приблизително еднакво и близко до максималното (20, т.е. кислородните ваканции са пренебрежимо малко). В някои работи [54, 169, 170] се докладват за аномалии в температурната зависимост на електричното

съпротивление на $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ около 150 K. Ние, обаче не наблюдавахме никакви особености в Рамановите спектри около тази температура, както и при по-ниски такива (виж фиг. 46). Във всички типови спектри, с понижаване на температурата линиите показват само слабо монотонно отместване към по-високи честоти.

За да се получат образци със значителен кислороден дефицит, части от образец $\text{La}_{6.4}\text{R}$ бяха отгрявани за 6 h при различни температури във вакуум и след това бавно охлаждани за 12 h до стайна температура. В образците, отгрявани при 600 °C бяха регистрирани следи на вторична фаза CuO по присъствието на неполяризирани линии на 298, 341 и 632 cm^{-1} , характерични за тази фаза [171, 172]. В отгритите образци при 450 °C, обаче не бяха открити следи от химично разлагане. Модификациите на Рамановите спектри на измерените микрокристали зависеха от тяхната големина. На Фиг. 47 и 48 са показани поляризирани Раманови спектри, снети съответно от голям и малък микрокристал.



Фиг. 47. Поляризиращи Раманови спектри, получени от голям (30 μm) микрокристал от образец $\text{La}_{6.4}\text{R}$ след отгряване във вакуум (450 °C, 6 h). Отбелязани са и техните поляризации. $\lambda_L = 632.8$ nm.



Фиг. 48. Поляризиран Раманови спектри, получени от малък (3-5 μm) микрокристал от образец La6.4R след отгряване във вакуум (450 $^{\circ}\text{C}$, 6 h). Отбелязани са и техните поляризации. $\lambda_L = 632.8$ nm.

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

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

Силният фон, наблюдаван в zz спектрите (по-висок по интензивност и от най-интензивните Раманови линии, наблюдавани в останалите поляризации) е доказателство за силната анизотропия на електричната проводимост на този тип структура. Някои от линиите, наблюдавани в тези спектри могат да се интерпретират като съответстващи на трептенията на Cu_2 и O_3 , но с леко изместени честоти. Това изместване се дължи на Фано интерференция с наблюдавания континуум. Този факт е в полза на хипотезата, че свободните заряди се намират в веригите, съставени от Cu_2 и O_3 йони [169].

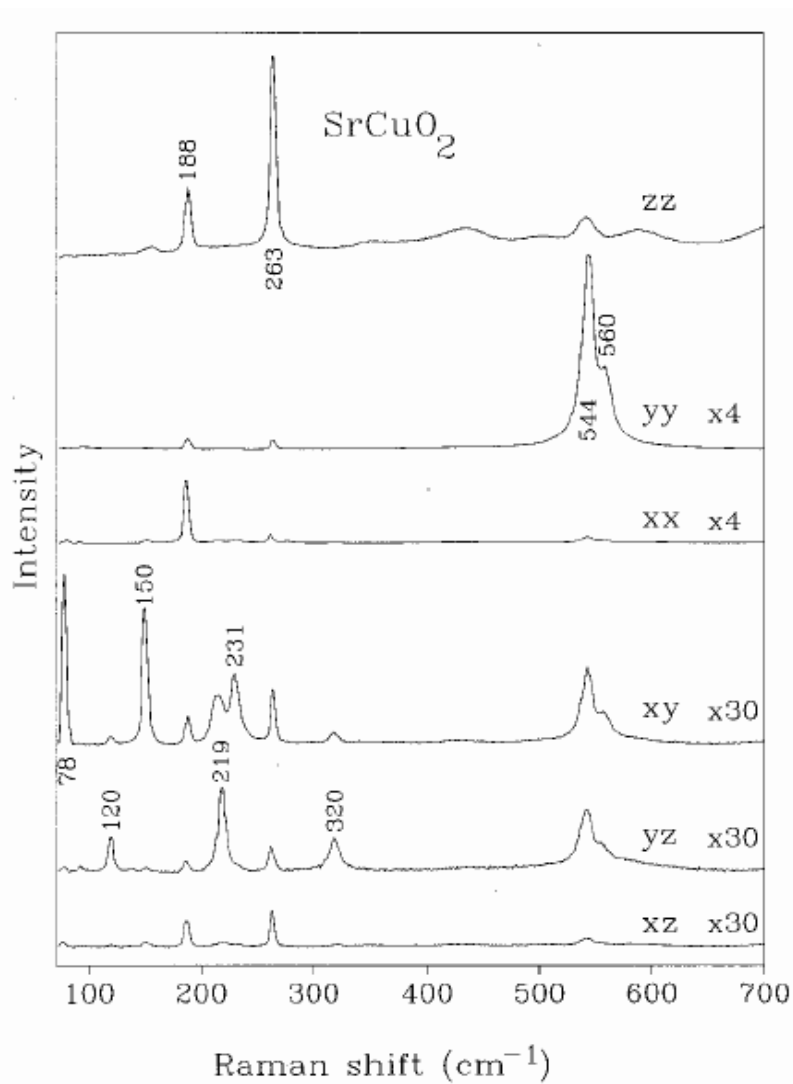
3.4 Купрати, съдържащи двойни CuO вериги

Интересът към стронциевите купрати значително се увеличи след синтезирането при високи налягания на тетрагоналния SrCuO_2 (купратът с най-проста кристална структура, съдържаща само Cu-O равнини и Sr йони между тях) и откриването на свърхпроводимост в него при температури около 100 K [173]. При синтез на атмосферно налягане само три структури са възможни: Sr_2CuO_3 , ортогонална фаза на SrCuO_2 (съдържаща двойни Cu-O вериги) и $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [26,34]. SrCuO_2 съществува и като твърд разтвор $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [26,34,58]. Образци от двата крайни члена на този твърд разтвор SrCuO_2 и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ са получени във вид на керамики. Микрокристалите в тях са с иглеста форма, отразяваща силната анизотропия на тази структура (съдържаща само двойни Cu-O вериги, виж Фиг. 10). Измерените поляризирани Раманови спектри са представени съответно на Фиг. 49 и 50.

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

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

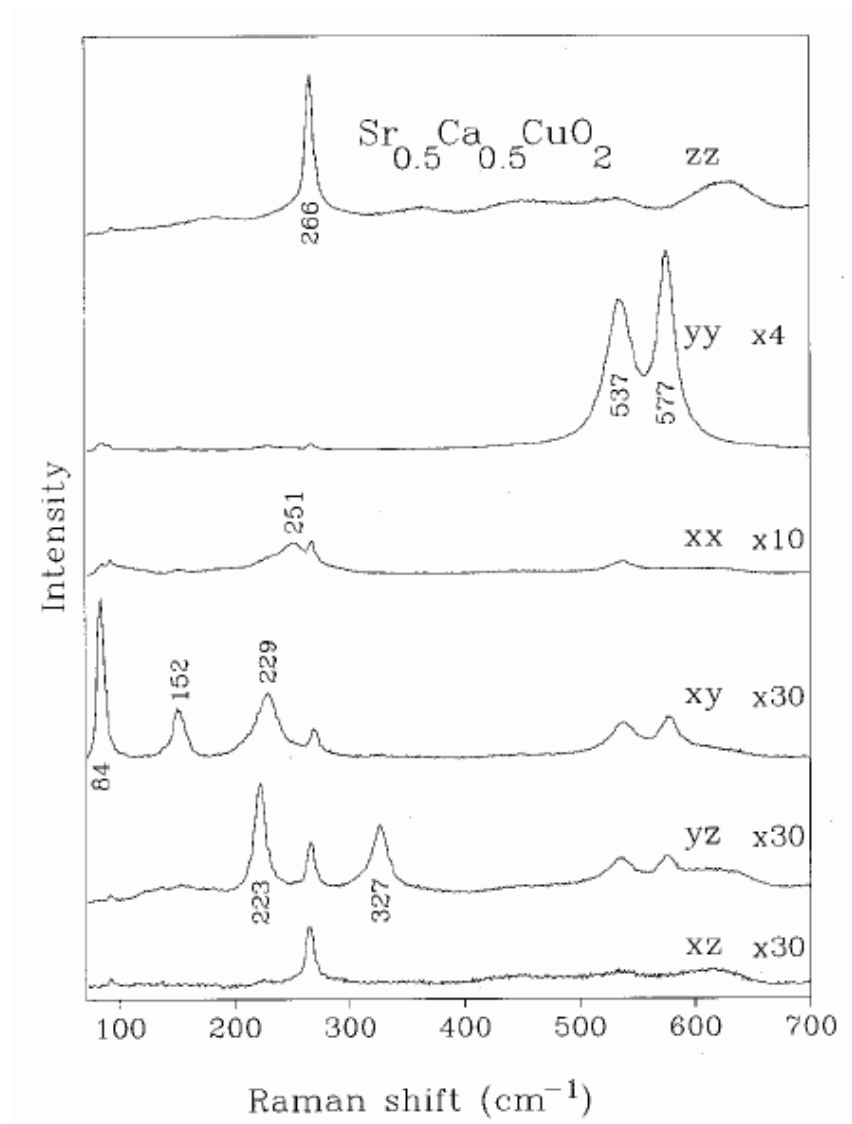
б) в единия тип кръстосана поляризация (xz) няма Раманово-разрешени модове (B_{2g}). Това идентифицира оста a .



Фиг. 49. Поляризирани Раманови спектри, получени от три типа различно ориентирани повърхности на SrCuO_2 микрокристали. За по-добро сравнение някои спектри са умножени с число, указано на фигурата. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Измерените честоти на наблюдаваните в спектрите линии са съпоставени с изчислените честоти на Раманово-активните модове в Таблица 23.

Първо ще се дискутират четирите силни A_g линии. Техните честоти за SrCuO_2 съвпадат с представените в [174]. Най-нискочестотната линия на 188 cm^{-1} се отнася към Sr мод. Същият мод в $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ се очаква да има значително по-висока честота заради по-малката усреднена маса на йоните Sr/Ca. Съответната линия в $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ си наблюдава на 251 cm^{-1} . Това голямо отместване е в съгласие с подобното такова, наблюдавано в $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$, съдържащ същия тип Sr/Ca-O слоеве. В Sr_2CuO_3 този мод е на 205 cm^{-1} [174], докато в Ca_2CuO_3 той е на 311 cm^{-1} [175]. Интересно е да се отбележи, че в $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ тази линия е силно уширена. Това е следствие на твърдия разтвор Sr/Ca йони в решетката.



Фиг. 50. Поляризирани Раманови спектри, получени от три типа различно ориентирани повърхности на $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ микрокристали. За по-добро сравнение някои спектри са умножени с число, указано на фигурата. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Силната линия в двете съединения (съответно на 263 cm^{-1} и 266 cm^{-1}) е $\text{Cu } A_g$ мод. Неговият аналог в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, вещество съдържащо същите двойни Cu-O вериги, е на 248 cm^{-1} [131]. Трудно е да се определи точно произхода на двете високочестотни A_g линии, тъй като те са много близки по честота. Обикновено линии с еднаква симетрия и близки честоти съответстват на силно смесени трептения. Основавайки се на извършените LDC по-нискочестотната линия се определя като O_{Sr} трептене, а по-високочестотната – като O_{Cu} трептене. Допълнителен аргумент е, че само по-нискочестотната се уширява значително в случая на $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$. Съответстващия A_g мод на O_{Cu} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ е на 605 cm^{-1} [131]. Останалите широки ивици с A_g симетрия,

наблюдавани само в zz спектрите, не съответстват на Раманово-активни фонони и ще се обсъждат по-долу.

Таблица 23. Експериментални и изчислени честоти (в cm^{-1}) и техен произход в SrCuO_2 и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$.

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

Шест от общо осемте недиагонални модове са регистрирани в xu и yz спектрите. Съгласно LDC линиите на 150 (152) и 219 (223) cm^{-1} в SrCuO_2 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$) са съответно B_{1g} и B_{3g} трептения на Cu атоми. Наблюдаваните честоти на тези модове позволяват да се направят някои по-общи заключения за трептенията на медните йони в квадратно CuO_4 и CuO_5 кислородно обкръжение. Медното трептене, перпендикулярно на основата на кислородната пирамида има A_{1g} (A_g) симетрия в тетрагонални (орторомбични) слоисти купрати и неговата честота (140 – 160 cm^{-1}) слабо варира в различните материали. В нашия случай това трептене има B_{1g} симетрия и има същата честота дори и без петия кислороден йон. Това ни дава основание този мод да се класифицира като деформационно (“bending”) трептене. Другите Cu трептения, което са успоредни на основата на пирамидата, са валентни (“stretching”), и естествено имат значително по-високи честоти. В нашия случай те се наблюдават на 219 (223) cm^{-1} (за B_{3g} мода) и 263 (266) cm^{-1} (за A_g мода). Разликите в честотите на тези модове корелират с

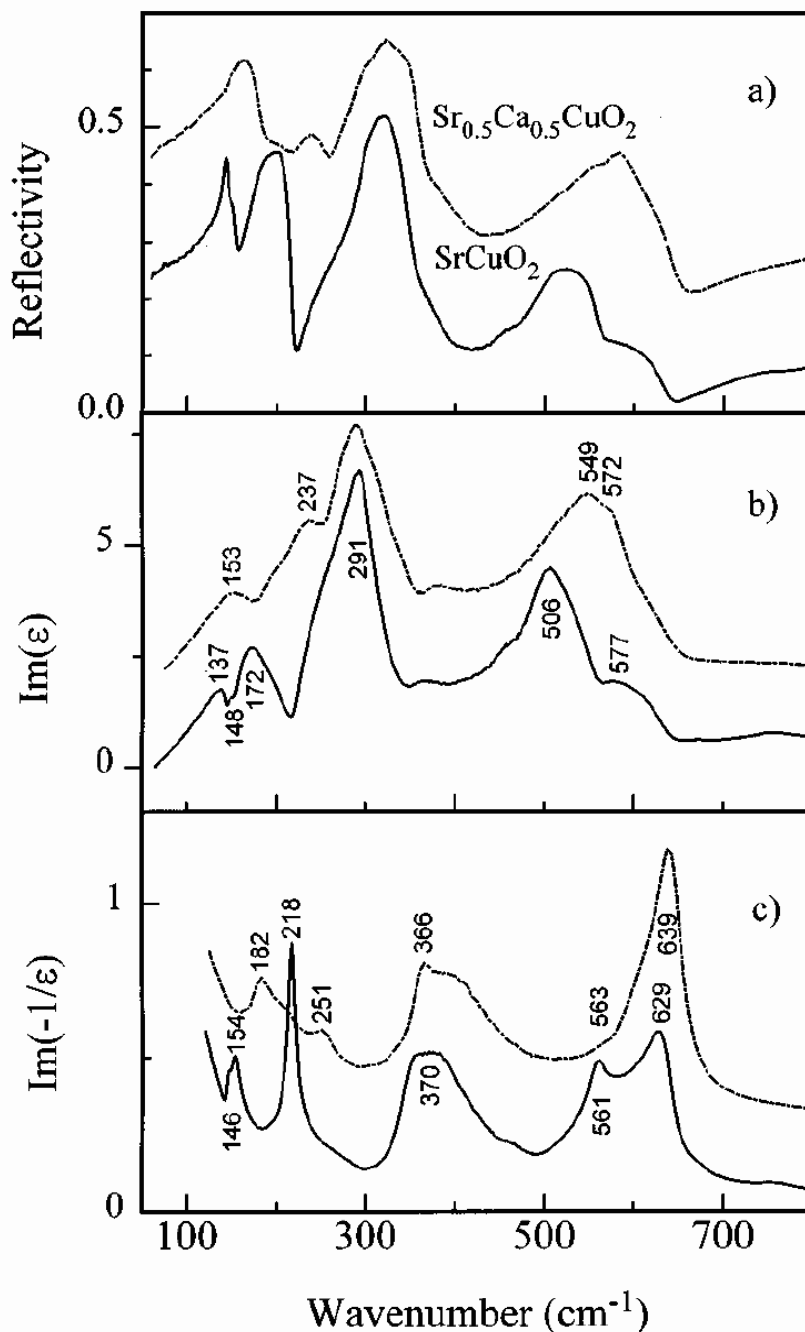
Cu-O разстояния съответно в z (1.96 и 1.96 Å) и y (1.93 и 1.91 Å) направленията. Други докладвани честоти на “stretching” трептения в квадратно-координирана Cu са: 248 cm⁻¹ в YBa₂Cu₄O₈ [131], 251 cm⁻¹ в PrBa₂Cu₄O₈ [176] и 248 cm⁻¹ в H_{1.0}RBa₂Cu₃O_{7-y} (R = Y, Gd) [177]. От друга страна същия тип “stretching” трептения в CuO₅ пирамиди имат E_g симетрия (за тетрагонални) или B_{2g}/B_{3g} симетрия (за орторомбични) слоисти купрати. McCarty *et al.* [165] използвайки LDC на Kress *et al.* [178] отнасят тези модове към две слаби линии, наблюдавани около 140 cm⁻¹. В по-нова публикация на Misochko *et al.* [179], обаче това отнасяне не е ясно потвърдено. Ние предлагаме Cu “stretching” трептения да се очакват при по-високи честоти (между 210 и 270 cm⁻¹) във всички слоисти купрати.

Линиите, наблюдавани при 231 (229) cm⁻¹ и 320 (327) cm⁻¹ в SrCuO₂ (Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂), ние отнасяме съответно към O_{Sr} B_{1g} и O_{Sr} B_{3g} модове. Относително голямата разлика в честотите на тези две трептения се дължи на факта, че първото трептене е перпендикулярно на Cu-O вериги, докато второто е успоредно на тях. O_{Sr} атоми могат да се разглеждат като “върхови” за Cu-O вериги подобно на O4 в RBa₂Cu₃O₇ и RBa₂Cu₄O₈ (R – рядка земя). В тях подобните модове съответно с B_{2g} и B_{3g} симетрия са наблюдавани при близки честоти – съответно 210 и 303 cm⁻¹ [165, 180].

Линията на 120 cm⁻¹ в SrCuO₂ е определена като B_{3g} Sr мод. Подобно на другия наблюдаван Sr мод (A_g на 188 cm⁻¹), този мод трябва да се уширява и да се мести към по-високи честоти в случая на Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂. Там обаче в очакваната област (изчислена честота 138 cm⁻¹) той не е наблюдаван.

Хипотезата за “чисти” модове (т.е. във всеки мод да трепти атом от само една кристалографска позиция) се потвърждава от LDC за всички по-горе наблюдавани линии. Изненадващо, обаче и в двата типа образци се наблюдава тясна и ясно изразена линия при много ниски честоти – 78 cm⁻¹ за SrCuO₂ и 84 cm⁻¹ за Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂. LDC наистина предсказват наличието на такъв мод – силно смесен, трептене на всички съседни Sr, O_{Sr}, Cu и O_{Cu} във фаза в направление x . За да се обясни произхода на този мод е полезно в този случай да се използва т.нар. “molecular-site group-theoretical analysis” [181, 182]. Използвайки този подход, кристалната структура може да се разглежда като съставена от безкрайни (Cu₂O₄)_n молекули със Sr атоми между тях. Намирайки корелацията между модовете на свободна линейна безкрайна (Cu₂O₄)_n молекула и модовете в кристала са оказва, че на един ротационен молекулен мод (въртене около ос, успоредна на молекулата) съответства B_{1g} либрационен мод в кристала. Естествено е да се очаква този външен за Cu-O вериги мод да има ниска честота.

Във връзка с разглежданите по-нататък допълнителни линии, наблюдавани в zz спектрите, накратко ще се представят и резултатите от изследването на образците с помощта на инфрачервена спектроскопия. Получените спектри на отражение и изчисленияте от тях чрез Крамерс-Кронигов анализ имагинерна част на диелектричната проницаемост $\text{Im}(\epsilon)$ и функцията на загубите $\text{Im}(-1/\epsilon)$ са представени на Фиг. 51.



Фиг.51.(а) Спектри на отражение в далечната инфрачервена област при стайна температура на SrCuO_2 (плътна линия) и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ (пунктирана линия). Честотна зависимост на имагинерната част на диелектричната проницаемост $\text{Im}(\epsilon)$ (b) и функцията на загубите $\text{Im}(-1/\epsilon)$ (c). За по-голяма яснота кривите за $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ са отместени с 0.2 (b) и 0.3 (c).

Въпреки невъзможността за определяне на симетрията на модовете от експерименталния спектър на отражение, чрез анализ и сравнение с изчислените от LDC честоти на модовете и тяхното TO/LO разцепване, както и по разликите им в двата типа образци, е предложена схема на отнасяне на всички наблюдавани ивици. Тя е дадена в Таблица 24.

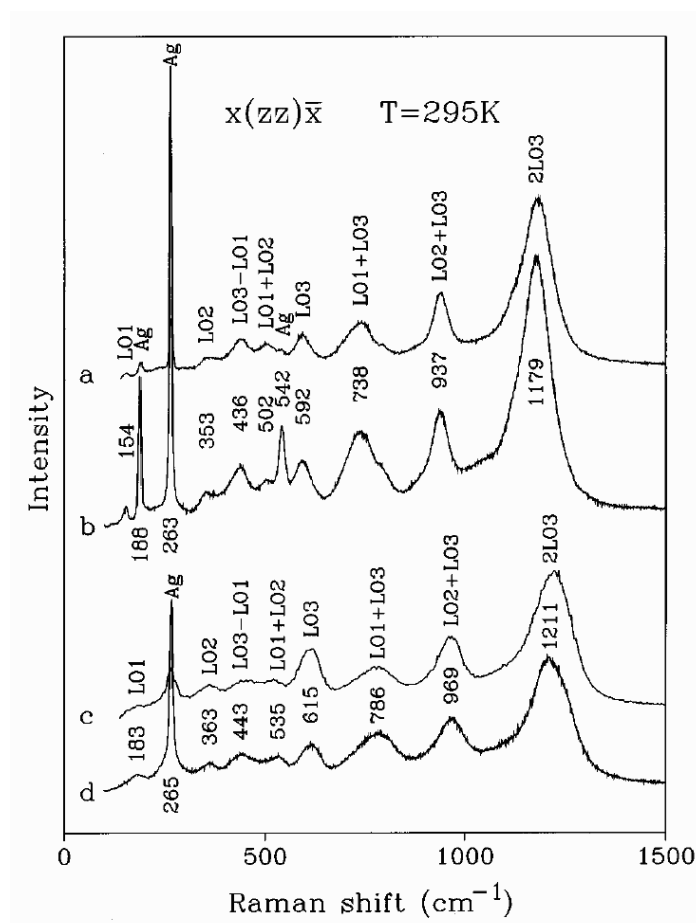
Таблица 24. Експериментални и изчислени честоти (в cm^{-1}) и предположения за произхода на наблюдаваните ивици. Означения: горен индекс – направление на трептене, множител – амплитуда, знак +/- - във фаза/ в противофаза.

Тип	SrCuO ₂				Sr _{0.5} Ca _{0.5} CuO ₂				Произход
	Експ.		Изчисл.		Експ.		Изчисл.		
	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	
B _{1u}	148	154	150	158	153	182	167	174	+6Cu ^z -5Sr ^z +5O _{Cu} ^z
B _{1u}	291	370	304	384	288	366	314	403	+16O _{Sr} ^z -3Cu ^z +3O _{Cu} ^z
B _{1u}	506	561	456	456	549	563	504	588	+16O _{Cu} ^z -5O _{Sr} ^z -3Cu ^z
B _{2u}	---	---	202	563	---	---	232	235	+6Cu ^y -5Sr ^y +5O _{Cu} ^y
B _{2u}	---	---	429	535	---	---	432	542	15O _{Sr} ^y +6O _{Cu} ^y -4O _{Cu} ^y
B _{2u}	577	629	549	572	572	639	543	566	15O _{Cu} ^y -8O _{Sr} ^y -2Cu ^y
B _{3u}	137	146	124	130	---	---	120	137	+7O _{Sr} ^x -7O _{Cu} ^x -6Cu ^x +4Sr ^x
B _{3u}	172	218	172	210	237	251	181	209	+12O _{Sr} ^x -4Sr ^x +4Cu ^x -3O _{Cu} ^x
B _{3u}	---	---	297	443	---	---	303	455	+12O _{Cu} ^x +11O _{Sr} ^x -2Cu ^x -2Sr ^x

По-подробен анализ и сравнение с данни от структуроподобни купрати е даден в [C15].

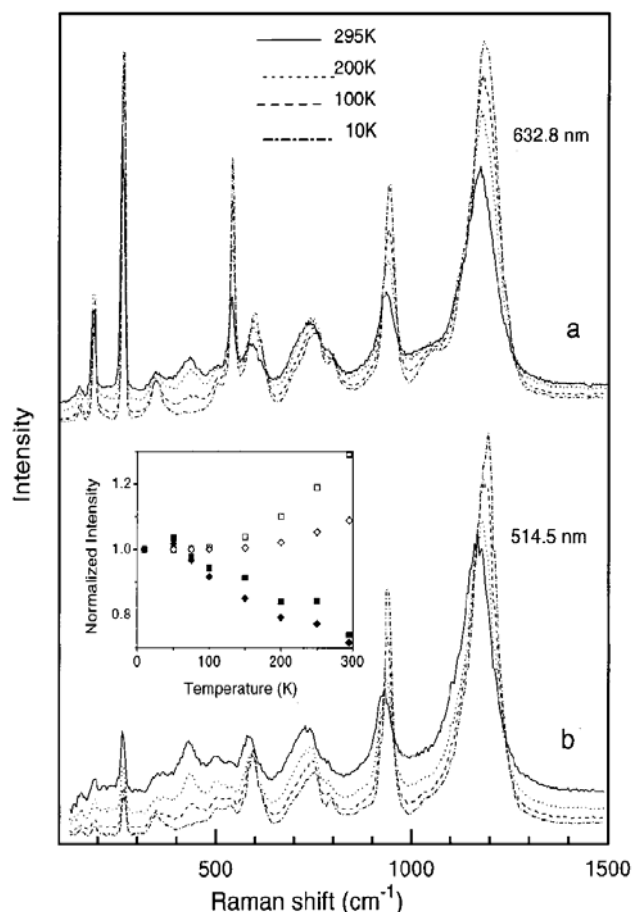
Подробното изучаване в широк честотен диапазон (до 3000 cm^{-1}) на поляризираните Раманови спектри на SrCuO₂ и Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂ показва, че само в една (zz, успоредна на Cu-O вериги) от шестте качествено различни поляризации се наблюдават допълнителни многобройни ивици. Тяхната ширина е значително по-голяма от тази на линиите на еднофононното Раманово разсейване. Раманови спектри, получени от двата типа образци с две лазерни линии са представени на Фиг. 52. На Фиг. 53 е представена температурната зависимост на спектрите на SrCuO₂ за две различни лазерни линии. Такова допълнително разсейване е наблюдавано многократно в слоисти и верижни непроводящи купрати. То се наблюдава само в поляризация, успоредна на Cu-O равнини

(вериги) и при енергия на възбуждащите фотони, близка до т. нар. “charge-transfer gap” (за тези материали около 1.8 – 2.0 eV).



Фиг. 52. $x(zz)\bar{\chi}$ Раманови спектри, получени при стайна температура от: а) SrCuO_2 , $\lambda_L = 514.5$ nm; б) SrCuO_2 , $\lambda_L = 632.8$ nm; в) $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$, $\lambda_L = 514.5$ nm; г) $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$, $\lambda_L = 514.5$ nm.

Предположенията за произхода на това разсейване, обаче са най-различни и противоречиви. Sugai [183] показва, че в случая на $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ това разсейване намалява с нарастването на концентрацията x на Sr (легирането) и интерпретира тази зависимост като индикация за по-ниската симетрия на нелегирания ($x = 0$) материал. Neuen *et al.* [184] изследвайки еднофононната област на Рамановите спектри на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ при резонансни условия установява, че всички честоти на допълнително наблюдаваните линии съвпадат с честотите на само инфрачервено-активните E_u LO фонони. Техните поляризационни свойства и резонансно поведение са в подкрепа на Фрьолиховия модел за активация на тези модове. Обяснен е и факта, че малки концентрации на дефекти в структурата са достатъчни да направят разсейването независимо от направлението на вълновия вектор на разсеяните фонони (т.е. обяснява се нарушението на закона за запазване на квазиимпулса за този вид разсейване).



Фиг. 53. $x(zz)\bar{x}$ Раманови спектри на SrCuO_2 при различни температури за: а) $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$; б) $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$. Включената картинка е температурната зависимост на интензивността на линиите 937 cm^{-1} (квадратчета) и 1179 cm^{-1} (ромбчета). Празните и запълнените символи са съответно теоретичните и експерименталните стойности.

Yoshida *et al.* [185] сравняват непроводящи купрати с различна координация на Cu атоми: квадратна (в $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_5$), пирамидална (в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) и октаедрична (в La_2CuO_4). Изследвайки допълнителните линии в Рамановите спектри, те заключават, че това разсейване са дължи на еднофононно разсейване на фонони от границата на зоната на Брилуен и техни комбинации. Не става ясно обаче, как фонони от границата на зоната на Брилуен могат да участват в еднофононно разсейване. В други изследвания на непроводящи верижни купрати обясненията за произхода на наблюдаваните допълнителни линии са също различни: разсейване на спинон-спинонни двойки [174], разсейване от фонони от границата на зоната на Брилуен и техни комбинации, активирано от Ca,Sr безпорядък [186]. Използвайки сравнение с изчислената двуфононна плътност на състоянията Zlateva *et al.* [175] показват, че произходът на това разсейване е резонансно усилено двуфононно разсейване.

Внимателното разглеждане на честотите на допълнителните линии, наблюдавани в спектрите, показани на Фиг. 52, показва, че всички честоти могат да се представят като обертонове и комбинации на три характеристични за всяко от съединенията честоти (виж таблица 25).

Таблица 25. Честоти (в cm^{-1}) на наблюдаваните в zz спектрите и забранени в еднофононно Раманово разсейване линии, сравнени с определените честоти на B_{1u} LO фононите чрез анализ на Крамерс-Крониг от спектъра на отражение в далечната инфрачервена област (FIR) и с изчислените честоти на B_{1u} LO фононите от LDC. В скоби са дадени комбинациите от експериментално наблюдаваните еднофононни честоти.

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

Лесно може да се забележи, че трите характеристични честоти са много близки до определените честоти на трите B_{1u} LO фонони чрез анализ на Крамерс-Крониг от спектъра на отражение в далечната инфрачервена област (FIR) и с изчислените честоти на B_{1u} LO фононите от LDC. Интересно е, че измежду общо 9 инфрачервено-активни фонони ($3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$) само трите B_{1u} LO дават принос в Рамановото разсейване. Това, което различава тези три фонона от останалите 6 е, че само те са трептения в посока на Cu-O вериги (z - направление). Допълнителен аргумент за двуфононния произход на останалите ивици е, че само една от наблюдаваните трябва да се дължи на процес на едновременно поглъщане и излъчване на фонон (LO3 – LO1, 436 cm^{-1} в SrCuO_2 и 443 cm^{-1} в $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$) и съответно само тази ивица изчезва при ниски температури (виж Фиг. 53). Така направеното предположение за произхода на това допълнително Раманово разсейване е в съгласие с обяснението, дадено от Heyen *et al.*

[184] в случая на слоисти купрати. Този факт ни дава основание да твърдим, че забраненото разсейване на LO фонони в случая на непроводящи купрати е общо явление за тях и не зависи от размерността на Cu-O подрешетка (квази 2-D или квази 1-D). И в двата случая участват само LO фонони, дължащи се на трептения на атоми от Cu-O подрешетка, успоредни съответно на равнините или веригите (т.е. силно модулиращи Cu-O връзки).

Както е забелязано от Misochko *et al.* [179] и както се вижда от фиг. 53, интензивността на повечето ивици аномално нараства при ниски температури. За да се избегне грешката от различните условия на фокусиране при получаване на спектрите при различни температури в случая на възбуждане с $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$ интензивността на A_g линията при 263 cm^{-1} е използвана като вътрешен стандарт. Обаче, при възбуждане с $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$ интензивността на трите A_g линии също се увеличава при ниски температури. По-долу представяме качествено обяснение за аномалната температурна зависимост на двуфононните LO ивици. Теоретичният резултат за интензивността на двуфононно LO резонансно Раманово разсейване е (виж ур-ие (25) в [187]) е:

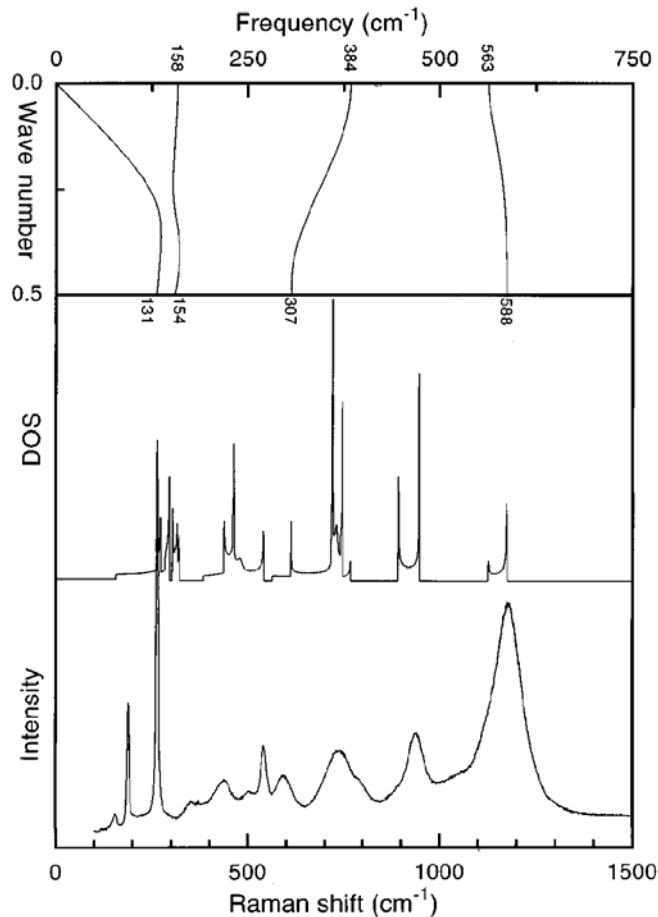
$$\left(\frac{dS}{d\Omega}\right)_{2LO} = S_0 [N(\omega_{LO}) + 1]^2 \int_0^\infty \frac{1}{Q^2} |F(Q)|^2 dQ \quad (3.3)$$

където интегриращата променлива Q е безразмерна ($Q = qa$, q – големина на вълновия вектор, a – радиус на екситона на Бор, $N(\omega_{LO})$ е Бозе фактора за LO фононите, S_0 е произведение на фундаментални константи и множители, слабо зависещи от температурата, а $F(Q)$ е сума на функции, съответстващи на различните междинни състояния за процеса на разсейване. В тази формула, обаче се предполага интегриране от 0 до ∞ по безразмерния вълнов вектор. За реални кристали променливата Q варира само между $Q_{\min} \approx a/l$ (l – свободния пробег на фононите) и $Q_{\max} \approx a/c$ (c – константа на решетката). С намаляването на температурата свободния пробег l се увеличава и заради фактора $\frac{1}{Q^2}$, стойността на интеграла трябва да расте. Изводът е, че интензивността на това разсейване трябва да нараства с намаляване на температурата. Също така, интензивността трябва да е по-силна в кристали с по-малко дефекти.

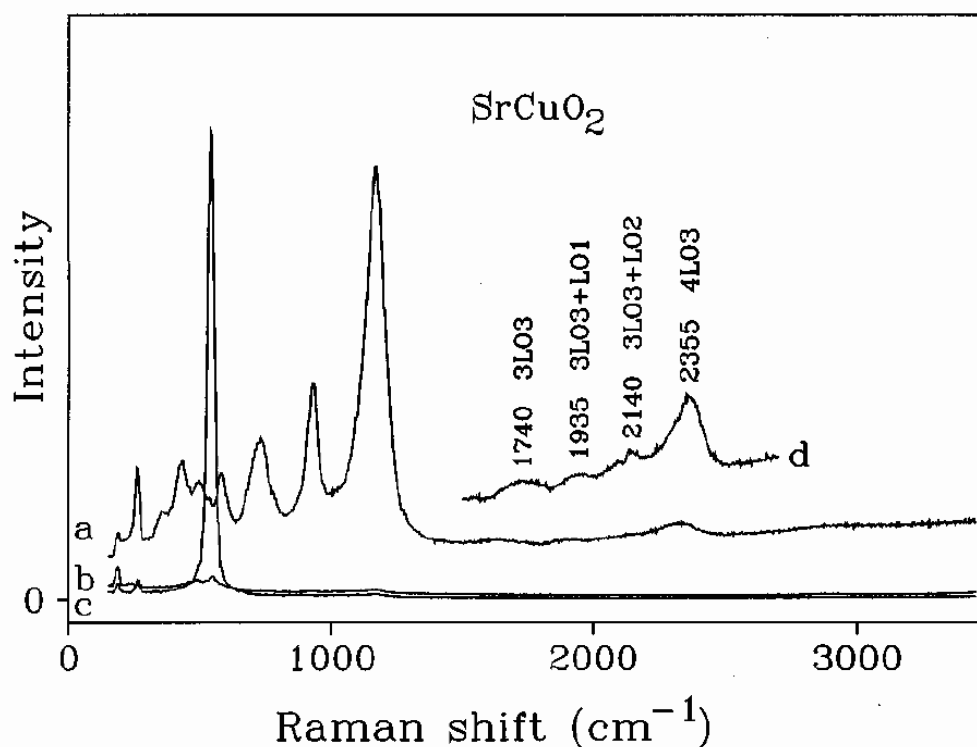
Тъй като Фрьолиховия механизъм на активация на това разсейване предполага доминиращата част от фононите, участващи в разсейването, да са от центъра на зоната на Брилуен, направен е опит да се оцени и приносът в разсейването на фонони с ненулева големина на вълновия вектор. За целта, първо са пресметнати дисперсионните криви в направление $[001]$ на четирите B_{1u} фонона (три оптични и един акустичен). От

тези дисперсионни криви е пресметната двуфононна комбинационна плътност на състоянията, образувана само от този вид фонони. Сравнението с измерения Раманов спектър е представена на Фиг. 54. Вижда се качествено съвпадение между максимумите в изчислената плътност на състоянията и измерения Раманов спектър. Също така от липсата на М-образна форма на ивиците в Рамановия спектър може да се направи извода за доминиращия принос на дълговълнови фонони в разсейването, т.е. Фрьолиховия механизъм на активиране на това разсейване. От Фиг. 55 се вижда, че макар и със значително по-малка интензивност могат да се забележат ивици, съответстващи на 3- и 4- фононно разсейване на същите $3 B_{1u}$ фонони.

Двойните Cu-O вериги в случая на орторомбичната структура тип $SrCuO_2$ не могат да се легират. В структурата тип $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, която съдържа равнини от върхнодопиращи се двойни Cu-O вериги, това е възможно. Освен тези равнини, тя съдържа и CuO_2 вериги от ръбнодопиращи се Cu-O квадрати.



Фиг. 54. (горе) Изчислени дисперсионни криви в z (0,0,k) направление на четирите B_{1u} фонона. (среда) Изчислена комбинационна плътност на състоянията, образувана само от четирите B_{1u} фонона. (долу) $\chi(zz)\bar{\chi}$ Раманов спектър на $SrCuO_2$, $T = 295$ K, $\lambda_L = 632.8$ nm.

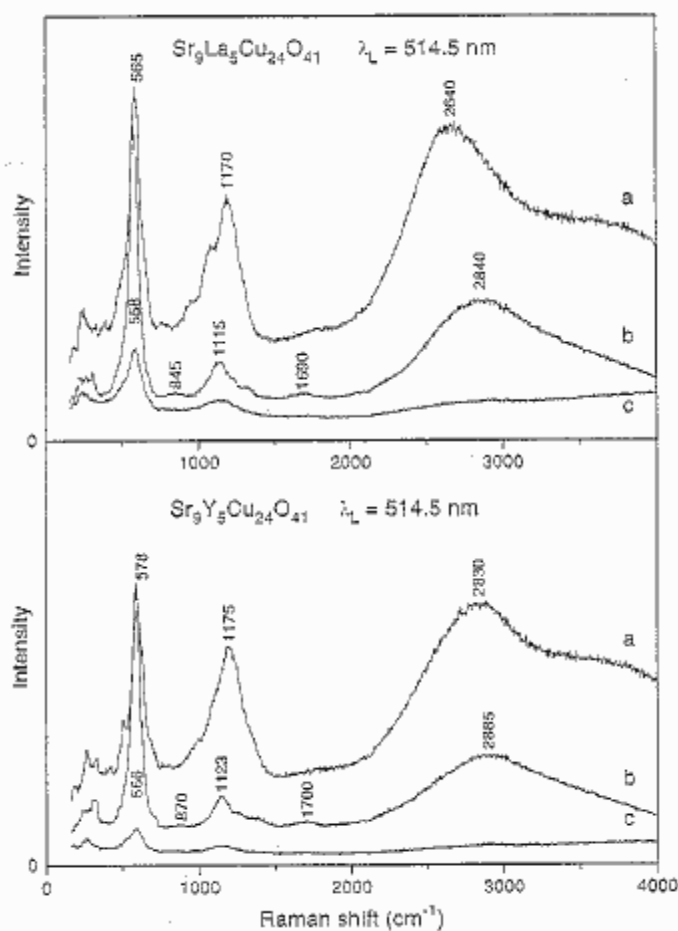


Фиг. 55. Поляризирани Раманови спектри при стайна температура на SrCuO_2 : (a) $x(zz)\bar{x}$; (b) $x(yy)\bar{x}$; (c) $z(xx)\bar{z}$. $\lambda_L = 514.5$ nm. Спектрите са в един и същ мащаб. (d) Показана е част от спектъра $x(zz)\bar{x}$ при 10 K, увеличена 5 пъти.

Между тях са разположени Sr йони. Тъй като в тази структура средния заряд на Cu йони е +2.25, то тя може да се резглежда като самолегирана. Заместването на Sr^{2+} йони от $3+$ йони (Y и лантаниди) в $\text{Sr}_{14-x}\text{R}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ се ограничава от условието валентността на медта да остава по-голяма от 2 (т.е. $x \leq 6$). Транспортните свойства на тази структура силно зависят от вида и степента на легиране. Докато максимално легираните с рядка земя $\text{Sr}_{14-x}\text{R}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x \approx 6$) са диелектрици, проводимостта в нелегираната структура е няколко порядъка по-голяма [64,6]. Заместването на Sr с Ca води до допълнително увеличение на проводимостта [61]. Наблюдавана е и свръхпроводимост в $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ под 12 K при налягане 3 GPa [188]. Промяната на проводимостта на материала при заместването на Ca със Sr се обяснява с прехвърляне на заряди от непроводящите CuO_2 вериги (където тези заряди са локализирани) в проводящите Cu_2O_3 равнини [189], т.е. предложен е механизъм, аналогичен на този в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Следващи изследвания с помощта на оптични методи [190] и ядрен магнитен резонанс [191] потвърждават тази хипотеза. Обаче Carter *et al.* [11], изследвайки зависимости на електричното съпротивление и магнитната

възприемчивост, стигат до противоположни заключения – че Cu_2O_3 равнини не са проводящи, а свободните заряди се намират в CuO_2 вериги.

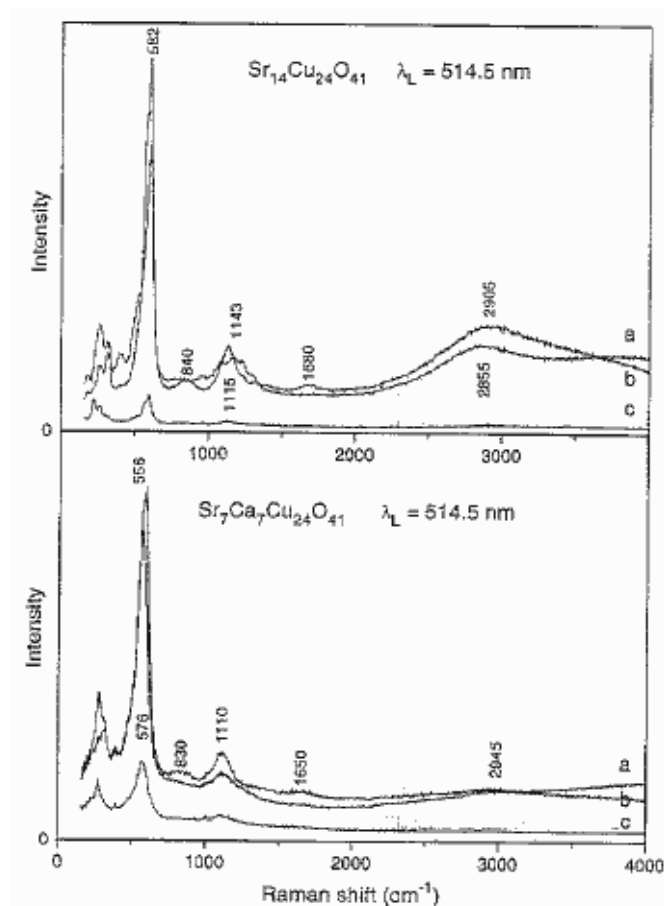
Тук се представят и обсъждат поляризирани Раманови спектри на два проводящи ($\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) и два непроводящи ($\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) образци. Техните спектри, снети с две лазерни линии (514.5 nm и 632.8 nm) са дадени на фиг. 56, 57, 58 и 59. Изследваният спектрален диапазон ($100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) на Рамановите спектри формално може да се раздели на три области: “еднофононна” ($100 - 700 \text{ cm}^{-1}$), “двуфононна” ($700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) и “нефононна” ($1400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).



Фиг. 56. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (горе) и $\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$.

В “нефононната област” се вижда широка ивица с максимум около 3000 cm^{-1} . Тя има следните характеристики: (а) има A_g симетрия и се появява само в zz и xx поляризации (в кръстосаните поляризации сигнала е слаб и тези спектри не са показани); (б) интензивността на тази ивица е силна в непроводящите образци, умерена в $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и практически изчезва в $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$; (в) Тя се наблюдава при възбуждане с $\lambda_L = 514.5$

nm, докато при възбуждане с $\lambda_L = 632.8$ nm в тази честотна област се наблюдава само монотонно намаляващ фон.

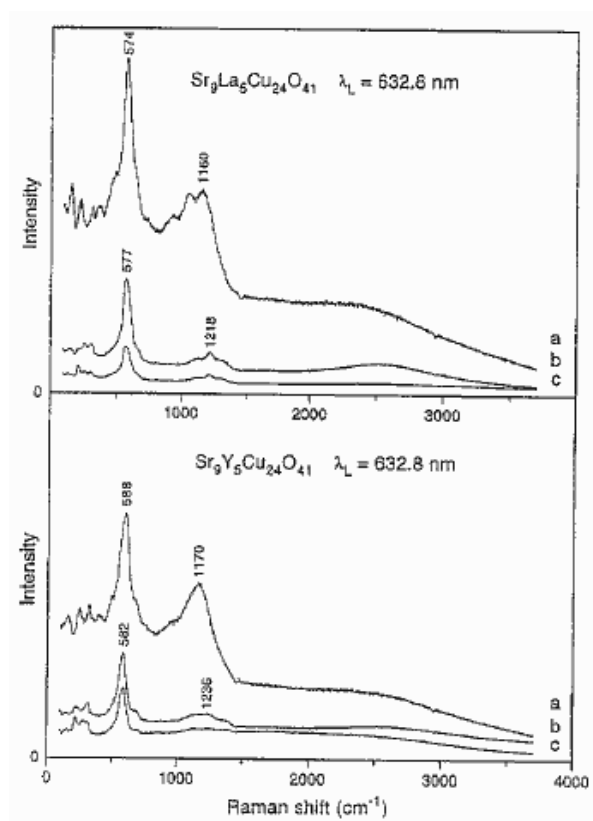


Фиг. 57. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (горе) и $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (долу). (a) zz, (b) xx, (c) yy. $\lambda_L = 514.5$ nm.

(г) ивицата в zz спектрите е асиметрична с характерна високочестотна “опашка”. (д) За всеки от образците максимумът на ивицата в xx спектрите се намира при по-високи честоти, отколкото в zz спектрите.

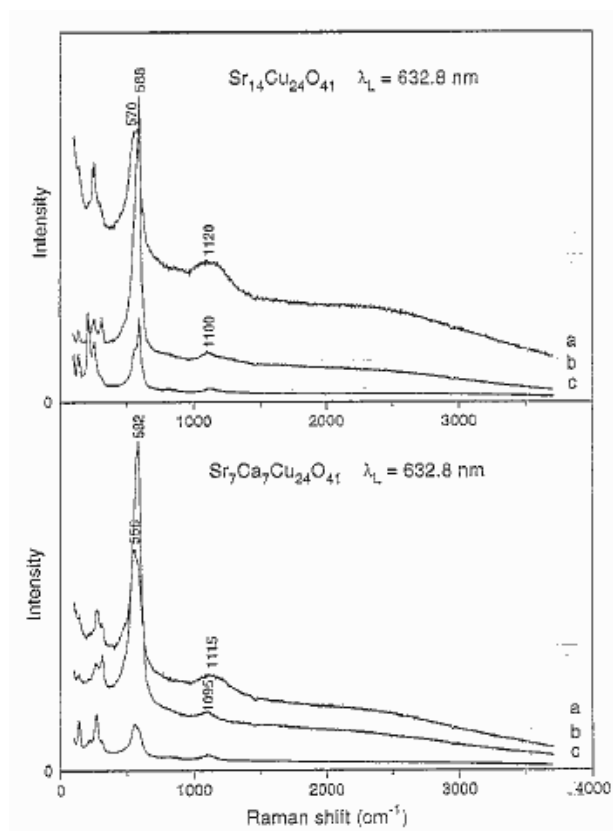
Сравнение с Рамановите спектри на тетрагонални слоисти купрати – високотемпературни свръхпроводници и техните непроводящи аналози (виж [185] и цитатите там) води до очевидното заключение, че наблюдаваната силна ивица в “нефононната” област се дължи на двумагнноно разсейване. Използвайки това сравнение могат да се направят следните общи заключения: (а) пълното изчезване на ивицата в $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ е доказателство за допълнителното легиране на Cu_2O_3 равнините. Това е аргумент в полза на хипотезата за прехвърляне на заряди от веригите в равнините при заместване с Ca. (б) Изчезването на двумагннония пик в спектрите на непроводящите $\text{Sr}_9\text{R}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Y}$) при използване на червено възбуждане има същото резонансно поведение както в тетрагоналните слоисти купрати [185,192]. Обаче

между слоистите тетрагонални купрати и изследваната тук 14-24-41 структура има съществени разлики.



Фиг. 58. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (горе) и $\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Последната принадлежи към т. нар. “spin-ladder” (“спинови стълбици”) материали [193]. Магнитните свойства на тези материали се определят от отношението J'/J , където J и J' са стойностите на антиферомагнитните обменни взаимодействия между два съседни спина по посока на стълбицата и перпендикулярно на нея. Това отношение е оценено на $J'/J = 0.8$ и $J \approx 1100 \text{ K}$ в случая на подобни Cu_2O_3 равнини в по-простата структура SrCu_2O_3 [194]. Приемайки, че както и в случая на тетрагонални слоисти купрати, и в този случай двумагنونния пик трябва да се намира на честота около три пъти стойността на обменния интеграл, то съответно неговата позиция в zz спектрите трябва да е приблизително равна на $3J$, а в xx спектрите – на $3J'$. Трябва да се отбележи, че честотата на двумагنونния пик в zz и xx спектрите корелира с разстоянието между два съседни медни атома съответно в z и x направление. Докато константите на решетката a и b корелират с усреднените йонни радиуси на йоните на Sr-позиция, то константата на решетката c е по-къса в проводящите образци, което може да се види от табл. 26. Това скъсяване на междуатомните разстояния в Cu-O равнини при легиране е добре известно в случая на тетрагоналните слоисти купрати.



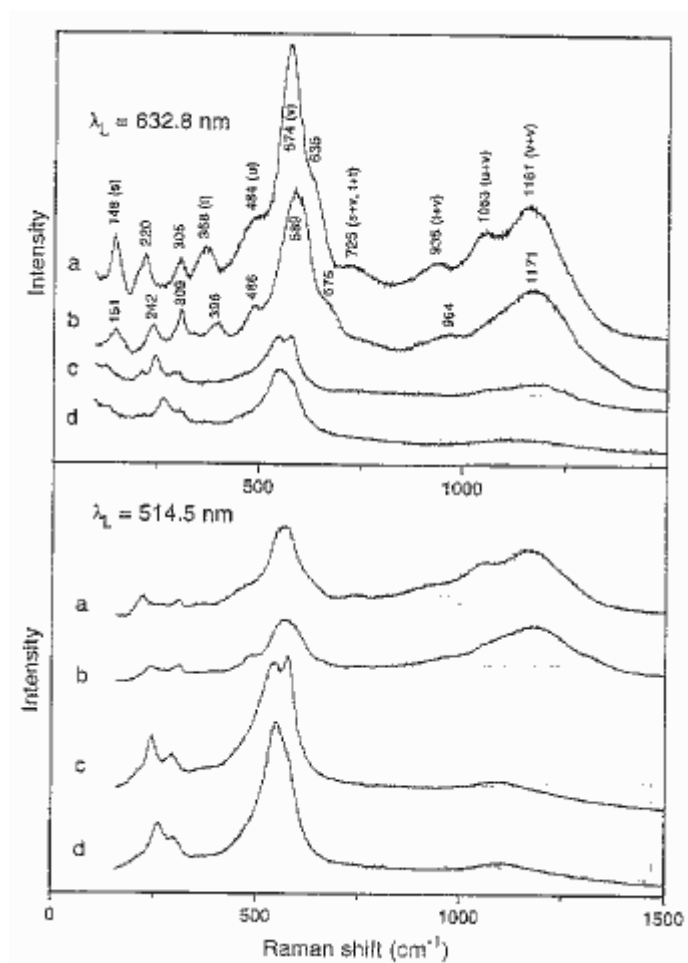
Фиг. 59. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (горе) и $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Таблица 26. Константи на решетката на изследваните материали от тип $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

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

Възниква въпросът за приноса на останалата част на структурата (Cu-O вериги) в разсейването в “нефоновната” област. Допълнителните изследвания на образци със структура тип NaCuO_2 , съдържаща само такива вериги показаха, че и в легирания ($\text{Y}_{1.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, $\nu_{\text{Cu}} = 2.16$), и в нелегирания ($\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$, $\nu_{\text{Cu}} = 2.00$) образец, в “нефоновната” област на Рамановия спектър не е наблюдаван подобен пик. Това позволява той да бъде еднозначно свързан с Cu_2O_3 равнини. Както бе споменато в Глава 2.2, стандартният теоретико-групов анализ на правилата на отбор за еднофоновно Раманово разсейване в структурата 14-24-41 не е особено полезен, тъй като поради

големият брой атоми в елементарната клетка, той предсказва наличието на няколкостотин Раманово-активни фонони.



Фиг. 60. Раманови спектри в zz поляризация на: (a) $\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (b) $\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (c) $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (d) $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. $\lambda_L = 632.8$ nm (горе) и $\lambda_L = 514.5$ nm (долу). За по-добро сравнение спектрите са отместени вертикално.

В случая обаче, ако се разгледат двете Cu-O подрешетки поотделно, всяка от тях има сравнително проста стеноцентрирана $Fmmm$ структура с малка елементарна клетка, съответно $a \times b \times c_{\text{chain}}$ и $a \times b \times c_{\text{plane}}$. Такъв подход води до наличието само на $4A_g + 4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g}$ Раманово-активни модове. От тях само четирите A_g са разрешени в xx , yy и zz поляризации. От тях два съответстват на “дишащи” (“breathing”) кислородни трептения на CuO_2 вериги и Cu_2O_3 равнини и могат да се отнесат към силния двоен пик между 550 и 600 cm^{-1} [C3], наблюдаван в “еднофононната” област (виж Фиг. 60).

Може да се забележи в спектрите, показани на Фиг. 60, че само в тези, получени от напроводящите $\text{Sr}_9\text{R}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($R = \text{La}, \text{Y}$) и с възбуждане с червената 632.8 nm линия, се наблюдават ясно изразени допълнителни линии. Условиата на наблюдение

са идентични с по-горе описания случай на купрата, съдържащ само двойни вериги SrCuO_2 . И тук могат да се открият линии с характеристични честоти, като честотите на останалите линии могат да се представят като обертонове или комбинации на първите. Дори три от тях (тези с честоти 148, 368 и 574 cm^{-1}) имат близки честоти до тези в случая на SrCuO_2 . Въпреки огромния брой Раманово-разрешени модове това ни дава основание да се твърди, че наблюдаваните линии са забранени LO фонони, съответстващи на трептения на атоми от Cu_2O_3 равнини. С по-горе представените резултати се потвърждава хипотезата за пренос на заряд между равнини и вериги в структурата от тип $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, както и хипотезата за произхода на допълнително наблюдаваните в Рамановите спектри линии.

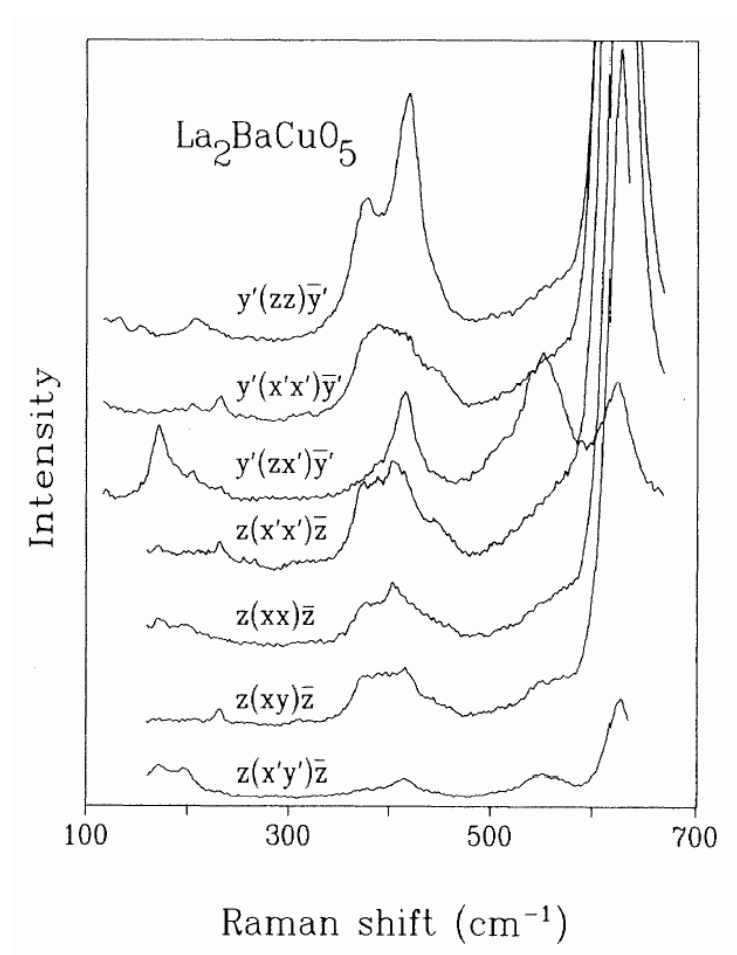
3.5 Купрати, съдържащи изолирани CuO групи

Рядък случай на структура, съдържаща изолирани Cu-O групи, е R_2BaCuO_5 ($\text{R} = \text{La}$, Nd). Интересът към тези вещества първоначално е предизвикан от факта, че те са възможни примесни фази в керамики на слоистите купрати от типа $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Допълнителен интерес е предизвикан от факта, че тези вещества могат да се легират чрез заместване на част от Ba атоми с редкоземни елементи без да се наблюдава преход метал-изолатор, т.е. хипотетична възможност за получаване на зарядово подредена структура $\text{R}_{2-x}\text{Ba}_{1+x}\text{CuO}_5$ ($x = 0.5$) [12, 13].

В литературата бяха известни само неполяризираните Раманови спектри на тези вещества. Baran *et al.* [195] провеждат анализ на произхода на наблюдаваните линии в Рамановите спектри, използвайки молекулен подход за една CuO_4 без да отчитат нейната симетрия в кристала. Loo, Burns and Xidis [196] публикуват същите спектри без коментар. Измерените от нас поляризираните Раманови спектри на $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ тетрагонални микрокристали са представени съответно на Фиг. 61 и Фиг. 62. Определените симетрии на наблюдаваните линии са представени в Таблица 27. Линиите могат да се разделят на три групи: такива, които имат точна симетрия, такива, чиято симетрия е суперпозиция на две неприводими представяния, и такива, които нямат точно определена симетрия (виждат се във всички видове спектри). Специален интерес представляват линиите, чиято симетрия е суперпозиция на две неприводими представяния. Те могат да бъдат интерпретирани като разсейване на фонони със съвпадащи честоти. Такива фонони се наблюдават в молекулярни кристали и представляват трептения на групи атоми (молекули), които в рамките на една група са идентични по форма, но се различават по фаза в съседни групи.

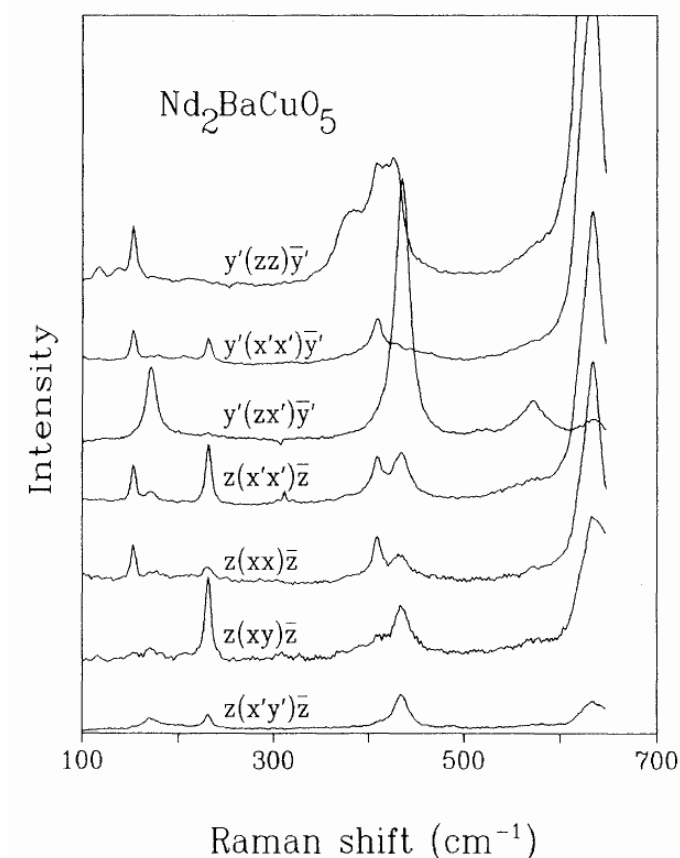
Таблица 27. Честоти, симетрии и произход на наблюдаваните линии в Рамановите спектри на $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$.

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



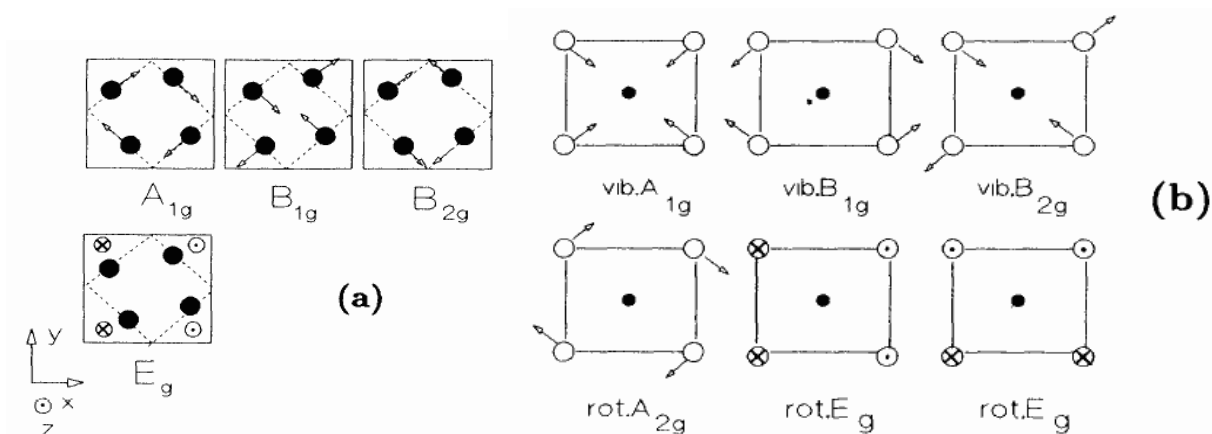
Фиг. 61. Поляризирани Раманови спектри, получени от $x'z$ (горните 3 спектри) и от xy (долните 4 спектри) повърхности на $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ микрокристали. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

Тези фонони се наричат Давидови двойници [30]. В разглежданата тук структура има такива групи атоми тъй като елементарната клетка съдържа 2 CuO_4 квадрата. В такъв случай може да се приложи т. нар. “molecular-site group analysis”.



Фиг. 62. Поляризиран Раманови спектри, получени от $x'z$ (горните 3 спектри) и от xy (долните 4 спектри) повърхости на $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ микрокристали. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

Трептенията в кристала, в които участват избраните атомни групи, ще приличат на тези в изолирана молекула MO_4 с тетрагонална D_{4h} симетрия. Формата на Раманово-активните модове в R_2BaCuO_5 е дадена на Фиг. 63. Резултатите от проведения молекулярно-позиционен групов анализ са представени в Таблица 28. Сравнявайки експерименталните (Фиг. 61, 62 и табл. 27) и теоретичните (Фиг. 63 и табл. 28) резултати се забелязва, че само две двойки модове от очакваните Давидови двойници са едновременно Раманово-активни – съответно линиите на 634 и 375 cm^{-1} (за $\text{La } 2:1:1$) и 626 и 410 cm^{-1} (за $\text{Nd } 2:1:1$), имащи едновременно $A_{1g} + B_{2g}$ симетрия. Тези две двойки модове произхождат съответно от дишащото “breathing” и ножичното “scissors-like” трептения на трептения на CuO_4 групи. Произходът на останалите наблюдавани модове е определен както следва (виж табл. 27): четирите нискочестотни линии с различни симетрии съответстват на четирите Раманово-активни мода на рядката земя (La, Nd).



Фиг. 63. Форми на Раманово-активните модове за La(Nd) атоми в елементарната клетка (a) и на тези модове на CuO_4 молекула, които съответстват на Раманово-активни модове на O_2 в R_2BaCuO_5 кристал (b).

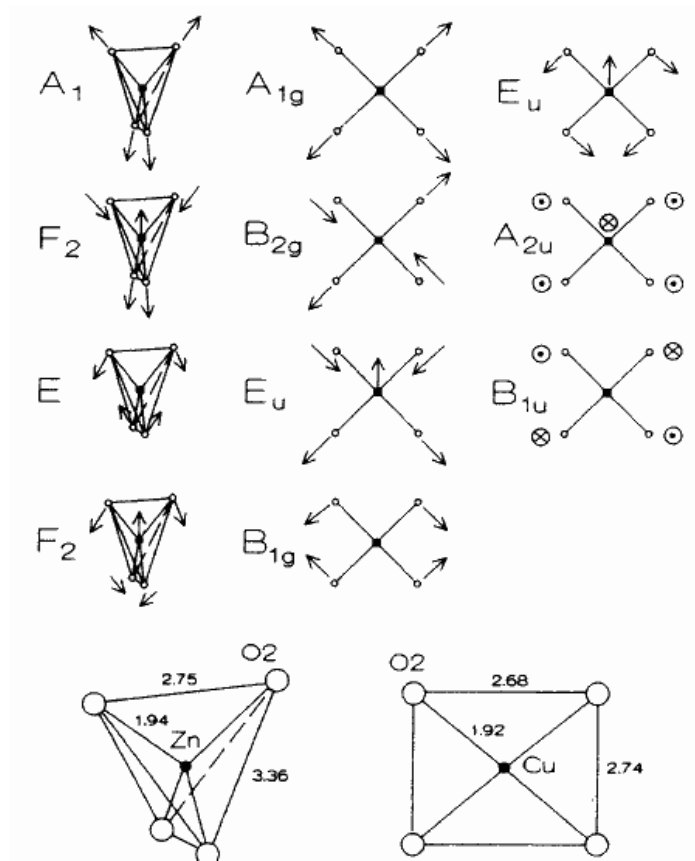
Таблица 28. Корелационна таблица, свързваща модовете на свободна CuO_4 молекула и модовете на CuO_4 група в R_2BaCuO_5 ($R = La, Nd$) кристал. $z_{mol} \equiv x_{cryst} = y_{cryst}$; $x_{mol} \equiv z_{cryst}$.

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

Останалите два високочестотни мода с E_g симетрия (554 и 418 cm^{-1} за $La\ 2:1:1$ и 572 и 436 cm^{-1} за $Nd\ 2:1:1$) произхождат съответно от антисиметричното B_{2g} и ротационното E_g CuO_4 молекулно трептене.

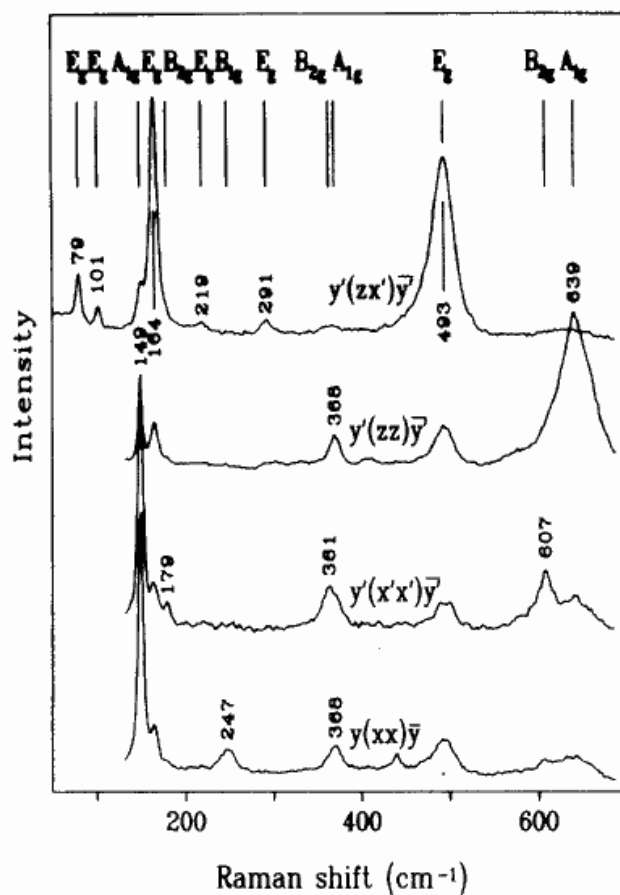
Възможността провеждането на молекулярно-позиционен групов анализ в този случай значително да облекчава определянето на произхода на линиите в Рамановите

спектри, както и проверка на успешността на този метод при групи с друга симетрия, ни накарва да направим сравнително изследване на $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$. Кристалните структури на тези две вещества са много близки. Те имат еднаква симетрия на слоевете Nd-O, еднакво разположение на Ba атоми като единствено се различава симетрията на групите MO_4 – тетрагонална (D_{4h}) за групите CuO_4 и кубична (T_d) за групите ZnO_4 (виж Фиг. 12). Сравнение на видовете модове, типични за двата вида групи, е направено на Фиг. 64.



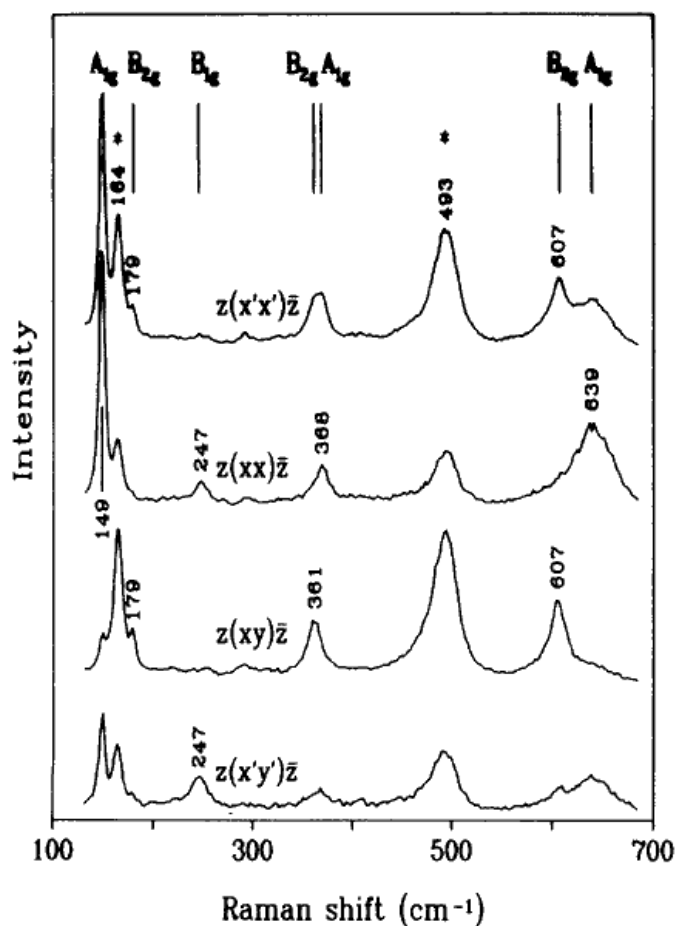
Фиг. 64. Модове на свободни ZnO_4 (с T_d симетрия) и CuO_4 (с T_d симетрия) молекули. Разстоянията (в Å) за MO_4 групи ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$) в Nd_2BaMO_5 кристали са взети от [16, 197].

Получените поляризирани Раманови спектри от двата важни за определянето на симетрията на линиите типа повърхности са дадени на Фиг. 65 и 66. Тъй като в случая на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ съществуват Давидови двойници, единият от които е Раманово-активен, а другият – активен в инфрачервено поглъщане, то изясняването на произхода в линиите в Рамановите спектри би помогнало и за анализа на ивиците в спектрите на инфрачервено поглъщане. На Фиг. 67 са представени инфрачервени спектри на пропускане за Nd_2BaMO_5 ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$). На таблица 29 са представени сравнителни корелационни таблици на модовете на MO_4 в двете структури.



Фиг. 65. Поляризиран Раманови спектри, получени от $x'z$ (110) и от xz (010) повърхност на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ микрокристали. Симетрията на линиите е означена. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

Тъй като масите и йонните радиуси на Cu^{2+} и Zn^{2+} са близки, от табл. 29 се вижда, че честотите на близките по форма модове са близки, въпреки различната симетрия на двете MO_4 групи. Детайли за линиите съответстващи на фононите, несвързани с MO_4 групите е представено в [C6]. По-горе коментиранияте образци, получени от автора, бяха изследвани от немска група в широк оптичен диапазон и използвайки различни оптични техники във връзка с изследването на разцепването на електронните нива на Nd^{3+} в кристалното поле на Nd_2BaMO_5 ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$) [C14]. Сравненията на резултатите с тези, получени от други образци, синтезирани от испански колеги (A. de Andres, S. Taboada) потвърдиха тяхното отлично качество и липса на примесни фази.

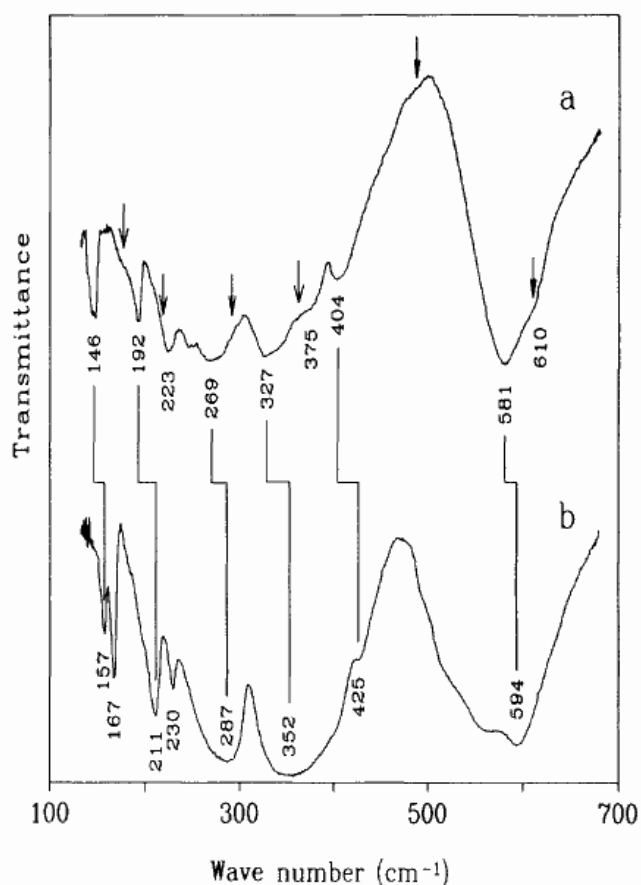


Фиг. 66. Поляризирани Раманови спектри, получени от xy (001) повърхност на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ микрокристали. Симетрията на линиите е означена. Позициите на E_g линии, забранени за тези поляризации, са отбелязани със звездички. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

Таблица 29. Корелационни таблици, свързващи модовете на свободни ZnO_4 (CuO_4) групи и модовете на Zn (Cu) и $\text{O}(2)$ атомите в Nd_2BaMO_5 ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$) кристали. (int., rot., tr. означават съответно вътрешни, ротационни и трансляционни за MO_4 групите модове). Модовете са наредени вертикално по вид (и намаляваща честота) като хоризонтално в двете таблици съответстват модове с близка форма.

$\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$					$\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$				
Симетр. на своб. молек. T_d	Позиционна симетрия D_{2d}	Симетрия на кристала D_{4h}	Наблюдавана линия Раман. ИЧ (cm^{-1})		Симетр. на своб. молек. D_{4h}	Позиционна симетрия D_{2d}	Симетрия на кристала D_{4h}	Наблюдавана линия Раман. ИЧ (cm^{-1})	
Int.A ₁	Int.A ₁	A _{1g} + B _{1u}	639		Int.A _{1g}	Int.A _g	A _{1g} + B _{2g}	634	
					Int.B _{2g}	Int.B _{2g}	E _g	572	
	Int.B ₂	A _{2u} + B _{2g}	607	610		Int.B _{3u}	A _{2u} + B _{1u}		564

	Int.E	$E_g + E_u$	493	?		Int.B _{2u}	E_u		514
Int. E	Int.A ₁	$A_{1g} + B_{1u}$	368		Int.B _{1g}	Int.A _g	$A_{1g} + B_{2g}$	410	
	Int.B ₁	$A_{1u} + B_{1g}$	247						
Int.F ₂	Int.B ₂	$A_{2u} + B_{2g}$	361	375	Int.E _u	Int.B _{3u}	$A_{2u} + B_{1u}$		350
	Int.E	$E_g + E_u$	291	?		Int.B _{2u}	E_u		350
					Int.A _{2u}	Int.B _{1u}	E_u		230
					Int.B _{1u}	Int.A _u	$A_{1u} + B_{2u}$		
Rot.F ₁	Rot.A ₂	$A_{2g} + B_{2u}$			Rot.E _g	Rot.B _{3g}	$A_{2g} + B_{1g}$	?	
	Rot.E	$E_g + E_u$	219	223		Rot.B _{2g}	E_g	?	
					Rot.A _{2g}	Rot.B _{1g}	E_g	436	
Tr.F ₂	Tr.B ₂	$A_{2u} + B_{2g}$	179	?	Tr.E _u	Tr.B _{3u}	$A_{2u} + B_{1u}$		?
	Tr.E	$E_g + E_u$	101	?		Tr.B _{2u}	E_u		167
					Tr.A _{2u}	Tr.B _{1u}	E_u		?

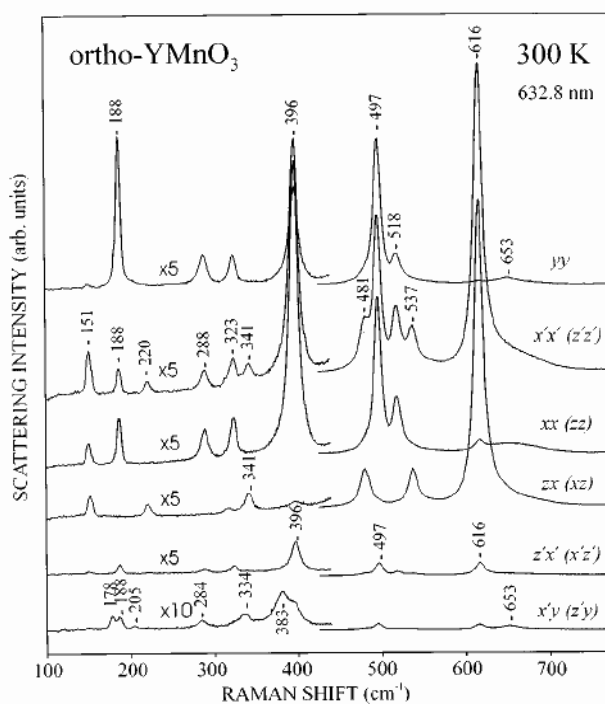


Фиг. 67. Инфрачервени спектри на пропускане на (a) Nd_2BaZnO_5 и (b) Nd_2BaCuO_5 . Ивиците, които съответстват на модове на O(1) и Nd, са свързани с линии. Със стрелки са означени честотите на Раманово-активните фонони, които имат ИЧ-активни Давидови двойници.

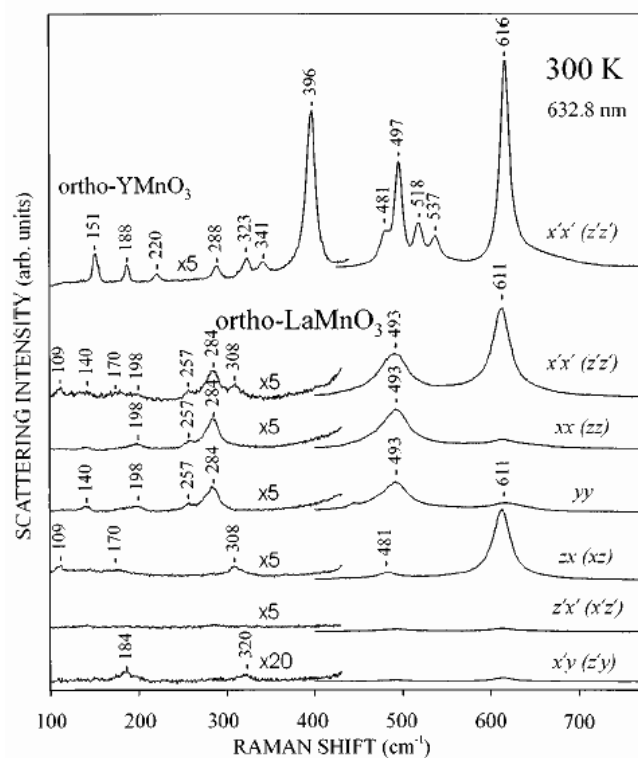
Глава 4: Раманова спектроскопия на манганови оксиди

4.1 Орторомбичен YMnO_3 и LaMnO_3

Орторомбичната фаза на YMnO_3 може да се синтезира при нагряване при високо налягане на предварително получена хексагонална слоиста фаза YMnO_3 [198]. Предоставените ни кристали (TCSUH, Houston) бяха с размери от порядъка на 5 – 10 μm . От тях бяха подбрани такива с форма на правоъгълен паралелепипед. Поляризираните спектри в успоредна и кръстосана поляризация бяха измерени с поляризация на лазерната линия успоредна или под ъгъл 45° на всеки от ръбовете им. Типичните спектри са представени на Фиг. 68. Образците LaMnO_3 бяха получени следвайки технологията, описана в [199, 79]. Първоначално ромбоедрична ($R\bar{3}c$) фаза LaMnO_3 е получена чрез твърдотелна реакция във въздух. След това материалът е трансформиран в орторомбична фаза чрез продължително отгряване в чист азот. Получените параметри на орторомбичната кристална решетка (чрез рентгенова дифракция) са близки до публикуваните в [78]. От полираната повърхност на керамиката са изследвани микрокристали с правилна правоъгълна повърхност. Типичните спектри са представени на Фиг. 69.



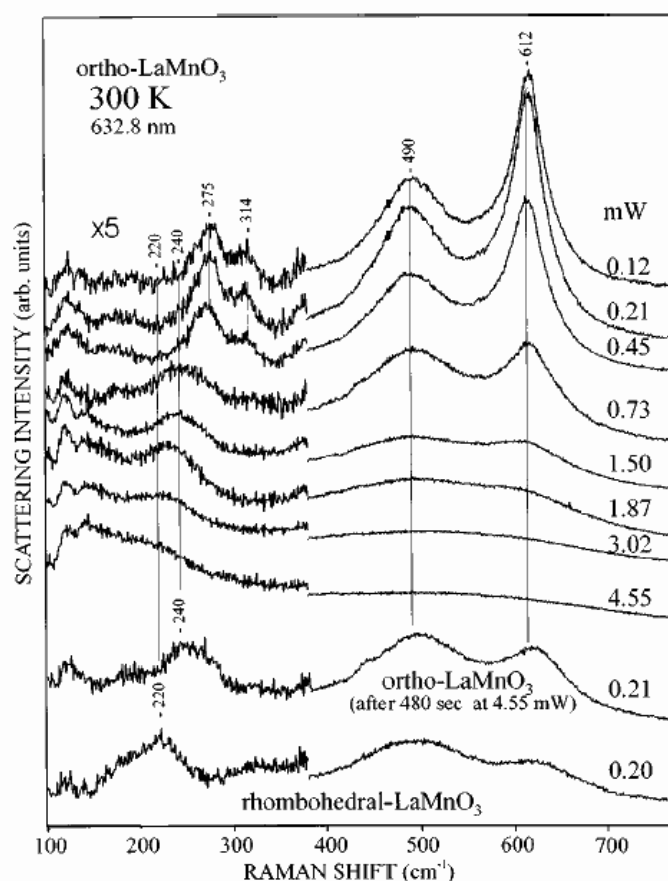
Фиг. 68. Поляризираните Раманови спектри на орторомбичен YMnO_3 , получени в различни конфигурации на разсейване. Лявата част на спектрите е умножена по число, дадено на фигурата.



Фиг. 69. Поляризиран Раманови спектри на орторомбичен LaMnO_3 (пр. гр. $Pnma$), получени в различни конфигурации на разсейване. Горے за сравнение е даден $x'x'$ спектъра на YMnO_3 . Лявата част на спектрите е умножена по число, дадено на фигурата.

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

Интересна особеност на тези материали е силната им чувствителност към локално прегряване. Докато спектрите на YMnO_3 са снети с мощност на образа под 2 mW, то за получаване на спектри без ефекти на прегряване в случая на LaMnO_3 мощността трябваше да бъде под 0.2 mW (!). Зависимостта на Рамановите спектри от използваната мощност и предизвиканата локална структурна трансформация от орторомбична към ромбоедрична фаза под действие на лазерното лъчение е показана на Фиг. 70. Първият извод от получените спектри на RMnO_3 ($R = \text{La}, \text{Y}$) е, че спектрите от тип xx и zz са абсолютно еднакви, сигурен знак за фино двойникуване на кристалите в xz равнината (двойниците имат успоредни y оси и разменени x и z оси).



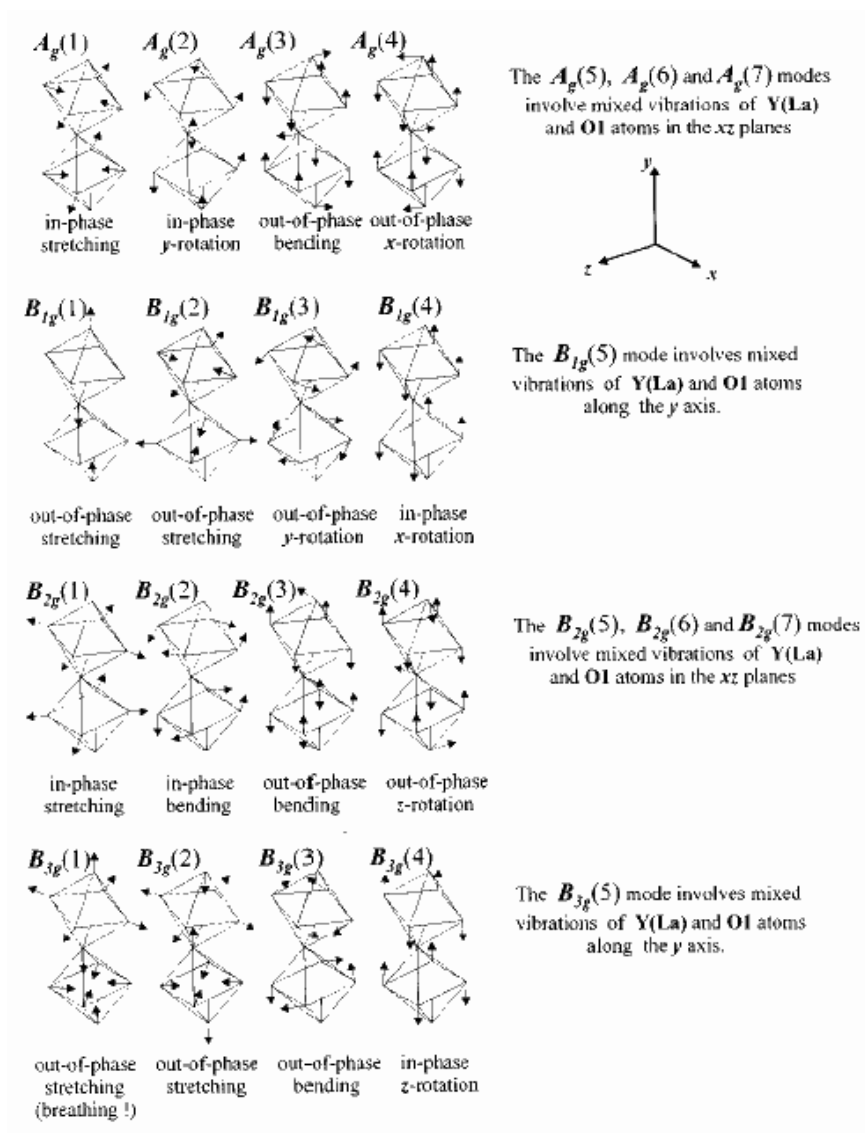
Фиг. 70. Раманови спектри на орторомбичен LaMnO_3 ($Pnma$), получени с нарастваща лазерна мощност. Рамановият спектър на ромбоедричен ($R\bar{3}c$) също е даден. Лявата част на спектрите е умножена по число, дадено на фигурата.

Това прави невъзможно различаването на модове със симетрия B_{1g} и B_{3g} . Правилата на отбор в различните използвани конфигурации на разсейване са следните: $x'x'(z'z') \rightarrow A_g + B_{2g}$; $x'z'(z'x') \rightarrow A_g$ (слаб); $yy, xx(zz) \rightarrow A_g$; $y'x'(x'y') \rightarrow B_{1g} + B_{3g}$; $xz(zx) \rightarrow B_{2g}$. Така наблюдаваните линии са разделени в четири групи в зависимост от тяхната симетрия (виж табл. 30). От литературата [200-202] бяха намерени всички надеждни поляризирани Раманови спектри и честотите на линиите в тях са също съпоставени с наблюдаваните за RMnO_3 ($R = \text{La}, \text{Y}$) (виж табл. 30).

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

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

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



Фиг. 71. Раманово-активни фонони за RZO_3 материали с $Pnma$ структура (тип $GdFeO_3$).

Тъй като R-O връзките са значително по-дълги от Mn-O връзките бе предположено, че направленията на трептене на кислородните атоми във всички модове ще бъдат или успоредни, или перпендикулярни на Mn-O връзките. Освен това тъй като Mn-O подрешетка може да се разглежда като съставена от върхнодопиращи се MnO_6 октаедри, то може да се очаква, че формите на трептенията трябва да наподобяват тези в свободна MnO_6 октаедрична молекула. Използвайки всички тези съображения бяха конструирани формите на всичките 24 Раманово-активни мода (виж Фиг. 71).

Таблица 30. Експериментални стойности на честотите на Рамановите линии за различни RZO_3 материали с $Pnma$ структура. Резултатите от LDC за $RMnO_3$ ($R = La, Y$) също са дадени. Предположението за формата на трептението е дадена като условно в скобите е или направлението на трептене, или номера на мода съгласно Фиг. 71. Симетрията на линиите с B_{1g} или B_{3g} е определена единствено чрез сравнение с LDC.

Мод	$YMnO_3$ Експ.	$YMnO_3$ LDC	$LaMnO_3$ Експ.	$LaMnO_3$ LDC	форма	$YAlO_3$ [200]	$YCrO_3$ [200]	$GdAlO_3$ [200]	$ErFeO_3$ [201]	$HoFeO_3$ [202]
A_g	151	104	140	81	R(x)	150	156	141	112	109
A_g	188	147	198	162	R(z)	197	188	158	140	139
A_g	288	223	257	246	$A_g(2)$	278	282	260	273	270
A_g	323	304		263	O1(x)	345	346	326	345	340
A_g	396	407	284	326	$A_g(4)$	412	429	390	434	425
A_g	497	466	493	480	$A_g(3)$		492	480	505	495
A_g	518	524		582	$A_g(1)$	553	566	562		
B_{1g}	205	181	184	182	R(y)					
B_{1g}	284	288		254	$B_{1g}(3)$	270	272	246	264	
B_{1g}	383	342		347	$B_{1g}(4)$	403	413		365	
B_{1g}		413		575	$B_{1g}(2)$	555				
B_{1g}		593		693	$B_{1g}(1)$					
B_{2g}	151	137	109	123	R(z)	157			112	
B_{2g}	220	162	170	150	R(x)	219	223	161	163	159
B_{2g}	317	285		218	$B_{2g}(4)$					
B_{2g}	341	393	308	369	O1(z)	283	318	285	322	
B_{2g}	481	470	481	464	$B_{2g}(3)$		502	480	505	
B_{2g}	537	583		509	$B_{2g}(2)$	552				
B_{2g}	616	617	611	669	$B_{2g}(1)$					
B_{3g}	178	145		158	R(y)	197	176	157		
B_{3g}	336	363	320	343	$B_{3g}(4)$					
B_{3g}		390		462	$B_{3g}(3)$	470	487	472	481	
B_{3g}		476		603	$B_{3g}(2)$	540	569	568		
B_{3g}		610		692	$B_{3g}(1)$					

Направените пресмятания на динамиката на решетката (LDC) в по-голямата част напълно потвърдиха предсказаната форма. LDC не потвърди, обаче очакваното смесване на трептенията на R и O1 и затова на Фиг. 71 те са дадени като “чисти” модове. Освен

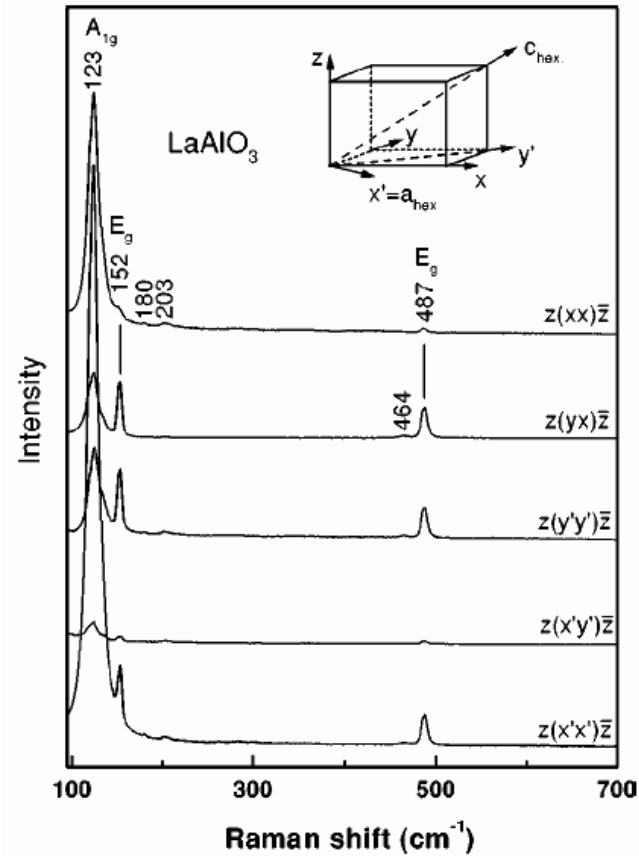
това в диапазона на средните честоти поради малката разлика в честотите на някои модове с еднаква симетрия, LDC дава значително смесване на формите, което прави трудно обвързването на една линия към точно определен мод. От табл. 72 може да се забележи очакваното $m^{-1/2}$ отместване на честотите на модовете в съединенията, съдържащи Y или лантанид заради значителната разлика в техните маси. Тук ще се коментират само два мода, оказали се важни в по-нататъшните изследвания на този тип материали. Единият мод е $B_{2g}(1)$, дишащ за $MnO(2)_4$ квадрати, във фаза за две съседни Mn-O (010) равнини и даващ най-интензивна линия в спектрите (съответно на 611 cm^{-1} в $LaMnO_3$ и 616 cm^{-1} в $YMnO_3$). Другият е $A_g(4)$, ротационен за MnO_6 октаедри, с ос на въртене по оста x . Този мод има формата на едната (по-голямата) от двете статични дисторсии от ротационен тип (в означенията на Glazer от тип (a^+0a^-)). Неговата честота значително се различава в двата изследвани материала (съответно на 284 cm^{-1} в $LaMnO_3$ и 396 cm^{-1} в $YMnO_3$). Както се вижда от Фиг. 70, тя значително се променя в условия на лазерно прегряване (намалява с увеличаване на температурата) и остава значително по-ниска в ромбоедричния $LaMnO_3$ (около 220 cm^{-1}).

4.2 Ромбоедричен $LaMnO_3$ и $LaAlO_3$

Ромбоедричната фаза на $LaMnO_3$ предизвиква специален интерес, тъй като част от легираните манганити $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R – лантанид, A – Ba, Sr), проявяващи колосално магнитосъпротивление около температурата на прехода си метал-изолатор, имат тази структура. Тъй като $LaMnO_3$ е диелектрик, може да се очаква, че Ян-Телеровите (JT) дисторсии на MnO_6 октаедри ще дадат принос във фононните спектри. Поради изключително слабите интензивности и ниските стойности на лазерна мощност, при които се наблюдава локално прегряване, до момента на нашето изследване добри поляризираны Раманови спектри на $LaMnO_3$ не бяха получени, а за наблюдаваните широки слаби ивици в неполяризираните спектри беше предположено, че се дължат на двуфононно разсейване. [203] Ние решихме да изследваме паралелно $LaAlO_3$ и $LaMnO_3$ тъй като първият има идеална $R\bar{3}c$ структура (шест равни Al-O връзки в AlO_6 октаедри), докато заради JT дисторсии различните по дължина Mn-O връзки в MnO_6 октаедри са случайно разпределени в Mn-O подрешетка. Последното трябваше да даде някакво отражение в Рамановите спектри.

Монокристалът $LaAlO_3$, с който разполагахме, е плочка ($5 \times 5 \times 0.5$) mm^3 с ръбове, успоредни на квазикубичните кристалографски оси. Разглеждането му под

микроскоп, използвайки линейно поляризирана бяла светлина, показва, че монокристалът съдържа двойници с ширина около 20 μm , достатъчно големи за да могат да се наблюдават Раманови спектри от един двойник. Получените поляризирани спектри от един от тях са показани на Фиг. 72.



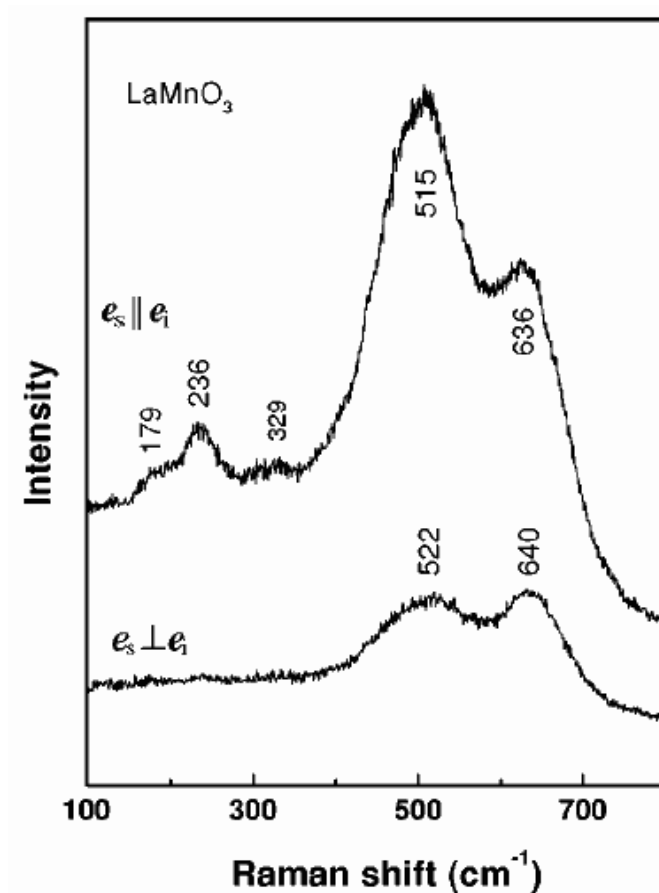
Фиг. 72. Поляризирани Раманови спектри в различни конфигурации на разсейване, получени от LaAlO_3 двойник с квазикубична $[100]$ повърхност. Чертежът показва символите, използвани за различните кристални направления. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Тъй като използваните направления на падащата и разсеяната светлина не съвпадат с хексагоналните оси на ромбоедричната кристална структура, с помощта на табулираните Раманови тензори в хексагоналния базис [30]:

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

бяха пресметнати очакваните интензивности в експериментално достъпните конфигурации на разсейване (виж таблица 31). Силните линии на 123, 152 и 487 cm^{-1} доминират в наблюдаваните спектри. Използвайки направените LDC (виж таблица 32) може да се определи симетрията и произхода на тези линии по следния начин: 123 cm^{-1} –

A_{1g} (въртене на AlO_6 октаедри около хексагоналната $[001]_h$ ос), 152 cm^{-1} – E_g (чисто La трептене в хексагоналната $(001)_h$ равнина), 487 cm^{-1} – E_g (чисто кислородно деформационно трептене на AlO_6). Формата на трептенията е дадена на Фиг. 74.



Фиг. 73. Раманови спектри в успоредна и кръстосана поляризация получени от зърно $LaMnO_3$ с неизвестна ориентация. $\lambda_L = 632.8\text{ nm}$.

Таблица 31. Очаквана интензивност на Раманово-активните модове на $LaAlO_3$ в еспериментално достъпните конфигурации на разсейване.

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

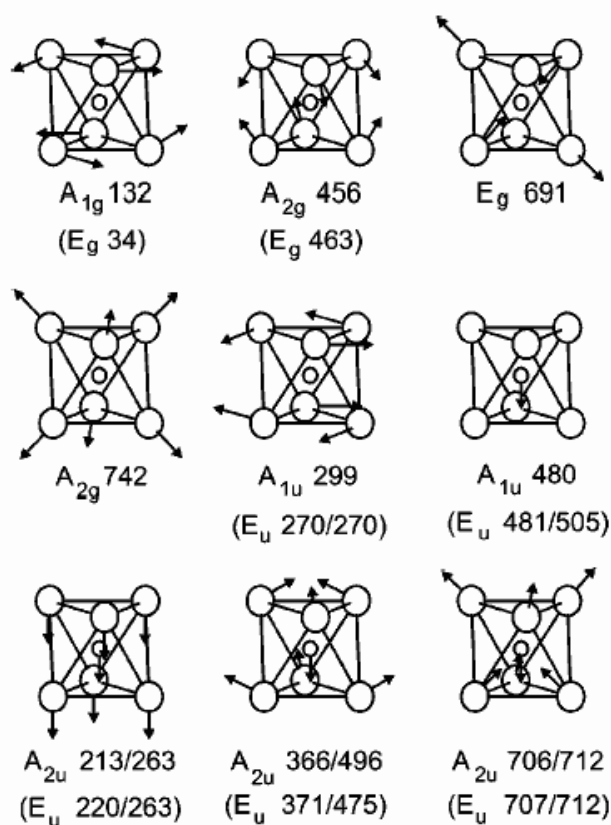
Линия, съответстваща на E_g мода с изчислена честота 691 cm^{-1} , не е наблюдавана, което показва, че тя има изключително слаба интензивност. Петият последен очакван

Раманово-активен E_g мод (въртене на AlO_6 октаедри около ос, перпендикулярна на хесагоналната $[001]_h$ ос) с изчислена честота 34 cm^{-1} е прекалено близо до лазерната линия и не може да се наблюдава с използваният единичен спектрометър LabRAM.

Таблица 32. Изчислени честоти (в cm^{-1}) на четните (горната половина) и нечетните (долната половина) модове в ромбоедричните $LaAlO_3$ и $LaMnO_3$ и техният произход. Съответстващите модове от R- и Γ -точката на кубичната структура $Pm\bar{3}m$ са дадени в последната колона. Модовете със симетрия A_{2g} и A_{1u} са тихи.

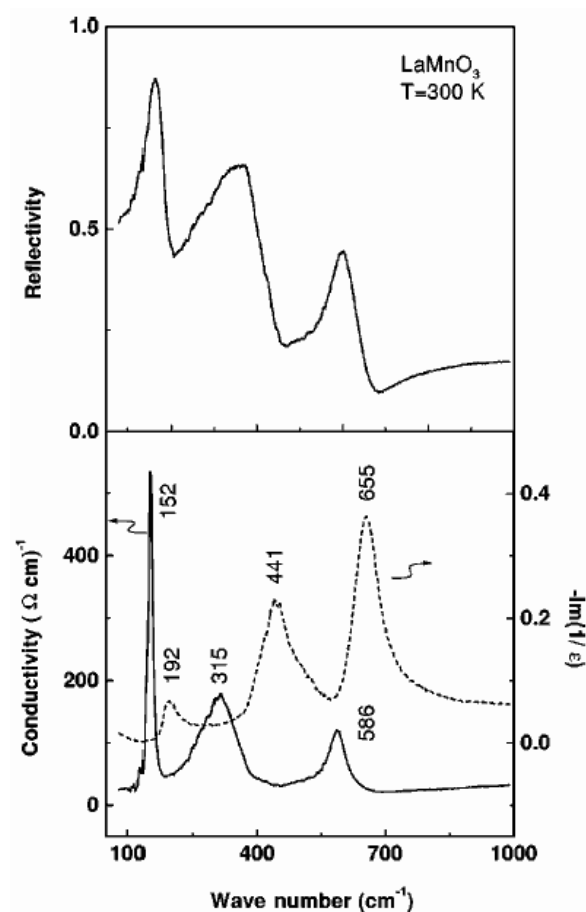
LaAlO ₃			LaMnO ₃				
A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1g}	A_{2g}	E_g	Произход	Модове в $Pm\bar{3}m$
132		34	249		42	Ротационен	$F_{2u}(R)$
	158	163		139	163	La	$F_{1u}(R)$
	456	463		441	468	Деформационен	$F_{1u}(R)$
		691			646	Валентен (antistr.)	$E_u(R)$
	742			716		Валентен (“дишащ”)	$A_{2u}(R)$
A_{1u}	A_{2u}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

Тя обаче е наблюдавана в пионерската работа на Scott [204] с честота 33 cm^{-1} . В тази работа обаче, линията на 150 cm^{-1} (La E_g мод) е интерпретирана като “ghost line”, а слабата линия на 470 cm^{-1} като Раманово-активен E_g мод. Последната линия е наблюдавана и в нашите спектри с поляризационни свойства като тези на останалите E_g линии. Следвайки проведените LDC, ние предполагаме, че тази линия (при нас с честота 464 cm^{-1}), както и още две слаби линии (съответно на 180 и 203 cm^{-1} , виж Фиг. 72) не съответстват на еднофононно Раманово разсейване.



Фиг. 74. Изчислени форма и честота на оптичните фонони в LaAlO_3 . Нарисуван е само един октаедър. Хексагоналната c ос (успоредна на C_3) е вертикална. Заради близката форма на двойките модове, произлизащи от трикратно изродени модове в кубичната перовскитна структура, са дадени формите само на неизродените A -тип модове.

Сравнявайки експериментално наблюдаваните относителни интензивности в различните експериментално достъпни конфигурации на разсейване може да се определи и относителната големина на стойностите на елементите в тензорите на Раманово-активните модове. Двете E_g линии имат равни интензивности в yx , $y'y'$ и $x'x'$ поляризации и пренебрежими в xx и $x'y'$ поляризации. Това е възможно, ако $d = -c/\sqrt{2}$. За A_{1g} линията отношението на интензивностите в $x'x'$, xx , yx и $y'y'$ поляризации е близко до 9:4:1:1, което изисква да е изпълнено неравенството $a \gg b$. Би могло да се очаква същото и за съответстващия A_{1g} мод в LaMnO_3 . Поляризирани спектри на LaMnO_3 са получени от полираната повърхност на керамичен образец, съдържащ изотропни зърна с неправилна форма. Опитите да се получат различни спектри съответно в успоредна и кръстосана поляризация от различни зърна и ориентации бяха неуспешни. Това може да се обясни с фино двойникуване с размери на двойниците, по-малки от размера на лазерното петно (1-2 μm). Получените два типа спектри (съответно в успоредна и кръстосана поляризация) са представени на фиг. 73.



Фиг. 75. Спектър на отражение в далечната инфрачервена област на LaMnO_3 (горе) и пресметнатите от него имагинерна част на диелектричната проникваемост и функцията на загубите $[-\text{Im}(1/\epsilon)]$ (долу).

За да се избегнат ефекти на локално прегряване, използваната лазерна мощност бе ограничена до 0.2 mW. Както и в случая на орторомбичен LaMnO_3 , използването на по-големи мощности води до поява в спектрите на силен фон, отместване на линиите към по-ниски честоти и намаляване на тяхната интензивност. В Рамановите спектри се наблюдават общо 5 линии – 179, 236, 329, 520 и 640 cm^{-1} . Първото впечатление е, че спектрите наподобяват много повече тези на орторомбичния LaMnO_3 , отколкото на изоструктурния LaAlO_3 . Използвайки направените LDC изглежда лесно четири (тези на 179, 236, 520 и 640 cm^{-1}) от наблюдаваните пет линии да се свържат с четири от очакваните 5 Раманово-активни мода – [изчислените с честоти 163 cm^{-1} (La E_g мод), 249 cm^{-1} (ротационния A_{1g} мод), 468 cm^{-1} (чисто кислородният деформационен E_g мод) и 646 cm^{-1} (чисто кислороден валентен E_g мод)]. По-нататък, обаче ние ще се аргументираме, че последните два високочестотни мода (на 520 и 640 cm^{-1}) имат различен произход.

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

а) резултатите от LDC дават изчислена честота 249 cm^{-1}

б) ъгълът на статичното завъртане на октаедрите α е свързано просто с x параметъра на позицията на кислорода ($x, \bar{x} + 0.5, 0.25$) в ромбоедричната структура [205]:

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

и може лесно да бъде пресметнат от достъпните кристалографски данни. Например, за серията ромбоедрични RAlO_3 ($R = \text{La, Pr, Nd}$) честотата на A_{1g} мода се увеличава два пъти (от 122 cm^{-1} за $R = \text{La}$ до 241 cm^{-1} за $R = \text{Nd}$) [204]. Сравнението на честотите на този мод в изследваните LaAlO_3 (123 cm^{-1}) и LaMnO_3 (236 cm^{-1}) наистина корелира със стойностите на x и съответно ъгъла α в двете фази. В LaAlO_3 $x = 0.475$ [73], а в LaMnO_3 $x = 0.443$ [74], откъдето за ъгъла на завъртането на октаедрите в двете структури се получава съответно $\alpha \approx 5^\circ$ и $\alpha \approx 11^\circ$.

Подобно голямо “омекване” се наблюдава и за една от линиите в Рамановите спектри на легирани $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [206]. При увеличаване на Sr от $x = 0.1$ до $x = 0.3$ честотата на линията намалява (при стайна температура) от 240 cm^{-1} до 190 cm^{-1} . Втвърдяване на тази линия с 20 cm^{-1} се наблюдава при охлаждане на образците от стайна температура до хелиеви температури. Подобни ефекти (без да са давани убедителни обяснения) са наблюдавани и за някои от линиите в орторомбични (тип GdFeO_3) RTiO_3 ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) структури. [207]

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

съдържанието на Sr [206]. Трето, в Рамановите спектри на тънки филми $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, отложени върху LaAlO_3 , тези две линии се виждат само в диелектричната високотемпературна фаза като под температурата на прехода метал-изолатор ($T_c = 260\text{K}$) те изчезват напълно [C25]. Симетрията на ромбоедричната кристална структура ($R\bar{3}c$) налага равенство на шестте Mn-O връзки. Обаче октаедрите MnO_6 заради наличието на Mn^{3+} йони са деформирани в диелектричната фаза заради JT ефект [76]. Пряка връзка между степента на JT дисторсии на тези октаедри и проводимостта и магнитните свойства на структурата са наблюдавани от Booth *et al.* [208]. Следователно може да се приеме, че интензивността на тези две линии корелира със степента на JT дисторсии и те могат да се разглеждат като активирани от тези дисторсии, а иначе са забранени в идеалната $R\bar{3}c$ структура. Тъй като по позиция са много близки до двете най-силни линии в орторомбичния LaMnO_3 , то може да се приеме, че техният произход се дължи на валентни и деформационни кислородни трептения [C21].

Инфрочервени спектри на поглъщане и отражение на перовскити от типа ABO_3 (A – рядка земя, B – преходен метал или Al) са публикувани в много работи. За LaAlO_3 това са работи [209-212]. Но дори за тази относително проста перовскитна структура, поради липса на LDC, определянето на произхода на наблюдаваните ивици е доста нееднозначно. С направените тук LDC публикуваните досега данни могат лесно да се интерпретират (виж таблица 33).

Таблица 33. Експериментални и пресметнати ТО честоти (в cm^{-1}) за LaAlO_3 . Данните от [209, 210] са получени от ИЧ спектри на пропускане, а тези от [211,212] – от ИЧ спектри на отражение.

Couzi <i>et al.</i> [209]	Saine <i>et al.</i> [210]	Calvani <i>et al.</i> [211]	Zhang <i>et al.</i> [212]	LDC [C24]	Произход
190	218	182	184	213 (A_{2u}) + 220 (E_u)	(Al + O) - La
				270 (E_u)	Торзионен
440	460	429	428	366 (A_{2u}) + 371 (E_u)	Деформац.
525		501	496	481 (E_u)	Al
675	680	657 + 695	652 + 692	706 (A_{2u}) + 707 (E_u)	Валентен

Съгласно симетрията на ромбоедричната $R\bar{3}c$ структура, съществуват $3A_{2u}$ и $5E_u$ инфрачервено-активни мода. Трите $3A_{2u}$ и три от петте E_u мода образуват двойки, произхождащи от трите трикратно изродени F_{1u} инфрачервено-активни мода в идеалната кубична $Pm\bar{3}m$ структура. Съгласно LDC те са съответно (1) нискочестотно трептене на Mn/Al-O подрешетка в противофаза на La атоми, (2) средночестотно деформационно кислородно и Mn/Al трептене, (3) високочестотно валентно кислородно и Mn/Al трептене. Тъй като разцепването се дължи на ромбоедричната дисторсия, а тя в този случай е малка, то се очаква честотите на модовете в тези двойки да са близки (LDC дава разцепване $< 7 \text{ cm}^{-1}$). Тъй като тази разлика е значително по-малка, както от тяхното TO-LO разцепване, така и от тяхната наблюдавана ширина (до 50 cm^{-1}), то в инфрачервените спектри би трябвало да доминират само 3 силни ивици.

Останалите $2E_u$ мода образуват двойки с неактивни A_{1u} модове. Тези двойки съответстват в кубичната структура на трикратно изродените “тихи” $F_{2u}(\Gamma)$ (торзионно трептене на кислородните октаедри) и $F_{2g}(R)$ (трептене предимно на Mn/Al атоми от R-точката на зоната на Брилуен). Тъй като тяхното активиране са дължи на слабата ромбоедрична дисторсия, то съответно се очаква и тяхната интензивност в ИЧ спектри да е слаба. Освен това за последните модове се очаква силно отместване на честотата в Al- и Mn- перовскити заради голямата разлика в техните маси $[\omega_{Al} / \omega_{Mn} \approx (m_{Mn} / m_{Al})^{1/2} = 1.43]$. В ИЧ-спектри на LaAlO_3 слаба четвърта ивица (доминиращо Al трептене) е наблюдавана около 500 cm^{-1} , то в спектрите на LaMnO_3 съответстващия Mn- мод се очаква да е около 350 cm^{-1} . Наистина, в LaCoO_3 такава ивица е наблюдавана на 328 cm^{-1} [213], което е в съответствие с отношението на масите на Al и Co.

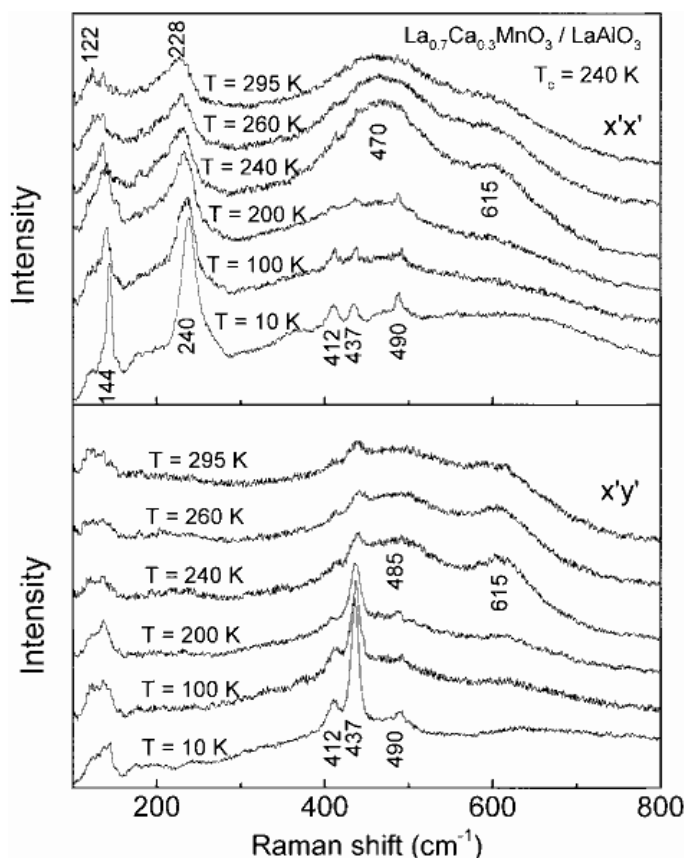
Спектърът на отражение в далечната инфрачервена област на LaMnO_3 , както и пресметнатите от него (използвайки Крамерс-Крониг анализ) имагинерна част на диелектричната проницаемост и функцията на загубите $[-\text{Im}(1/\epsilon)]$ са дадени на Фиг. 75. Резултатите са в съгласие с публикуваните по-рано работи за нелегиран [214] и легиран [215,216] ромбоедричен LaMnO_3 . В спектъра се виждат само три силни ивици с TO-LO честоти съответно на $152/192$, $315/441$ и $586/655 \text{ cm}^{-1}$. Те могат да се отнесат към трите A_{2u} - E_u двойки, произхождащи от трите $F_{1u}(\Gamma)$ кубични мода. Сравнението на двата метода (Рамановата и инфрачервената спектроскопия) показва очевидните предимства на първия за възможностите за наблюдение на ефектите на ромбоедричната и JT дисторсии.

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

Тук ще се дискутират резултатите, получени от изследването с Раманова спектроскопия на 4 серии тънки филми $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, отложени върху четири вида подложки (LaAlO_3 , SrTiO_3 , YSZ и MgO). Пълните изследвания на техните структурни, електрични и магнитни свойства са дадени в [217]. С понижаване на температурата легираната $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ структура (в кристални или керамични образци) минава през съвпадащи по температура парамагнитен (PM) – феромагнитен (FM) и изолатор-метал преходи, като температурата на прехода зависи от степента на легиране с Ca [82]. При $x = 0.3$ критичната температура е максимална (около 260 K, виж фиг. 16). При тънки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ филми, обаче кристалната им структура, както и техните физични свойства се влияят от типа подложка (в частност от разликата в параметрите на решетките им в квазикубично приближение “lattice mismatch film-substrate”). Сравняването на поляризирани Раманови спектри при стайна температура, получени от четирите типа филми показва, че филмите върху LaAlO_3 и SrTiO_3 са монокристални и ориентирани в квазикубично приближение, докато останалите - върху YSZ и MgO – поликристални (при тях Рамановите спектри са едни и същи независимо от ориентацията на поляризацията на падащата светлина). Това корелира с факта, че докато в случая на LaAlO_3 разликата между параметрите на решетката между филма и подложката е 1.8 %, то в случая на MgO тя достига до 9.0 %. В случая на филмите, отложени върху SrTiO_3 и MgO , прецизни температурни зависимости на Рамановите спектри не можаха да бъдат измерени. Причината е, че поради дефокусирането на лазерния лъч от прозорчето на криостата, в измерените спектри доминираше сигнал от силните спектри на подложките (виж Фиг. 77). Температурни зависимости на Рамановите спектри на останалите два типа филми - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ върху LaAlO_3 и YSZ са показани на Фиг. 76 и 77.

Преди обсъждането на наблюдаваните спектри е нужно да се отбележат следните предварително известни факти за този тип материали. С дифракционни методи легираната $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ кристална структура е орторомбична – тип $Pnma$, в целия интервал на легиране $0 \leq x \leq 1$. С други думи ротационният тип дисторсии [с означение на Glazer ($a^-b^+a^-$)] са пространствено подредени (кохерентни). Тези дисторсии водят до познатите (от случая на орторомбичния LaMnO_3) Раманово-активни фонони, като поне един от тях ($A_g(4)$) ясно корелира по честота с едната (a^-0a^-) от двете ротационни дисторсии [C21]. От друга страна замяната на La^{3+} с Ca^{2+} води до наличието на два вида манганови йони – Mn^{3+} и Mn^{4+} . Първите са JT йони (кислородните октаедри около тях са

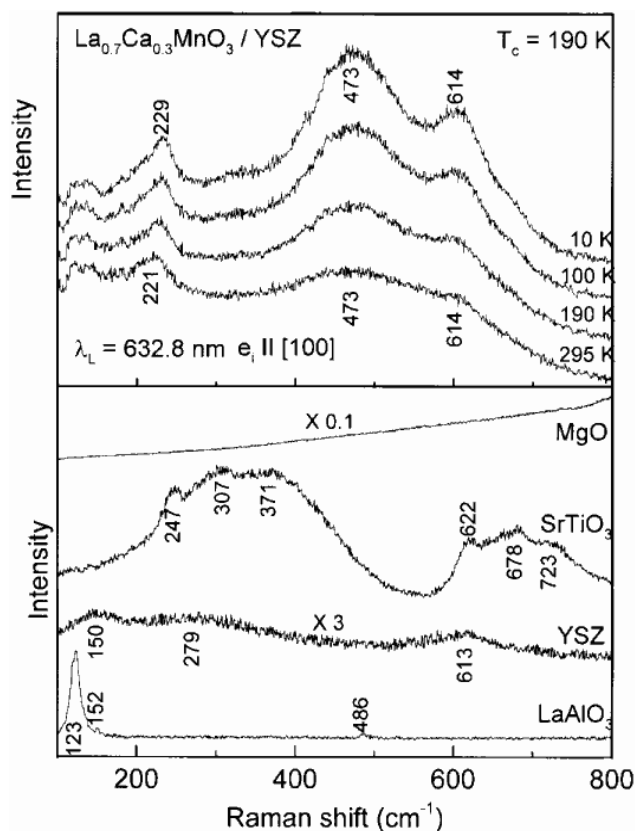
деформирани, виж Фиг. 14), а вторите не са (около тях шестте Mn-O връзки са с равни дължини). Този тип JT дисторсии в случая на диелектрични образци (ромбоедричния LaMnO_3) са статични, но пространствено неупорядочени (некохерентни). Тези дисторсии също дават принос в Рамановите спектри [C24]. В случая на легирани образци електричната проводимост се осъществява чрез скокове на електрони от Mn^{3+} към Mn^{4+} йони. Заедно с електроните се преместват и октаедричните деформации. Възниква въпросът как крайното време на живот на JT дисторсия на един октаедър ще се отрази на Рамановите спектри.



Фиг. 76. Поляризирани Раманови спектри при различни температури на ориентиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c = 240$ K) филм, отложен върху LaAlO_3 . Конфигурациите на разсейване са означени на фигурата. Линията между 122 и 144 cm^{-1} се дължи на LaAlO_3 .

В Рамановите спектри на високотемпературната диелектрична парамагнитна фаза на $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ доминират три линии: около 230, 480 и 680 cm^{-1} . До момента на нашите изследвания техният произход беше доста противоречиво определян като: (а) квази-кубични F_{1u} ИЧ-активни модове, активирани от локални дисторсии [218], (б) двуфонно Раманово разсейване [203, 219], (в) Раманово-активни фонони за орторомбичната $Pnma$ структура [220]. Последната хипотеза изглежда много приемлива,

защото честотите на тези три линии са много близки до честотите на трите най-силни линии, наблюдавани в орторомбичния LaMnO_3 [C21].



Фиг. 77. Раманови спектри при различни температури на поликристален $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c = 190\text{ K}$) филм, отложен върху YSZ. Раманови спектри при стайна температура на използваните подложки. Поляризацията на падащият лъч е успоредна на кубичното [100] направление. Без анализатор.

Наистина, най-нискочестотната линия на около 230 cm^{-1} може да се отнесе към чисто кислородното либрационно (ротационно) трептене на MnO_6 октаедри [“мекия” $\text{Ag}(4)$ мод]. Допълнителни аргументи са отместването по честота на тази линия при изотопно ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) кислородно заместване [220], както и силната зависимост на честотата ѝ при заместване на А-атомите [203, 219] (всъщност силна зависимост от стойността на $(a^{\prime}0a^{\prime})$ дисторсията). За разлика от тази линия двете високочестотни линии могат да се определят като активирани от некохерентните JT дисторсии. Те се наблюдават както в орторомбични, така и в ромбоедрични образци и определено не са чувствителни към вида далечен порядък. Тяхната интензивност може да е мярка за големината на JT дисторсии. Внимателното разглеждане на поляризираните спектри, показани на Фиг. 76, показва, че интензивността на тези три линии в образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ (наблюдават се в различни поляризации) – около 470, 485 и 610

cm^{-1} зависи силно от електричното съпротивление на образците. С понижаване на температурата интензивността на тези линии нараства, достига максимум при критичната температура около 240 K и след това бързо намалява в нискотемпературната проводяща феромагнитна фаза, следвайки изменящото се по същия начин електрично съпротивление на образца. В поликристалния $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ образец, който при ниски температури преминава във феромагнитна фаза (с $T_C = 190 \text{ K}$), но остава с големи стойности на електричното съпротивление, интензивността на тези линии плавно нараства с намаляване на температурата, следвайки аналогичното нарастване на електричното съпротивление (Фиг. 77). От сравнението на тези два случая може да се направи категоричния извод, че степента на JT дисторсии корелира с електричното съпротивление на структурата, но не и с наличието или липсата на магнитно подреждане, в съгласие с резултатите на Bilinge *et al.* [221].

Ширината на линиите около 470, 485 и 610 cm^{-1} има ясно изразен минимум при T_C . Тази зависимост е обяснена в рамките на следния прост модел (автор на модела е В. Г. Иванов, съавтор в [C25]). Ширината на една фононна линия се определя от средното време на живот на фонона. То зависи главно от два фактора: времето на анхармоничната решетъчна релаксация τ_{anh} , т.е. времето за разпад на този фонон на двойка фонони с противоположни квазиимпулси, и от средното време на живот τ_{pol} на JT полярон на дадена Mn^{3+} позиция. Следователно, температурната зависимост на ширината на линията в този случай може да се изрази така:

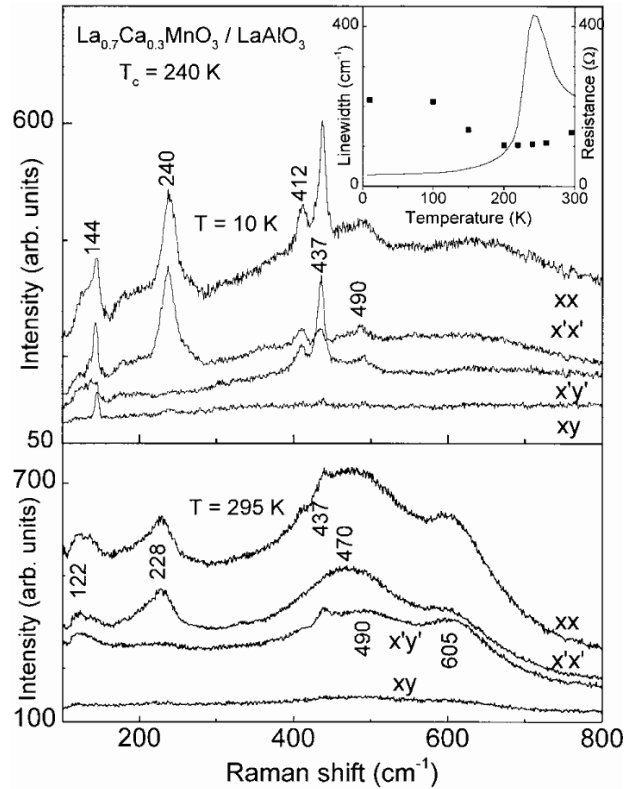
$$\Gamma = 2/c(1/\tau_{anh} + 1/\tau_{pol}) \quad (4.2)$$

Малките JT поларони са добре дефинирани квазичастици при $\tau_{pol} \gg \tau_{anh}$. В този случай (който се реализира при температури около T_C и по-високи от нея, т.е. във високотемпературната диелектрична фаза) фононните линии, активирани от JT дисторсии са ясно изразени (виж Фиг. 78).

При температури под T_C заради увеличената подвижност на електроните, τ_{pol} става сравнимо или дори по-малко от τ_{anh} . Това означава, че квазистатичната дисторсия на октаедрите не може да се развие около Mn^{3+} за време τ_{pol} . Съответно JT активираните линии изчезват. За да се оцени времето τ_{pol} количествено се използва формулата, описваща постояннотоковото съпротивление в модела на скачащи малки поларони (“hopping small polarons”):

$$\rho \approx \frac{\tau_{pol} k_B T}{e^2 n a^2} \quad (4.3)$$

където n е концентрацията на поляроните (т.е. концентрацията на йоните Mn^{3+}) равна на $(1-x)/a^3$, където x и a са съответно легирането (концентрацията на Ca) и дължината на скоковете (приета равна на разстоянието между два съседни атома Mn-Mn). От ур-ие (4.3) следва, че $1/\tau_{\text{pol}}$ е пропорционално на T/R .



Фиг. 78. Поляризиран Раманови спектри при 10 K (горе) и 295 (долу) на ориентиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C = 240$ K) филм, отложен върху LaAlO_3 . Конфигурациите на разсейване са означени на фигурата. Линията между 122 и 144 cm^{-1} се дължи на LaAlO_3 . Малката фигура показва температурната зависимост на ел. съпротивление на филма (непрекъсната линия) и ширината на линията около 610 cm^{-1} (квадратчета).

Така ур-ие (4.2) може да се запише във вида

$$\Gamma(T) = \Gamma_0(1 + 2n(\omega/2)) + AT/R \quad (4.4)$$

където $n(\omega/2)$ е Бозе-фактора, а Γ_0 и A са неизвестни константи. Направен е фит с ур-ие (4.4) към експерименталните данни за ширината на линията около 610 cm^{-1} , използвайки експериментално измерената зависимост на съпротивлението от температурата. Получената стойност за τ_{pol} за максималното време на живот на полярона (при T_C) е 6.7 ps, което е в съгласие със данните за съпротивлението. От ур-ие (4.3) се получава $\rho(T_C) = 1.9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot m$. От друга страна за плосък образец $\rho \propto Rd$, където d е дебелината на филма, а коефициентът на пропорционалност зависи от точната геометрия на

измерването на съпротивлението. В нашия случай $d = 400 \text{ nm}$, а $R = 430 \text{ }\Omega$ при T_C , откъдето се получава $\rho(T_C) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega \cdot m$, много близка до стойността, получена от Рамановите спектри.

Следва да се отбележи значителното намаляване на ширината на линията около 230 cm^{-1} под T_C (виж Фиг. 76 и 78). Това стесняване е забелязано от Podobedov *et al.* [219] като за причина са посочени спин-решетъчно взаимодействие във феромагнитната фаза. По наше мнение по-приемливо обяснение за стесняването на линията е нарастването на структурната кохерентност (подобряването на далечния порядък) при изчезването на динамичните JT дисторсии, както оригинално е предложено от Irwin *et al.* [220].

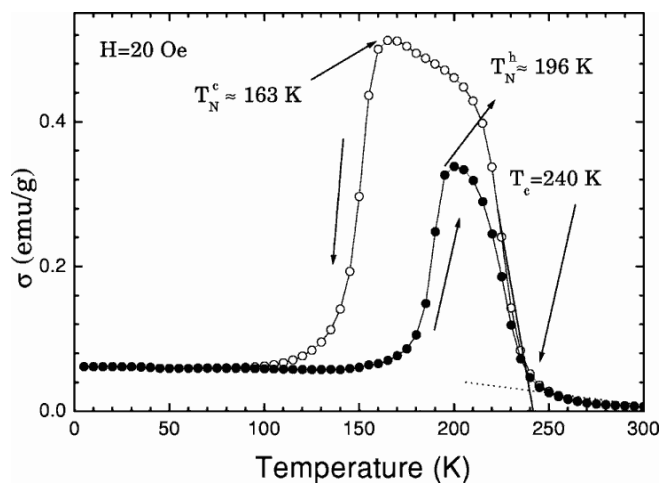
Трябва да се отбележи, че подобна промяна в Рамановите спектри при преход метал-изолатор е наблюдавана и в образци, в които са създадени Mn^{4+} йони не чрез заместване на La^{3+} с Ca^{2+} , а чрез създаване на катионни ваканции в структурата. Така в образци със стехиометрия $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ и с ромбоедрична кристална структура също се наблюдава преход изолатор-метал при $T_C = 200 \text{ K}$. По аналогичен начин в нискотемпературната проводяща феромагнитна фаза изчезват JT активираните високочестотни линии. Аналогични са и промяната на ширината и интензивността на тези линии с температурата. Подробности са дадени в [C27].

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

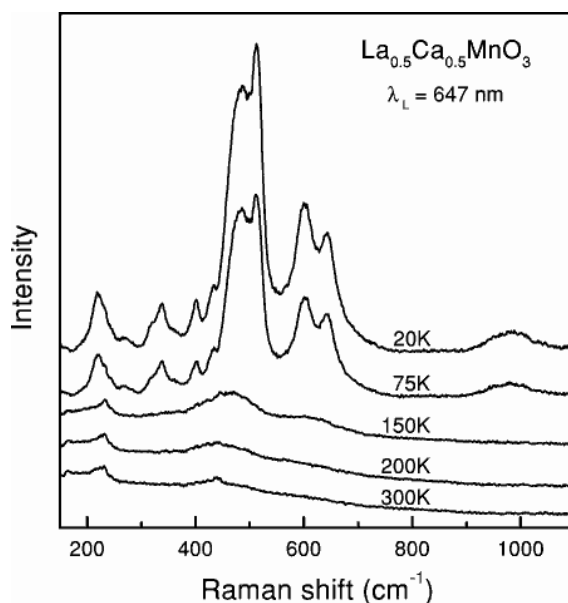
Тук се представят резултатите от изследванията на Рамановите спектри на микрокристали $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. С понижаване на температурата образецът преминава последователно през два прехода (виж Фиг. 16 и Фиг. 79). Първият преход е от високотемпературна парамагнитна към феромагнитна фаза с $T_C = 240 \text{ K}$. Вторият преход е от междинната феромагнитна фаза към нискотемпературната антиферомагнитна диелектрична фаза, която е зарядово и орбитално (COO) подредена (виж Фиг. 16). Температурата T_N на този преход има хистерезис и е в интервала $163 - 196 \text{ K}$ в зависимост от това дали образецът се охлажда или нагрява.

Зависимостта на Рамановите спектри от температурата (при охлаждане) е показана на Фиг. 80. Между стайна температура и 150 K спектрите съдържат три широки линии около $230, 450$ и 610 cm^{-1} . Тези спектри са типични за диелектричните високотемпературни неподредени фази на легирани манганити и почти не зависят от кристалната структура (усреднения далечен порядък – орторомбичен [222, 223, C25, 224] или ромбоедричен [225, C24, 226]), степента на легиране (нелегирани [222, 224-

226] или легирани ($x = 0.3 - 0.5$) [222, 223, 225, C25]) или от вида на химичния елемент на А-позиция.



Фиг. 79. Зависимост на намагнитеността от температурата (при охлаждане и нагряване) при постоянно магнитно поле $H = 20$ Oe за $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

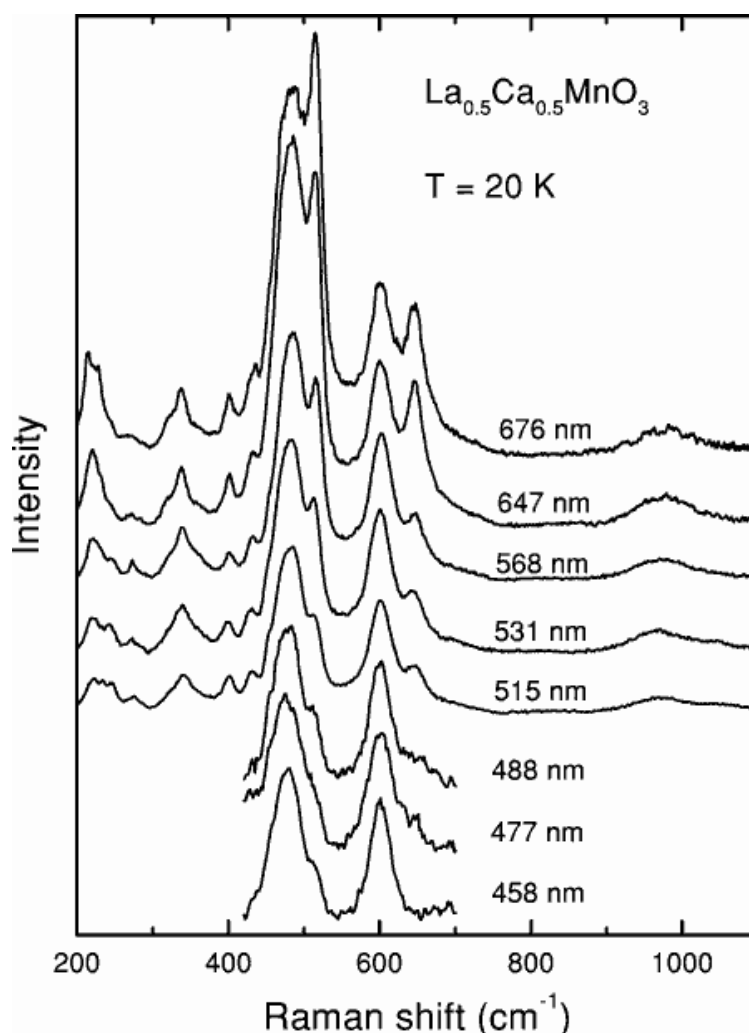


Фиг. 80. Раманови спектри при различни температури (при охлаждане), получени от ориентирана повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал. Поляризацията на падащия лъч е успоредна на квазikuбичното $[100]$ направление. Без анализатор. $\lambda_L = 647.1$ nm.

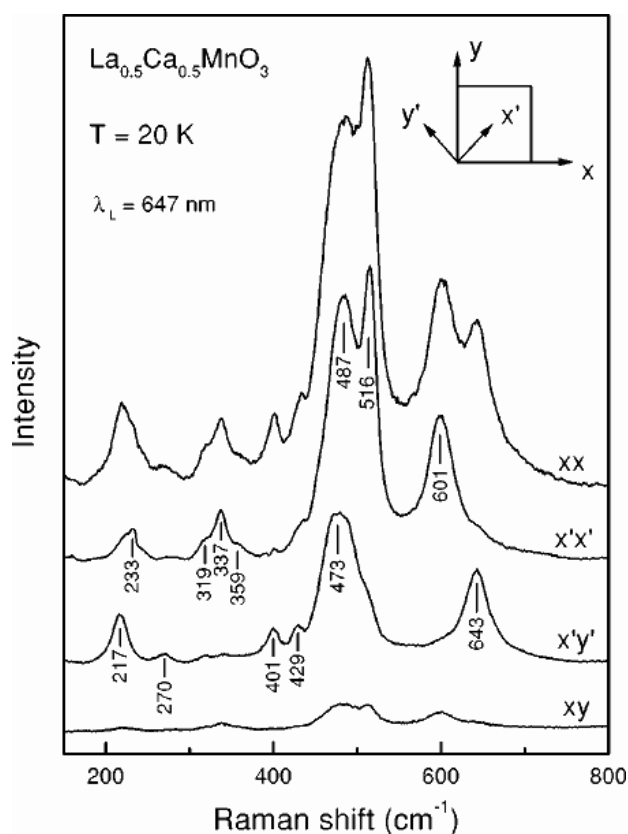
Следвайки коментара, изложен в предната част ([C25]), нискочестотната линия около 230 cm^{-1} се дължи на “мекия” мод от ротационен тип, чиято честота е мярка за големината на ротационната дисторсия (усреднения ъгъл на завъртане на октаедрите)

[C25, 224]. Присъствието на останалите две високочестотни ивици около 450 и 610 cm^{-1} е свързано с наличието на JT октаедрични дисторсии. Те могат да се интерпретират като “забранени” модове (в случая на ромбоедрична структура [C24]) или като ивици, свързани с двуфононната плътност на състоянията на кислородни модове [C33].

Под 150 K се наблюдават спектри, съдържащи много и добре изразени линии. Тяхната интензивност плавно нараства с намаляване на температурата като следва хистерезиса на FM-COO прехода, в съгласие с наблюденията на Granado *et al.* [225]. При ниски температури относителната интензивност и позиции на линиите съвпада със спектрите, публикувани в [222, 225]. За оптимално наблюдаване на линиите в Рамановите спектри са използвани различни лазерни линии на $\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$ лазер от целия видим диапазон. Получените спектри са показани на Фиг. 81.



Фиг. 81. Раманови спектри при 20 K получени от ориентирана повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал с различни дължини на вълната на лазерното възбуждане. Поляризацията на падащия лъч е успоредна на квазикубичното [100] направление. Без анализатор.



Фиг. 82. Поляризиран Раманови спектри при 20 К получени от ориентирана повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал. Конфигурацията на разсейване за всеки спектър е дадена. $x(y)$ и $x'(y')$ съвпадат с квазikuбичните $[100]$ и $[110]$ направление. $\lambda_L = 647.1 \text{ nm}$.

Вижда се, че интензивността на линиите на 516 и 643 cm^{-1} плавно намалява с нарастването на енергията на възбуждащите фотони. Интензивността на останалите линии практически не зависи от дължината на вълната на лазерната линия в интервала 1.8 eV (676 nm) – 2.4 eV (515 nm). Обаче в спектрите, получени с по-късовълново лазерно възбуждане [2.5 eV (488 nm) – 2.7 eV (458 nm)] се наблюдава силен фон. Този фон е на порядък по-силен от единствените две линии на 480 и 601 cm^{-1} , които продължават да се наблюдават в тези спектри. За по-добро сравнение този фон е изваден от спектрите и само зоната с двете линии е дадена на Фиг. 81. Зависимостта на спектрите от дължината на вълната на лазерната линия може да се обясни поне по два различни начина. Единият е, че двете линии при 516 и 643 cm^{-1} са резонансно усилены при нискоенергетично възбуждане. Наистина пресмятания за нелегиран LaMnO_3 резонансни ефекти за енергии близо до 1.9 eV [227]. Алтернативно обяснение е, че с нарастването на енергията на възбуждащите фотони е възможно електрон от Mn^{3+} , поглъщайки фотон да преодолее бариерата за скок на празна орбитала на съседен Mn^{4+} ,

с което локално да се разруши СОО състоянието. Така силната луминесценция ще е в резултат на радиационни преходи в създаденото неравновесно възбудено състояние. В такова състояние биха останали да се наблюдават само двете линии около 480 и 600 cm^{-1} , типични за всички неподредени манганити. В подкрепа на това обяснение могат да послужат няколко публикувани работи по наблюдение на фотоиндуцирано разрушаване на AFM състояние и частичната му трансформация в FM проводяща фаза [228].

На фиг. 82 са представени поляризирани Раманови спектри, получени от ориентирана квазикубична (001) квадратна повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал. Двойките спектри $(xx)-(x'x')$ и $(xy)-(x'y')$ са съществено различни – сигурен белег, че е изследван ориентиран микрокристал. От друга страна опитите да се получат различни (xx) и (yy) [или $(x'x')$ и $(y'y')$] бяха несполучливи. Последното е индикация за фино двойникуване в мащаб – размерите на лазерното петно. Линиите, които се наблюдават, могат да се разделят на две групи. Лините на 233, 319, 337, 359, 487, 516 и 601 cm^{-1} се наблюдават с равни интензивности в xx и $x'x'$ поляризация и практически липсват в xy и $x'y'$ спектри. Другата група включва линиите на 217, 270, 401, 429, 473 и 643 cm^{-1} , които се наблюдават в xx и $x'y'$ поляризация, но ги няма в $x'x'$ и xy спектри. Тези правила на отбор ще се използват по-долу за определяне на симетрията на наблюдаваните линии.

Групово-теоретичният анализ на Раманово-активните модове в СОО $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ е представен в табл. 16. Техният брой (54) е значително по-голям от броя на експериментално наблюдаваните линии (13). Практически е невъзможно да се анализират трептенията в структура с толкова ниска симетрия (моноклинна, $P2_1/m$), с такъв голям брой Раманово-активни фонони и с доста малки ограничения за правилата на отбор. Може да се забележи, че част от най-интензивните линии в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ имат съответстващи по честота линии в СОО слоисти манганити (виж Фиг. 83). Естествено е да се предположи, че и в двете групи вещества тези линии се появяват в спектрите благодарение на зарядовото и орбитално подреждане в слоевете Mn-O. Затова вместо да се разглеждат трептенията в точната структура, могат да се разгледат трептенията в една опростена по-високосиметрична структура, която има само СОО, но в която липсват дисторсиите на октаедрите от ротационен тип (виж Фиг. 17). Подобен подход е използван от Yamamoto *et al.* [229] при анализ на Рамановите спектри на слоисти СОО манганити. В тази опростена структура (простр. гр. $Ptma$, $a \approx 2\sqrt{2}a_p, b \approx a_p, c \approx \sqrt{2}a_p$) има значително по-малък брой Раманово-активни модове ($7A_g + 2B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$). Заради по-високата симетрия (орторомбична в сравнение с истинската моноклинна) има по-силни ограничения върху посоката на трептене на

даден атом в трептение с дадена симетрия. Чрез подходящо смесване на нормалните координати на различните типове атоми (за да се получат типични за октаедрите форми на трептене [232]) се конструираха предполагаемите форми на трептене на Раманово-активните модове. Те са представени на Фиг. 84. В зависимост от формата си спрямо MnO_6 октаедрите те могат да се класифицират така: 12 мода са вътрешни за октаедрите, а останалите 9 са външни. 5 от вътрешните модове [$A_g(1)$, $A_g(2)$, $B_{3g}(3)$, $B_{2g}(1)$ и $B_{2g}(2)$] са валентни, а 7 са от деформационен тип [$A_g(3)$, $A_g(4)$, $A_g(7)$, $B_{1g}(2)$, $B_{3g}(1)$ и $B_{2g}(3)$]. 6 от външните модове са от трансляционен тип [$A_g(5)$, $A_g(6)$, $B_{3g}(4)$, $B_{3g}(5)$, $B_{2g}(5)$ и $B_{2g}(3)$], а останалите 3 – от ротационен тип [$B_{1g}(1)$, $B_{3g}(3)$ и $B_{2g}(4)$]. Заради високата си честота двете линии около 450 и 600 cm^{-1} очевидно съответстват на вътрешни модове.

Таблица 34. Очаквана интензивност на Раманово-активните модове за експериментално-достърните конфигурации на разсейване в случай на фино двойникуван квазикубичен кристал. a , b , c , d , e и f са ненулевите компоненти на Рамановите тензори.

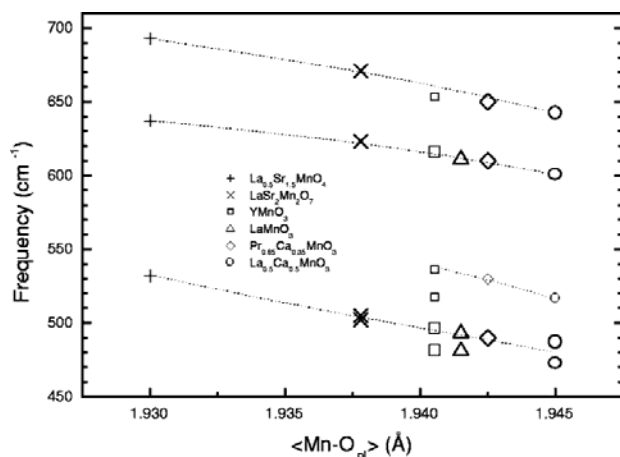
Симетрия на мода	Поляризация			
	$xx \equiv yy$	xy	$x'x' \equiv y'y'$	$x'y'$
A_g	$\frac{1}{6}[(a+c)^2 + 2b^2]$	$\frac{1}{12}(a-c)^2$	$\frac{1}{6}\left[a^2 + c^2 + \frac{1}{4}(a+2b+c)^2\right]$	$\frac{1}{24}(a-2b+c)^2$
B_{1g}	0	$\frac{2}{6}d^2$	$\frac{2}{6}d^2$	0
B_{2g}	$\frac{4}{6}e^2$	0	$\frac{1}{6}e^2$	$\frac{3}{6}e^2$
B_{3g}	0	$\frac{2}{6}f^2$	$\frac{2}{6}f^2$	0
Компоненти на тензора A_g	Интензивност на линиите в частни случаи (произв. единици)			
	$xx \equiv yy$	xy	$x'x' \equiv y'y'$	$x'y'$
$a = b = c$	1	0	1	0
$a = b \ll c$	2	0	1	1
$a = b \gg c$	4	0	3	1
$a(c) \gg b, c(a)$	4	2	5	1

Както беше споменато по-горе, изследваните микрокристали са фино двойникувани. Лабораторната координатна система (и поляризацията на падащата и разсеяната светлина) е свързана с квазикубичните оси x , y и z . Има шест възможни ориентации на двойници с $Pmma$ симетрия в тази лабораторна система. Предполагайки

еднакво количество от всеки вид (т.е. липса на текстура), оптично квази-изотропна структура (слаба зависимост на показателя на пречупване от кристалното направление), бяха изчислени очакваните относителни интензивности на Раманово-активните модове от всеки тип симетрия в използваните конфигурации на разсейване (виж Табл. 34).

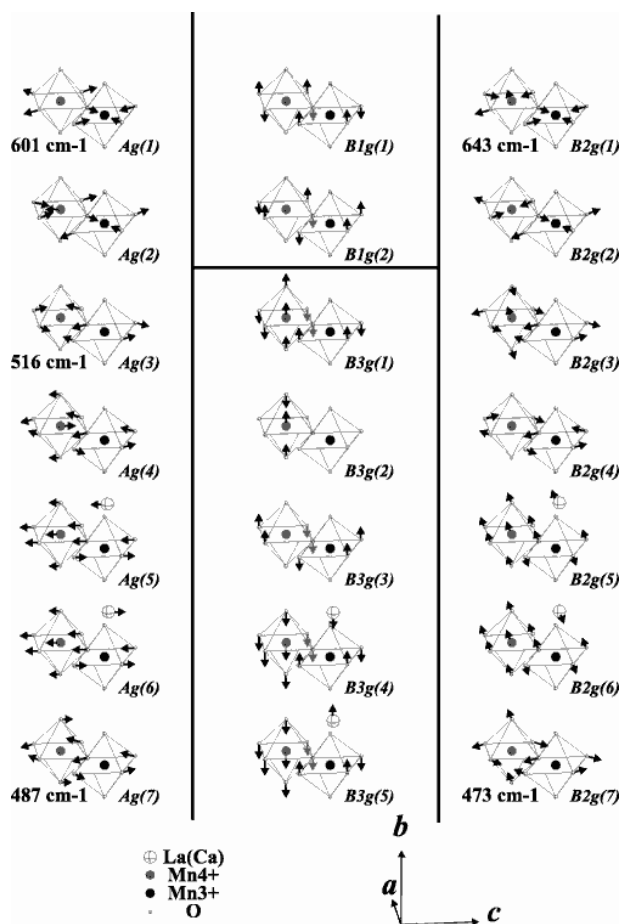
От сравнение на очакваните с експериментално наблюдаваните интензивности позволява да се направи заключението, че в спектрите няма линии с B_{1g} и B_{3g} симетрия. Линиите на 217, 270, 401, 429, 473 и 643 cm^{-1} са с B_{2g} симетрия, а линиите на 233, 319, 337, 359, 487, 516 и 601 cm^{-1} са с A_g симетрия. Използвайки зависимостите от Фиг. 83 и предположената форма на модовете на Фиг. 84 и знаейки вече симетрията на линиите, може да се направят конкретни предположения за техния произход.

B_{2g} линията на 643 cm^{-1} съответства на слабата, активирана от дефекти (ИЧ-активна) линия на 653 cm^{-1} в YMnO_3 [C21]. Затова на тази линия съответства $B_{2g}(1)$ модът. Същото допускане е направено от Yamamoto *et al.* [229] за съответстващата линия в слоисти COO манганити (там този мод е наименуван “дишащ мод (2)”). Съседната линия на 601 cm^{-1} е с A_g симетрия. Тя съответства на линията на 611 cm^{-1} в LaMnO_3 , където съответстващия й мод е от дишащ тип. Затова тя е отнесена към мода $A_g(1)$. Това допускане е също в съгласие с [229] (там този мод е наименуван “дишащ мод (1)”). A_g линията на 516 cm^{-1} съответства на линията на 537 cm^{-1} в YMnO_3 и затова може да бъде отнесена към ножичното трептене $A_g(3)$.



Фиг. 83. Зависимост на честотите на най-интензивните линии в манганити от усредненото Mn-O_{pl} разстояние. Данните за честотите са взети съответно от: за $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ и $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [229], за RMnO_3 ($R = \text{La}, \text{Y}$) [C21], за $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ [223]. Усреднените Mn-O_{pl} разстояния са получени съответно от: за $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ [230], за $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [231], $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [85]. За RMnO_3 ($R = \text{La}, \text{Y}$) и $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ са взети формални стойности на разстоянието така, че честотите да лежат на вече установената зависимост. По-малките символи означават линии с по-

слаба интензивност.



Фиг. 84. Предположени форми на трептене на Раманово-активните модове в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Само два (недеформиран Mn^{4+}O_6 и JT деформиран Mn^{3+}O_6) съседни октаедри от елементарната клетка са нарисувани.

Следващите две припокриващи се линии на 487 cm⁻¹ и 473 cm⁻¹ са съответно с A_g и B_g симетрия. Те имат съответстващи линии в RMnO_3 ($R = \text{La}, \text{Y}$) [C21] и в слоисти манганити [229]. В [229] те са отнесени към т. нар. “JT модове (1) и (2)”, съответстващи на $A_g(2)$ и $B_g(2)$ на Фиг. 84. Използвайки LDC в [C21] техните съответстващи модове следва да са $A_g(7)$ и $B_g(7)$. Ние приемаме последното отнасяне заради следните причини: може да се забележи, че разликата между честотите на двете линии зависи от наклона на октаедрите спрямо ос лежача в COO равнината – в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ такъв наклон липсва, в $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ той е малък (и води до разцепване 3 cm⁻¹), а в перовскитите е максимален (там разцепването е 18 cm⁻¹ в случая на максимално наклонени октаедри в YMnO_3). Вижда се, че трептенията на Mn^{4+}O_6 октаедрите в модовете $A_g(2)$ и $B_g(2)$ (предположени в [229]) са от различен тип. Интересно е да се отбележи, че ако съответстващите модове

са $A_g(7)$ и $B_g(7)$ (съгласно [C21]), в случаите на перовските O_{ar} атомите трептят успоредно на оста на накланяне в мода с по-ниска честота (както и може да се очаква).

Внимателно сравнение на Рамановите спектри, получени от различни точки на микрокристали с еднаква ориентация показва, че интензивността на линията на 516 cm^{-1} варира слабо по различните точки. Едно възможно обяснение е, че размерите на двойниците стават сравними с размерите на лазерното петно. Тъй като в орторомбична структура трите различни от нула компоненти на A_g тензора не са равни, то това ще доведе до различна интензивност на тази линия при различна ориентация на двойниците. Друго възможно обяснение е, че дори при 20 К COO не е перфектно и тогава интензивността на тази линия ще зависи от степента на подреждането.

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

Тук ще се представят изследванията на трети представител на твърдия разтвор $La_{1-x}Ca_xMnO_3 - CaMnO_3$. Въпреки, че двата крайни члена – $LaMnO_3$ и $CaMnO_3$ са изоструктурни и се описват с една и съща пространствена група - $Pnma$, техните Раманови спектри се различават силно (сравни например Фиг. 69 и Фиг. 85). Това поражда въпроса защо са толкова различни интензивностите на съответни модове в двете вещества. Отговорът е търсен в малките структурни разлики в двете кристални решетки. Развит е модел, в който структурата тип- $GdFeO_3$ се получава от структурата на идеалния кубичен перовскит ($Pm\bar{3}m$), чрез едновременно действие на четири основни дисторсии – два вида ротации на октаедрите, JT – дисорсия и т. нар. A-shift. Последната дисторсия е въведена за пръв път от нас. Дефинирано е и количественото измерване на тези дисторсии. Чрез анализ на съответните модове в реалната структура и четирите по-прости кристални структури, в които съществуват само по-една от по-горе изброените дисторсии е показано, че за 20 от 24-те Раманово-активни модове на реалната структура съществува съответен мод само в една от по-простите структури. Пренебрегвайки ефектите от евентуално резонансно Раманово разсейване, може да се очаква, че интензивността на тези Раманово-активни линии ще се определя главно от големината само на една основна дисторсия. Така са обяснени разликите в Рамановите спектри на тези перовските.

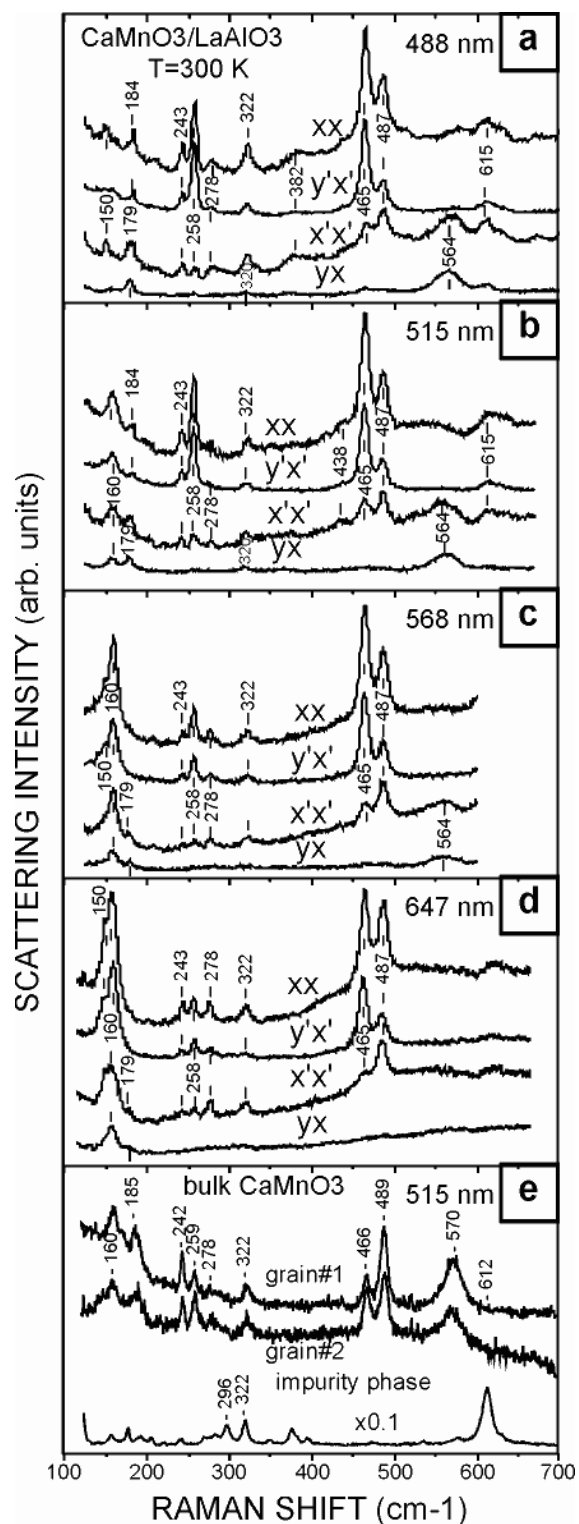
Изследвани са два вида образци $CaMnO_3$ – дребнозърнеста кермика и тънки епитаксиално отложени филми $CaMnO_3$ върху $LaAlO_3$ и $SrTiO_3$ подложки. Дебелината

на филмите е оценена на около 150 nm. Чрез изследвания с дифракция на рентгенови лъчи е показано, че и двата филма в квазикубично приближение са ориентирани, като този върху LaAlO_3 е с по-добро качество. Изчислените константи на решетката са в добро съгласие с данните от поликристални образци [233]. Поляризиран Раманови спектри, получени за четири конфигурации на разсейване (xx , $xу$, $x'x'$ и $x'y'$, където x , y , x' , y' са успоредни съответно на кубичните $[100]$, $[010]$, $[110]$ и $[-110]$ направления на подложката) и за четири линии (488, 515, 568 и 647 nm) на Ar-Kr лазер са представени на Фиг. 85. Двойките спектри $xx - x'x'$ и $xу - x'y'$ са съществено различни, доказателство, че изследваните филми са ориентирани. Обаче, опитите да се измерят различни двойки различни спектри $xx - уу$ (или $x'x' - y'y'$) пропаднаха, което показва, че филмите са фино двойникувани в мащаб – размерът на лазерното петно.

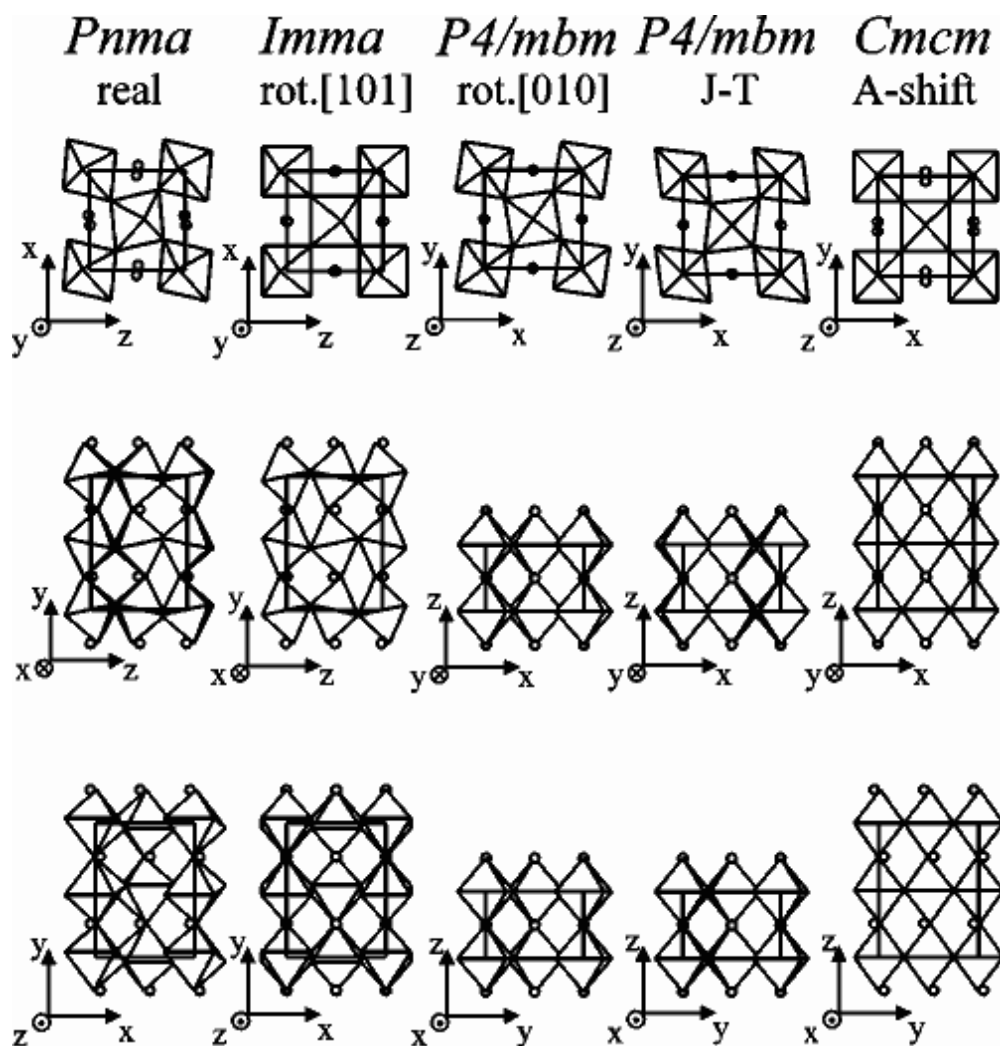
Определянето на симетрията на линиите в спектрите не е тривиално заради наличието на двойникуване. Отчитайки наличието на шест възможни ориентации на двойниците [234] и правейки аналогични предположения, както в случая на приближената *Rmta* структура на нискотемпературната COO фаза на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [еднакво количество от всеки вид (т.е. липса на текстура), оптично квази-изотропна структура (слаба зависимост на показателя на пречупване от кристалното направление)], бяха изчислени очакваните относителни интензивности на Раманово-активните модове от всеки тип симетрия в използваните конфигурации на разсейване (виж Табл. 35). Както се вижда от тази таблица линиите със симетрии B_{1g} и B_{3g} са неразличими и трябва да се наблюдават само в $x'x'$ и $xу$ конфигурации. B_{2g} линиите трябва да се наблюдават в конфигурациите xx , $x'y'$ и $x'x'$ с интензивности с отношения 4:3:1, а в $xу$ са забранени. За A_g линиите отношенията на интензивностите в конфигурациите xx , $x'y'$ и $x'x'$ могат да варират в зависимост от големината на ненулевите компоненти на Рамановия им тензор.

Използвайки табл. 35, наблюдаваните линии, представени на фиг. 85 могат да се разделят по симетрия както следва: 564, 320 и 179 cm^{-1} - B_{1g} или B_{3g} , 465 и 258 cm^{-1} - B_{2g} , 615, 487, 438, 382, 322, 278, 243, 184, 169 и 150 cm^{-1} - A_g . Рамановите спектри, получени от филма CaMnO_3 , отложен върху SrTiO_3 , съдържат същите линии, т.е. никоя от наблюдаваните линии не произхожда от спектрите на подложките [C25]. За последният филм, обаче се наблюдава тенденция към “изравняване” на интензивностите в успоредните и кръстосаните поляризации и отклонения от отношенията на интензивностите, табулирани в табл. 35. Това показва, че има нарушаване на ориентацията на домените във филма, отложен върху SrTiO_3 . Това не е изненада, тъй като разликата в параметрите на решетката на CaMnO_3 и SrTiO_3 е по-голяма (4.8%, a_{CMO}

$= 3.73 \text{ \AA}$, $a_{\text{STO}} = 3.91 \text{ \AA}$) в сравнение с тази на CaMnO_3 и LaAlO_3 (1.6%, $a_{\text{CMO}} = 3.73 \text{ \AA}$, $a_{\text{STO}} = 3.79 \text{ \AA}$).



Фиг. 85. Поляризиран Раманови спектри, получени при стайна температура от CaMnO_3 филм, отложен върху LaAlO_3 с различни лазерни линии: (a) 488 nm, (b) 515 nm, (c) 568 nm, (d) 647 nm. x , y , x' , y' са успоредни съответно на $[100]$, $[010]$, $[110]$ и $[-110]$. На панелът (e) са представени неполяризиран спектри от CaMnO_3 керамика и съдържаща се в нея неизвестна примесна фаза.



Фиг. 86. Структурата тип-GdFeO₃ и четирите по-прости структури, съдържащи само по една от предположените основни дисторсии.

Таблица 35. Изчислени интензивности (в произволни единици) на Рамановите линии в различни конфигурации на разсейване. a , b и c са ненулевите компоненти на Рамановия тензор на A_g модовете.

Симетрия на мода	Поляризация			
	$xx \equiv yy$	$x'y'$	$x'x' \equiv y'y'$	xy
B_{1g} или B_{3g}	0	0	1	1
B_{2g}	4	3	1	0
$A_g (a = b = c)$	1	0	1	0
$A_g (a = c \ll b)$	2	1	1	0
$A_g (a = c \gg b)$	4	1	3	0

Някои от линиите имат силно резонансно поведение. Интензивността на линиите при 487, 278 и 160 cm^{-1} нараства с нарастването на дължината на вълната на възбуждащото лъчение. Линиите при 564, 322, 258, 243, 184 и 179 cm^{-1} показват обратно поведение. Излиза, че за едновременно наблюдаване на всички линии в спектъра на CaMnO_3 най-подходяща е лазерната линия 515 nm. По случайност тази линия е една от най-често използваните в Рамановата спектроскопия. Сравнение между нашите спектри, получени с тази линия и получени спектри при същите условия от други групи [222, 224, 235], показва, че те са много близки. Единствената разлика е допълнителната линия на 615 cm^{-1} , наблюдавана в спектрите на нашите тънки филми. Тази линия обаче липсва в спектрите, мерени от зърна с непозната ориентация в CaMnO_3 керамика (виж фиг. 85). В нея обаче се наблюдава примесна фаза с Раманов спектър, в който доминира интензивна линия на 612 cm^{-1} . Изводът е, че присъствието на тази линия в спектрите на тънките филми се дължи на малко количество вторична (примесна) фаза.

Тук ще представим едно обяснение за връзката между структурните дисторсии в перовскитите със структура тип- GdFeO_3 и интензивността на линиите в техните Раманови спектри. Стехиометричните CaMnO_3 и LaMnO_3 кристализират в по-горе посочената структура с пространствена група $Pnma$ (D_{2h}^{16} , по. 62). Структурата може да се разглежда като ороторомбично-изкривена свърхструктура на идеалния кубичен перовскит ABO_3 като нейната клетка ($\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$) съдържа четири формулни единици (елементарни клетки на идеалния перовскит, виж фиг. 15). $\text{La}(\text{Ca})$, Mn , O1 и O2 заемат позиции със симетрия съответно C_s^{xz} , C_i , C_s^{xz} и C_1 (виж табл. 36). Mn йони не участват в 24-те ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$) Раманово-активни трептения. Заради сравнително високосиметричните групи на позиционна симетрия 5 от общо 12 атомни координати на атомите в примитивната клетка са фиксирани. Така $Pnma$ структурата може да се разглежда като имаща 7 степени на свобода (функция на 7 променливи) [$\text{La}(\text{Ca}) - 2$, $\text{Mn} - 0$, $\text{O1} - 2$, $\text{O2} - 3$]. Атомните координати могат да бъдат пренаписани във форма, в която променливите са разликата между истинската координата и координатата в идеалната кубична структура. Така тези променливи могат да се разглеждат като малки пертурбации. Промяната само на една от тези променливи обаче води до кристални структури с изкривявания без прост (или никакъв) физически смисъл. Тези променливи обаче могат да се групират в четири групи по такъв начин, че новите “променливи” (по-нататък наричани “основни дисторсии”) и получените свърхструктури имат добре дефинирани кристални дисторсии.

Първата основна дисторсия $D_{[101]}$, която включва три от променливите, представлява завъртане на MnO_6 октаедрите (предполагайки, че са твърди) около кубичната ос $[101]$. Получената структура е орторомбична (простр. гр. $Imma$) с обемноцентрирана елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$) (виж табл. 36 и фиг. 86). Количествената мярка на $D_{[101]}$ е ъгълът на ротация, равен на $2\sqrt{2}|z_{O1}|$ (или $4\sqrt{2}|y_{O2}|$). Тъй като тетраедрите са твърди, $|z_{O1}| = 2|y_{O2}|$.

Втората основна дисторсия $D_{[010]}$ е завъртане на MnO_6 октаедрите (предполагайки че са твърди) около кубичната ос $[010]$. Получената структура е тетрагонална (простр. гр. $P4/mbm$) с проста елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times a_p$ в тетрагоналния базис). Мярката за $D_{[010]}$ е отново ъгълът на ротация като при малки дисторсии той е равен на $2|x_{O2} - z_{O2}|$ (в орторомбичния $Pnma$ базис). Кристалографските причини за тези дисторсии от ротационен тип са йонните радиуси на А-атомите (La или Ca) и Mn-атоми, при които толеранс фактора t (виж ф-ла 1) не е равен на 1 (за идеална кубична структура).

Класификацията на дисторсиите на перовскитите в термини на завъртания на твърди октаедри е направена от Glazer [9] и получените при тези дисторсии по-горе описани прости структури имат означения по Glazer съответно (a^-0a^-) и $(0b^+0)$. Забелязва се, че симетрията на $Imma$ изисква единствено октаедрите да имат 4 равни Mn-O2 връзки. Дължините на връзките Mn-O2 и Mn-O1 могат да се различават, както и ъглите O1-Mn-O2 могат да се различават от 90° . Симетрията на втората пространствена група $P4/mbm$ изисква равни Mn-O2 връзки и прави O2-Mn-O2 и O1-Mn-O2 ъгли, но допуска различни по дължина връзки Mn-O2 и Mn-O1. Всичко това означава, че всъщност от симетрийна гледна точка нашият модел не се нуждае от изискването октаедрите MnO_6 да са твърди.

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

Четвъртата основна дисторсия $D_{A\text{-shift}}$ е отместване на А-атомите от техните места в идеалния перовскит в x направление (в $Pnma$ базис). Количествено тя се дефинира чрез стойността на $2x_A$. Получената структура е орторомбична (простр. гр. $Cmcm$) с базоцентрирана елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$) (в друг орторомбичен базис в сравнение с този, използван в случая на $Pnma$, виж табл. 36 и фиг. 86). Произходът на това отместване може да бъде разбрано ако се разглежда кислородното обкръжение на А-атомите. В идеалния перовскит А-атомите са свързани с кислородите чрез 12 равни по дължина връзки.

Таблица 36. Означение на Уайкоф, група на позиционна симетрия и позиции на атомите в истинската кристална структура ($Pnma$) и в четирите по-прости кристални структури, съдържащи само по една от четирите основни дисторсии (дадени в скоби). Ориентацията на кристалните оси е стандартна за всяка пространствена група. За по-добро сравнение на елементарните клетки във всички случаи Mn е в началото на координатната система. Атомните позиции са пренаписани във форма, където x , y и z са малки параметри.

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

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

^b нестандартен базис

Първите три основни дисторсии, разглеждани по-горе, така променят кислородното обкръжение на А-атомите, че във всички случаи новите А-О връзки по дължина са

разпределени по двойки (за *Imma* това е вярно, ако $z_A = z_{O1}$). Основната дисторсия $D_{A-shift}$ така трансформира кислородното обкръжение, че съответно двете противоположни А-О връзки, лежащи в x -направление (в *Pnma* базис) стават съответно най-късата и най-дългата. Причината за такава промяна на кислородното обкръжение може да е стереохимична (някаква особеност на електронната валентна обвивка на А-атомите) или кристалографска (“неподходящ” йонен радиус на А-атомите в сравнение с радиуса на сферичната кухня, образувана между 12 кислорода в идеалния перовскит или склонност към образуване на кислородно обкръжение с нечетен брой атоми).

В таблица 37 са пресметнати основните дисторсии (използвайки структурни данни от литературата) за някои перовскити, близки до CaMnO_3 . Докато $D_{[101]}$, $D_{[010]}$ и $D_{A-shift}$ в тези вещества са близки (ако се изключи YMnO_3), то D_{JT} в тях се променя значително.

Таблица 37. Сравнение на стойностите на основните дисторсии в различни перовскити.

перовскит	$D_{[101]}$		$D_{[010]}$	D_{JT}	$D_{A-shift}$	Литер.
	$2\sqrt{2} z_{O(1)} $	$4\sqrt{2} y_{O(2)} $	$2 x_{O(2)} - z_{O(2)} $	$2 x_{O(2)} + z_{O(2)} $	$2x_A$	
YMnO_3 (300K)	0.4302	0.3366	0.1984	0.0268	0.1610	[C19]
LaMnO_3 (300K)	0.2107	0.2172	0.1620	0.0644	0.0980	[236]
LaMnO_3 (798K)	0.1943	0.2184	0.1204	0.0120	0.0434	[236]
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ (240K)	0.1839	0.1908	0.1058	0.0030	0.0428	[76]
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ (20K)	0.1810	0.1880	0.1056	0.0028	0.0426	[76]
CaMnO_3 (300K)	0.1865	0.1900	0.1503	0.0012	0.0666	[237]
CaGeO_3 (300K)	0.1714	0.1810	0.1346	0.0026	0.0566	[238]

Следвайки работата на Daniel *et al.* [239] и използвайки връзките между трансляционните вектори на кристалната решетка на орторомбичната GdFeO_3 -тип структура (с простр. гр. *Pnma*, разглеждана като слабо деформирана) и векторите на решетката на идеалния кубичен перовскит, се вижда, че вибрационните модове от точката $\Gamma_o(0,0,0)$ на зоната на Брилуен на орторомбичната структура съответстват модове от точките $\Gamma_c(0,0,0)$, $R_c(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $M_c(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и $X_c(0, \frac{1}{2}, 0)$ на зоната на Брилуен на кубичната структура. R_c , M_c и X_c са точки от повърхността на зоната. Раманово-активните модове в орторомбичната *Pnma* структура (само част от всички модове от

точката $\Gamma_o(0,0,0)$ произхождат само от точките R_c , M_c и X_c и корелационната таблица е представена в табл. 38 (за номерацията на кубичните вибрационни модове виж [239]).

Таблица 38. Корелационна таблица между модовете в зоната на Брилуен на кубичната ($Pm\bar{3}m$) структура, съответстващи на Раманово-активни модове в истинската орторомбична ($Pnma$) структура и техните съответстващи модове в по-простите структури, съдържащи само по една основна дисторсия. Последната колона съдържа изчислените честоти на Раманово-активните модове в CaMnO_3 .

Симетрия в $Pm\bar{3}m$	Симетрия в $Pnma$	Съответстващи модове в по-простите структури				Изчислени честоти в CaMnO_3 (cm^{-1})
		$Imma$ rot.[101]	$P4/mbm$ rot.[010]	$P4/mbm$ JT	$Cmcm$ A-shift	
R_1	$B_{3g}(1)$	B_{3g}	-	-	-	754
M_1	$B_{2g}(1)$	-	-	B_{2g}	-	749
X_1	$B_{1g}(1)$	-	-	-	B_{3g}	743
M_3	$A_g(1)$	-	B_{1g}	A_{1g}	-	555
R_{12}	$B_{3g}(2)$	B_{3g}	-	-	-	541
	$B_{1g}(2)$	B_{1g}	-	-	-	536
M_4	$B_{2g}(2)$	-	B_{2g}	-	-	485
R_{12}'	$A_g(3)$	A_g	-	-	-	467
	$B_{3g}(3)$	B_{3g}	-	-	-	459
	$B_{2g}(3)$	B_{2g}	-	-	-	453
X_5	$B_{2g}(6)$	-	-	-	B_{1g}	366
	$A_g(6)$	-	-	-	A_g	345
X_1	$B_{1g}(5)$	-	-	-	B_{3g}	354
M_5	$B_{3g}(4)$	-	E_g	E_g	-	304
	$B_{1g}(4)$	-				281
R_{25}'	$A_g(5)$	A_g	-	-	-	299
	$B_{2g}(5)$	B_{2g}	-	-	-	292
	$B_{3g}(5)$	B_{3g}	-	-	-	290
X_5	$A_g(7)$	-	-	-	A_g	242
	$B_{2g}(7)$	-	-	-	B_{1g}	232
R_{15}'	$A_g(4)$	A_g	-	-	-	200
	$B_{1g}(3)$	B_{1g}	-	-	-	178
	$B_{2g}(4)$	B_{2g}	-	-	-	148
M_5	$A_g(2)$	-	A_{1g}	B_{1g}	-	154

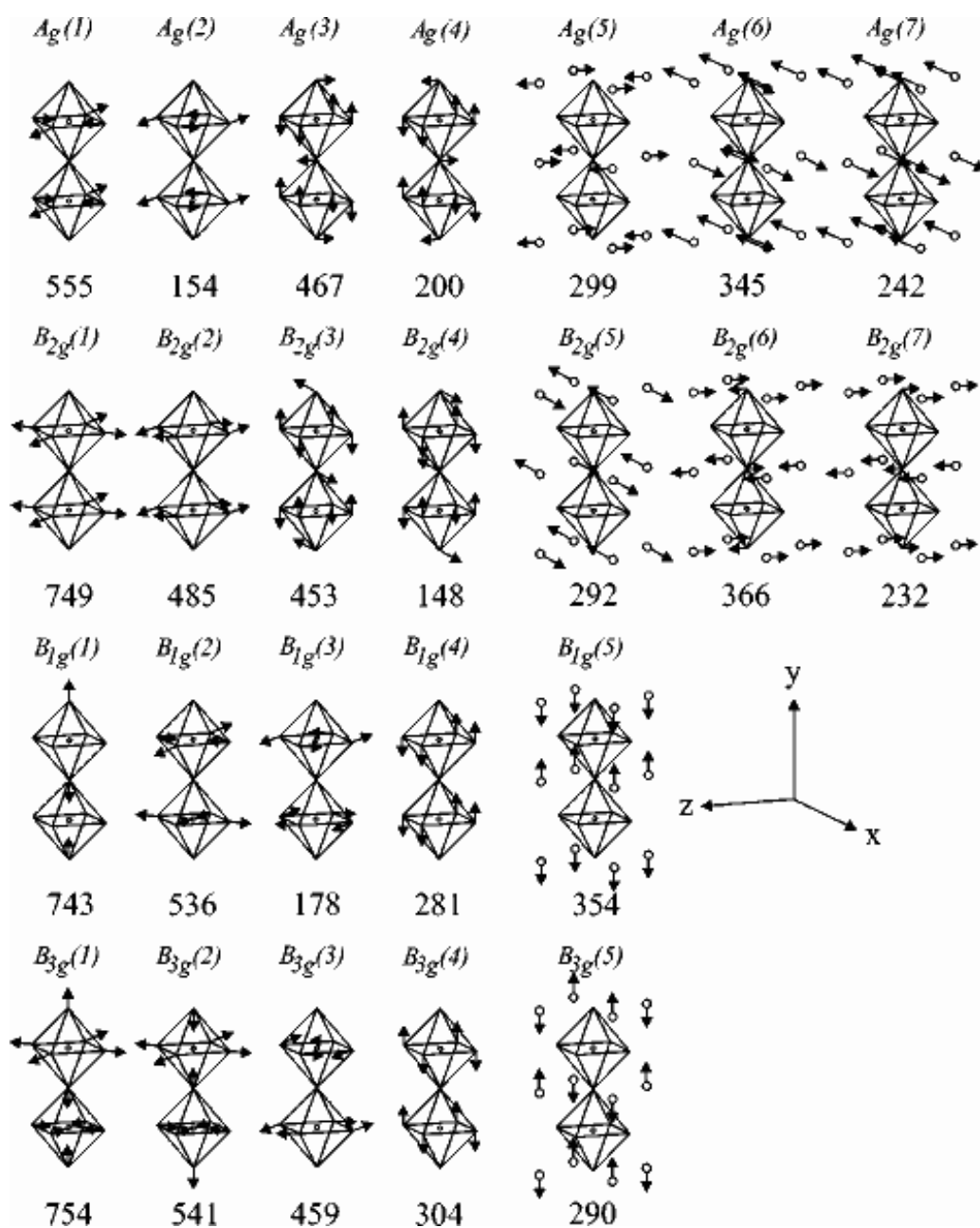
Резултатите от LDC за CaMnO_3 са дадени в табл. 38 и фиг. 87. Използвайки тези пресмятания е определено точното съответствие между Раманово-активните $Pnma$ модове и кубичните модове от границата на кубичната зона на Брилуен (за номерацията на орторомбичните модове виж фиг. 87). От друга страна в двете сравнително прости $P4/mbm$ структури съществуващите в тях по четири Раманово-активни модове са с

различна симетрия и точната форма на трептенията може да се определи като се използват само теоретико-групови методи. За двете орторомбични *Imma* и *Cmcm* структури има по повече от един мод с дадена симетрия, но в този случай от координатите на симетрия може да се направи такава линейна комбинация, че полученото трептене да е най-близко по форма с трептене от орторомбичната *Pnma* структура. Използвайки всичко това може да се получи еднозначно съответствие между модовете от границата на зоната на Брилуен на кубичната структура, Раманово-активните модове на *Pnma* структурата на CaMnO_3 и Раманово-активните модове в четирите прости структури, съдържащи само по една основна дисторсия. Това е направено в табл. 38.

От данните в табл. 38 могат да се направят следните общи изводи. Първо, честотите на *Pnma* модове, произхождащи от разцепен изроден кубичен мод, са близки. Това узаконява подходът основните дисторсии в структурата тип- GdFeO_3 да се разглеждат като малки пертурбации. Вторият извод е, че 20 от общо 24-те Раманово-активни *Pnma* модове имат съответстващ мод *само в една* от простите структури. Следователно, пренебрегвайки евентуални резонансни ефекти, интензивността на тези 20 мода може да се използва за мярка на големината на основната дисторсия, активизираща дадена група модове. Два от оставащите 4 мода, $A_g(1)$ и $A_g(2)$, имат съответстващи модове и в двете тетрагонални структури, но съответстващите модове в тях имат различна симетрия (съответно A_{1g} и B_{1g}). В този случай измерване на отношението на ненулевите компоненти на Рамановия тензор на тези модове може да се използва за определянето на доминиращата основна дисторсия. Подобен добре известен случай е един от A_g модовете (т. нар “quasi- B_{1g} out-of-phase mode”) в орторомбичния $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. В по-простия тетрагонален $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ на него му съответства мод с B_{1g} симетрия (за детайли виж [240]). Останалите два ($B_{1g}(4)$ и $B_{3g}(4)$) от тези 4 модове имат двукратно-изроден E_g съответстващ мод и в двете тетрагонални структури.

Отнасяне на наблюдаваните линии в Рамановите спектри към конкретни модове, използвайки резултатите от LDC, е направено в табл. 39. Първо трябва да се отбележи, че наблюдаваните линии с A_g симетрия (10!) са повече от предсказаните от теоретико-групови съображения (7). От тях линията на 612 cm^{-1} със сигурност може да се отнесе към вторична примесна фаза. Слабите линии на 382 и 438 cm^{-1} също изглежда, че имат друг произход, тъй като техните честоти значително се различават от изчислените от LDC. Съответствието е също така доста нееднозначно в района $150 - 200\text{ cm}^{-1}$. Докато само две линии се очакват въз основа на LDC, в спектрите се наблюдават 3 линии. Линиите на 160 и 184 cm^{-1} могат да се отнесат към модовете $A_g(2)$ и $A_g(4)$. Определянето

на линиите с B_{1g} и B_{3g} симетрия също е трудно поради невъзможността да бъдат наблюдавани поотделно в използваните конфигурации на разсейване. Само линията на 179 cm^{-1} може лесно да се отнесе към $B_{1g}(3)$ мода с изчислена честота на 178 cm^{-1} .



Фиг. 87. Форми на Раманово-активните модове в структура тип GdFeO_3 (в частния случай на CaMnO_3). Означенията на модовете следват [C19].

Както се вижда от табл. 39, силните линии в Рамановите спектри на CaMnO_3 съответстват на модове, активирани от $D_{[101]}$ и $D_{A\text{-shift}}$ основни дисторсии. Ситуацията е коренно различна в LaMnO_3 , където най-интензивната линия $B_{2g}(1)$ на 611 cm^{-1} е

активирана от D_{JT} . Линията, съответстваща на $B_{2g}(1)$ мода, дори не се наблюдава в CaMnO_3 . Обяснението на този факт е просто, отчитайки стойностите на основните дисторсии в двете структури (виж табл. 37): големината на основната дисторсия D_{JT} в LaMnO_3 е почти 50 пъти по-голяма, отколкото в CaMnO_3 . Така се оправдават по-ранните ни предположения [C24,C25], че интензивността на линията около 610 cm^{-1} се управлява от JT дисторсии. Структурите на CaMnO_3 и CaGeO_3 имат близки стойности на основните дисторсии (виж табл. 37).

Таблица 39. Сравнение на изчислените и експериментално измерените честоти на Раманово-активните модове в CaGeO_3 , CaMnO_3 и LaMnO_3 . Номерацията на модовете следва [C21] и Фиг. 87. Числата с “болд” шрифт съответстват на Раманови линии с най-голяма интензивност. Основните дисторсии, активиращи даден мод, са дадени в последната колона.

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

Затова и относителните интензивности на съответстващите Раманови линии в двете вещества би трябвало да са близки. Това наистина се оказва вярно за най-

интензивните линии, ако се сравнят поляризираните спектри на двете вещества (за CaGeO_3 виж Фиг. 2а в [241], а за CaMnO_3 – фиг. 85). Обаче, за някои от по-слабите линии това не е така. Това вероятно е свързано със силното резонансно поведение на повечето линии в CaMnO_3 . Изводът, който може да се направи е, че предложениия модел за връзка между интензивностите на линиите в Рамановите спектри и големината на основните дисторсии само частично може да помогне за определяне на произхода на линиите в манганитите. По-добри резултати биха могли да се очакват за прозрачни перовскити с GdFeO_3 структура, където резонансните ефекти могат да се пренебрегнат.

4.6 Ролята на JT дисторсии върху Рамановото разсейване на легирани манганити

Кристалната структура на легираните манганити с перовскитна структура $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ (A – тривалентен лантанид или Y , A' – двувалентен алкалоземен елемент) се различава от структурата на идеалния перовскит по наличието в нея на ротационни дисторсии на MnO_6 октаедри [242] и деформационни JT дисторсии за същите октаедри и обикновено се описва приближено с пространствените групи $Pnma$ (за $A' = \text{Ca}$) и $R\bar{3}c$ (за $A' = \text{Sr}, \text{Ba}$). На микроскопично ниво обаче, структурата има точна транслационна симетрия само в някои частни случаи – орторомбичната ($Pnma$) фаза на двата крайни члена LaMnO_3 и CaMnO_3 , както и зарядово- и орбитално-подредената моноклинна ($P2_1/m$) фаза на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Рамановите спектри на тези три фази вече са коментирани по-горе. В общия случай локалната структура на $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ се различава от усреднената такава (определена с дифракционни методи) заради случайното разпределение по възлите на еквивалентните позиции на по-горе споменатите пространствени групи на A^{3+} и A^{2+} от една страна, и Mn^{3+} и Mn^{4+} йони. Транслационната симетрия в този случай е едно приближение и ефектите от атомния безпорядък може да се окажат съществени.

Случайното разпределение на Mn^{3+} и Mn^{4+} йони по B позициите определя електронния транспорт и магнитните свойства на структурата. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ зарядов и орбитален безпорядък води и до структурен безпорядък. Последният са състои в различие на дължините на връзките Mn-O в случайно разпределените Mn^{3+}O_6 и Mn^{4+}O_6 октаедри. Този факт е потвърден (включително и за нискотемпературната проводяща фаза) експериментално чрез различни експериментални методи – дифракция на

рентгенови лъчи [243, 244], неутронно разсейване [243, 245, 246] и фотоемисия [247] в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и подобния на него слоист $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Структурният безпорядък зависи силно от степента на легиране (x) и температурата. Неговата динамика се определя от електронни процеси като прескачането на валентен електрон от Mn^{3+} към Mn^{4+} (hopping), неговата локализация в диелектричната парамагнитна фаза или неговата делокализация в проводящата феромагнитна фаза. Допълнителен проблем, свързан с проводящата фаза, е дали тя е макроскопично еднородна или съществува съвместно с втора (вероятно неподредена) непроводяща фаза, както се предполага в някои теоретични модели [248].

Рамановата спектроскопия е ефикасен метод за изследване на структурния безпорядък, включително и динамичния такъв. В Рамановите спектри от първи порядък на идеален кристал се наблюдават тесни линии, които съответстват на Раманово-разрешени модове от центъра (точката Γ) на зоната на Брилуен и в зависимост от своята симетрия притежават определени правила на отбор, наблюдавани в спектрите с различна геометрия на разсейване. В другия краен случай на аморфен материал такива правила на отбор не се наблюдават. В този случай Рамановия спектър качествено съответства на еднофононната плътност на състоянията на кристалното състояние на същото вещество [249, 250]. Легираните перовскитоподобни манганити са пример за наличие на частичен структурен безпорядък. Докато A (La/Ca) и B (Mn) подрешетки с добро приближение имат трансляционна симетрия, то кислородната подрешетка заради по-горе изброените дисторсии е силно неподредена. В сравнение с Рамановите спектри на идеален кристал, в случая на частичен безпорядък може да се очакват следните ефекти: а) уширяване на някои линии, съответстващи на разрешено фононно разсейване от първи порядък; б) активиране в спектрите на допълнителни линии (забранени в случая на идеален кристал; в) поява на допълнителни ивици, съответстващи на фононна плътност на състоянията.

Зависимости на Рамановите спектри на $R_{1-x}^{3+}A_x^{2+}\text{MnO}_3$ (R – лантанид, A – Ca, Sr, Ba, $0 \leq x \leq 1$) от температурата и легирането са публикувани в няколко работи [203, 206, 218, 222, 225, 226, C25, C27]. Като правило, спектрите съдържат две или три широки ивици с позиции, близки до тези на силните Раманови линии на $R\text{MnO}_3$ с $Pnma$ структура. Ширината на тези ивици обаче, почти не се променя в широк температурен диапазон и е прекалено голяма за да се обясни с температурно уширение. Заради близостта по честоти до Раманово-активните линии с най-силна интензивност в $R\text{MnO}_3$ с $Pnma$ структура, тези ивици са отнесени като техни съответстващи [222].

Алтернативно за техен произход са предложени двуфононно разсейване или активиране на Раманово-забранени модове [203,206].

На фиг. 88 са сравнени Рамановите спектри на орторомбичните LaMnO_3 , YMnO_3 и CaMnO_3 , ромбоедричния катионно-дефицитен $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ и легирани $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Вижда се, че линиите в спектрите на LaMnO_3 , YMnO_3 и CaMnO_3 са значително по-тесни от тези в другите материали. В CaMnO_3 има само Mn^{4+} йони и там няма JT дисторсии. LaMnO_3 и YMnO_3 съдържат само Mn^{3+} йони с JT дисторсии на тяхното кислородно обкръжение, но там тези дисторсии са подредени (съвместими с орторомбичната $Pnma$ структура). Трите най-силни линии в Рамановия спектър на LaMnO_3 са на 612 cm^{-1} (B_{2g}), 490 cm^{-1} (A_g) и 285 cm^{-1} (A_g) и съответстват съответно на валентни, деформационни и ротационни модове [C19]. Както се вижда от фиг. 88, частичното заместване на La с Ca драстично променя Рамановите спектри. За $x < 0.5$ спектрите съдържат две много широки ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) ивици около $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ и една по-тясна ($\sim 15 - 20\text{ cm}^{-1}$) около $200 - 250\text{ cm}^{-1}$. Забележително е, че такава форма на спектрите е типична не само за $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, които са орторомбични за $0 \leq x \leq 0.5$, но и за $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, които за $x > 0.1$ имат ромбоедрична структура, както и за ромбоедричния стехиометричен LaMnO_3 и катионно-дефицитния $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ [C27, C24].

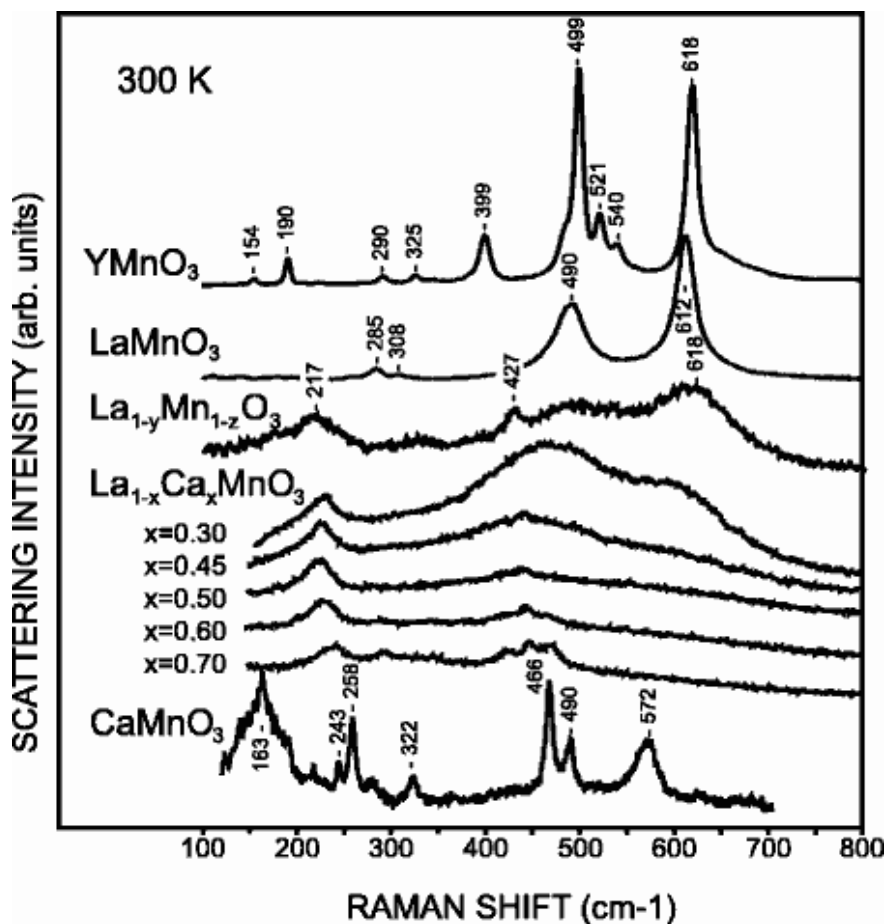
Общото между тези вещества е безпорядъкът в тяхната кислородна подрешетка заради съществуването едновременно на Mn^{3+} и Mn^{4+} на еквивалентни кристалографски позиции, както и на JT дисторсии, несъвместими със симетрията на ромбоедричната структура. Тъй като трансформацията на линиите от тесни (съответстващи на модове от т. Γ) в широки ивици корелира с появата на безпорядък в кислородната подрешетка, то логично е да се предположи, че те са дължат на разсейване, активирано от този безпорядък. Подобен безпорядък се наблюдава и в стехиометричния орторомбичен LaMnO_3 при високи температури. Наистина, Рамановите спектри на LaMnO_3 при 520 и 720 K са почти идентични на тези на $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [224].

Прието е, че формата на ивиците в Рамановите спектри, дължащи се на структурен безпорядък, качествено отразява фононната плътност на състоянията (PDOS), изчислена от фононните дисперсионни криви за подреден кристал. Shuker и Gammon [249] показват, че за неподреден материал, Рамановият спектър $I(\omega)$ се дава с приближената формула

$$I(\omega) = \sum_b C_b [n(\omega, T) + 1] \rho_b(\omega) \omega^{-1}, \quad (4.5)$$

където $\rho_b(\omega)$ е плътността на състоянията в фононния клон b и $n(\omega, T)$ е Бозе-фактора.

Коефициентите C_b отчитат поляризационните свойства на разсейването и позволяват различните фоннони клонове да имат различен принос към разсеяното излъчване. Ако обаче, всички клонове имат равни коефициенти ($C_b=C$), то редуцираният Раманов спектър $I'(\omega) = I(\omega)\omega[n(\omega, T)]^{-1} = C\rho(\omega)$ и е свързан директно с фононната пътност на състоянията $\rho(\omega)$.



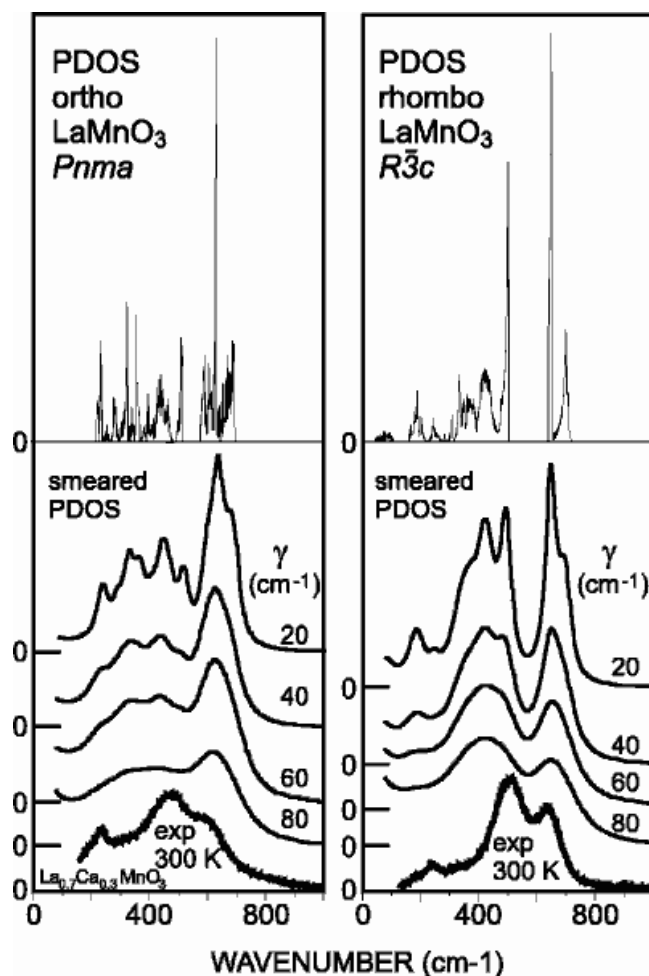
Фиг. 88. Сравнение на Раманови спектри на YMnO₃, LaMnO₃, La_{1-y}Mn_{1-z}O₃, La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x = 0.3, 0.45, 0.5, 0.6, 0.7) и CaMnO₃ при стайна температура.

Сравнение на частичната (отчитаща само трептения с участие на кислородни атоми) PDOS за орторомбичен и ромбоедричен LaMnO₃ (получени от Валентин Попов) с Рамановите спектри на орторомбичен La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ и ромбоедричен LaMnO₃ е дадена на фиг. 89. Вижда се, че експериментално наблюдаваните ивици са значително по-широки от изчислените ширини на фононните клонове. Затова вместо PDOS $\rho(\omega)$ може да се използва т.нар. уширена (smeared) PDOS $\rho_s(\omega)$, изчислявана по следната формула

$$\rho_s(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\gamma, \omega - \omega') \rho(\omega') d\omega' \quad (4.6)$$

За функцията $S(\gamma, \omega - \omega')$ е използван Лоренциан:

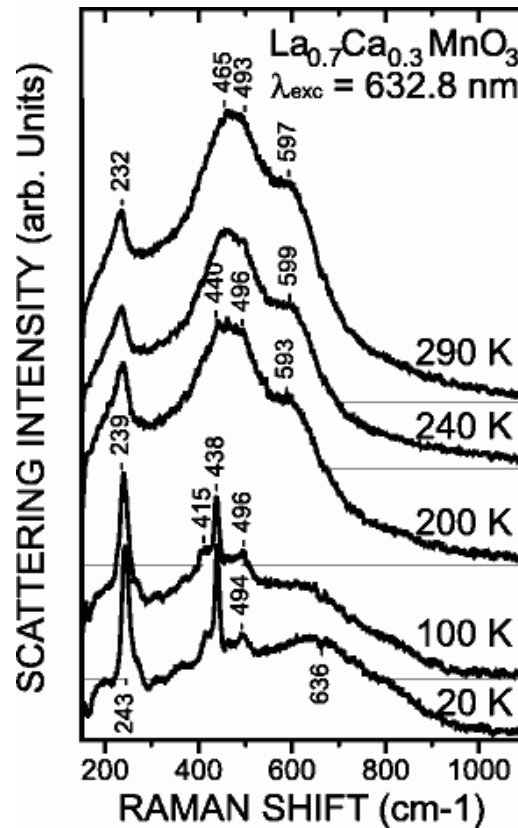
$$S(\gamma, \omega - \omega') = \frac{1}{\pi} \frac{\tau}{1 + \tau^2 (\omega - \omega')^2} \quad (4.7)$$



Фиг. 89. Сравнение на частичната PDOS (горе) и уширената частична PDOS за $\gamma = 20, 40, 60$ и 80 cm^{-1} (долу) на орторомбичната (ляво) и ромбоедричната (дясно) LaMnO_3 с Рамановите спектри на орторомбичен $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и ромбоедричен LaMnO_3

Въвеждането на уширена PDOS физически е естествено поради крайното време на живот на фононите. Така на фонон в Рамановият спектър ще съответства линия с Лоренцова форма и полуширина $\gamma = \frac{1}{\tau}$. Така пресметнатите уширени PDOS с избрани $\gamma = 20, 40, 60$ и 80 cm^{-1} също са дадени на фиг. 89. Вижда се, че за $\gamma = 40 \text{ cm}^{-1}$ има най-добро съответствие между формата на изчислените уширени PDOS и

експерименталните спектри. Поради редицата направени приближения (както и точността на модела за пресмятане на фононните честоти) не може да се очаква пълно съвпадение на изчислените и експериментални криви.



Фиг. 90. Раманови спектри на $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при различни температури ($T_C = 200 \text{ K}$).

Времето на живот на фононите τ се определя от няколко фактора:

- а) скоростта на разсейване ($1/\tau_d$) от дефектите (в случая дисторсиите) на кристалната решетка
- б) скоростта на разсейване ($1/\tau_{anh}$) от другите фонони
- в) от времето τ_h между два прескока на електрон между Mn^{3+} и Mn^{4+}

В случая на статичен или квазистатичен безпорядък $\tau_d \ll \tau_h$ и $\tau_d \ll \tau_{anh}$. Тези неравенства следват от факта, че в кристалите без безпорядък (орторомбичните LaMnO_3 , YMnO_3 и CaMnO_3) линиите имат много по-малки ширини. Следователно в този случай

$$\gamma = \frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_d}.$$

Също така може да се очаква, че интензивността на структурите в Рамановите спектри, дължащи се на структурния безпорядък, ще зависят от степента на легиране. За орторомбичните ($Pnma$) манганити се забелязва, че интензивността на широките ивици

в спектрите е максимална при $x \approx 0.3$ (виж Фиг. 88). Както е отбелязал Goodenough [251], това легиране съответства на статистически максимален брой Mn^{3+} , които имат само един съсед Mn^{4+} (от общо 6). Така намаляването на интензивността при легиране $x > 0.3$ и появата в спектрите на тесни линии може да се обясни с възникване на домени, в които съществува зарядово и орбитално подреждане (COO) [C29].

При прескачането на електрон от Mn^{3+} на Mn^{4+} (т.е. превръщането на Mn^{4+} в Mn^{3+}) структурната дисторсия не се появява мигновено около него, а със закъснение от порядъка на периода τ_{JT} на JT – трептене ($\approx 10^{-13} \div 10^{-14}$ s). Следователно при ниски проводимости (за високотемпературната фаза) $\tau_{JT} \ll \tau_h$, появяващите се JT дисторсии около Mn^{3+} могат да се разгреждат като квазистатични. Обратно, в проводящата нискотемпературна фаза, $\tau_{JT} \gg \tau_h$, което прави невъзможна появата на JT дисторсии и съответно изчезването на широките ивици в Рамановите спектри и поява на нови линии, съответстващи на Раманово-активни фонони от подредената фаза. Това преобразяване на Рамановите спектри с понижаване на температурата е показано на Фиг. 90.

4.7 Раманово- и ИЧ-активни фонони в хексагонален YMnO_3

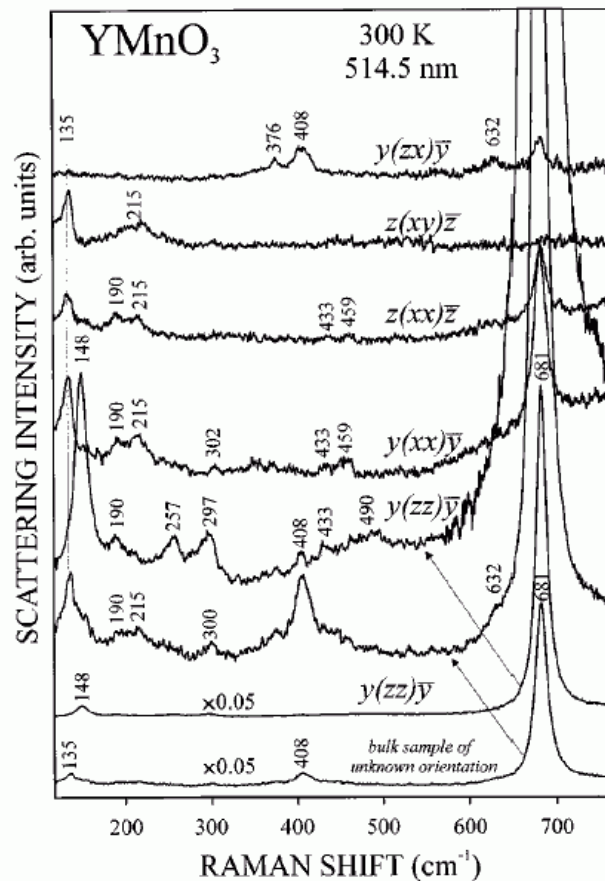
Тук ще се представят резултатите от изследванията на хексагонални YMnO_3 монокристали и керамики с Раманова и инфрачервена спектроскопия. Кристалната структура на високотемпературната параелектрична ($P6_3/mmc$) и нискотемпературната фероелектрична ($P6_3cm$) фаза, както и правилата на отбор на фононите от точката Г на зоната на Брилуен за тези структури са дадени в глава 2.3 (виж. Фиг. 18 и табл. 17). Керамиките са получени от смесени в моларно отношение 1:2 Y_2O_3 и MnO_2 . Сместа е нагрявана при 1100 °C за 13 h, след което е смляна, пресована и отново нагрявана при температури в интервала 1100 °C - 1300 °C за 12 h. Резултатите от праховата дифрактометрия показват, че образците са еднофазни и хексагоналната кристална структура има константи на решетката $a = 6.13 \text{ \AA}$ и $c = 11.4 \text{ \AA}$, в съгласие с докладваните константи в по-ранни работи [89, 91]. Монокристали са получени от стопилка на смес YMnO_3 и Bi_2O_3 . Стопилката е нагрявана при температура 1200 °C в продължение на 48 h, след което бавно охладена за около 48 h до стайна температура. Получените монокристали имат форма на тънки пластинки с размери $\sim 4 \times 4 \times 0.05 \text{ mm}$ и хексагонална ос, перпендикулярна на големите повърхности на пластинките. При стайна температура образците са фероелектрични и парамагнитни, тъй като температурите на структурния преход (фероелектрик - параелектрик) и магнитния преход (антиферромагнетик - парамагнетик) са съответно 900 K и 80 K [252, 253].

От стените на монокристалите е възможно да бъдат получени Раманови спектри в следните конфигурации на разсейване: $z(xx)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $y(zz)\bar{y}$ и $y(xz)\bar{y}$, където z е успоредна на хексагоналната ос c , а x и y са две взаимно перпендикулярни направления в равнината ab . Тъй като кристалната структура на фероелектричната фаза няма център на инверсия, A_1 и E_1 са едновременно Раманово- и ИЧ-активни и за тях би могло да се наблюдава ТО-ЛО разцепване. Модовите с E_2 симетрия са само Раманово-активни. В четирите по-горе изброени конфигурации могат да се наблюдават следните модове: $z(xx)\bar{z} \rightarrow A_1(TO)$; $z(xy)\bar{z} \rightarrow E_1(TO)$; $y(zz)\bar{y} \rightarrow E_2$; $y(xz)\bar{y} \rightarrow A_1(LO), E_2$.

На фиг. 91 са дадени поляризирани Раманови спектри, получени от монокристал $YMnO_3$ в различни конфигурации на разсейване. Даден е също и спектър, получен от поликристален $YMnO_3$. От правилата на отбор следва, че линиите на 148, 190, 257, ~300, 433, 459 и 681 cm^{-1} имат A_1 симетрия, тези на 376, 408 и 632 cm^{-1} имат E_1 симетрия, а тези на 135 и ~215 cm^{-1} – E_2 симетрия. На фиг. 92 е даден абсорбционен ИЧ спектър, получен от смлян поликристален $YMnO_3$, поставен в матрица CsI. Дадено е и разлагането на спектъра на Лоренциани. Техните честоти са съответно 211, 238, 265, 281, 308, 398, 428, 457, 491, 596 и 612 cm^{-1} . Симетрията на тези линии, обаче не може да се определи от тези спектри. Сравнение на линиите в Рамановите и ИЧ спектри показва, че силните Раманови линии *не се виждат* в ИЧ спектри и *обратно*. Следователно структурата се държи като centrosиметрична. Друга интересна особеност е, че две линии (681 cm^{-1} с A_1 симетрия и 408 cm^{-1} с E_1 симетрия) имат много по-голяма интензивност от останалите линии с A_1 и E_1 симетрия.

За да се обяснят тези особености и да се улесни отнасянето на наблюдаваните модове към конкретни атомни трептения трябва да се отбележи, че един мод е Раманово-активен, ако атомните отмествания в него модулират макроскопичната поляризуемост. В centrosиметрична структура за тихите и ИЧ-активни модове промените в поляризуемостта, причинени от отделните атоми, взаимно се компенсират и те не са Раманово-активни. Тъй като прехода от фероелектрична към параелектрична фаза е от втори род, то фероелектричната ($P6_3cm$) фаза при стайна температура се различава от centrosиметричната високотемпературна ($P6_3/mmc$) само по малки дисторсии (леко наклоняване на триъгълните бипирамиди MnO_5 около ос, перпендикулярна на хексагоналната ос c), в резултат на което обема на елементарната клетка нараства 3 пъти. В такъв случай на всеки мод от т. Г на фероелектричната ($P6_3cm$) фаза съответства мод от т. Г или от точки от границата на зоната на Брилуен на centrosиметричната високотемпературна ($P6_3/mmc$) фаза. В частност следните

корелации между модове в $P6_3/mmc$ и $P6_3cm$ са изпълнени: $A_{1g} \rightarrow A_1$, $E_{1g} \rightarrow E_1$, $E_{2g} \rightarrow E_2$, $A_{2u} \rightarrow A_1$, $E_{1u} \rightarrow E_1$, $E_{2u} \rightarrow E_2$. Предполагайки, че дисторсията е малка, може да се очаква много слаба интензивност в Рамановите спектри на модове с A_1 , E_1 и E_2 симетрия, които произхождат от Раманово-неактивни модове с A_{1u} , E_{1u} и E_{2u} симетрия или от модове от границата на зоната на Брилуен в центросиметричната високотемпературна ($P6_3/mmc$) фаза.

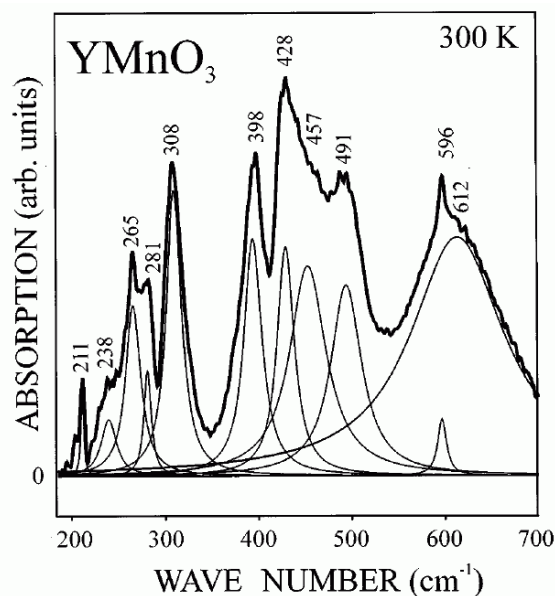


Фиг. 91. Поляризиран Раманови спектри, получени от хексагонал монокристал $YMnO_3$ в различни конфигурации на разсейване, сравнени със спектъра от поликристален $YMnO_3$.

Обратно, тези A_1 и E_1 модове, които произхождат от Раманово-активни модове с A_{1g} и E_{2g} симетрия в центросиметричната високотемпературна ($P6_3/mmc$) фаза, трябва да дават линии със голяма интензивност в Рамановите спектри на $P6_3cm$ фаза. За тези линии обаче, трябва да се очаква много малко ТО-ЛО разцепване.

По подобен начин може да се разсъждава и за ИЧ-активните модове в $P6_3cm$. За модовете с A_1 и E_1 симетрия в $P6_3cm$, на които съответстват ИЧ-активни модове с A_{1u} и E_{1u} симетрия в $P6_3/mmc$, се очаква да съответстват силни линии в спектрите на ИЧ-

поглъщане. Обратно за модовете с A_1 и E_1 симетрия в $P6_3cm$, на които съответстват ИЧ-неактивни модове с A_{1g} и E_{1g} симетрия или модове от границата на зоната на Брилуен в $P6_3/mmc$, се очаква да липсват в спектрите на ИЧ-поглъщане. В табл. 40 са представени експерименталните и изчислените стойности на честотите на Раманово- и ИЧ- активни модове в хексагоналния $YMnO_3$ ($P6_3cm$), описание на атомните отмествания в тях, както и съответстващите им модове в centrosymetrichната високотемпературна ($P6_3/mmc$) фаза.



Фиг. 92. Абсорбционен ИЧ спектър, получен от смлян поликристален хексагонал $YMnO_3$, поставен в матрица CsI. Дадено е и разлагането на спектъра на Лоренциани.

Таблица 40. Експериментални и изчислени стойности на честотите (в cm^{-1}) на Раманово- и ИЧ-активни модове в хексагоналния $YMnO_3$ ($P6_3cm$) и описание на атомните отмествания в тях. x , y и z показват посоките на отместванията на атомите, знаците $\pm$ дали са във фаза или противофаза, а подредбата им е по големина на атомната амплитуда на трептене. В последната колона са дадени съответстващите им модове (ако са от т. Γ) в centrosymetrichната високотемпературна ($P6_3/mmc$) фаза.

симетрия	Раман експ.	ИЧ експ.	Изчислени TO LO	Посоки на отместване	Съотв. модове в $P6_3/mmc$
A_1	148		147 147	$+z(Y1)-z(Y2)$	
A_1	190		204 216	$rot_{xy}(MnO_5)$	
A_1	257	265	222 269	$+z(Y1,Y2)-z(Mn)$	A_{2u}
A_1	297		299 301	$x(Mn), z(O3)$	

A_1		398	388	398	$+x(O3)-z(O4)+x,y(O2)-x,y(O1)$	
A_1	433	428	423	467	$+z(O4,O3)-z(Mn)$	A_{2u}
A_1	459		492	496	$+x,y(O1,O2)-x,y(Mn)$	
A_1		612	588	601	$+z(O1,O2)-z(Mn)$	A_{2u}
A_1	681		662	662	$+z(O1)-z(O2)$	A_{1g}
E_1			117	118	$+x,y(Mn,O3,O4)-x,y(Y1,Y2)$	E_{1u}
E_1			147	149	$+x,y(Y1)-x,y(Y2)$	
E_1			158	158	$+x,y(Y2)-x,y(Y1)$	
E_1		211	213	231	$+x,y(O1,O2)-x,y(Y1,Y2)$	
E_1		238	233	245	$x,y(Mn,O3), z(O1,O2)$	
E_1		281	250	337	$+x,y(O1,O2)-x,y(O3)$	E_{1u}
E_1		308	353	367	$+x,y(O1,O2,O3)-x,y(O4,Mn)$	
E_1	376		390	403	$+x,y(O1)-x,y(O2)$	
E_1	408		410	415	$+x,y(O1)-x,y(O2)$	E_{1g}
E_1		457	459	477	$+x,y(O4,O3)-x,y(O2,O1,Mn)$	
E_1		491	492	527	$+x,y(O4,O3,O1,O2)-x,y(Mn)$	E_{1u}
E_1			559	559	$+x,y(O4)$	
E_1		596	586	589	$+x,y(O3)$	
E_1	632		635	635	$+x,y(O3)-x,y(O4)$	
E_2			71		$+x,y(Y1,Y2,Mn)$	E_{2u}
E_2			108		$+x,y(Mn,O3,O4)-x,y(Y1,Y2)$	E_{2g}
E_2	135		136		$+x,y(Y1)-x,y(Y2)$	
E_2			161		$+x,y(Y2)-x,y(Y1)$	
E_2	~215		212		$+x,y(O2,Mn)-x,y(O1,O3)$	E_{2u}
E_2			241		$+z(Mn,O2,O1)$	
E_2			245		$+z(Mn,O1,O2)$	
E_2	302		336		$+z(O)-z(O1), x,y(O4)$	
E_2			382		$+x,y(O1,O2,O4,O3)-x,y(Mn)$	E_{2g}
E_2			407		$+x,y(O1,O4)-x,y(O2,Mn)$	
E_2			458		$+x,y(O4)-x,y(O1,Mn)$	E_{2g}
E_2			515		$+x,y(O4,O3)-x,y(O1,O2)$	
E_2			557		$x,y(O4)$	
E_2			580		$x,y(O4,O3)$	
E_2			638		$x,y(O3,O4)$	

От табл. 40 може да се забележи, че наблюдаваните линии в Рамановите спектри имат честоти, близки до изчислените честоти на модове с малко ТО-ЛО разцепване, докато честотите на ивиците в спектрите на ИЧ-поглъщане имат честоти, близки до изчислените честоти на модове с голямо ТО-ЛО разцепване.

В табл. 41 са дадени изчислените честоти на Рамановите и ИЧ-активните модове в хексагоналния YMnO_3 [центросиметричната високотемпературна ($P6_3/mmc$) фаза]. От сравнението на данните в табл. 40 и 41 също може да се открият съответстващите модове в двете структури. Допълнително в последната колона на табл. 41 за тези модове, чиято форма е близка до тази на модове в свободна AB_5 бипирамидална молекула, е дадено означението на тези модове, възприето в молекулната спектроскопия [254].

Таблица 41. Изчислени честоти (в cm^{-1}) на Раманово- и ИЧ- активни модове в хексагоналния YMnO_3 ($P6_3/mmc$) и описание на атомните отмествания в тях. x , y и z показват посоките на отместванията на атомите, знаците $\pm$ дали са във фаза или противофаза, а подредбата им е по големина на атомната амплитуда на трептене. В последната колона са дадени съответстващите им модове в свободна AB_5 бипирамидална молекула. Означенията на тези модове са възприетите в молекулната спектроскопия [254].

симетрия	Изчислени ТО LO	Посоки на отместване	Съотв. модове в своб. AB_5 молекула
A_{1g}	666	$z(\text{O}_{\text{ap}})$	ν_2
A_{2u}	170 270	$+z(\text{Y})-z(\text{Mn}, \text{O}_{\text{pl}}, \text{O}_{\text{ap}})$	
A_{2u}	389 439	$+z(\text{O}_{\text{pl}})-z(\text{Mn})$	ν_4
A_{2u}	594 605	$+z(\text{O}_{\text{ap}})-z(\text{Mn}, \text{O}_{\text{pl}})$	ν_5
E_{1g}	402	$x, y(\text{O}_{\text{ap}})$	
E_{1u}	121 121	$+x, y(\text{Mn}, \text{O}_{\text{pl}})-x, y(\text{Y}, \text{O}_{\text{ap}})$	
E_{1u}	239 283	$+x, y(\text{O}_{\text{ap}})-x, y(\text{Y}, \text{Mn}, \text{O}_{\text{pl}})$	ν_7
E_{1u}	496 545	$+x, y(\text{O}_{\text{pl}})-x, y(\text{Mn})$	ν_7
E_{2g}	107	$x, y(\text{Mn}, \text{O}_{\text{pl}})$	
E_{2g}	395	$+x, y(\text{O}_{\text{ap}})-x, y(\text{O}_{\text{pl}}, \text{Mn})$	
E_{2g}	498	$+x, y(\text{O}_{\text{pl}})-x, y(\text{Mn}, \text{O}_{\text{ap}})$	
E_{2u}	83	$x, y(\text{Y}, \text{O}_{\text{ap}})$	
E_{2u}	244	$+x, y(\text{O}_{\text{ap}})-x, y(\text{Y})$	

Последните биха били полезни при интерпретацията на Рамановите и ИЧ спектри на редкоземни алуминати и галати (със структура тип- YAlO_3 , [255]), чиито структури при стайна температура са изоструктурни на високотемпературната YMnO_3 фаза.

Линията на 681 cm^{-1} , която доминира по интензивност в Рамановите zz и xx спектри, съответства на единствения мод с A_{1g} симетрия в $P6_3/mmc$ фазата. В него върховете за бипирамидата O1 и O2 трептят по направление c . Фактът, че тази линия има една и съща честота в $zz(\text{TO})$ и $xx(\text{LO})$ спектрите, потвърждава, че този мод има нулево TO-LO разцепване. E_1 линията, която съответства на E_{1g} в $P6_3/mmc$ фазата (трептения на O1 и O2 в равнината ab), е на 408 cm^{-1} и също е една от най-интензивните линии в zx спектрите. Линиите с A_1 симетрия на 148 cm^{-1} и E_2 симетрия на 135 cm^{-1} също заслужават специално внимание, тъй като тяхната интензивност е най-голяма след тази на A_1 линията на 681 cm^{-1} . Тяхната поява не следва директно от сравнението на модовете от Γ -модовете във фазите $P6_3/mmc$ и $P6_3cm$, тъй като съответните им модове в $P6_3/mmc$ са модове от границата на зоната на Брилуен. Тъй като тези модове са трептения на Y1 и Y2 съответно по направление c и в равнината ab , тяхната интензивност и честота вероятно е директно свързана с големината на параметъра на фероелектричния порядък. Измененията на параметрите на тези линии ще корелира с измененията на фероелектричните свойства на $P6_3cm$ фазата.

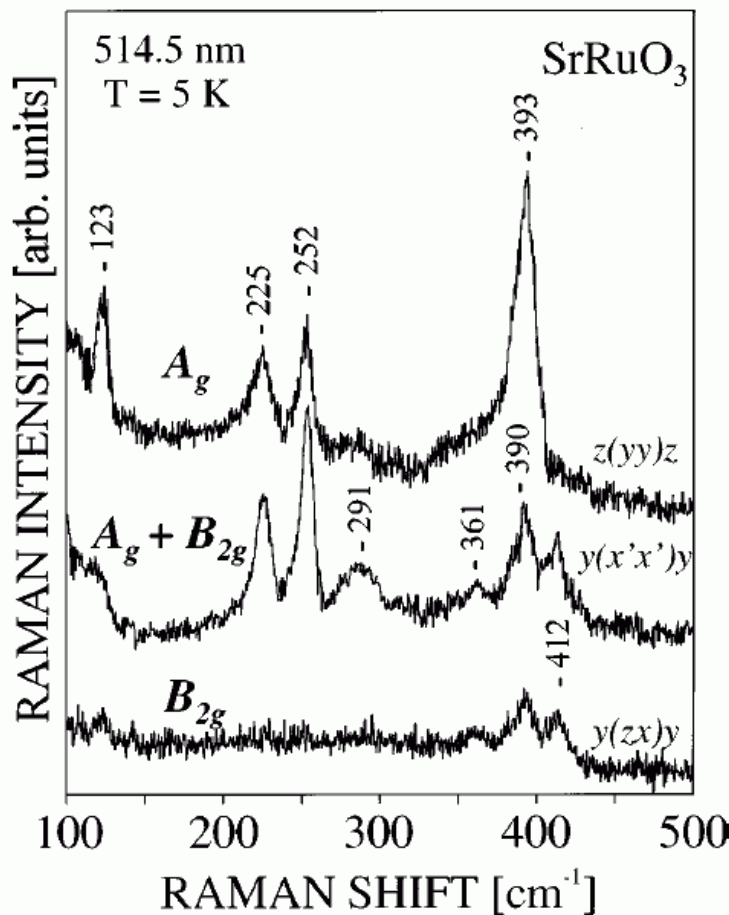
Глава 5: Раманова спектроскопия на рутениеви оксиди

Рутениевите оксиди са по-слабо изследвани в сравнение с медните и мангановите оксиди. Въпреки това интересът към тях нараства по няколко причини. В Sr_2RuO_4 бе открита свръхпроводимост [256]. Докато изоструктурния и изовалентен CaMnO_3 е диелектрик, то CaRuO_3 и SrRuO_3 са проводници с неизяснен докрай механизъм на електронния транспорт [257]. Твърдите разтвори $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ могат да се използват като бариери в Джозефсонови контакти [258,259] или като електроди в епитаксиални хетероструктури [260-263]. Докато под температури ~ 150 K SrRuO_3 е феромагнетик [259,264], то данните за магнитните свойства на CaRuO_3 при ниски температури са противоречиви. Докато в [265] се твърди, че до 30 mK CaRuO_3 остава парамагнитен метал, то според [266-268] основното състояние е феро- (или фери-)магнитно, а съгласно [269] – антиферомагнитно. И в двете вещества няма нискотемпературен структурен преход. Данни за Рамановите спектри на CaRuO_3 не бяха известни, а за SrRuO_3 – една работа с публикувани неполяризиращи Раманови спектри [270].

Бяха изследвани тънки филми SrRuO_3 (с дебелина ≈ 3000 Å), епитаксиално израснали върху (100)- и (110)- ориентирани SrTiO_3 подложки чрез импулсно лазерно отлагане. Детайли за технологията и характеризацията на образците с рентгенова дифракция, HREM и TEM са дадени в [264]. Изследване на напречното сечение на филмите $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ с HREM и TEM не показва наличие на еластични напрежения във филмите близо до интерфейса. Поради силното поглъщане на светлината във проводящия SrRuO_3 , дебелината на филмите е достатъчна за да няма принос от силния спектър на подложката SrTiO_3 (виж Фиг. 77) в Рамановите спектри на филмите.

Поляризиращи Раманови спектри, получени от двата вида различно ориентирани филми при температура $T = 5$ K са представени на Фиг. 93. В спектъра с поляризация $z(yz)\bar{z}$, където могат да се наблюдават само модове със симетрия A_g , се регистрират линии на 123, 225, 252 и 393 cm^{-1} . В спектъра $z(yz)\bar{z}$ (непоказан на фигурата), където също са разрешени само модове със A_g симетрия, линията на 123 cm^{-1} е с нищожна интензивност. Наблюдава се нова линия на 291 cm^{-1} . Не се регистрират линии в спектрите с $z(xy)\bar{z}$ и $x(yz)\bar{x}$, което показва, че B_{1g} и B_{3g} линиите са с нищожна интензивност. Тъй като направленията $a(x)$ и $c(z)$ на повърхността на (010)-

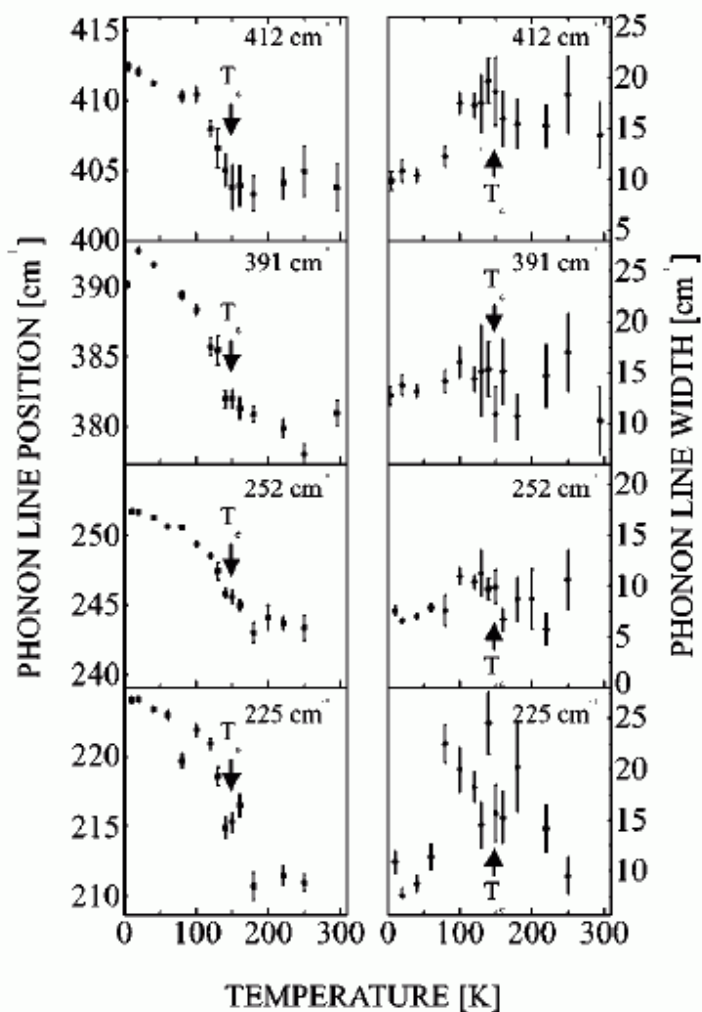
ориентирания филм са известни, могат да се измерят и точни $y(xx)\bar{y}$ (A_g), $y(xz)\bar{y}$ (B_{2g}) и $y(x'x')\bar{y}$ ($A_g + B_{2g}$). В кръстосаният $y(xz)\bar{y}$ спектър присъстват две относително силни (на 390 и 412 cm^{-1}) и една слаба линия (на 361 cm^{-1}).



Фиг. 93. Поляризирани Раманови спектри, получени при $T = 5$ К от различно ориентирани тънки филми SrRuO_3 , епитаксиално израснали върху SrTiO_3 в различни конфигурации на разсейване.

На Фиг. 95 са представени формите на атомните трептения за A_g и B_{2g} модовете и техните честоти (в скоби) съгласно направените пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Дадено е и отнасяне на наблюдаваните линии към някои от тези модове (техните наблюдавани честоти са числата без скоби). Докато за нискочестотните Sr модове разликите между изчислени и наблюдавани честоти са сравнително големи, то кислородните модове се описват задоволително от модела на валентните обвивки (shell model). В частност появата на Раманови линии с различна симетрия при близки честоти (A_g на 393 и B_{2g} на 390 cm^{-1}) се обяснява с това, че тези линии произхождат от двукратно

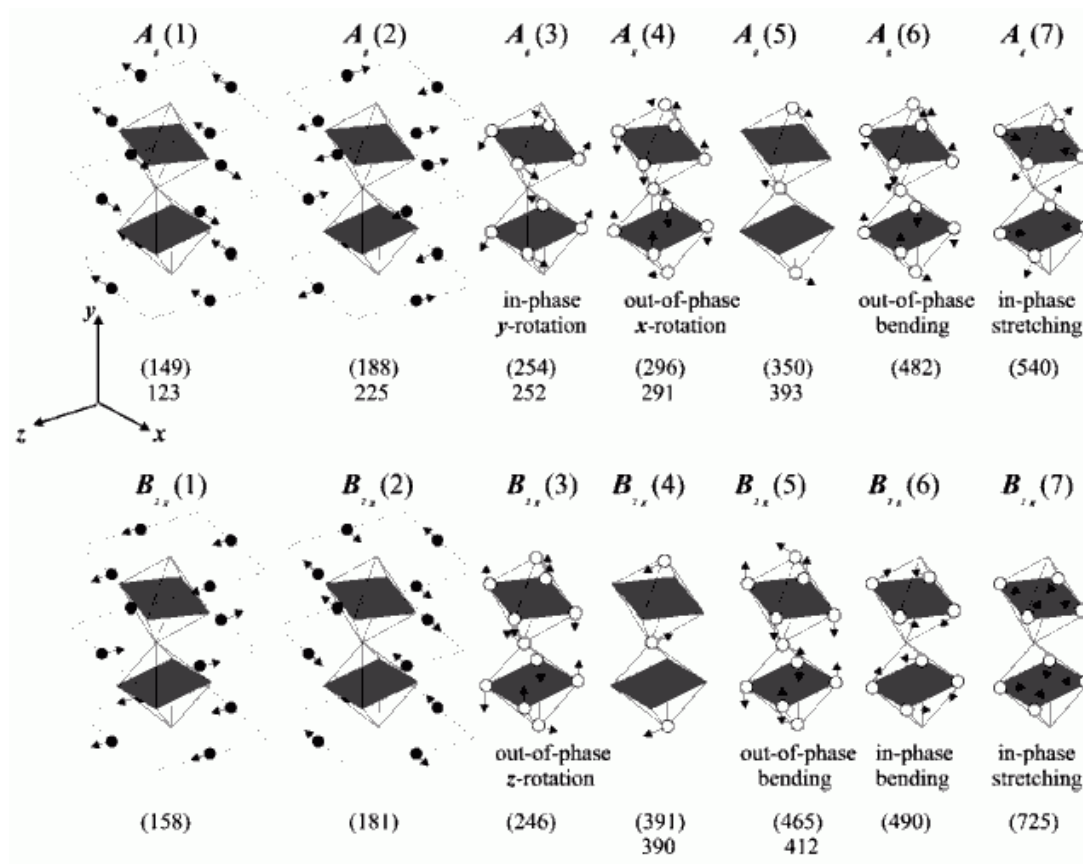
изроден мод от X точката на границата на Брилуен в високосиметричната кубична $Pm\bar{3}m$ структура.



Фиг. 94. Температурна зависимост на честотата и ширината на четири от наблюдаваните Раманови линии в спектъра на SrRuO_3 .

В SrRuO_3 се наблюдава фазов преход от парамагнитно към феромагнитно състояние при $T_C \approx 148$ K. Подреждането на магнитните моменти на Ru подрешетка влияе на динамиката на решетката, както е наблюдавано от Kirillov *et al.* [270]. За да изследваме този ефект бяха измерени Рамановите спектри на (010)- ориентирания филм при температури в интервала 5 – 300 K. Резултатите са резюмирани на Фиг. 94. Първо трябва да се отбележи, че при магнитният фазов преход в SrRuO_3 не се извършва структурен фазов преход, както е например в CuO [271], където в магнитно подредената фаза се наблюдават нови Раманови линии. В SrRuO_3 нови линии не се наблюдават, но за сметка на това настъпват промени на параметрите с промяна на температурата, корелиращи с температурата на магнитния преход. Въпреки, че Ru атоми не участват в Раманово-

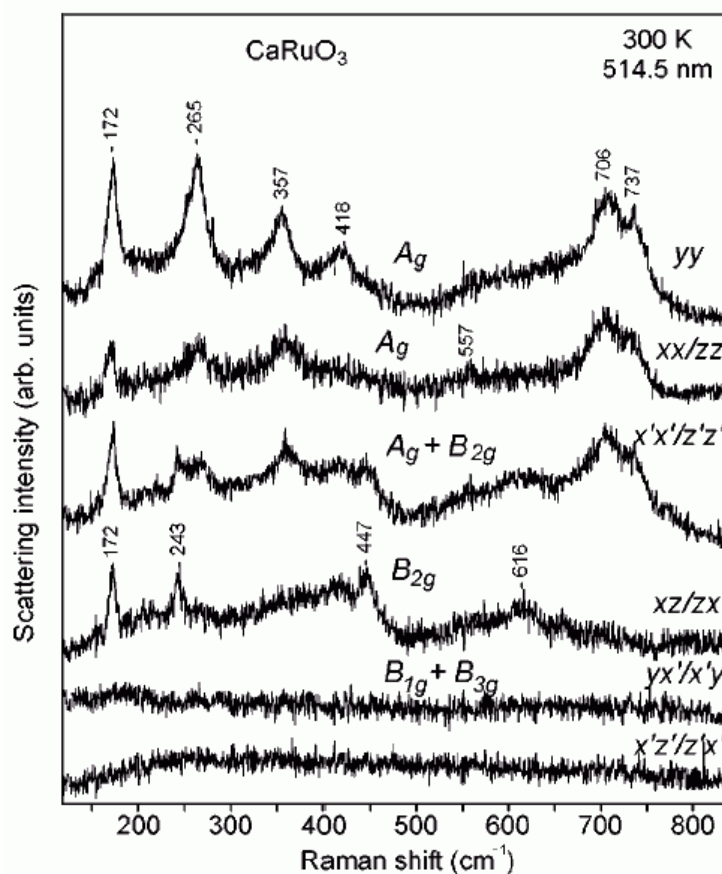
активни модове, такива промени могат да се очакват, тъй като магнитните взаимодействия между Ru атоми са последствие кислородните “върхови” атоми, чиито трептения $A_g(4)$ и $B_{2g}(5)$ (виж Фиг. 95) модулират ъгъла Ru-O-Ru. Съгласно LDC тези трептения имат честоти 350 и 391 cm^{-1} , а експериментално са измерени съответно на 391 и 393 cm^{-1} .



Фиг. 95. Формите на атомните трептения и техните честоти (в скоби) за A_g и B_{2g} модовете в SrRuO_3 съгласно направените пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Дадено е и отнасяне на наблюдаваните линии към някои от тези модове (техните наблюдавани честоти са числата без скоби).

Както се вижда обаче от Фиг. 94, освен тези линии, линиите на 252 и 225 cm^{-1} (включващи главно трептения на Sr атоми) също търпят значително “втвърдяване” на честотата под температурата на прехода. Това може да означава или по-сложен механизъм на магнитните взаимодействия, или силно смесване (участие на повече атоми) в последните два мода. В [C23] е дадено и качествено обяснение (В. Иванов) на наблюдавания максимум на ширината на линиите при температурата на Кюри (виж Фиг. 94), което тук няма да бъде дискутирано.

Изследвани са и монокристали от CaRuO_3 (получени от М. Господинов, ИФТТ, БАН). Тяхната стехиометрия е потвърдена чрез SEM-EDX. Кристалната структура е изследвана с помощта на SIEMENS SMART монокристален рентгенов дифрактометър, използващ Mo-K α рентгенови лъчи. Установено е, че повечето от монокристалите съдържат 6 ориентационни варианти, подобни на наблюдаваните в орторомбичните манганити [234]. Някои от монокристалите обаче съдържат само два вида двойници с разменени a и c оси, което ги прави удобни за Раманова спектроскопия. Такъв кристал е закрепен на игла и чрез нейното въртене е възможно да се получат спектри с поляризация на падащата светлина по направления $[100]$, $[001]$, $[010]$, $[101]$ и $[10-1]$, отбелязани по-нататък като x , z , y , x' и z' . Поляризиран Раманови спектри от CaRuO_3 , получени при стайна температура, са показани на Фиг. 96.

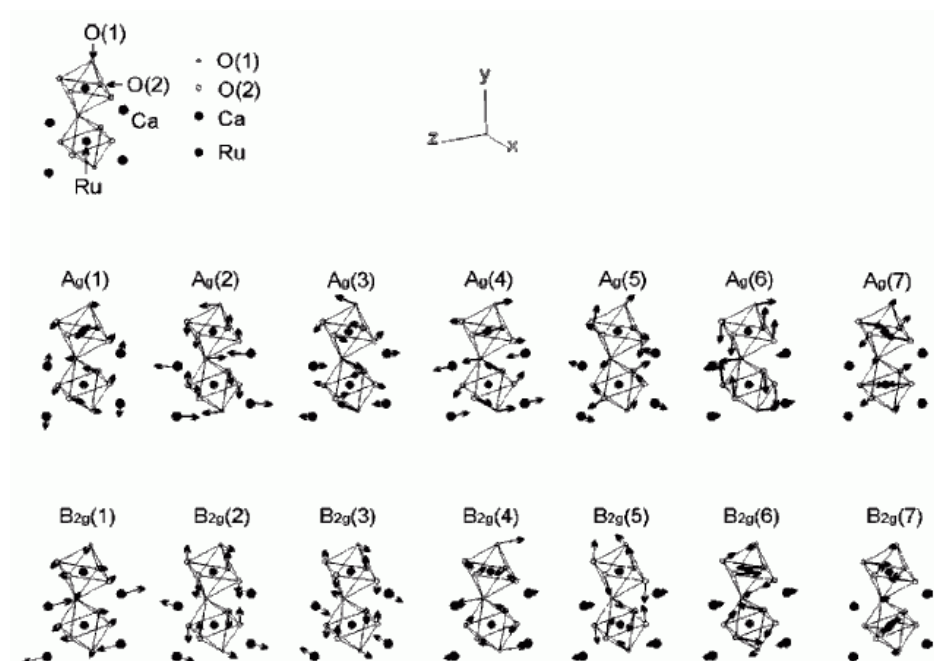


Фиг. 96. Раманови спектри на CaRuO_3 , получени при стайна температура в различни конфигурации на разсейване.

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

пресмятанията на динамиката на решетката са представени на Фиг. 97 и Табл. 42. Въпреки, че SrRuO_3 и CaRuO_3 са изоструктурни (орторомбична $Pnma$, тип- GdFeO_3), поради голямата разлика в масите на Sr и Ca, формите на модовете не са идентични. Докато трите високочестотни A_g модове имат подобни форми на атомните отмествания в двете структури, то относителните амплитуди на O1 в $A_g(5)$ мода са различни. За четирите нискочестотни модове дори е трудно да се открие еднозначно съответствие. В тези модове за SrRuO_3 амплитудата на даден атом е поне 3 пъти по-голяма от тази на следващия по вид атом, участващ в този мод, докато за CaRuO_3 тези модове са доста смесени, което прави и трудно тяхното описание (виж Табл. 42). Честотите на A_g модовете според LDC трябва да са под 560 cm^{-1} , което и се потвърждава в случая на SrRuO_3 . Поради тази причина, наблюдаваните линии с A_g симетрия в CaRuO_3 в областта $706 - 737 \text{ cm}^{-1}$ вероятно не се дължат на разрешено еднофононно разсейване. Една възможна причина е те да се дължат на забранено еднофононно разсейване, свързано с максимум в плътността на фононите състояния. LDC наистина предсказва за CaRuO_3 остър максимум около 720 cm^{-1} . Активирането на такива фонони, произхождащи от Г-точката, може да се дължи на нарушаване на трансляционната симетрия поради нестехиометрия или други нарушения на периодичността на кристалната решетка. Такива дефекти биха повлияли и на магнитните свойства, което може да обясни противоречивите резултати за магнитните свойства на CaRuO_3 . Съответствието на формите на трептене при B_{2g} модовете за двете вещества е добро с изключение на $B_{2g}(2)$ и $B_{2g}(3)$, които в случая на CaRuO_3 са силно смесени.

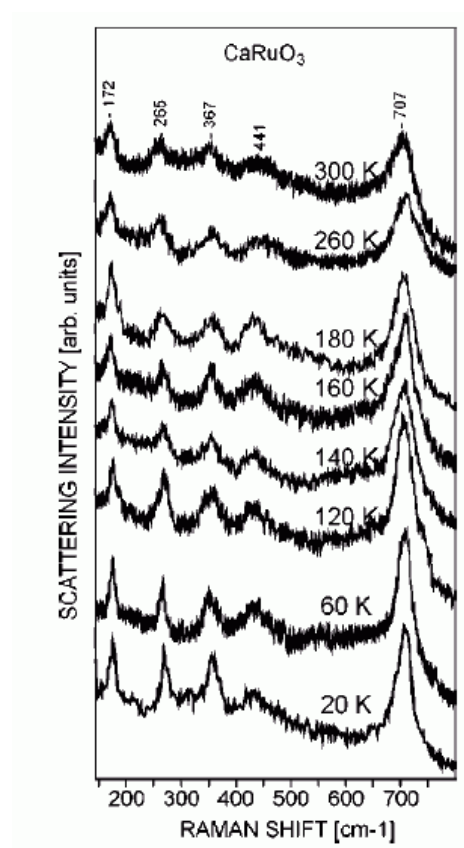
На фиг. 98 са преставени неполяризиран Раманови спектри на CaRuO_3 , снети при различни температури. Температурните зависимости на честотата за две от най-интензивните линии (172 и 357 cm^{-1}) са дадени на Фиг. 99. За разлика от SrRuO_3 , където температурната зависимост на честотата на всички наблюдавани линии има особеност при температурата на Кюри, то в случая на CaRuO_3 не може да се твърди, че се наблюдава такава особеност при някаква температура. Последният факт е в подкрепа на хипотезата, че в CaRuO_3 не настъпва далечно магнитно подреждане в изследвания температурен диапазон.



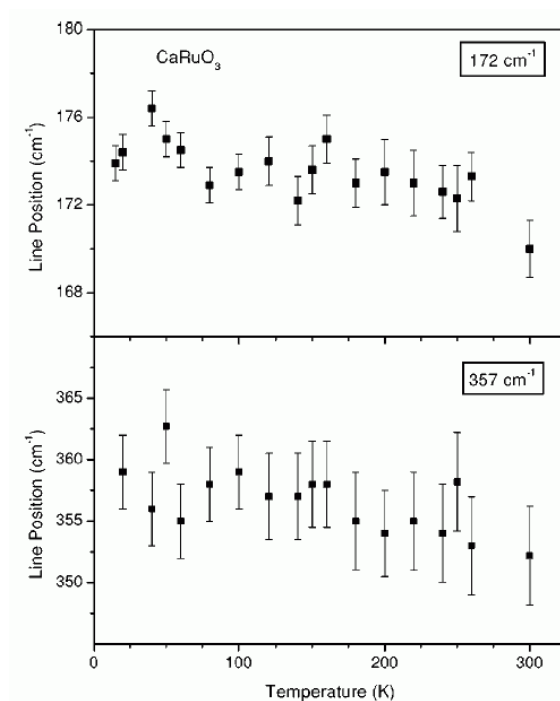
Фиг. 97. Формите на атомните трептения за A_g и B_{2g} модовете в CaRuO_3 съгласно направените пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Честотите на модовете са дадени в Табл. 42.

Таблица 42. Изчислени и експериментално измерени честоти (cm^{-1}) на Раманово-активните A_g и B_{2g} модове в SrRuO_3 и CaRuO_3 .

Мод	SrRuO ₃		CaRuO ₃		Форма на трептенията в CaRuO ₃
	изчислени	измерени	изчислени	измерени	
	[C23]				
$A_g(1)$	254	253	198	172	RuO ₆ y-рот., Ca
$A_g(2)$	296	291	228	-	Ca, RuO ₆ x-рот.
$A_g(3)$	188	225?	268	268	смесено RuO ₆
$A_g(4)$	149	123?	297	-	Ca(z), RuO ₆ смесено
$A_g(5)$	350	393	342	357	Ca(x), RuO ₆ смесено
$A_g(6)$	482	-	467	418	Деформ. O1-Ru-O1, O2-Ru-O2
$A_g(7)$	540	-	555	557	Вал. Ru-O2 във фаза
$B_{2g}(1)$	181	-	222	172	Ca(z), RuO ₆ ножично
$B_{2g}(2)$	246	-	243	-	RuO ₆ z-рот., Ca
$B_{2g}(3)$	158	-	284	-	Ca(x), RuO ₆ z-рот.
$B_{2g}(4)$	391	390	315	-	валентни O1, O2
$B_{2g}(5)$	465	412	451	447	Деформ. O1-Ru-O1, O2-Ru-O2
$B_{2g}(6)$	490	-	495	-	Деформ. O2-Ru-O2
$B_{2g}(7)$	725	-	706	616?	Вал. Ru-O2 дишащо



Фиг. 98. Неполяризирани Раманови спектри на CaRuO₃, получени при различни температури между 20 и 300 K.



Фиг. 99. Температурна зависимост на честотата на двете най-интензивни линии в CaRuO₃.

Заклучение и научни приноси

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

- Получени са нови резултати в следните групи слоисти купрати: Pb-1201 и Pb-1212 – описание на Раманово-активните фонони в тях и техните зависимости от кислородна стехиометрия и химичен състав, както и Раманови спектри на техните примесни фази; $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ ($R = Y$, лантанид) – двуфазно поведение в случая на лантаниди с малък йонен радиус, обясняващо наличието на свръхпроводимост в тях; слоисти купрати, съдържащи слой тип- CaF_2 – обяснение на произхода на нискочестотния кислороден B_{1g} мод; купрати, съдържащи Cu-O и Ti-O равнини – получени са техните Раманови спектри като произходът на линиите в тях е определен чрез сравнение на отделни части на елементарната им клетка с тази на чисти слоисти медни и титанови оксиди.
- Купрати с изолирани CuO_4 групи – произходът на линиите в Рамановите спектри е обяснен, използвайки модела на молекулния кристал – наблюдавани са линии с различна симетрия и еднаква честота (“Давидови двойници”).
- Перовскити с квазиедномерна проводимост: $La_4BaCu_5O_{13}$ и $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-x}$ – получени са техните Раманови спектри, изследвани са ефектите на кислородно съдържание.
- Купрати, съдържащи Cu-O вериги (тип $SrCuO_2$) – определени са честотите и симетрията, както и произходът на наблюдаваните линии в спектрите. Обяснен е и произходът на забраненото Раманово разсейване при поляризация на падащата и разсеяната светлина, успоредна на Cu-O вериги – наблюдаваните линии се дължат на 3 LO фонони (атомни трептения, създаващи електричен диполен момент по направление на Cu-O вериги) и техните комбинации.

- Анализиран е Рамановия спектър на сложния купрат $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, съдържащ Cu_2O_3 равнини и CuO_2 вериги. За първи път е наблюдавано двумагнно разсейване от Cu-O равнини, различни от тези в “класическите” (квази)тетрагонални купрати.
- Получени са Рамановите спектри на слоистия хексагонал YMnO_3 . Линиите са анализирани чрез сравнение на реалната кристална структура с повисокосиметричната високотемпературна фаза.
- За пръв път са получени и анализирани поляризирани Раманови спектри на орторомбичните YMnO_3 и LaMnO_3 (тип- GdFeO_3) – посочени са основните експериментални проблеми: двойникуване и лазерно прегряване. Представена е очакваната форма на всички Раманово-активни модове.
- Чрез сравнение на Рамановите спектри на изоструктурните ромбедрични LaAlO_3 и LaMnO_3 за пръв път е показано, че най-силните ивици в Рамановите спектри на тези манганити се дължат на забранени модове, активирани от некохерентни Ян-Телерови дисторсии на MnO_6 октаедри.
- Изследвани са промените в Рамановите спектри на легиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при температури около прехода метал-изолатор. Показано е, че Ян-Телеровите дисторсии изчезват в нискотемпературната проводяща фаза.
- Изследвани са ефектите на зарядово и орбитално подреждане (COO) върху Рамановите спектри на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Обяснен е произходът на новите линии, появяващи се в нискотемпературната COO-фаза, използвайки опростена кристална структура, отчитаща само COO и пренебрегваща ротационните дисторсии.
- Получени са поляризирани Раманови спектри на CaMnO_3 . Решен е проблемът с двойникуването като са получени правила на отбор за Рамановите линии в случай на двойникуване. Въведено е опростено кристалографско описание на структурата тип- GdFeO_3 чрез въвеждане на четири основни дисторсии – две ротационни, една Ян-Телерова, и една тип А-отместване. При това описание е показано, че интензивността на почти всички линии в Рамановите спектри зависи само от една дисторсия. Последното прави възможно да се следят фини промени в кристалната структура чрез промените в Рамановите спектри.
- Изследвани са рутенати като е намерена корелация между някои от параметрите на линиите в Рамановите спектри и наблюдаването (или не) на далечно магнитно подляждане при ниски температури.

- Показано е, че в най-общия случай на произволно легирани манганити ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) наблюдаваните ивици в Рамановите спектри корелират с частичната еднофононна плътност на състоянията (само с кислородно участие).

Списък на публикациите, включени в дисертацията

Статии в списания

- C1. *"Raman Spectroscopy of $(\text{Pb}_{(1+x)/2} \text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2 (\text{Y}_{1-x} \text{Ca}_x)\text{Cu}_2 \text{O}_{7+y}$ ($x = 0; 0.35$)"*
M. V. Abrashev, M. N. Iliev and L. N. Bozukov
Physica C **200** (1992) 189 - 194.
- C2. *"Raman-active phonons in $\text{R}_2 \text{BaCuO}_5$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$)"*
M. V. Abrashev, G. A. Zlateva and E. Dinolova
Phys. Rev. B **47** (1993) 8320 - 8323.
- C3. *"Micro-Raman, SEM and X-ray characterization of $(\text{Pb}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCa}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_x$ ($n = 1, 2$) ceramics"*
M. V. Abrashev, V. N. Hadjimitov, E. Dinolova, and L. N. Bozukov
Physica C **215** (1993) 421 - 428.
- C4. *"Preparation of a Calcium-substituted Copper-rich Yttrium Barium Copper Oxide Superconductor from a spray-dried nitrate precursor"*
G. Gyurov, I. Khristova, P. Peshev and M. V. Abrashev
Mat. Res. Bull. **28** (1993) 1067 - 1074
- C5. *"Morphological and compositional changes of the target surface during RF magnetron sputtering of the Y-Ba-Cu-O system"*
R. Chakalov and M. V. Abrashev
Physica C **223** (1994) 173 - 178.
- C6. *"Optical Phonons in $\text{Nd}_2 \text{BaMO}_5$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$)"*
M. V. Abrashev, G. A. Zlateva, M. N. Iliev, and M. Gyulmezov
Phys. Rev. B **49** (1994) 11783 - 11788.
- C7. *"Raman-active Phonons in $\text{R}_2 \text{BaMO}_5$ (R - rare earth, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$)"*
M. V. Abrashev, G. A. Zlateva, and M. N. Iliev
Proc. Suppl. of Balkan Physics Letters **2** (1994) 538 - 542.
- C8. *"Raman Study of $\text{R}_{0.5} \text{Pr}_{0.5} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Rare Earth}$)"*
G. G. Bogachev, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, N. Poulakis, E. Liarokapis, C. Mitros, A. Koufoudakis, and V. Psyharis
Phys. Rev. B **49** (1994) 12151 - 12158.
- C9. *"Mossbauer, Crystal Structure, Magnetic and Raman Study of $(\text{Y}, \text{Ce})_2 \text{Sr}_2 \text{CuFeO}_8$ Isomorphic with T^* Structure Superconductors"*
M. Pissas, C. Mitros, D. Niarchos, A. Kostikas, A. Simopoulos, M. Abrashev, V. Hadjimitov, and M. N. Iliev
Phys. Rev. B **50** (1994) 10157.
- C10. *"Raman Study of the 1222 Compound $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Sr}_2 (\text{R}, \text{Ce})_2 \text{Cu}_2 \text{O}_{9-x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$)"*
M. V. Abrashev, V. N. Hadjimitov, L. N. Bozukov, and M. N. Iliev
Solid State Commun. **93** (1995) 563.
- C11. *"Raman-active phonons in $\text{La}_4 \text{BaCu}_5 \text{O}_{13}$: polarized Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations"*
M. V. Abrashev and V. N. Popov
J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 4967.
- C12. *"Preparation of a $\text{YBa}_2 \text{Cu}_4 \text{O}_8$ high-temperature superconductor from a spray dried nitrate precursor"*
G. Gyurov, I. Khristova, and M. V. Abrashev
J. Mater. Sci. Lett. **15** (1996) 1559 - 1561.
- C13. *"Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations of mixed copper-titanium oxides"*
M. V. Abrashev, C. Thomsen, V. N. Popov, and L. N. Bozukov

Physica C **274** (1997) 141 - 148.

C14. *"Optical properties of Nd^{3+} in $Nd_2 BaZnO_5$ "*

B. Dareys, P. Thurian, M. Dietrich, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, C. Thomsen, A. de Andres, and S. Taboada

Phys. Rev. B **55** (1997) 6871 - 6879.

C15. *"Optical phonons in the orthorhombic double-chain $Sr_{1-x} Ca_x CuO_2$ ($x = 0, 0.5$)"*

M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, C. Thomsen, and V. N. Popov

Phys. Rev. B **55** (1997) 9136 - 9141.

C16. *"Frohlich-interaction induced multi-phonon Raman scattering in $SrCuO_2$ and $Sr_{0.5} Ca_{0.5} CuO_2$ "*

M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, C. Thomsen, and V. N. Popov

Phys. Rev. B **55** (1997) R8638 - R8641.

C17. *"Raman and infrared-active phonons in hexagonal $YMnO_3$: Experiment and lattice dynamical calculations"*

M. N. Iliev, H. G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, and C. W. Chu

Phys. Rev. B **56** (1997) 2488 - 2494.

C18. *"Doping Effects in the $Sr_{14} Cu_{24} O_{41}$ - type structure: A Raman scattering study"*

M. V. Abrashev, C. Thomsen and V. N. Popov

Physica C **280** (1997) 297 - 303.

C19. *"Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskite-Like $YMnO_3$ and $LaMnO_3$ "*

M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu

Phys. Rev. B **57** (1998) 2872 - 2877.

C20. *"Raman-active phonons in the quasi-one dimensional conductor $La_{8-x} Sr_x Cu_8 O_{20-y}$ ($x = 1.6, 2.0$): polarized Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations"*

M. V. Abrashev, C. Thomsen, and V. N. Popov

J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 1643 - 1654.

C21. *"Raman-active phonons in orthorhombic $YMnO_3$ and $LaMnO_3$ "*

M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu

J. Phys. Chem. Solids **59** no. 10 - 12 (1998) 1982 - 1984.

C22. *"Raman spectroscopy of $YSr_2 Cu_3 O_{7+y}$ "*

H. G. Lee, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, S. H. Xu, and C. W. Chu

J. Phys. Chem. Solids **59** no. 10 - 12 (1998) 1994 - 1996.

C23. *"Raman spectroscopy of $SrRuO_3$ near the paramagnetic-to-ferromagnetic phase transition"*

M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, H.-G. Lee, C. L. Chen, M. L. Dezaneti, C. W. Chu, V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, and V. N. Popov

Phys. Rev. B **59** (1999) 364 - 368.

C24. *"Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites $LaAlO_3$ and $LaMnO_3$ "*

M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov, and C. Thomsen

Phys. Rev. B **59** (1999) 4146 - 4153.

C25. *"Raman Study of the Variations of the Jahn-Teller Distortions through the Metal-Insulator Transition in Magnetoresistive $La_{0.7} Ca_{0.3} MnO_3$ Thin Films"*

M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, M. N. Iliev, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, and C. Thomsen

phys. stat. sol. (b) **215** (1999) 631 - 636.

C26. *"Raman Scattering Study of Heavily Oxygenated $YSr_2 Cu_3 O_{7+y}$ and $AuBa_2 YCu_2 O_{7+y}$ Superconductors"*

A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, H. G. Lee, M. V. Abrashev, L. M. Dezaneti, B. R. Hickey, Y. Y. Xue, and C. W. Chu

Physica C **341-348** (2000) 2205 - 2208.

C27. "*Raman Monitoring of Dynamical Jahn-Teller Distortions in Rhombohedral Antiferromagnetic LaMnO_3 and Ferromagnetic Magnetoresistive $\text{La}_{0.93}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$* "

M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, H. G. Lee, W. H. McCarroll, M. Greenblatt, R. L. Meng, and C. W. Chu

Physica C **341-348** (2000) 2257 - 2258.

C28. "*Investigations of the crystal distortions in perovskites using Raman spectroscopy*"

M. V. Abrashev, V. G. Ivanov and M. N. Iliev

Balkan Physics Letters **9** (2001) 188 – 192.

C29. "*Raman spectroscopy of the charge- and orbital-ordered state in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$* "

M. V. Abrashev, J. Bäckstrom, L. Börjesson, M. Pissas, N. Kolev, and M. N. Iliev

Phys. Rev. B **64** (2001) 144429.

C30. "*Raman phonons and Jahn-Teller bands in perovskite-like manganites*"

Milko N. Iliev and Miroslav V. Abrashev

J. Raman Spectrosc. **32** (2001) 805 - 811.

C31. "*Raman spectroscopy of CaMnO_3 : Mode assignment and relationship between Raman line intensities and structural distortions*"

M. V. Abrashev, J. Backstrom, L. Borjesson, V. N. Popov, R. A. Chakalov, N. Kolev, R. –L. Meng, and M. N. Iliev

Phys. Rev. B **65**, 184301 (2002).

C32. "*Raman spectroscopy of CaRuO_3* "

N. Kolev, C. L. Chen, M. Gospodinov, R. P. Bontchev, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Hadjiev, and M. N. Iliev

Phys. Rev. B **66**, 014101 (2002).

C33. "*Role of Jahn-Teller disorder in Raman scattering of mixed-valence manganites*"

M. N. Iliev, M. V. Abrashev, V. N. Popov, and V. G. Hadjiev

Phys. Rev. B **67**, 212301 (2003).

Доклади на конференции, публикувани в пълен текст

K1. "*Conductivity-Independent Fano-Effect of the $\text{Ba}(\text{A}_g)$ Phonon in $\text{R}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* "

M. N. Iliev, G. Bogachev, M. Abrashev, V. Ivanov, E. Liarokapis, and N. Poulakis

"Anharmonic Properties of High- T_c Cuprates", Proceedings of the International Workshop on Anharmonic Properties of High T_c Cuprates, Bled, Slovenia, 1-6 September, 1994, World Scientific, Singapore (1995), p. 271 - 274.

K2. "*Raman spectroscopy of SrRuO_3* "

M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, H.-G. Lee, C. L. Chen, M. L. Dezaneti, C. W. Chu, V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, and V. N. Popov

Proc. of the XIVth International Conference on Raman Spectroscopy, ed. by A. M. Heyens (John Wiley & Sons, Chichester - New York, 1998), p. 566.

Литература

- [1] J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **46**, 83 (1974).
- [2] John B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [3] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [4] J.G. Bednorz and K.A. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64** (2), 189 (1986).
- [5] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [6] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **77**, 1378 (1996).
- [7] C. H. Chen and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **76**, 4042 (1996).
- [8] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [9] A. M. Glazer, Acta Crystallogr. B **28**, 3384 (1972).
- [10] T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, H. Yamauchi, and S. Tanaka, Phys. Rev. B **43**, 7866 (1991).
- [11] S. Adachi, H. Adachi, K. Setsune, and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1099 (1991).
- [12] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **39**, 161 (1981).
- [13] F. Mizuno, H. Matsuda, and I. Hirabayashi, in *Studies of high temperature superconductors*, edited by Anant Narlikar (Nova Science, New York, 1992).
- [14] S. Adachi, K. Setsune, and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2183 (1990).
- [15] A. Irodova, O. A. Lavrova, G. V. Laskova, and I. N. Goncharenko, Superconductivity **4**, 1481 (1990).
- [16] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **42**, 176 (1982).
- [17] A. Schilling *et al.*, Mater. Lett. **15**, 141 (1992).
- [18] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, Mater. Res. Bull. **20**, 667 (1985).
- [19] C. Michel, L. Er-Racho, M. Hervieu, J. Pannetier, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **68**, 143 (1987).
- [20] M. R. Palacin, A. Fuertes, N. Casan-Pastor, and R. Gomez-Romero, J. Solid State Chem. **119**, 224 (1995).
- [21] A. Fukuoka, S. Adachi, T. Sugano, X.-J. Wu, and H. Yamauchi, Physica C **231**, 372 (1994).
- [22] Chr. L. Teske and Hk. Muller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **379**, 234 (1970).
- [23] Y. Matsushita, Y. Oyama, M. Hasegawa, and H. Takei, J. Solid State Chem. **114**, 289 (1994).
- [24] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, and R. L. Harlow, Mater. Res. Bull. **23**, 1355 (1988).
- [25] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. V. Waszczak, Mater. Res. Bull. **23**, 1429 (1988).
- [26] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter, and B. P. Burton, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1545 (1989).
- [27] L. Er-Racho, C. Michel, and B. Raveau, J. Solid State Chem. **73**, 514 (1988).
- [28] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, and C. Langereis, J. Solid State Chem. **80**, 276 (1989).
- [29] А. Ансельм, “Введение в теорию полупроводников”, “Наука”, Москва (1978).
- [30] Г. Н. Жи́жин, Б. Н. Маврин, В. Ф. Шабанов, “Оптические колебательные спектры кристаллов”, “Наука”, Москва (1984).
- [31] D. I. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, J. Raman Spectrosc. **10**, 253 (1981).
- [32] P. Yu and M. Cardona, “*Fundamentals of Semiconductors*”, “Springer-Verlag” Berlin (1999).
- [33] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 1891 (1987).
- [34] P. Karen, O. Braaten and A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **46**, 805 (1992).
- [35] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, and A. P. Paulikas, Phys. Rev. B **36**, 5731 (1987).
- [36] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, B. Batlogg, and L. W. Rupp, Physica C **159**, 372 (1989).
- [37] S. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2183 (1990).
- [38] A. V. Irodova, O. A. Lavrova, G. V. Laskova, I. N. Goncharenko, and V. D. Gorobchenko, Superconductivity **4**, 1481 (1990).
- [39] T. Maeda, K. Sakuyama, F. Izumi, H. Yamauchi, H. Asano, and S. Tanaka, Physica C **175**, 393 (1991).
- [40] S. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1799 (1990).

- [41] T. Maeda *et al.*, *Physica C* **193**, 73 (1992).
- [42] T. Kaibin, Q. Yitai, L. Rukang, C. Zuyao, L. Bin, and J. Yunbo, *Physica C* **205**, 406 (1993).
- [43] A. Gormezano and M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **3**, 771 (1993).
- [44] M. R. Palacin, A. Fuertes, N. Casan-Pastor, and P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **6**, 54 (1994).
- [45] M. R. Palacin, A. Fuertes, N. Casan-Pastor, and P. Gomez-Romero, *J. Solid State Chem.* **119**, 224 (1995).
- [46] M. T. Anderson, K. P. Poeppelmeier, J.-P. Zhang, H.-J. Fan, and L. D. Marks, *Chem. Mater.* **4**, 1305 (1992).
- [47] A. Fukuoka, S. Adachi, T. Sugano, X.-J. Wu, and H. Yamauchi, *Physica C* **231**, 372 (1994).
- [48] C. Michel, L. Er-Racho and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **20**, 667 (1985).
- [49] C. Michel, L. Er-Racho, M. Hervieu, J. Pannetier, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **68**, 143 (1987).
- [50] P. K. Davies and C. M. Katzan, *J. Solid State Chem.* **88**, 368 (1990).
- [51] L. Er-Racho, C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **73**, 514 (1988).
- [52] N. Murayama, S. Sakaguchi, F. Wakai, E. Sudo, A. Tsuzuki, and A. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L55 (1988).
- [53] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, and C. Langereis, *J. Solid State Chem.* **80**, 276 (1989).
- [54] T. Tamegai and Y. Iye, *Physica C* **159**, 181 (1989).
- [55] Chr. L. Teske and Hk. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 234 (1970).
- [56] Y. Matsushita, Y. Oyama, M. Hasegawa, and H. Takei, *J. Solid State Chem.* **114**, 289 (1994).
- [57] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. Ritter, and B. P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1545 (1989).
- [58] J. Liang, Z. Chen, F. Wu, and S. Xie, *Solid State Commun.* **75**, 247 (1990).
- [59] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, and R. L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1355 (1988).
- [60] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, and J. V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1429 (1988).
- [61] M. Kato, K. Shiota, and Y. Koike, *Physica C* **258**, 284 (1996).
- [62] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. D. Whittler, C. K. Chiang, and W. K. Wong-Ng, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 395 (1989).
- [63] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, H. C. A. Smoorenburg, and C. Langereis, *Physica C* **152**, 508 (1988).
- [64] M. Kato, T. Adachi, Y. Koike, *Physica C* **265**, 107 (1996).
- [65] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982).
- [66] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **49**, 150 (1983).
- [67] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao, C. G. Hadidiacos, P. H. Hor, R. L. Meng, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **35**, 7238 (1987).
- [68] Мирослав Абрашев, дисертация за получаване на научната степен “кандидат на физическите науки”, София, 1993.
- [69] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **39**, 161 (1981).
- [70] D. Dube, B. Champagne, and Y. Le Page, *Mater. Lett.* **8**, 283 (1989).
- [71] F. Mizuno, H. Masuda, and I. Hirabayashi, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by Anant Narlikar (Nova Science, New York, 1992).
- [72] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **42**, 176 (1982).
- [73] C. de Rango, G. Tsoucaris, and C. Zelwer, *Acta Crystallogr.* **20**, 590 (1966).
- [74] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **55**, 14 987 (1997).
- [75] P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
- [76] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
- [77] M. A. Gilleo, *Acta Crystallogr.* **10**, 161 (1957).
- [78] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **54**, 15 149 (1996).
- [79] P. Norby, I. G. Krogh Andersen, and E. Krogh Andersen, *J. Solid State Chem.* **119**, 191 (1995).
- [80] “*Colossal Magnetoresistive Oxides*”, edited by Yoshinori Tokura, *Advances in Condensed Matter Physics*, Vol. 2 (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).

- [81] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [82] A. P. Ramirez, *J. Phys.: Condensed Mater.* **9**, 8171 (1997).
- [83] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [84] S. Jim, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Mamesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [85] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- [86] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **392**, 473 (1998).
- [87] B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Morimoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2169 (1996).
- [88] J. Q. Li, Y. Matsui, T. Kimura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, R3205 (1998).
- [89] H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, and E. F. Forrat, *Acta Crystallogr.* **16**, 957 (1963).
- [90] W. E. Wood, A. E. Austin, E. W. Collins, and K. C. Brog, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 859 (1973).
- [91] I. G. Ismailadze and S. A. Kizhaev, *Sov. Phys. Solid State* **7**, 236 (1965).
- [92] E. F. Bertaut and J. Marechal, *Can. R. Acad. Sci.* **257**, 867 (1963).
- [93] C. Thomsen, in *Light Scattering in Solids VI*, edited by M. Cardona and G. Gunterodt, Topics in Applied Physics, Vol. 68 (Springer Verlag, Berlin, 1991), p. 285.
- [94] H. J. Rosen, R. M. Macfarlane, E. M. Engler, V. Y. Lee, and R. D. Jacowitz, *Phys. Rev. B* **38**, 2460 (1988).
- [95] M. Cardona, R. Liu, M. Bauer, L. Genzel, W. Konig, A. Wittlin, U. Amador, M. Barahona, F. Fernandez, C. Otero, and R. Saez, *Solid State Commun.* **65**, 71 (1988).
- [96] R. M. Macfarlane, M. C. Krantz, H. J. Rosen, and V. Y. Lee, *Physica C* **162-164**, 1091 (1989).
- [97] H. B. Radousky, *J. Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
- [98] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn, and L. Bernandes, *Phys. Rev. B* **40**, 4517 (1989).
- [99] P. Vasek, P. Svoboda, E. Pollert, D. Zemanova, A. Kufudakis, Ch. Mitros, H. Gamari-Seale, and D. Niarchos, *Physica C* **196**, 94 (1992).
- [100] J. B. Torrence and R. M. Metzger, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2902 (1991).
- [101] G. Nieva, B. W. Lee, J. Guimpel, H. Iwasaki, M. B. Maple, and Ivan K. Shuller, *Physica C* **185-189**, 561 (1991).
- [102] W. J. Zhu, P. Liu, and Z. X. Zhao, *Physica C* **199**, 285 (1992).
- [103] H. B. Radousky, K. F. McCarty, J. L. Peng, and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **39**, 12 383 (1989).
- [104] I.-S. Yang, G. Burns, F. H. Dacol, and C. C. Tsuei, *Phys. Rev. B* **42**, 4240 (1990).
- [105] I.-S. Yang, G. Burns, F. H. Dacol, J. F. Brinhgley, and S. S. Trail, *Physica C* **171**, 31 (1990).
- [106] M. Iliev, G. Zlateva, P. Nozar, and P. Stastny, *Physica C* **191**, 477 (1992).
- [107] K. F. McCarty, J. Z. Liu, Y. X. Jia, R. N. Shelton, and H. B. Radousky, *Phys. Rev. B* **46**, 11 958 (1992).
- [108] S. Martinez, A. Zwick, M. A. Renucci, R. Enjalbert, and P. Millet, *Solid State Commun.* **82**, 619 (1992).
- [109] U. Fano, *Phys. Rev. B* **124**, 1866 (1961).
- [110] N. Saint-Circa, R. Carles, J. B. Renucci, A. Zwick, and M. A. Renucci, *Solid State Commun.* **39**, 1137 (1981).
- [111] A. P. Litvinchuk, C. Thomsen, I. E. Trofimov, H.-U. Habermeier, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **46**, 14017 (1992) (и цитатите в нея).
- [112] M. Leskela, J. K. Truman, C. H. Muller, and P. H. Holloway, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 3147 (1989) (и цитатите в нея).
- [113] S. M. Rossnagel and J. J. Cuomo, *AIP Conf. Proc.* **165**, 106 (1988).
- [114] N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno, R. Sugise, and F. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L639 (1988).
- [115] T. I. Selinder, G. Larsson, U. Hjemmerson, and S. Rudner, *J. Appl. Phys.* **69**, 390 (1991).
- [116] X. X. Xi, T. Venkatesan, Q. Li, X. D. Wu, A. Inam, C. C. Chang, R. Ramesh, D. M. Hwang, T. S. Ravi, A. Findikoglu, D. Hemmick, S. Etemad, J. A. Martinez, and B. Wilkens, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 982 (1991).
- [117] R. Feile, *Physica C* **159**, 1 (1989).
- [118] A. Erle, S. Blumenroder and G. Gunterodt, *Physica C* **162-164**, 1093 (1989).
- [119] Y. Cao *et. al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 11 201 (1998).
- [120] M. Hervieu (private communication with M. Iliev).

- [121] J. Wang, I. Monot, M. Hervieu, J. Provost, and G. Desgardin, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 69 (1996).
- [122] G. G. Bogachev, N. Poulakis, V. G. Hadjiev, E. Liarokapis, H. Gamari-Seale, D. Niarchos, and M. N. Iliev, *Physica C* **235-240**, 1187 (1994).
- [123] O. V. Misochko, S. Tajima, S. Miyamoto, and N. Koshizuka, *Solid State Commun.* **92**, 877 (1994).
- [124] M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, and V. G. Ivanov, *J. Raman Spectrosc.* **27**, 333 (1996).
- [125] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Julek, S. Rusiecki, and B. Bucher, *Nature* **336**, 660 (1988).
- [126] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, B. Batlogg, L. W. Rupp, R. M. Fleming, A. C. W. P. James, and P. Marsh, *Nature* **338**, 328 (1989).
- [127] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Nature* **341**, 41 (1989).
- [128] T. Wada, N. Suzuki, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, and S. Tanaka *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L915 (1990).
- [129] D. E. Morris, P. Narwankar, A. P. B. Sinha, K. Takano, B. Fayn, and V. T. Shum, *Phys. Rev. B* **41**, 4118 (1990).
- [130] I. Mangelshots, M. Mali, J. Roos, H. Zimmermann, D. Brinkmann, E. Kaldis, and S. Rusiecki, *J. Less-Common Metals*, **164-165**, 78 (1990).
- [131] E. Heyen, R. Liu, C. Thomsen, R. Kremer, M. Cardona, J. Karpinski, E. Kaldis, and R. Rusiecki, *Phys. Rev. B* **41**, 11058 (1990).
- [132] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. rupp, L. F. Shneemeyer, R. B. van Docer, P. Marsch, W. F. Peck Jr, P. K. Gallagher, S. H. Glaum, L. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull, and P. Trevor, *Nature* **336**, 211 (1988).
- [133] H. W. Zandbergen, W. T. Fu, J. M. van Ruitenbeck, L. H. de Jongh, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Physica C* **159**, 81 (1989).
- [134] A. Ono and Y. Uchida, *J. Appl. Phys.* **29**, L586 (1990).
- [135] S. Adachi, K. Setsune, and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L890 (1990).
- [136] R. Liu, M. Cardona, B. Gegenheimer, E. T. Heyen, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **40**, 2654 (1989).
- [137] K. F. McCarty, D. S. Ginley, D. R. Boehme, R. J. Bangmu, E. L. Venturini, and B. Morosin, *Physica C* **156**, 119 (1988).
- [138] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, and P. G. Vassilev, *Solid State Commun.* **69**, 290 (1988).
- [139] R. Liu, M. V. Klein, P. D. Han, and D. A. Payne, *Phys. Rev. B* **45**, 7392 (1992).
- [140] D. M. Mateev, M. N. Iliev, L. N. Bozukov, V. G. Hadjiev, and P. Stastny, *Physica C* **179**, 295 (1991).
- [141] G. Burns, F. H. Dacol, G. Kliche, W. Konig, and M. W. Shafer, *Phys. Rev. B* **37**, 3381 (1988).
- [142] S. X. Dou, H. K. Liu, Y. L. Zhang, and W. M. Bian, *Supercond. Sci. Technol.* **4**, 203 (1991).
- [143] S. Sugai, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka, and A. Katsui, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 426 (1985).
- [144] K. F. McCarty, H. B. Radousky, D. G. Hinks, Y. Zheng, A.W. Mitchell, T. J. Folkerts, and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **40**, 2662 (1989).
- [145] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara, and K. Niwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L75 (1989).
- [146] E. T. Heyen, R. Liu, M. Cardona, S. Piol, R. J. Melville, D. McK. Paul, E. Morán and M. A. Alario-Franco, *Phys. Rev. B* **43**, 2857 - 2865 (1991).
- [147] R. Liy et al., *Phys. Rev. B* **45**, 7392 (1992).
- [148] E. T. Heyen et al. *Phys. Rev. B* **43**, 2857 (1991).
- [149] A. P. Litvinchuk et al., *Phys. Rev. B* **43**, 13060 (1991).
- [150] A. D. Kulkarni et al., *Phys. Rev. B* **41**, 6409 (1990).
- [151] M. Yoshida et al. *Phys. Rev. B* **41**, 6409 (1990).
- [152] Y. K. Atanassova et al., *Phys. Rev. B* **47**, 15201 (1993).
- [153] E. Altendorf, J. Chrzanowski, J. C. Irwin, and J. P. Franck, *Phys. Rev. B* **43**, 2771 (1991).
- [154] T. Wada, A. Nare, A. Ichinose, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Physica C* **192**, 181 (1992).
- [155] T. Kaibin, Q. Yitai, L. Rukang, C. Zuyao, L. Bin, and J. Yunbo, *Physica C* **205**, 406 (1993).
- [156] C. Thomsen, E. Schonherr, B. Friedl, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 943 (1990).
- [157] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier, *Prog. Solid St. Chem.* **22**, 197 (1993).
- [158] V. N. Popov, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1625 (1995).
- [159] M. C. Krantz, C. Thomsen, Hj. Mattausch, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **50**, 1165 (1991).
- [160] P. R. Graves, S. Myhra, K. Hawkins, and T. J. Whyte, *Physica C* **181**, 265 (1994).

- [161] G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945), p.245.
- [162] J. B. Jorance, Y. Tokura, A. Nazzal, and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 542 (1988).
- [163] R. Desfeux, J. F. Hamet, B. Mercey, C. Simon, M. Herveu, and B. Raveau, *Physica C* **221**, 205 (1994).
- [164] F. Herman, R. V. Kasowski and W. Y. Hsu, *Phys. Rev. B* **37**, 2309 (1988).
- [165] K. F. McCarty, J. Z. Liu, R. N. Shelton, and H. B. Radousky, *Phys. Rev. B* **41**, 8792 (1990).
- [166] R. P. Sharma, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen, and L. E. Rehn, *Physica C* **174**, 409 (1990).
- [167] J. Humlicek, A. P. Litvinchuk, W. Kress, L. Lederle, C. Thomsen, M. Cardona, H. U. Habermayer, I. E. Trofimov, and W. Konig, *Physica C* **206**, 345 (1993).
- [168] G. Burns, M. K. Crawford, F. H. Dacol, and N. Herron, *Physica C* **170**, 80 (1990).
- [169] Y. Enomoto, T. Murakami, T. Iwata, and K. Moriwaki, *Phys. Rev. B* **42**, 6773 (1990).
- [170] T. Watanabe and A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L985 (1991).
- [171] J. Chrzanowski and J. C. Irwin, *Solid State Commun.* **70**, 11 (1989).
- [172] H. Hagemann, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, and M. Francois, *Solid State Commun.* **73**, 447 (1990).
- [173] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, and Y. Bando, *Physica C* **185-189**, 523 (1991).
- [174] O. V. Misochko, S. Tajima, C. Urano, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **53**, 14 733 (1996).
- [175] G. A. Zlateva, V. N. Popov, M. Gyulmezov, L. N. Bozukov, and M. N. Iliev, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8543 (1992).
- [176] M. Käll, A. P. Litvinchuk, P. Berastegui, L. –G. Johansson, L. Börjesson, M. Kakihana, and M. Osada, *Phys. Rev. B* **53**, 3590 (1996).
- [177] V. G. Hadjiev, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, and L. N. Bozukov, *Physica C* **171**, 257 (1990).
- [178] W. Kress, U. Schröder, J. Prade, A. D. Kulkarni, and F. W. de Wette, *Phys. Rev. B* **38**, 2906 (1988).
- [179] O. V. Misochko, S. Tajima, S. Miyamoto, H. Kobayashi, S. Kagiya, N. Watanabe, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **51**, 1346 (1995).
- [180] B. Friedl, C. Thomsen, E. Schönherr, and M. Cardona, *Solid State Commun.* **76**, 1107 (1990).
- [181] M. V. Abrashev, G. A. Zlateva, M. N. Iliev, and M. Gyulmezov, *Phys. Rev. B* **49**, 11 783 (1994).
- [182] Yu. E. Kitaev, M. F. Limonov, A. G. Panfilov, R. A. Evarestov, and A. P. Mirgorodski, *Phys. Rev. B* **49**, 9933 (1994).
- [183] S. Sugai, *Phys. Rev. B* **39**, 4306 (1989).
- [184] E. T. Heyen, J. Kircher, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **45**, 3037 (1992).
- [185] M. Yoshida, S. Tajima, N. Koshizuka, S. Tanaka, S. Uchida, and T. Itoh, *Phys. Rev. B* **46**, 6505 (1992).
- [186] M. Yoshida, S. Tajima, N. Koshizuka, S. Tanaka, S. Uchida, and S. Ishibashi, *Phys. Rev. B* **44**, 11 997 (1991).
- [187] A. Garcia-Cristobal, A. Cantarero, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **49**, 13 430 (1994).
- [188] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
- [189] M. Kato, H. Chizawa, Y. Koike, T. Nojii, and Y. Saito, *Physica C* **235-240**, 1327 (1994).
- [190] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [191] K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato, Y. Koike, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1992 (1997).
- [192] G. Blumberg, P. Abbamonte, M. V. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, L. L. Miller, and A. Zibold, *Phys. Rev. B* **53**, R11 930 (1996).
- [193] E. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
- [194] A. W. Sandvik, E. Dagotto, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **53**, R2934 (1996).
- [195] E. J. Baran, A. E. Lavat, R. Saez Puche, and A. Salinas Sanchez, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 1087 (1992).
- [196] B. H. Loo, D. H. Burns, and A. L. Xidis, *Mod. Phys. Lett.* **B3**, 1401 (1989).
- [197] M. Taibi, J. aride, J. Darriet, A. Moqine, and A. Boukhari, *J. Solid State Chem.* **86**, 233 (1990).
- [198] A. Waintal and J. Chenavas, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B* **264**, 168 (1967).
- [199] I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, P. Norby, and E. Skou, *J. Solid State Chem.* **113**, 320 (1994).
- [200] M. Udagawa, K. Kohn, N. Koshizuka, and T. Tsushima, *Solid State Commun.* **16**, 779 (1975).
- [201] N. Koshizuka and S. Ushioda, *Phys. Rev. B* **22**, 5394 (1980).

- [202] S. Venugopalan, M. Dutta, A. K. Ramdas, and J. P. Remeika, Phys. Rev. B **31**, 1490 (1985).
- [203] V. B. Podobedov, A. Weber, D. B. Romero, J. P. Rice, and H. D. Drew, Phys. Rev. B **58**, 43 (1998).
- [204] J. F. Scott, Phys. Rev. B **183**, 823 (1969).
- [205] Zheng Wen-Chen, J Phys.: Condens. Matter **7**, 4499 (1995).
- [206] V. B. Podobedov, A. Weber, D. B. Romero, J. P. Rice, and H. D. Drew, Solid State Commun. **105**, 589 (1998).
- [207] M. Reedyk, D. A. Crandles, M. Cardona, J. D. Garrett, and J. A. Greedan, Phys. Rev. B **55**, 1442 (1997).
- [208] C. H. Booth, F. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelius, and J. J. Neumeier, Phys. Rev. Lett. **80**, 853 (1998).
- [209] M. Couzi and P. V. Huong, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol **69**, 1339 (1972).
- [210] M. C. Saine, E. Husson, and H. Brusset, Spectrochim. Acta A **37**, 985 (1981).
- [211] P. Calvani, M. Capizzi, F. Donato, P. Dore, S. Lupi, P. Maselli and C. P. Varsamis, Physica C **181**, 289 (1991).
- [212] Z. M. Zhang, B. I. Choi, M. I. Fink, and A. C. Anderson, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 2252 (1994).
- [213] S. Tajima, A. Massaki, S. Uchida, T. Matsuura, K. Fueki, and S. Sugai, J. Phys. C **20**, 3467 (1987).
- [214] L. Kebin, L. Xijun, Z. Kaigui, Z. Jingsheng, and Z. Yuheng, J. Appl. Phys. **81**, 6943 (1997).
- [215] K. H. Kim, J. Y. Gu, H. S. Choi, G. W. Park, and T. W. Noh, Phys. Rev. Lett. **77**, 1877 (1996).
- [216] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **55**, 4206 (1997).
- [217] E. S. Vlahov, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, K. A. Nenkov, K. Dorr, A. Handstein, and K. – H. Muller, J. Appl. Phys. **83**, 2152 (1998).
- [218] S. Yoon, H. L. Liu, G. Schollerer, S. L. Cooper, P. D. Han, D. A. Payne, S. W. Cheong, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **58**, 2795 (1998).
- [219] V. B. Podobedov, D. B. Romero, A. Weber, J. P. Rice, R. Schreekala, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, and D. H. Drew, Appl. Phys. Lett. **73**, 3217 (1998).
- [220] J. C. Irwin, J. Chrzanowski, and L. P. Franck, Phys. Rev. B **59**, 9362 (1999).
- [221] S. J. L. Bilinge, R. G. Di Francesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and J. D. Thompson, Phys. Rev. B **77**, 715 (1996).
- [222] E. Liarokapis, Th. Leventouri, D. Lampakis, D. Palles, J. J. Neumeier, and D. H. Goodwin, Phys. Rev. B **60**, 12 758 (1999).
- [223] V. Dediu, C. Ferdeghini, F. C. Maticotta, P. Nozar, and G. Ruani, Phys. Rev. Lett. **84**, 4489 (2000).
- [224] E. Granado, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, J. J. Neumeier, and S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **62**, 11 304 (2000).
- [225] E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **58**, 11 435 (1998).
- [226] P. Bjornsson, M. Rubhausen, J. Backstrom, M. Kall, S. Eriksson, J. Eriksen, and L. Borjesson, Phys. Rev. B **61**, 1193 (2000).
- [227] P. B. Allen and V. Perebeinos, Phys. Rev. Lett. **83**, 4828 (1999).
- [228] H. Huntinen, R. Laiho, E. Lahderanta, L. S. Vlasenko, M. P. Vlasenko, and V. S. Zakhvalinskii, Phys. Rev. B **62**, 11 614 (2000) (и цитатите там).
- [229] K. Yamamoto, T. Kimura, T. Ishikawa, T. Katsufuji, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **61**, 14 706 (2000).
- [230] J. C. Bouloux, J. L. Soubeyroux, A. Daoudi. And G. L. Flem, Mater. Res. Bull. **16**, 855 (1981).
- [231] R. Seshadri, A. Maignan, M. Hervieu, N. Nguyen, and B. Raveau, Solid State Commun. **101**, 453 (1997).
- [232] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1997), Pt. A, p.215.
- [233] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, J. Solid State Chem. **45**, 1625 (1982).
- [234] R. Wang, J. Gui, Y. Zhu, and A. R. Moodenbaugh, Phys. Rev. B **63**, 144106 (2001).
- [235] E. Granado, N. O. Moreno, H. Martinho, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, and S. B. Oseroff, Phys. Rev. Lett. **86**, 5385 (2001).
- [236] J. Rodrigues-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **57**, R3189 (1998).

- [237] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, *J. Solid State Chem.* **45**, 71 (1982).
- [238] S. Sasaki, C. T. Prewitt, and R. C. Liebermann, *Am. Mineral.* **68**, 1189 (1997).
- [239] Ph. Daniel, M. Rousseau, A. Desert, A. Ratuszna, and F. Ganot, *Phys. Rev. B* **51**, 12 337 (1995).
- [240] R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, M. Cardona, B. Gegenheimer, F. W. de Wette, J. Prade, A. D. Kulkarni, and U. Scroder, *Phys. Rev. B* **37**, 7971 (1988).
- [241] D. J. Durben, G. H. Wolf, and P. F. McMillan, *Phys. Chem. Miner.* **18**, 215 (1991).
- [242] G. Burns and A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists* (Academic Press, New York, 1993).
- [243] L. Vasiliu-Doloc, S. Rosenkranz, R. Osborn, S. K. Sinha, J. W. Lynn, J. Mesot, O. H. Seeck, G. Preosti, A. J. Fedro, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4394 (1999).
- [244] S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4389 (1999).
- [245] P. Dai, J. A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E. W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2553 (2000).
- [246] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukowskii, A. A. Arsenov, and D. A. Shulyatev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3954 (2000).
- [247] Y.-D. Chuang, A. D. Gromko, D. S. Dessau, T. Kimura, and Y. Tokura, *Science* **292**, 1509 (2001).
- [248] M. Mayr, A. Moreo, J. A. Verges, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 135 (2001).
- [249] R. Shuker and W. W. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222 (1970).
- [250] M. H. Brodsky, in *Light Scattering in Solids*, ed. By M. Cardona (Springer, Berlin, 1975), p. 208.
- [251] J. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [252] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
- [253] K. Lukaszewicz and J. Karut-Kalicinska, *Ferroelectrics* **7**, 81 (1974).
- [254] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1978), p.149.
- [255] O. Muller and R. Roy, *Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials – 4, The Major Ternary Structural Families* (Springer-Verlag, Berlin, 1974), p.204.
- [256] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Nature (London)* **372**, 532 (1994).
- [257] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. B. Beasley, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2774 (1996).
- [258] K. Char, M. S. Colclough, T. H. Geballe, and K. E. Myers, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 196 (1993).
- [259] L. Antognazza, K. Char, T. H. Geballe, L. L. H. King, and A. W. Sleight, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1005 (1993).
- [260] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Philips, R. B. van Doren, J. H. Marshal, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Science* **258**, 1766 (1992).
- [261] I. Bozovic, Y. H. Kim, J. S. Harris, Jr., C. B. Eom, J. Philips, and J. T. Cheung, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1766 (1994).
- [262] C. B. Eom, R. B. van Doren, J. M. Philips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, and R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2570 (1993).
- [263] C. H. Ahn, J. M. Triscone, L. Antognazza, M. Decroux, R. H. Hammond, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and O. Fisher, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 206 (1997).
- [264] C. L. Chen, Y. Cao, Z. J. Huang, Q. D. Jiang, Z. H. Zhang, Y. Y. Sun, W. N. Kang, L. M. Dezaneti, W. K. Chu, and C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1047 (1997).
- [265] T. C. Gibb, R. G. Greatrex, N. N. Greenwood, and P. Kaspi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **97**, 1253 (1973).
- [266] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, and G. Hilscher, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 307 (1998).
- [267] H. Mikuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, R. Kanno, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **60**, 12 279 (1999).
- [268] G. Santi and T. Jarlborg, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9563 (1997).
- [269] J. M. Longo, P. M. Raccah, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **39**, 1327 (1968).
- [270] D. Kirillov, Y. Suzuki, L. Antognazza, K. Char, I. Bozovic, and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **51**, 12 825 (1995).
- [271] X. K. Chen, J. C. Irwin, and J. P. Franck, *Phys. Rev. B* **52**, R13130 (1995).

Благодарности

Искам да благодаря на:

- Милко Илиев, без който голяма част от работите, включени в тази дисертация, не биха се осъществили.
- Christian Thomsen (Technische Universitat Berlin) за това, че ме прие в групата си и ми предостави пълен достъп до лабораториите си през периода 1996-1997.
- Lars Borjesson (Chalmers University Goteborg) за това, че ме прие в групата си и ми предостави пълен достъп до лабораториите си през периода 2000-2001.
- Георги Богачев за основната му роля в поддръжката на лабораторията “Спектроскопия на кристали” и за безценната му помощ при всякакви проблеми, свързани с компютри и софтуер.
- Валентин Попов за извършените LDC.
- Виктор Иванов за многобройните ни разговори на всякакви физични теми.
- Alexander Litvinchuk за многобройните ни разговори на всякакви физични теми.
- Лъчезар Бозуков за измерените прахови дифрактограми на голяма част от образците-купрати.
- Радослав Чакалов за ефективното ни сътрудничество.
- Лиляна Георгиева за полирането на голяма част от образците.
- Фондация “Александър фон Хумболдт” за финансовото обезпечаване на престоя ми в Германия през периода 1996-1997, както и за направеното дарение под формата на книги.