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

Нено Димитров Тодоров

ФОНОНИ В ОКСИДИ СЪС СЛОЖНА КРИСТАЛНА СТРУКТУРА

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

Професионално направление 4.1 „Физически науки“

Научен ръководител:
проф. дфн Мирослав Вергилов Абрашев

София 2013

Съдържание

Увод **1**

1 Синтез и характеризиране на RBaCo$_2$O$_{5+x}$ **4**
1.1 Кристална структура 4
1.2 Характеризиране на пробите 5

2 Динамика на решетката на α– и β– фази на LiFe$_5$O$_8$ **7**
2.1 Раманова спектроскопия на α–LFO 9
2.1.1 Резонансни ефекти 11
2.2 Раманова спектроскопия на β–LFO 12

3 Изследване на изоструктурни YCrO$_3$ и YMnO$_3$: ефекти от структурни дисторсии и двойникуване **14**

4 Честотна зависимост на квази-меки Раманово-активни модове в RBO$_3$ перовскити **21**

5 Раманова спектроскопия и пресмятане на динамиката на решетката на монокристали Sc$_3$CrO$_6$ **25**

Приноси **32**

Библиография **33**

Списък на публикациите **36**

Дисертацията съдържа 82 страници, 36 фигури, 19 таблици и 127 библиографски източника.

Дисертационният труд е обсъден на заседание на катедрен съвет в катедра „Физика на кондензираната материя и физика на полупроводниците“ при Физически факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ проведено на 13.12.2013 г. и е насочен за обсъждане от Факултетния съвет.

Увод

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

Кристална структура на идеален перовскит

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

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

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

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

въведено от Goldschmidt[4] се нарича толеранс фактор и дава оценка за степента на деформация на съответния перовскит. Както се вижда за идеалната кубична структура $t = 1$, а при $t > 1$ се образува хексагонална структура. За стойности на t в интервала $(0.9, 1)$ все още се запазва кубичната структура, а при $0.71 < t < 0.9$ BO_6 октаедрите се завъртат и се образуват деформирани перовскитоподобни структури, като най-често симетрията се понижава до орторомбична $Pnma$ или ромбоедрична $R\bar{3}c$.

Рамановата спектроскопия като експериментален метод

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

Нееластично разсейване на светлината

Нека разгледаме класическото описание на процеса на Рамановото разсейване, който по същество представлява нееластично разсейване на светлината от нееднородности в средата, с която тя взаимодейства.

Когато плоска електромагнитна вълна с честота ω_i и вълнов вектор $\mathbf{k}_\mathrm{i}$ се разпространява в безкрайна изотропна среда, се индуцира поляризация $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, чиято амплитуда ще зависи от електричната възприемчивост χ на средата. При определена крайна

температура ще се наблюдават изменения на χ, в резултат на топлинното движение на атомите в решетката, с честота ω_0 и вълнов вектор $\mathbf{q}$ [описвано от нормалните координати $\mathbf{Q}(\mathbf{r},t)$], което ще модулира индуцираната поляризация $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$. Така поляризацията в средата, $\mathbf{P}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q})$, може да се представи като сума от три вълни:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q}) &= \mathbf{P}_0^{'}(\mathbf{r},t)\cos\left(\mathbf{k}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r}-\omega_\mathrm{i}t\right)\\ &+ \mathbf{P}_\mathrm{ind}^{'}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q})\cos\left[(\mathbf{k}_\mathrm{i}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}-(\omega_\mathrm{i}-\omega_0)t\right]\\ &+ \mathbf{P}_\mathrm{ind}^{'}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q})\cos\left[(\mathbf{k}_\mathrm{i}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}-(\omega_\mathrm{i}+\omega_0)t\right],\end{aligned}$$

където първият член описва еластичното разсейване на светлината (Рейлиевското разсейване), като следствие на осцилации с честота ω_i, индуцирани от електричното поле на падащата вълна, която има същата честота. Вторите два члена описват Рамановото разсейване, като резултат на осцилации с честота $\omega_\mathrm{i}\pm\omega_0$, които се получават, когато падащата вълна с честота ω_i се модулира от атомните трептения с честота ω_0. Двете вълни се наричат съответно Стоксово отместена, с вълнов вектор $\mathbf{k}_\mathrm{S}=(\mathbf{k}_\mathrm{i}-\mathbf{q})$ и честота $\omega_\mathrm{S}=\omega_\mathrm{i}-\omega_0$ и анти-Стоксово отместена с вълнов вектор $\mathbf{k}_\mathrm{AS}=(\mathbf{k}_\mathrm{i}+\mathbf{q})$ и честота $\omega_\mathrm{AS}=\omega_\mathrm{i}+\omega_0$. Разликата между честотата на падащата вълна ω_i и тази на разсеяната (ω_S или ω_AS) дава т. нар. Раманово отместване. Зависимостта на интензитета на разсеяната светлина от Рамановата отместване представлява Рамановия спектър.

Раманов тензор и правила на подбор

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

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

където $\mathcal{R}$ е тензор (известен още като Раманов тензор) от производните по нормалните координати на компонентите на тензора $\boldsymbol{\chi}$. В зависимост от симетрията на кристала, някои от компонентите на Рамановия тензор може да са нули, а отношението на ненулевите компоненти да бъде известно. Сравнявайки относителната интензивност на дадена линия от Рамановия спектър в различни геометрични конфигурации на разсейване, т.е. различна ориентация на поляризацията падащата и разсеяната светлина, при известна ориентация на кристала може да се определи симетрията на линията. Обратното също е възможно, при известна симетрия на дадена линия би могло да се определи оринетацията на кристала. В това е и същността на правилата на подбор.

Експериментална установка

Всички Раманови спектри, показани в дисертацията, са измерени в т. нар. геометрия на обратно разсейване с помощта на микро-Раманов спектрометър HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR800 Visible, който се намира в лаборатория „Спектроскопия на кристали“ към катедра „Физика на кондензираната материя и физика на полупроводниците“ при ФзФ на СУ. Като цяло една установка за измерване на Раманови спектри се състои от:

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

В конкретния случай, като източник на монохроматична светлина е използван вградения в прибора He-Ne лазер с дължина на вълната 633 nm, както и външен Ar^+ лазер, Coherent Innova 305, с използвани дължини на вълната 458, 488 и 515 nm. За фокусиране на лазерното петно върху изследваната проба се използва оптичен микроскоп Olympus BX41, който разполага с набор от обективи с увеличение от ×10, ×20, ×50 и ×100. Освен за фокусиране, обективите на микроскопа служат и за събиране на разсеяната светлина, от която трябва да се отдели лазерното лъчение. Това става с т. нар. „edge“ филтри, които успешно подтискат лазерната линия, като пропускат до 85% от Рамановия сигнал. След като вече Рамановото лъчение е отделено чрез филтъра, то се изпраща към входа на спектрографа, а от там към детектора – CCD матрица охладена до −70 °C.

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

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

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

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

Получаване и характеризиране на изследваните материали

В рамките на дисертацията са изследвани два вида образци, керамики от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y и Ho) и монокристали от $\mathrm{LiFe_5O_8}$, $\mathrm{YCrO_3}$, $\mathrm{YMnO_3}$ и $\mathrm{Sc_3CrO_6}$. Керамиките от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ са синтезирани от автора в технологичната лаборатория на катедра „Обща физика“ при Физически факултет на СУ, по стандартна твърдотелна реакция. Останалите образци, обект на изследване в дисертацията, са получени от други колеги. Монокристалите от $\mathrm{LiFe_5O_8}$, $\mathrm{YCrO_3}$ и $\mathrm{Sc_3CrO_6}$ са израснати от проф. дфн М. Господинов (Институт по физика на твърдото тяло, БАН) и доц. д-р В. Маринова (Институт по оптически материали и технологии, БАН), а тези от $\mathrm{YMnO_3}$ от Y.-Q. Wang (Texas Center for Superconductivity at University of Houston, USA). Освен Рамановата спектроскопия, залегнала като основен експериментален метод в дисертацията, за характеризиране на пробите са използвани и други методи като:

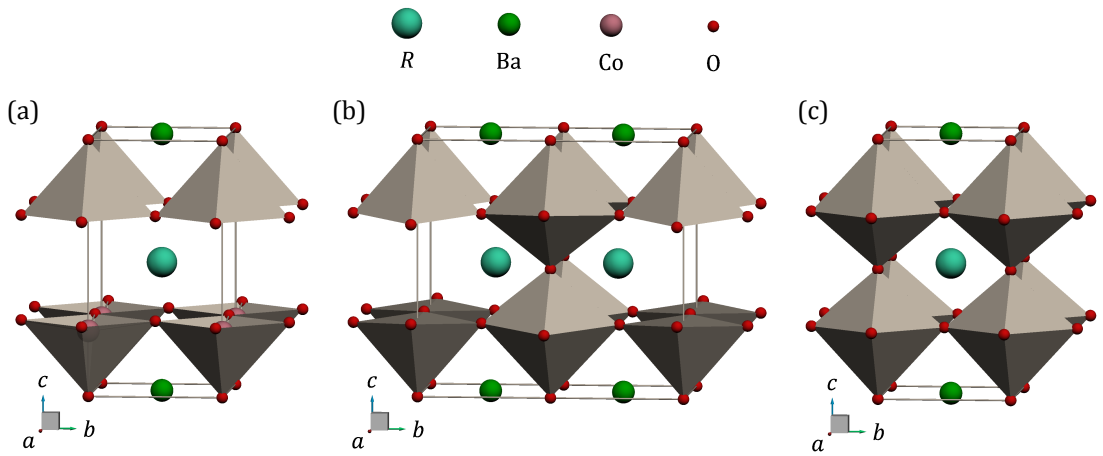
- сканираща електронна микроскопия (SEM);
- монокристална дифрактометрия;
- прахова рентгенова дифракция.

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

Перовскитоподобните оксиди и техните свръхструктури привличат интереса на изследователите в продължение на няколко десетилетия, заради многообразието от наблюдаваните в тях физични явления, както и техните разнообразни физични свойства. Достатъчно е да се отбележи наблюдаваните за пръв път структурни преходи от втори род в титанатите и алуминатите, откриването на свръхпроводимостта в слоистите купрати и колосалното магнитосъпротивление в манганитите. През последните години интересът към кобалтити с перовскитоподобна структура [т.е. съединения с химична формула $(R, A)\mathrm{CoO}_{3-\delta}$, където R е редкоземен елемент, а A е алкалоземен елемент, но за разлика от кубичните перовскити, където те са случайно подредени тук редкоземният и алкалоземният елемент се разпределят в отделни слоеве] също се е увеличил заради техните богати структурни, транспортни и магнитни фазови диаграми, в които може да се наблюдават преход метал – изолатор,[5] зарядово и орбитално подреждане,[6] гигантско магнитосъпротивление.[7] Могат да бъдат използвани като катоди за горивни клетки и мембрани заради високата мобилност на кислородните йони в тях.[8] Също така имат потенциал за развитие на приложения на базата на техните термоелектрични свойства.[9]

1.1 Кристална структура

Ще се спрем по-конкретно на двойните перовскити $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$, $0 \leq x \leq 1$, за които е известно, че в зависимост от вида на редкоземния елемент и условия на отгряване (температура и газова среда) могат да бъдат синтезирани няколко подредени структури с различно кислородно съдържание, различна симетрия и елементарна клетка.[5;9] Кристалната структура на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ е слоиста, като елементарната клетка се състои от тетрагонални равнини $[R\mathrm{O}_x]$–$[\mathrm{CoO_2}]$–$[\mathrm{BaO}]$–$[\mathrm{CoO_2}]$, последователно подредени по оста c. Елементарната клетка е показана на Фигура 1.1, като за:



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

- $x = 0$ системата има проста тетрагонална структура с пространствена група на симетрия $P4/mmm$, при увеличаване на x елементарната клетка плавно нараства в направление на оста c и намалява в другите две направления – Фигура 1.1 (a);

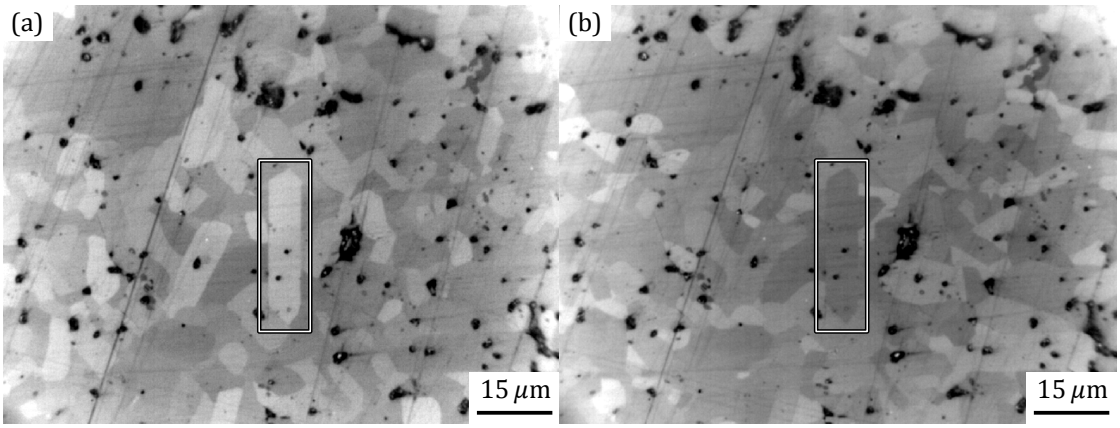
- $x = 0.5$ кислородните ваканции се подреждат във вериги по оста a. Това води до удвояване на елементарната клетка по оста b и понижаване на симетрията до орторомбична $Pmmm$ – Фигура 1.1 (b);
- $x = 1$ системата отново е с тетрагонална структура в следствие на подреждането на R и Ba йони – Фигура 1.1 (c).

Променяйки кислородното съдържание, около стайна температура могат да се наблюдават фазови преходи метал – изолатор и феромагнетик – парамагнетик.[5] Голям брой експериментални методи са били използвани, за да се изследват структурните, транспортни и магнитни свойства, но работите, представящи резултати за Раманова спектроскопия на тези материали са малко.[10]

1.2 Характеризиране на пробите

Синтезирали сме керамики от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y и Ho), като за характеризирането им сме използвали оптична микроскопия, прахова рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсионен рентгенов анализ (EDX) и микро-Раманова спектроскопия.

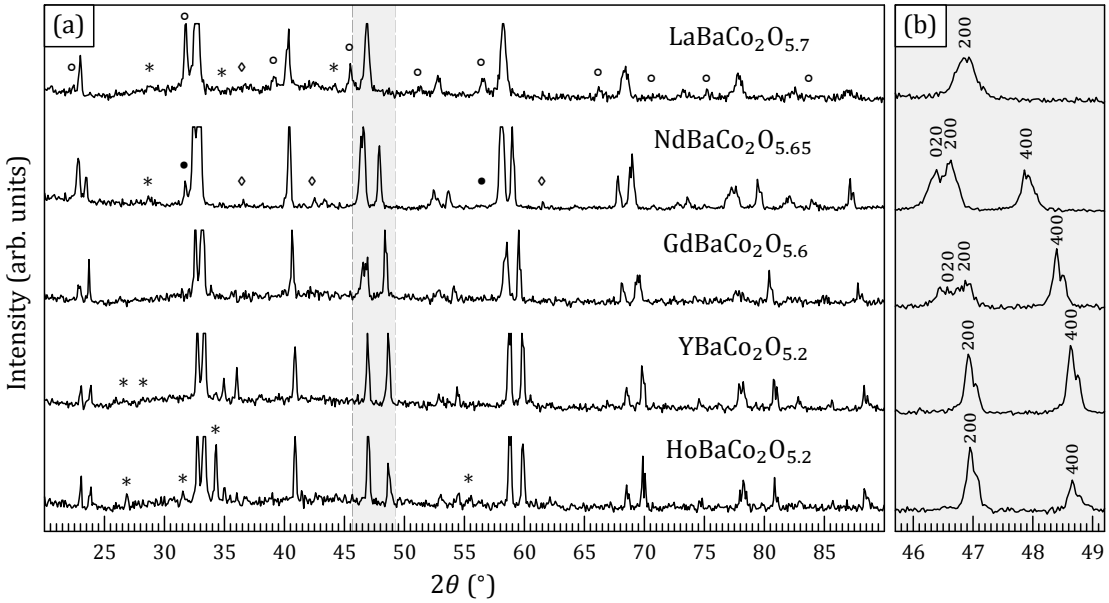
При разглеждане на поликристалните проби от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ с линейно поляризирана светлина, под оптичен микроскоп, повърхността на пробите от R = La и Nd е оптически изотропна, микро-кристалите са неразличими и ориентацията им не може да бъде определена. За останалите проби може ясно да се наблюдава оптическата анизотропия на микро-кристали с правоъгълна форма, както е показано на Фигура 1.2 за образците от $\mathrm{YBaCo_2O_{5+x}}$. Въпреки че повърхността на някои от образците,



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

като например $\mathrm{GdBaCo_2O_{5+x}}$, не изглежда еднородна при наблюдението под оптичен микроскоп (което може да се дължи на наличието на примесни фази) точно за този образец това не се потвърждава от първоначалния EDX анализ за определяне на химичния състав на получените керамики, за разлика от останалите образци, където се наблюдават примесни фази.

Праховата дифрактометрия ни дава възможност да определим по-точно структурният състав на изследваните $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ проби. С помощта на софтуерен алгоритъм, варирайки параметри, зависещи от съответната фаза, симулираните дифрактограми могат да бъдат напаснати по експериментално получените данни. След прецизиране на получените резултати, пробите са определени като кубична за R = La, орторомбична за R = Nd, Gd и тетрагонална за R = Y и Ho, което е в съответствие с вече публикувани в литературата резултати.[11] От Фигура 1.3 може да се види, че освен основната фаза се наблюдава и перовскитоподобна фаза, определена като $R\mathrm{Ba_2Co_3O_{9-x}}$



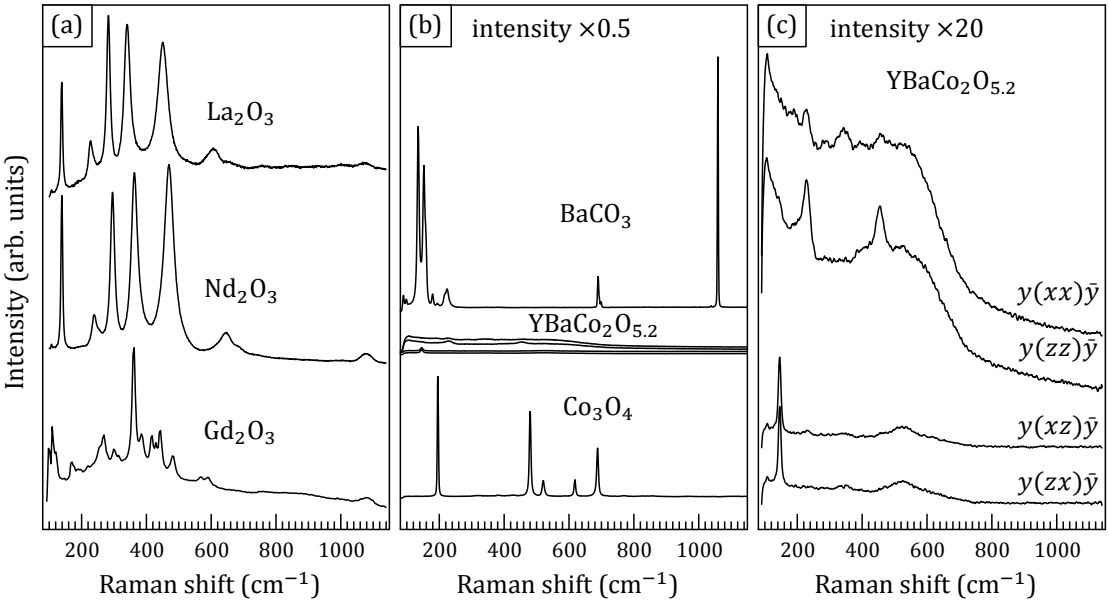
Фигура 1.3: Прахови рентгенограми на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y and Ho). Неопределените фази са означени с $*$. CoO е означен с $\diamond$. $\mathrm{RBa_2Co_3O_{9-x}}$ е означен с $\circ$ за R = La и $\bullet$ за R = Nd.

за R = La и Nd. Тези вторични фази са потвърдени и от елементния анализа с EDX. Незначителни примеси съществуват и в Y– и Ho– проби.

От сравнението на получените резултати, за параметрите на решетката и обема на елементарната клетка, с вече публикувани в литературата такива, можем да оценим съдържанието на кислород в различните $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ образци, а то е както следва: $x \approx 0.2$ за R = Ho и Y,[12] $x \approx 0.6$ за R = Gd[5] и $x \approx 0.65$ за R = Nd.[11;13] Използвайки известната емпирична зависимост на кислородното съдържание на от типа на редкоземния елемент при еднакви условия на отгряване, съдържанието на кислород в лантановата проба също може да бъде оценено като $x > 0.7$.[11] Накратко, можем да заключим, че основната фаза в Y– и Ho– проби е тетрагонална и бедна на кислород – $R\mathrm{BaCo_2O_{5.2}}$, в Gd– и Nd– проби е орторомбична – $R\mathrm{BaCo_2O_{5.6}}$, докато La–проба е богат на кислород неподреден кубичен перовскит $\mathrm{(La,Ba)CoO_{3-\delta}}$.

Тъй като всички атоми в идеалния стехиометричен кубичен перовскит се намират на позиции, които са център на инверсия, в него няма Рамановo-активни модове. По тази причина наблюдаваните Раманови линии в спектрите на перовскитоподобни материали може да са в следствие на подреждане на кислородни ваканции и/или от подреждане на различни атоми, които се намират на еднакви позиции в идеалния перовскит. В този случай симетрията на структурата намалява и елементарната клетка се увеличава. Като правило за всички слоисти перовскити, интензивността на линиите в Рамановите спектри обикновено е на порядък по-малка от спектрите на изходните материали. В нашия случай Рамановите линии на основната фаза могат лесно да бъдат „маскирани“ от спектрите на примесни фази дори от такива с незначителни концентрации. Поради тази причина внимателно сме измерили спектрите на всички изходни материали, като някои от тях са представени на Фигура 1.4 (a) и (b). Вижда се, че интензивността на спектрите на изходните материали (и възможните примеси фази) е много по-силна от спектрите на основната фаза Фигура 1.4 (c). Въпреки това, в спектрите на основната фаза не се наблюдават линии, които могат да бъдат отнесени към някои от примесните фази.

Сега можем да анализираме произхода на наблюдаваните линии в спектрите на тетрагоналния кислородно дефицитен $\mathrm{YBaCo_2O_{5,2}}$. Според анализа на фактор групата за тетрагоналната структура ($P4/mmm$, $x = 0$) има шест ($2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g$) Рамановo активни, девет ($4A_{2u} + 5E_u$) инфрачервено активни, един (B_{2u}) тих, а останалите



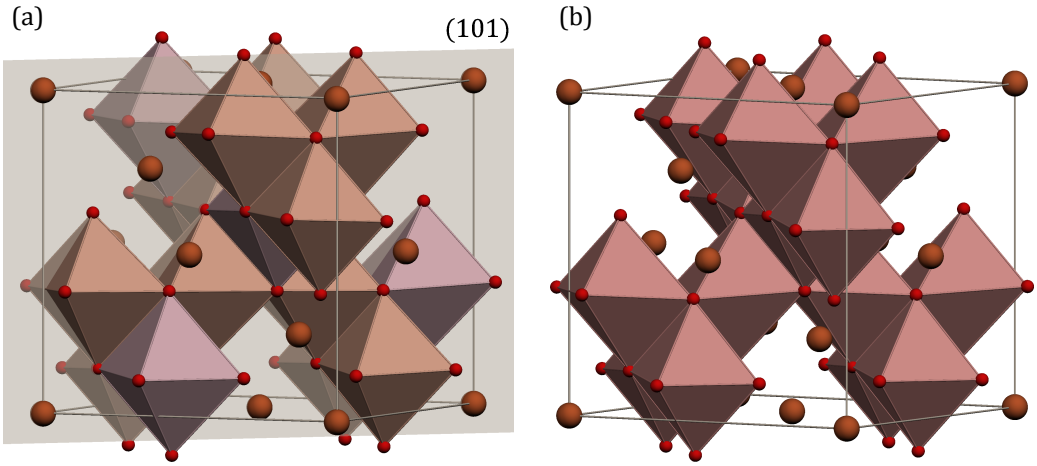
Фигура 1.4: Раманови спектри на началните съединения R_2O_3 (R = La, Nd, Gd) (a), $BaCO_3$ и Co_3O_4 (b) и $YBaCo_2O_{5+x}$ (c).

($A_{2u} + E_u$) са акустични. За $x = 1$ има два допълнителни мода ($A_{2u} + E_u$), които отново са инфрачервено активни. Следвайки правилата на подбор, може да определим симетрията на наблюдаваните линии съответно като E_g за линиите 146 cm^{-1} и 521 cm^{-1} и A_{1g} за линиите 226 cm^{-1} и 455 cm^{-1}. От допълнителни измервания от (001) ориентирани микро-кристали, линията на 344 cm^{-1} може да се определи, че има B_{1g} симетрия. На база на пресмятане на динамика на решетката за тетрагонален $NdBaCo_2O_5$,[14] A_{1g} линията на 455 cm^{-1} и B_{1g} линията на 344 cm^{-1} съответстват на кислородни трептения във фаза и противофаза (двата вида трептения са по тетрагоналната ос z). Линии с такава симетрия и при тези честоти са типични за всички слоисти перовскити, съдържащи две M-O равнини в елементарната клетка. Тъй като Ba, Y и кислородните атоми по върховете на пирамидите са в център на инверсия, те не взимат участие в Раманови-активни модове. Поради тази причина наблюдаваните линии могат да произхождат само от трептения на Co– и O–равнини. Сравнявайки наблюдаваните честоти – E_g на 146 cm^{-1} и A_{1g} на 226 cm^{-1} с изчислените в [14], те могат да бъдат определени като Co трептения съответно в xy равнината и по оста z. Широката E_g линия на 521 cm^{-1} е по-скоро дефектен мод, който отразява кислородната нестехиометрия. Поляризираните Раманови спектри, получени от (100) и (001) – ориентирани микрокристали от Ho–керамика (не са представени тук) изглеждат качествено по същия начин. Следователно можем да заключим, че тези спектри са характерни за тетрагонална кислородно-дефицитна $RBaCo_2O_{5+x}$ структура.

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

Феримагнитният шпинел $Li^{1+}_{0.5}Fe^{3+}_{2.5}O^{2-}_4$ или $LiFe_5O_8$ (LFO) е перспективен за различни приложения. Може да се използва като материал за акумулаторни литиеви батерии и като феримагнит с висока температура на Кюри (620 °C), може също така да намери употреба в магнитни устройства за съхранение на данни.[15]

Общата формула на шпинела може да се запише във вида $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, където йоните в кръглите скоби заемат тетраедрична позиция, а тези в квадратните скоби заемат октаедрична позиция. Ние сме изследвали α– и β–фази $LiFe_5O_8$, съответстващи на подредена и неподредена октаедрична позиция. За α–фазата се наблюдава



Фигура 2.1: (a) В случая на α–$LiFe_5O_8$ се наблюдава специфичната подредба на Li^{1+} и Fe^{3+} в отношение 1 : 3 на октаедричната позиция и структурата има симетрия $P4_332$. (b) При повишаване на температурата тази подредба се нарушава, октаедрите стават неразличими и симетрията на β–фазата става $Fd\bar{3}m$.

специфична подредба на Li^{1+} и Fe^{3+} в отношение 1 : 3, в резултат на което се получава $P4_132$ или $P4_332$ структура.[16] При температури около 750 °C подреждането на Li и Fe йони се нарушава и те се разпределят на случаен принцип, така усреднената структура става $Fd\bar{3}m$ (виж Фигура 2.1). Раманови спектри, измерени от поликристални проби са докладвани от редица автори,[17;18] като резултатите им са в съгласие по отношение на честотите на Рамановите линии в подредената α–фаза, но не и по отношение на отнасянето на наблюдаваните модове към конкретни атомни трептения или определяне на симетрията им. В допълнение има и известно объркване относно Рамановите спектри на неподредената β–фаза.

Измерени са поляризирани Раманови спектри, на монокристални образци $LiFe_5O_8$, от (100) или (111) повърхности в геометрия на обратно разсейване. Симетрията на Рамановите линии е определена от правилата на подбор след като са измерени различни конфигурации на разсейване. Таблица 2.1 обобщава резултатите от анализа за броя и симетрията на фононите от точка Г за двете фази на LFO. В α–фазата са позволени $6A_1 + 14E + 20F_2$ Раманово-активни мода, докато за β–фазата броят на разрешени Раманово-активни фонона е само пет ($A_{1g} + E + 3F_{2g}$). Броят на разрешените ИЧ модове в двете фази е съответно 21 и четири. Ето защо α– и β–фазите могат лесно да бъдат разграничени по техните Раманови и/или ИЧ спектри.

В рамките на модела на валентните обвивки са пресметнати нормалните трептения в точката Г за α–фазата $LiFe_5O_8$, където O^{2-} и Fe^{3+} йони са представени като съвкупност от поляризуемо ядро с обвивка от валентни електрони, докато Li^{1+} е само ядро. Параметрите за потенциала на Born-Mayer за отделните двойки катион – анион са получени от оптимизиране на достъпните кристалографски данни за α–фаза $LiFe_5O_8$,[19] а тези за взаимодействието O-O са взаимствани от Ref. [20]. Зарядите на ядрата и обвивките, съответно Z и Y, както и силовата константа, която характеризира взаимодействието между ядрото и обвивката за O и Fe са оптимизирани така, че да се получи добро съответствие между пресметнатите и експериментално измерените в тази работа Раманови-активни модове от точката Г и честотите на ИЧ модовете измерени в Ref. [21].

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

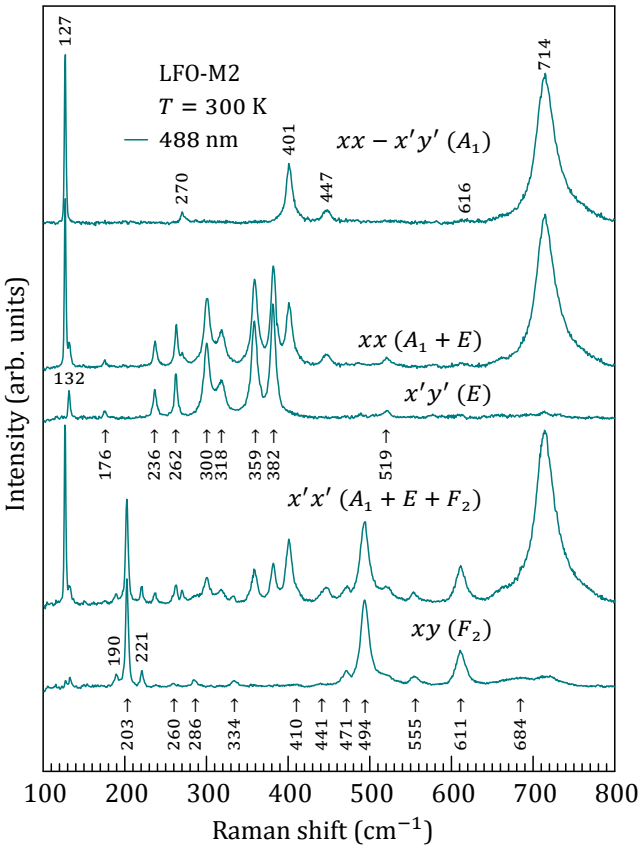
Таблица 2.1: Wyckoff означения и неприводими представяния за нееквивалентните атомни позиции за подредената $P4_332$ (№ 212) и неподредената $Fd\bar{3}m$ (№ 227) структури на $LiFe_5O_8$.[22] Номерирането на нееквивалентните Fe и O позиции в $P4_332$ структурата следва това в Ref. [19].

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

ните модове, представляващи предимно кислородни трептения.

2.1 Раманова спектроскопия на α–LFO

Фигура 2.2 показва поляризирани Раманови спектри на LFO-M2, получени с 488 nm възбуждане при няколко конфигурации на разсейване. Най-горният спектър, където ясно се виждат само A_1 модове, е получен от изваждането на $x'y'$ (E) спектъра от xx $(A_1 + E)$.



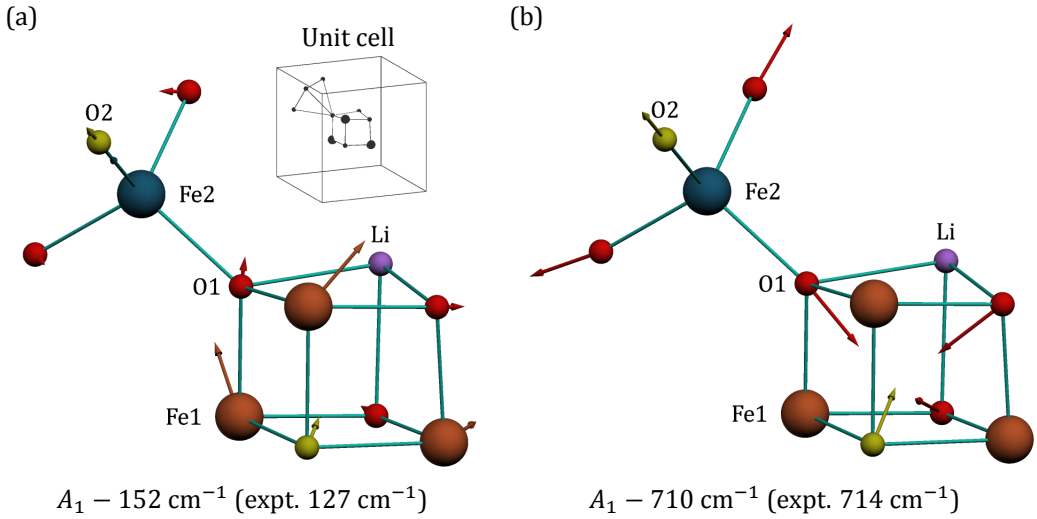
Фигура 2.2: Поляризирани Раманови спектри на $LiFe_5O_8$ (LFO-M2), измерени от (100) повърхност с 488 nm възбуждане при 300 K. Различните конфигурации на разсейване са означени с две букви, като първата и втората буква показват поляризацията съответно на падащата и разсеяната светлина, а x, y, x' и y' са успоредни на [100], [010], [110] и [$\bar{1}$10] кристалографски направления.

Очевидно е, че тези спектри са представителни за α–фазата. Всички A_1 Раманово

разрешени фонони могат лесно да се идентифицират, с изключение на линията при 616 cm^{-1}, чиято интензивност нараства значително при възбуждане с по-голяма дължина на вълната (виж Фигура 2.5).

В Таблица 2.2 са представени експериментално измерените честоти за двете фази LFO, също така за сравнение са показани и пресметнатите такива, за всички Раманово-активни модове.

За разлика от правия шпинел ($Fd\bar{3}m$), където поради високата симетрия следват много ограничения, за атомните отмествания, при $P4_332$ симетрията атомните отмествания не могат да бъдат представени така лесно. Въпреки това за най-интензивните модове със симетрия A_1 те са сравнително прости и могат да се визуализират на базата на направените пресмятания (виж Фигура 2.3). За най-ниско честотния мод, прес-



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

метнат на 152 cm^{-1}, железните Fe2 и кислородните O1 атоми се движат по направление ⟨111⟩, O2 атомите почти следват направление ⟨100⟩, а Fe1 се отместват по посока на ⟨110⟩. Това е „винтообразно“ движение, което може да се представи като транслация и ротация около Fe2-O1 връзката на FeO_4 тетраедъра. Най-високочестотният A_1 мод, пресметнат на 710 cm^{-1}, който съответства на A_g мода в структурата на правия шпинел, е „дишащ“ за FeO_4 тетраедъра, а катионната подрешетка остава неподвижна. Движението на Li атоми е забранено в A_1 модовете, защото се намират в център на инверсия.

Таблица 2.2: Експериментално измерени (Expt.) и пресметнати (Calc.) честоти за Раманово-активните модове в $LiFe_5O_8$ (честотите са в cm^{-1}).

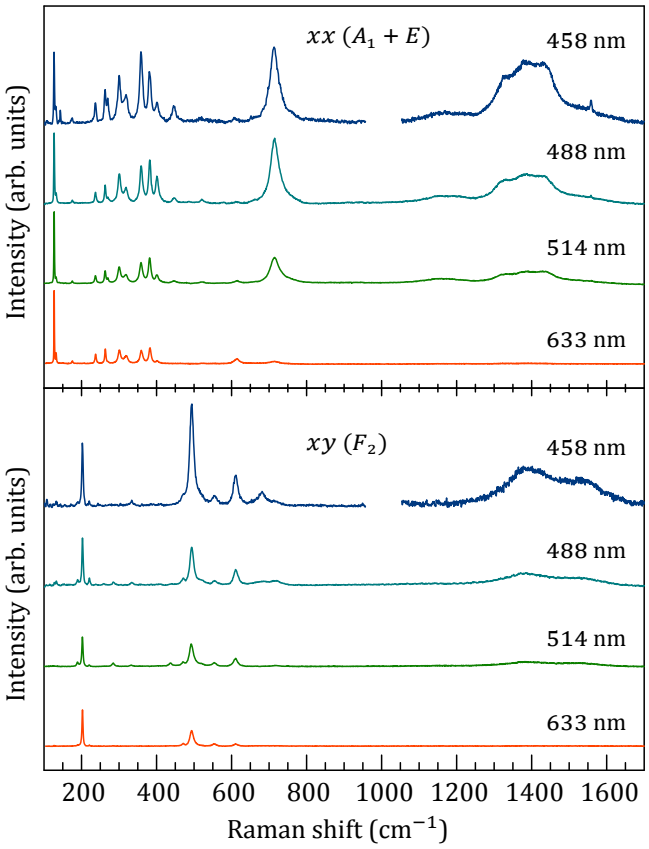
α–$LiFe_5O_8$ $P4_332$						β–$LiFe_5O_8$ $Fd\bar{3}m$					
A_1		E		F_2		A_{1g}		E_g		F_{2g}	
Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.
127	152	132	148		147						
		176	169	190	183						
			198	203	213					201	253
		236	222	221	224						
					249						
		262	286	260	254						
270	294			286	283						

Таблица 2.2: *продължение*

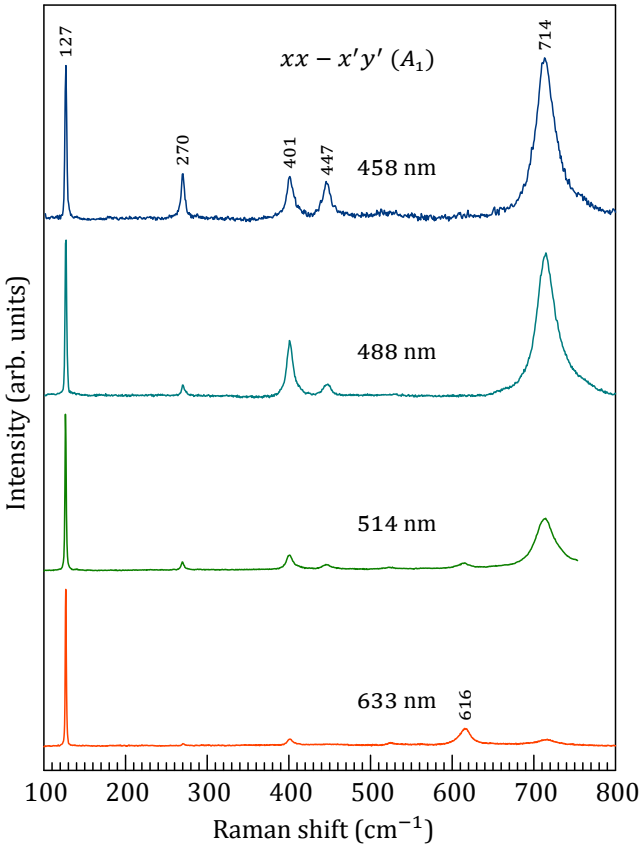
		300	312	334	309						
		318	328		385			360	286		
		359	360		392						
401	412	382	383	410	404						
447	462		407	441	456						
				471	464						
				494	500					494	476
		519	518		503						
			533	555	567						
616	595		567	611	601					609	598
			646		636						
				684	683						
714	710				715	712	697				

2.1.1 Резонансни ефекти

От направените измервания се вижда, че относителната интензивност на Рамановите линии силно зависи от енергията на възбуждащото лъчение. На Фигури 2.4 и 2.5 са показани за сравнение съответно xx, xy и A_1 спектри от образеца LFO-M2, получени с лазери с различна дължина на вълната. Спектрите са нормирани по пиковата интензивност на A_1 линията на 127 cm^{-1}. Относителната интензивност на A_1 пика на 714 cm^{-1} е много ниска в спектрите, получени с лазер с дължина на вълната 633 nm, но силно нараства с увеличаване на енергията на възбуждащото лъчение. Това наблюдение съвпада с вече докладвани резултати за различие на Раманови спектри на $LiFe_5O_8$ при измервания с лазери с дължини на вълната, съответно, 785 nm и 515 nm.[17]



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



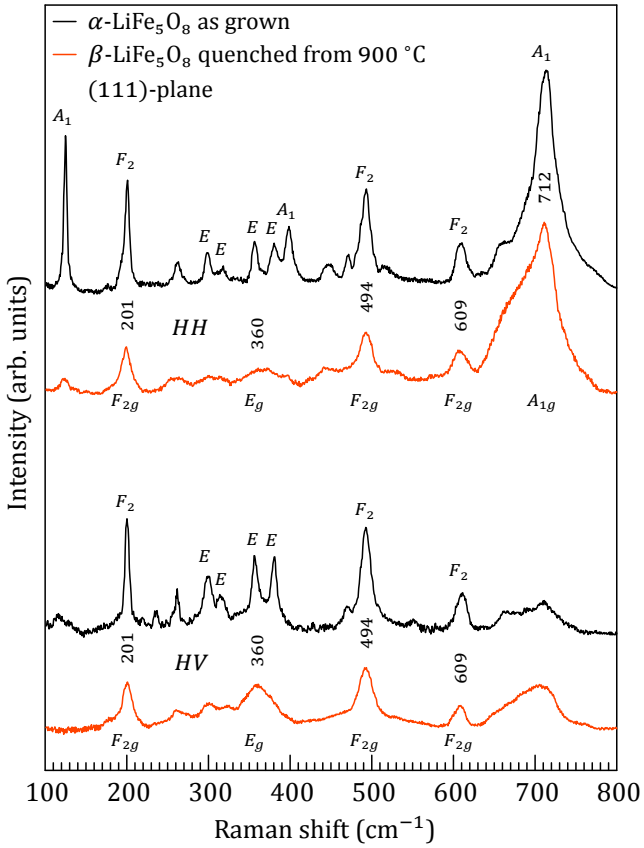
Фигура 2.5: A_1 спектри на LFO-M2 измерени с различна енергия на възбуждане. Всички спектри са нормирани по пиковата интензивност на A_1 мода на 127 cm^{-1}.

Правдоподобно обяснение за резонансното Раманово разсейване при $LiFe_5O_8$ може да се направи на база на сравнението му с друг ферит, $Bi_2Fe_4O_9$, който съдържа както $Fe^{3+}O_4$ тетраедри, така и $Fe^{3+}O_6$ октаедри, и показва почти същото резонансно поведение.[23] То се обяснява с ефекта на Franck-Condon, приложен за възбуждане и затихване на $d - d$ електронните преходи в Fe^{3+} йони.

Във времевия мащаб на фононните трептения $d - d$ електронният преход по същество е мигновен, т.е. веднага след прехода позициите на атомите не се променят. Крайното състояние, обаче, изисква различно равновесно положение, което се постига чрез излъчване на фонон. Процесът на Franck-Condon се проявява в повишаване на интензивността на еднофононните Раманови линии, представляващи участващите фонони и появата на многофононни линии, които ги възпроизвеждат. $d - d$ преходите на Fe^{3+} в LFO предизвикани от фотони с енергия от 1.9 до 2.8 eV са добре познати.[24] Има слаба линия на поглъщане при 2.4 eV, съответстваща на преходи от основно $^6S(A_{1g})$ към възбудено $^4G(^4A_{1g}, ^4E_g)$ състояние на $Fe^{3+}(d^5)$, отделено от октаедричното кристално поле; и по-силна линия при 2.56 eV, съответстваща на $^6S(A_{1g}) \rightarrow {}^4G(^4A_1, ^4E)$ преходи в тетрагонално обкръжение не Fe^{3+}. Енергията на фотоните от 1.96 eV (633 nm) не е достатъчна, за да се възбуди Fe^{3+} и по този начин да се задейства механизмът на Franck-Condon. Това обяснява много по-слабата интензивност в спектрите с това възбуждане на A_1 (714 cm^{-1}) линията.

2.2 Раманова спектроскопия на β–LFO

Неподредената β–фаза с произволно разпределени Li^{1+} и Fe^{3+} йони на октаедрична позиция съществува при високи температури (над 735 – 750 °C) или след бързо охлаждане на образци от LFO.[16] Във втория случай обаче, не е ясно дали безпорядъкът е пълен или само частичен. Вече докладваните в литературата неполяризирани Раманови спектри на β-LFO[18] са доста противоречиви, от една страна не съответстват един на друг, а от друга са наблюдавани много по-голям брой Раманово-активни линии от очакваните за $Fd\bar{3}m$ структурата.

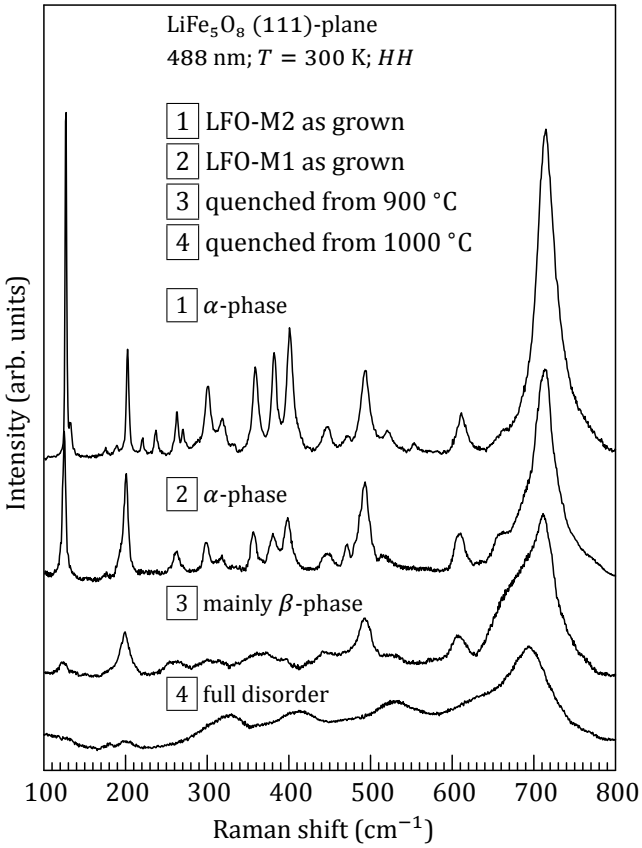


Фигура 2.6: Сравнение на HH и HV спектрите на α– и β–фазите на монокристали LFO-M1, получени от (111) повърхност с 488 nm възбуждане при стайна температура. Обозначенията HH и HV съответстват на успоредна и кръстосана поляризация на падащата и разсеяната светлина.

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

Както се вижда от Фигура 2.6, след отгряване при 900 °C, последвано от бързо охлаждане, част от линиите в спектъра на α–фазата изчезват или силно намаляват, въпреки това пет от линиите, тези на 201 cm^{-1} (F_{2g}), 360 cm^{-1} (E_g), 494 cm^{-1} (F_{2g}), 609 cm^{-1} (F_{2g}), и 712 cm^{-1} (A_{1g}), с изключение на лекото им уширение, остават по-малко засегнати. Броят и поляризационните свойства на тези линии са в съответствие с тези на β–фазата, получени от съображения за симетрия. Пресметнатите стойности на трите най-високо честотни Раманови мода за $Fd\bar{3}m$ структурата съответстват много добре на честотите на експериментално наблюдаваните линии (виж дясната част на Таблица 2.2), но E_g и нискочестотните F_{2g} модовете се отклоняват значително. Този факт може да се обясни с чувствителността на по-ниско честотните трептения от атомното обкръжение, тъй като според нашите пресмятания, E мода на 360 cm^{-1} и F_2 мода на 203 cm^{-1} в $P4_332$ структурата има значително участие на Li йони.

Наличието на остатъци от α–фазата след отгряване и бързо охлаждане от 880 °C и 900 °C е очаквано, тъй като според симетрийния анализ на Haas,[25] преход от втори род на шпинел с подредба 1 : 3 на B–позиция към неподредена структура не е възможен, което означава, че докато се осъществява процеса на безпорядък, в някои части на системата преходът е завършил, в други все още не е. Случайното разпределение на Li^{1+} и Fe^{3+} в мащаба на далечното подреждане, потвърдено от рентгенова дифракция, не е задължително да се запази и при близкото подреждане, където домени от подредени и неподредени Li/Fe йони могат да съществуват едновременно.[26] Очевидно това е и случая при бързо охлаждане на LFO след отгряване при 900 °C. Разликата



Фигура 2.7: HH спектри, измерени от (111) повърхност на LFO-M1 и LFO-M2 кристали, непосредствено след израстването им (спектри 1 и 2) и на LFO-M1 кристали след отгряване и бързо охлаждане от 900 °C и 1000 °C (спектри 3 и 4). При температура 1000 °C безпорядъкът се увеличава най-вероятно поради частично изпаряване на литий и кислород, транслационната симетрия се нарушава, а това води до значително изменение на спектъра.

между Рамановите спектрите на LFO след нагряване и бързо охлаждане от 900 °C и 1000 °C е показан на Фигура 2.7.

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

Интересът към перовскитоподобни оксиди на преходни метали като ABO_3 се поддържа от десетилетия поради многото атрактивни явления, наблюдавани при тези съединения. Сред тях са структурни фазови преходи от втори род, високотемпературна свръхпроводимост, колосално магнитосъпротивление, зарядово и орбитално подреждане, сложни магнитни свойства и много други. Като правило структурните, електричните и магнитните свойства на тези съединения са силно взаимосвързани. Те могат да бъдат „контролирани“ чрез промяна на дължината на A-O и B-O връзките, което съответства на промяна на толеранс фактора t. В зависимост от стойността на t, повечето от тези съединения кристализират в свръхструктури на идеалния кубичен перовскит с $R\bar{3}c$ или $Pnma$ симетрия. Понижаването на симетрията може да стане по много начини в зависимост от завъртането на BO_6 октаедрите. За описание на възможните конфигурации се използва моделът въведен от Glazer,[27] в който свръхструктурите могат да бъдат получени от идеалния кубичен перовскит чрез ротации на октаедрите около едно или повече от основните кристалографски направления в него. Glazer получава 23 типа кристални структури, които са разпределени в 15 пространствени групи.

Рамановата спектроскопия е мощна експериментална техника за изучаването на перовскитоподобни оксиди. Поради факта, че в идеалната кубична перовскитна структура не се наблюдават Раманово-активни модове, всички наблюдавани линии

в спектъра на реалния перовскит се дължат на отклонения от реалната структура. Например, както е показано в новаторската работа на Scott,[28] един от Рамановоактивните модове, наблюдавани в редкоземни алуминати с $R\bar{3}c$ структура се дължи на завъртането на октаедъра около оста [111]. Този мод може да се разглежда като „мек мод“ и неговата честота клони към нула, когато температурата клони към температурата на структурния фазов преход от втори род. Iliev *et al.*[29] са показали, че в случая на редкоземни манганити с $Pnma$ структура, две от наблюдаваните линии в Рамановите спектри произхождат от модове с формата, съответстваща на накланянето на октаедрите в структурата. Макар че при тези съединения не се наблюдава фазов преход от втори род, честотата на тези линии се изменя пропорционално с изменение на ъгъла на наклона.

Въпреки това, моделът на твърди октаедри не е подходящ, когато B йонът е Jahn-Teller (JT) йон (какъвто е Mn^{3+}). В манганитите ефектът на JT води до наличието на два вида Mn-O връзки с доста различна дължина. Поради тази причина, за да се обясни връзката между интензивността на Рамановите модове и структурните дисторсии в орторомбичните манганити, може да бъде предложен структурен модел, в който реалната $Pnma$ структура се получава от идеалната $Pm\bar{3}m$ структура при едновременното действие на четири прости дисторсии.[30]

Следвайки означенията в Ref. [30] първата от тези дисторсии, $D_{[101]}$, представлява завъртане на MnO_6 октаедрите около кубичната ос [101]. Така се получава орторомбична $Imma$ структура. Втората основна дисторсия $D_{[010]}$ отново е завъртане на MnO_6 октаедрите, но този път около кубичната ос [010], при което се получава тетрагонална $P4/mbm$ структура. Количествената мярка и за двете дисторсии е ъгълът на ротация, дефиниран по следния начин:

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

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

където x_{O2}, z_{O2}, z_{O1} и y_{O2} са отклоненията на дробните координати на кислородните атоми O1 и O2 от позициите им в идеализираната кубична структура.[30]

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

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

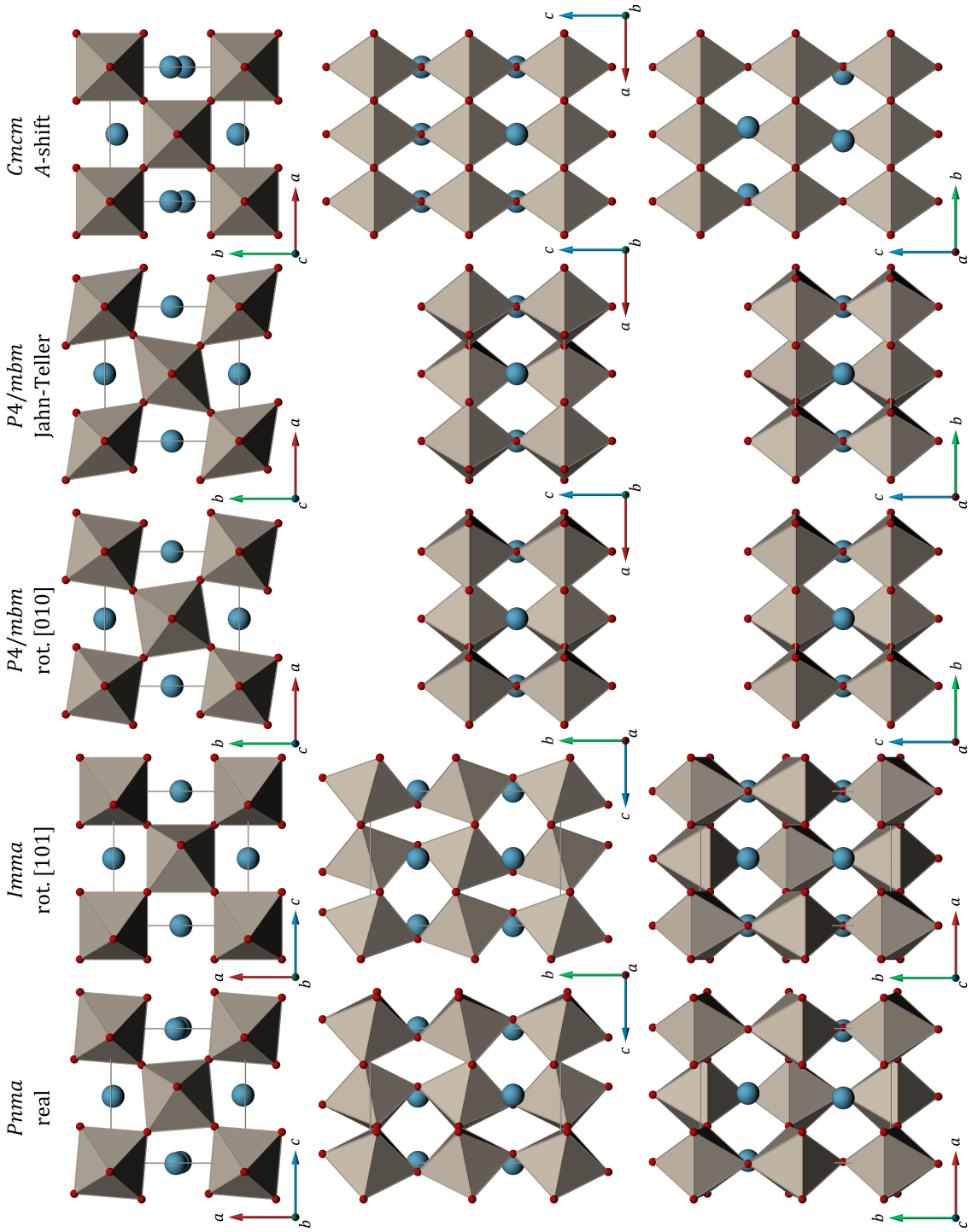
Отместването на A–атомите от техните позиции в идеалния перовскит по направление на оста x (в $Pnma$ базис) определя четвъртата дисторсия $D_{A\text{-shift}}$. Получената структура е орторомбична с $Cmcm$ симетрия. Количествено дисторсията се дефинира чрез:

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

Всички четири структури, получени от действието на отделните дисторсии, както и реалната $Pnma$ структура са показани на Фигура 3.1.

В рамките на последния модел може да се заключи, че интензивносттас на 20 от всички 24 Раманово-активните мода в структура тип–$GdFeO_3$ е свързан само с една от горепосочените деформации и изменението на интензитетите отразява промяната на структурните деформации. Използвайки този модел, е възможно да се обясни значителната разлика на относителната интензивност на $B_{2g}(1)$ мода, активиран от

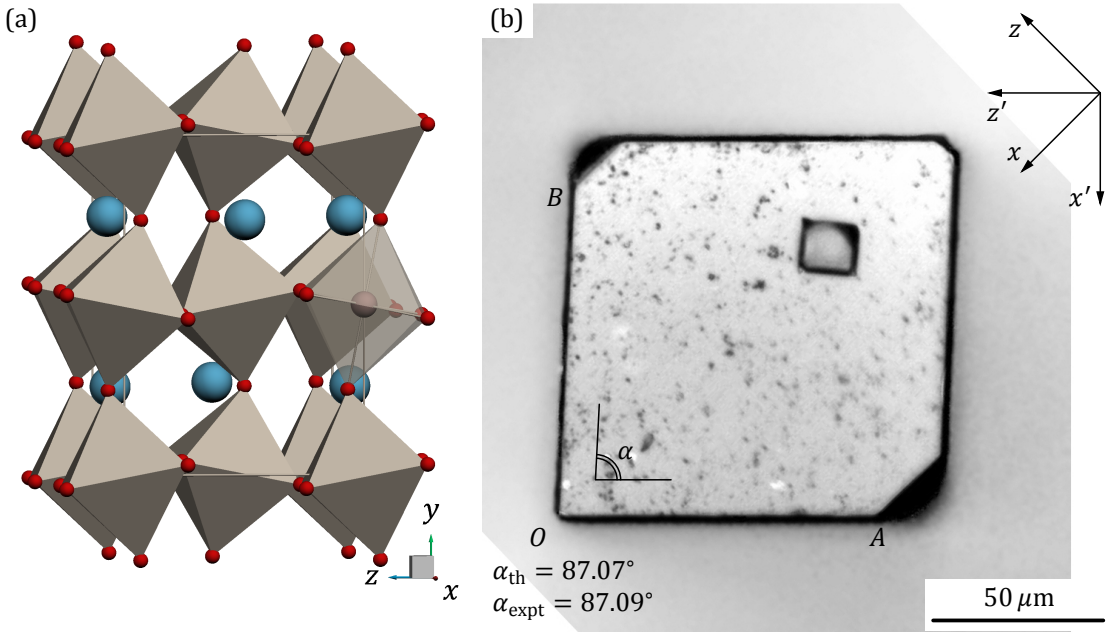
JT деформация в спектрите на $CaMnO_3$ (съдържащ Mn^{4+} йони които не са JT) и $YMnO_3$ (съдържащ JT Mn^{3+} йони). В този случай, обаче, силната зависимост на интензитета на много от останалите линии в спектъра на $CaMnO_3$ от енергията на възбуждащите фотони затруднява доказването на модела. Поради тази причина представяме пара-



Фигура 3.1: Реалната *Pnma* структура (тип–$GdFeO_3$) и четирите по-прости структури, съдържащи само по една от основните дисторсии.

лелно Раманово изследване на изоструктурни, орторомбични $YCrO_3$ и $YMnO_3$, които имат близки параметри на решетката, както и близки стойности на три от четирите структурни дисторсии. Единствената разлика е наличието на JT дисторсия на $Mn^{3+}O_6$ октаедрите, водещи до силната им деформация. Поляризираните Раманови спектри на всяко от съединенията, измерени с лазери с различни дължина на вълната във видимата област, са практически идентични, което показва, че резонансните ефекти са

незначителни. Това си струва да се отбележи, защото в досегашните работи[29;31–35] измерванията са правени с една лазерна линия. Наистина, в няколко статии за орторомбичен $YMnO_3$ се представят поляризирани[29;32;35] или неполяризирани[33;34] Раманови спектри, получени или с 515 nm или с 633 nm лазери, но $YCrO_3$ има само една

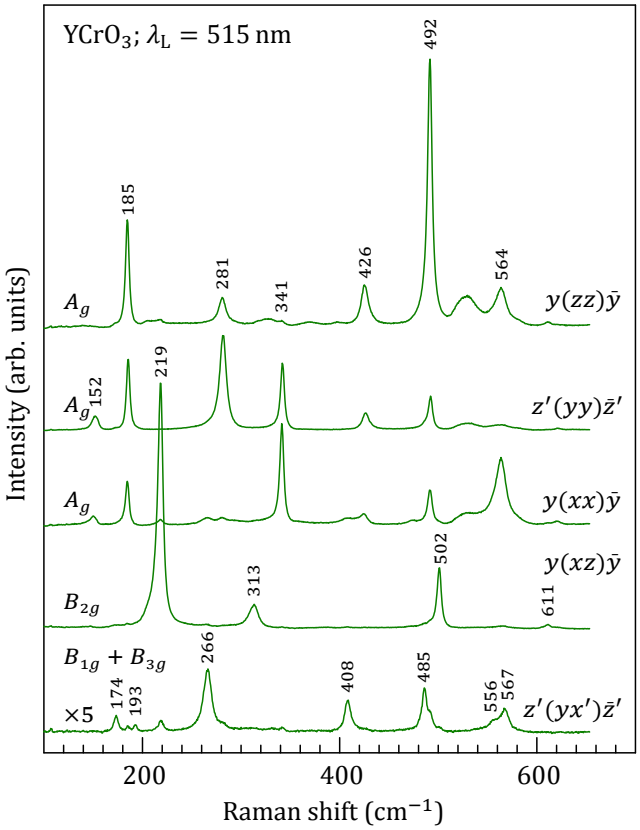


Фигура 3.2: (a) Елементарна клетка на $YCrO_3$. (b) Оптична снимка на (010) повърхност от $YCrO_3$ монокристал, на която са показани означенията използвани за кристалографските направления. Същата така са сравнени стойностите за ъгъла α между вертикалните (101) и ($\bar{1}$01) орторомбични повърхности (на снимката това са кристалните ръбове OA и OB). α_{th} е стойността пресметната от структурни данни,[36] а α_{extp} е стойността измерена направо от снимката. Това ни позволява да различим x от z направлението.

ранна статия[31] представяща поляризирани спектри измерени с 515 nm лазер. В тази работа ние показваме, че има значителна разлика в интензитета на $B_{2g}(1)$ линията (активиран от JT изкривяването) в $YCrO_3$ и $YMnO_3$. Изненадващо интензивността на други нискочестотни линии е силно подтисната в $YMnO_3$, въпреки близки стойностите на активиращите структурни дисторсии на двете съединения, това може да се обясни с финото двойникуване на $YMnO_3$ монокристали.

Поляризирани Раманови спектри са измерени в геометрия на обратно разсейване за няколко различни конфигурации. За да определим симетрията на наблюдаваните линии трябва да знаем как е ориентиран кристалът, а в този случай определянето на орторомбичната [100] ос не е тривиално. Като използваме факта, че всички квазикубични перовскити се цепят по кубичните равнини от тип {100} може да предположим, че стените на микро-кристалите са с естествено израснали {100} повърхности, като само орторомбичното [010] направление е перпендикулярно на $\{010\}_c$ равнината, така че то лесно може да бъде определено. В $(010)_o$ повърхност, обаче, направления $[100]_o$ и $[001]_o$ са успоредни на диагоналите на повърхността с форма на успоредник и на пръв поглед не могат да бъдат определени, но тъй като параметърът на решетката $a_o > c_o$, от това следва, че направление $[100]_o$ трябва да бъде насочено по по-дългия диагонал, виж Фигура 3.2. Сравнението на ъгъла между равнини $(101)_o$ и $(\bar{1}01)_o$ (изчислен от структурни данни[36]) с измерения ъгъл между кристалните ръбове OA и OB на снимката от Фигура 3.2 е много добро, което ни позволява да определим кристалографските направления, или по-точно – да различим x от z направлението.

Измерените xx и zz спектри за $YMnO_3$ кристали са идентични, което може да бъде обяснено, като резултат от осредняване на спектрите вследствие на фино двойнику-



Фигура 3.3: Поляризирани Раманови спектри на монокристали от $YCrO_3$, измерени от (010) и (101) повърхности с 515 nm лазерна линия. За по-добро сравнение спектрите са отместени един спрямо друг по вертикалната ос, а спектър $z'(yx')\bar{z}'$ е умножен ×5. Различните конфигурации на разсейване са означени с две букви, като първата и втората буква показват поляризацията съответно на падащата и разсеяната светлина, а x, y, z и x' са успоредни на орторомбичните [100], [010], [001] и [101] кристални направления.

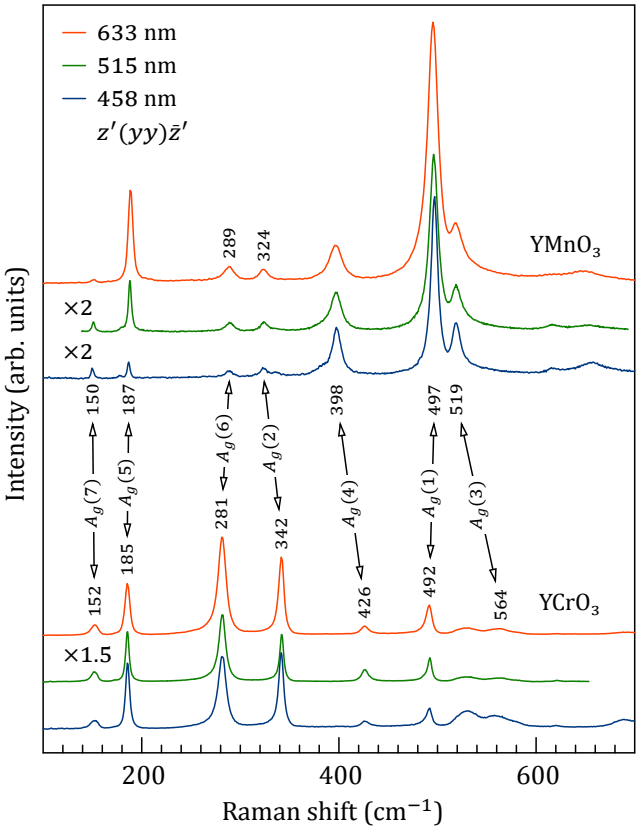
ване на кристала. За разлика от $YCrO_3$ кристалите, където xx и zz спектри са значително различни и двойникуване не се наблюдава (виж Фигура 3.3).

За да се улесни определянето на произхода на Рамановите линии направихме пресмятания на динамиката на решетката в рамките на модела на валентните обвивки с помощта на софтуерния пакет GULP.[37] Параметрите за потенциала на Born-Mayer са взаимствани от Lewis и Catlow,[20] а параметрите на решетката и атомните позиции за $YMnO_3$ и $YCrO_3$ са взети съответно от Ref. [38] и Ref. [36].

Орторомбичните YBO_3 (B = Cr, Mn) кристали имат $GdFeO_3$–тип структура[36;38] и според теорията на групите от точката Г от зоната на Брилуен ще се наблюдават $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ Раманово-активни мода.[39] Правилата на подбор за тези модове, както и разрешените направления на отместванията на атомите участващи в тях са дадени в Ref. [30;32]. Поляризираните Раманови спектри получени от (010) и (101) повърхности на $YCrO_3$ кристали с лазер с дължина на вълната 515 nm са показани на Фигура 3.3.

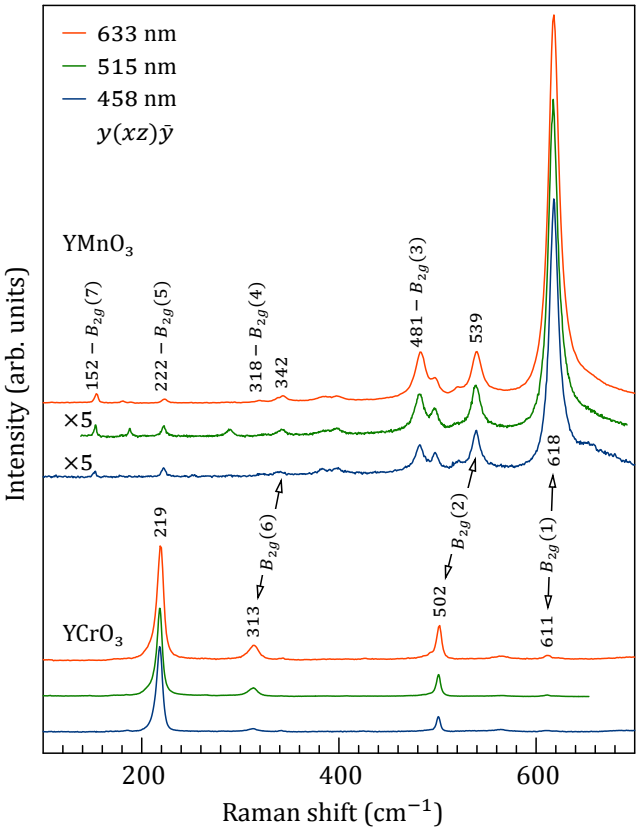
От спектрите с поляризация xx, yy и zz се вижда, че седем линии са с A_g симетрия, което отговаря на очакванията за тази пространствена група, а в xz спектъра на $YCrO_3$ се наблюдават само четири от седем Раманово позволени B_{2g} линии. Сравнение на yy и xz спектрите на $YCrO_3$ и $YMnO_3$, получени с 633, 515 и 458 nm лазерни линии е направено на Фигура 3.4 и Фигура 3.5, където също така са дадени и означенията, определящи произхода на модовете получени от пресмятания на динамиката на решетката. Както вече споменахме всички повърхности на $YCrO_3$ кристалите са с квази-кубична {100} ориентация и е невъзможно да се измерят yx или yz спектри, където се наблюдават линии само с B_{1g} и B_{3g} симетрия и така тези линии не могат да бъдат различени от директни измервания. Това може да стане като се използват данните, представени от Udagawa *et al.*,[31] както и нашите LDC резултати. В Таблица 3.1 са обобщени експериментално наблюдаваните и пресметнатите честоти, както и по-рано публикувани данни [Ref. [31] за $YCrO_3$ и Ref. [32] за $YMnO_3$].

Както се вижда от Фигура 3.4 и 3.5, относителната интензивност на наблюдаваните линии не зависи от енергията на фотоните, а разликата в качеството на нашите



Фигура 3.4: Раманов спектър с $z'(yy)\bar{z}'$ поляризация (където само линии със симетрия A_g са разрешени), измерен от (101) повърхности на $YMnO_3$ и $YCrO_3$ монокристали, като са използвани лазери с различна дължина на вълната. За по-добро сравнение някои от спектрите са умножени по коефициент, означен на фигурата. Съответстващите линии в двете съединения са определени с помощта на направените пресмятания на динамиката на решетката.

спектри за $YCrO_3$ и тези представени в Ref. [31], ни дава възможността да идентифицираме още две значително по-слаби линии (B_{2g} на 611 cm^{-1} и B_{1g} на 556 cm^{-1}, симетрията на тези линии е определена от LDC). Резонансни ефекти не се наблюдават и в спектрите на $YCrO_3$. От друга страна, от Фигура 3.4 и 3.5 се вижда, че относителна-



Фигура 3.5: Раманов спектър с $y(xz)\bar{y}$ поляризация (където само B_{2g} линии са разрешени), измерени от (101) повърхности на $YMnO_3$ и $YCrO_3$ монокристали, измерванията са направени с лазери с различна дължина на вълната. За по-добро сравнение някои от спектрите са умножени по коефициент, означен на фигурата. Показани са и съответстващите си линии в двете съединения, определени с помощта на пресмятане на динамиката на решетката.

та интензивност за линии, съответстващи на един и същ мод в двете съединения, е много различна.

Таблица 3.1: Сравнение между експерименталните (от нашите и от по-рано публикувани измервания) и пресметнатите честоти за Раманово-активните модове в $YCrO_3$ и $YMnO_3$. Също така е показана симетрията на линиите, отнасянето им към определени атомни трептения (базирано на LDC) и активиращата ги дисторсия [според Ref. [30]].

Симе-	$YCrO_3$			$YMnO_3$			Съпос-	Активираща
трия	Ref. [31]	Expt.	Calc.	Ref. [32]	Expt.	Calc.	тавяне	дисторсия
A_g	156	152	152	151	150	165	7	A-shift
A_g	188	185	185	188	187	217	5	[010]
A_g	282	281	229	288	289	265	6	A-shift
A_g	346	342	298	323	324	302	2	[010], JT
A_g	429	426	384	396	398	373	4	[101]
A_g	492	492	429	497	497	483	1	[010], JT
A_g	566	564	493	518	519	498	3	[101]
B_{2g}			160	151	152	179	7	A-shift
B_{2g}	223	219	209	220	222	234	5	[101]
B_{2g}			274	317	318	297	4	[101]
B_{2g}	318	313	339	341	342	351	6	A-shift
B_{2g}			444	481	481	497	3	[101]
B_{2g}	502	502	461	537	539	523	2	[010]
B_{2g}		611	611	616	618	618	1	JT
B_{1g}			193	205	205	226	5	A-shift
B_{1g}	272	266	267	284	285	269	4	[010], JT
B_{1g}	413	408	329	383	382	327	3	[101]
B_{1g}		556	466			414	2	[101]
B_{1g}			611			647	1	A-shift
B_{3g}	176	174	152	178	179	184	5	[101]
B_{3g}			308	336	337	332	4	[010], JT
B_{3g}	487	485	440			410	3	[101]
B_{3g}	569	567	482			491	2	[101]
B_{3g}			619			642	1	[101]

Според модела, предложен в Ref. [30] и пригоден за този тип структура, интензивността на повечето (20 от 24) Раманово-активни линии се определя основно само от една структурна дисторсия и монотонно ще се увеличава с нарастване на стойността ѝ. Раманово-активните модове и активиращата ги структурните дисторсии са показани в Таблица 3.1 [номерацията на модовете следва означенията в Ref. [30]].

В Таблица 3.2 са дадени стойностите на четирите структурни дисторсии, за някои перовскити, изчислени от структурни данни по съответните формули от (3.1) до (3.4). Както се вижда от таблицата, стойностите на $D_{[101]}$, $D_{[010]}$ и $D_{A\text{-shift}}$ в $YMnO_3$ и $YCrO_3$ са близки, докато стойността на D_{JT} е шест пъти по-голяма в $YMnO_3$ в сравнение с $YCrO_3$. Само $B_{2g}(1)$ модът се активира единствено само от D_{JT} дисторсията и в действителност, линията съответстваща на този мод в $YMnO_3$, е най-интензивна, докато в $YCrO_3$ е в пъти по-слаба. Втората по интензивност линия в спектъра на $YMnO_3$– $A_g(1)$ също се активира и от JT дисторсия. От друга страна, в Рамановите спектрите на ABO_3 перовскити, съдържащи йон на B позиция, които не е JT (или JT йон, който не създава голяма разлика в B-O2 връзките), $B_{2g}(1)$ линията е слаба или дори не се наблюдава.

Следователно интензивността на $B_{2g}(1)$ линията може да се използва като мярка на JT деформация на BO_6 октаедрите.

Таблица 3.2: Стойностите на структурните дисторсии на няколко YBO_3 съединения (B = Al, Ti, V, Cr, Mn) и $NdBO_3$ (B = Sc, Ni).

Съединение	$D_{[101]}$ (deg)	$D_{[010]}$ (deg)	D_{JT}	$D_{A\text{-shift}}$	Ref.
$YAlO_3$	13.7	10.3	0.0000	0.1062	[40]
$NdScO_3$	17.5	12.1	0.0054	0.1064	[41]
$YTiO_3$	18.5	13.4	0.0020	0.1458	[42]
YVO_3	17.6	12.8	0.0102	0.1388	[43]
$YCrO_3$	16.7	12.2	0.0084	0.1324	[36]
$YMnO_3$	16.8	14.2	0.0542	0.1710	[38]
$NdNiO_3$	11.8	8.0	0.0070	0.0700	[44]

Интензивността на другите A_g и B_{2g} линии в нискочестотният диапазон (под 350 cm^{-1}) в спектрите на $YCrO_3$ са доста силни в сравнение със съответните линии в спектрите на $YMnO_3$. Това е озадачаващо, като се има в предвид, че стойности на другите три структурни дисторсии са сходни за двете структури. Изглежда, че причината не е толкова в голямата стойност на JT дисторсия, а по-скоро в двойникуването на $YMnO_3$ кристала. Може да се окаже, че практически всички изследвани монокристали от типа $A^{3+}B^{3+}O_3$ (A^{3+} – редкоземен йон), не са двойникувани, с изключение на манганитите които се двойникуват в (010) равнината (равнината, където се наблюдава ефекта от JT дисторсия). Поради факта, че размерът на двойниците е много по-малък от 1 μm (диаметъра на използвания лазерен лъч), значителна част от атомите в структурата са близо до границата между два домена и следователно имат различно атомно обкръжение, което води до подтискане на съответните линии в Рамановите спектри. Тази хипотеза може да се докаже, ако се направи паралелно Раманово изследване на двойникувани и недвойникувани манганити.

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

Сред многобройните съединения с перовскитоподобна структура, групата на $R^{3+}B^{3+}O_3$ оксидите (R^{3+} – редкоземен елемент, B^{3+} – преходен метал) е една от най-интензивно изучаваните поради множеството явления, които се наблюдават при промяна на температурата, налягането или при легиране с подходящи химични елементи. Следвайки модела предложен от Glazer[27] кристалната структура на тези съединения може да бъде описана, като резултат от едно или повече завъртания на BO_6 октаедрите (предполагайки, че са твърди) около някои кристалографски направления на идеалния кубичен перовскит. За повечето членове на това семейство, кристалната структура при стайна температура е или орторомбична $Pnma$ [в означения на Glazer $a^-b^+a^-$, две октаедрични наклонявания около [101] и [010] кубични оси, виж Фигура 3.1] или ромбоедрична $R\bar{3}c$ [в означения на Glazer $a^-a^-a^-$, едно октаедрично завъртане около [111] кубична ос].[45]

С увеличаването на температурата[28] или налягането[46] се наблюдава структурен фазов преход от втори род от ромбоедрична $R\bar{3}c$ до кубична $Pm\bar{3}m$ структура. Параметър на подреждането в този случай е ъгълът на наклона на октаедрите и съответ-

ният мек мод може да бъде описан като ротация на BO_6 октаедъра около [111] кубичната ос. В случая мекият мод е със симетрия A_{1g} и е Раманово активен. Това позволява да се използва Рамановата спектроскопия, за да се изучи зависимостта на неговата честота ω от температурата и/или налягането. Експериментално е установено, че ω зависи от температурата T като $\omega^2 \propto (T_c - T)$, където T_c е температурата на структурния фазов преход.[28] Подобна зависимост $\omega^2 \propto (p_c - p)$ се наблюдава и с увеличаване на налягането[46] (p_c е налягането на фазовия преход). Ъгълът на наклон α също зависи от налягането като $\alpha^2 \propto (p_c - p)$,[47] затова може да се очаква, че честотата на мекия мод ще е пропорционална на ъгъла на наклона. Такава груба пропорционалност *честота – ъгъл на наклона* е забелязана дори за изоструктурни ромбоедрични съединения с различен химичен състав.[48]

При орторомбичните RBO_3 перовскити с увеличаване на температурата не са наблюдава структурен фазов преход от втори род, както в случая с ромбоедричната структура. При тях или се наблюдава фазов преход от първи род към ромбоедрична $R\bar{3}c$ структура, или запазват орторомбичната си, $Pnma$, структура.[49] Пресмятания на динамиката на решетката за $Pnma$ структурата, обаче показват, че два от седемте A_g Раманово-активни мода имат формата на двете октаедрични завъртания[32] и е реалистично да се очаква, че честотите им ще бъдат показателни за стойностите на двата ъгъла на завъртане на октаедрите. Заради това поведение можем да разглеждаме тези два мода като квази-меки. Изследвайки Рамановите спектри на $RMnO_3$ Iliev *et al.*[29] показват, че честотите на тези два ротационни мода са пропорционални на ъгъла на наклона на октаедрите с коефициент на пропорционалност $\varkappa = 23.5\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{deg}$. Малко по-малка стойност за $\varkappa$ ($20.0\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{deg}$) е докладвана в Ref. [50] след сравнение със съответните линии в Рамановите спектри на $RScO_3$.

Анализирайки достъпните ни структурни и Раманови данни, получихме доста обща зависимост между честотата на мекия (или квази-мекия) мод, съответстващите ъгли на наклон и вида на B атома за $R^{3+}B^{3+}O_3$ оксиди (R^{3+} – редкоземен елемент, B^{3+} = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Ga). Ъглите на наклон са определени от дробните координати на кислородните атоми в елементарната клетка. В случая на $R\bar{3}c$ структура връзката е проста:

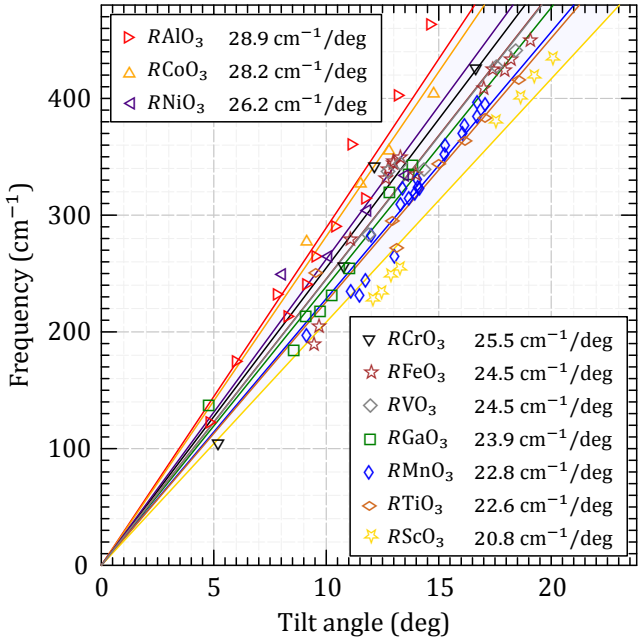
$$\alpha_{[111]} = \arctan\left[\sqrt{3}(1 - 2x_O)\right].^{[48]} \tag{4.1}$$

За $Pnma$ структурата,количественото им определяне дефинирахме по-рано в Глава 3 и става чрез формули (3.1) и (3.2), т.е.:

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

Алтернативен подход е предложен в Ref. [51], но там се предполага, че всички B-O разстояния в BO_6 октаедрите са равни, което очевидно не е изпълнено в случая с някои RBO_3 перовскити, като например $RMnO_3$, съдържащи JT Mn^{3+} йони.

Разпознаването на честотите на квази-меките модове от достъпните данни за Раманови измервания в някои случаи може да бъде предизвикателство. Всъщност в някои от работите[28;29;48;50;52–54] е направен пълен анализ на Рамановите спектри. В други случаи, обаче,[55–64] е трудно да се определите кои от наблюдаваните линии съответстват на квази-меките модове. Причината е това, че в $Pnma$ структурата има 24 Раманово-активни мода, а в повечето статии представените спектри са или от неполяризирани измервания или симетрията на линиите е определена от поляризирани спектри, но техния произход не е дискутиран. Внимателно наблюдение на публикуваните поляризирани Раманови спектри води до заключението, че A_g и някои от B_{2g} модовете са най-интензивни.[54] За идентифицирането на линиите, съответстващи на квази-меките модове, използвахме подхода, утвърден по-рано за $RMnO_3$[29] и $RScO_3$[50] серии. В последните две статии е показано, че честотата на Рамановите ли-



Фигура 4.1: Зависимостта на честотата ω от ъгъла на завъртане α за квази-меките модове в RBO_3 семействата. Стойностите за коефициента на пропорционалност $\varkappa$ за всяко RBO_3 семейство са показани на графиката.

нии, дължащи се на вътрешни валентни кислородни трептения или на смесени *редкоземен елемент – кислород* трептения, варира слабо от типа на редкоземния йон [за класификацията на Раманово-активни модове в $Pnma$ структура, вижте Ref. [30;32]]. Линиите с най-голямо честотно отместване в рамките на едно RBO_3 семейство с фиксирани B атоми, трябва да са квази-меките модове. Зависимостта на честотата на тези ротационни модове от наклона на октаедрите е представена на Фигура 4.1.

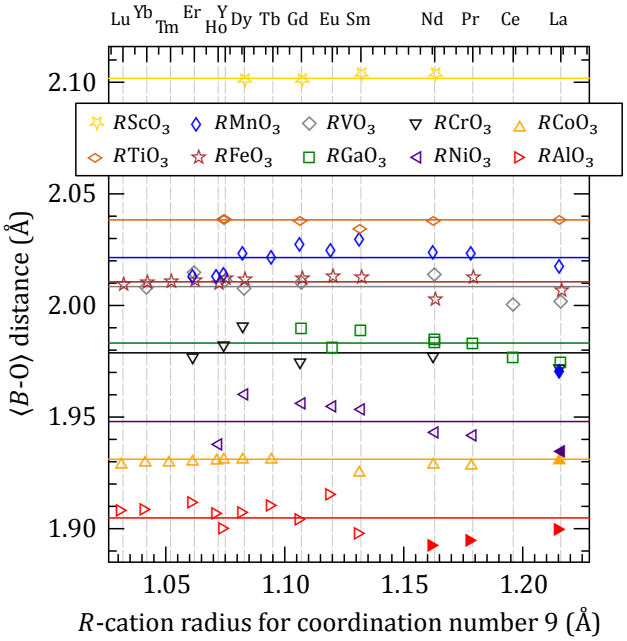
Както следва от Фигура 4.1, за всяка серия от RBO_3 оксиди честотата на квази-мекия мод ω е пропорционална на стойността на наклона α. Освен това коефициентът на пропорционалност $\varkappa$ е практически независим от посоката на оста около която става завъртането на октаедъра. Коефициентът $\varkappa$, обаче, варира от 20.8 cm^{-1}/deg за скандатите до 28.9 cm^{-1}/deg за алуминатите.

По-нататък ще дадем структурно обяснение на зависимостта на $\varkappa$ от типа на B атома. Нормално е да очаква, че подходящ структурен параметър може да бъде r_B – йонният радиус на B^{3+} йона в шест-кратно кислородно обкръжение.[3] За съжаление, опитът да се установи адекватна зависимост на $\varkappa$ от r_B не беше много успешен. По тази причина, вместо r_B опитахме с друг добре познат от структурната химия[65] параметър – средното B-O разстояние, $\langle B\text{-O}\rangle$, в октаедрите. Осредняването по три различни двойки B-Oi ($i = 1..3$) е необходимо само за $Pnma$ структурата, докато в $R\bar{3}c$ структурата всички шест B-O разстояния са равни поради кристалната симетрия. При пресмятанията сме използвали средноаритметичната стойност, а резултатите за няколко RBO_3 серии са показани на Фигура 4.2.

Фигура 4.2 показва, че за повечето съединения в дадено RBO_3 семейство, отклонението на отделните $\langle B\text{-O}\rangle$ от усредненото $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние по цялата серия е по-малко от 0.005 Å и точността на така получената $\langle B\text{-O}\rangle$ стойност, усреднена по цялата фамилия (виж Таблица 4.1) е с порядък по-добра от тази, изчислена като се използват радиусите на Shannon за B^{3+} и O^{2-} йони. Значително отклонение се забелязва само при ромбоедричен $R\bar{3}c$ $LaMnO_3$. Това означава, че предложеният ромбоедричен структурен модел не описва добре реалната кристална структура, най-малко защото тя не отчита Jahn-Teller дисторсия на MnO_6 октаедрите.

Както се вижда от Фигури 4.1 и 4.2 най-голямото $\varkappa$ отговаря на RBO_3 серия с най-малко $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние и обратно. Следователно може да се търси монотонно намаляваща функция, описваща зависимостта на $\varkappa$ от средно $\langle B\text{-O}\rangle$.

Фигура 4.3 показва зависимостта на коефициента на пропорционалност $\varkappa$ от средното $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние. Поради ограничения набор от известни стойности за $\varkappa$ и $\overline{\langle B\text{-O}\rangle}$,



Фигура 4.2: Усредненото B-O разстояние за BO_6 октаедрите в различни RBO_3 перовскити. Запълнените символи отговарят на съединения с ромбоедрична, $R\bar{3}c$, структура, а останалите символи са за структури с орторомбична $Pnma$ симетрия. Хоризонталните линии представляват усредненото $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние по всяко RBO_3 семейство.

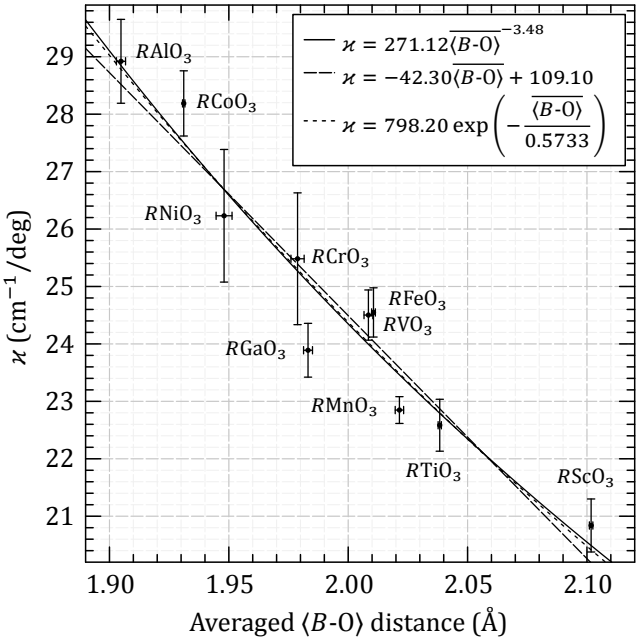
Таблица 4.1: Усреднени $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояния за всяко RBO_3 семейство.

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

различни функции могат сравнително добре да се използват за описание на зависимостта. Ние използвахме степенна, линейна и експоненциална функции. Използването на експоненциална функция е правдоподобно, тъй като тя може да бъде получена от експоненциалното затихване на отблъскващия Born-Meyer потенциал, който доста добре описва динамиката на решетката за йонни съединения. Използвайки формулите показани на Фигура 4.3 са пресметнати честотите на квази-мекия мод за изследваните съединения и са сравнени с експериментално наблюдаваните такива. Средното отклонение за най-доброто апроксимиране (степенната функция) е $\overline{|\omega_{\text{calc}} - \omega_{\text{expt}}|} = 15.5\ \text{cm}^{-1}$ (или $\overline{|\omega_{\text{calc}} - \omega_{\text{expt}}|/\omega_{\text{expt}}} = 6.0\%$). Това е сравнимо с точността на LDC за този тип съединения и в повечето случаи е достатъчно да се идентифицират двата квази-меки мода от общо седемте A_g линии за $Pnma$ структурата. Следователно тези формули могат да бъдат много полезни при първоначалното определяне на наблюдаваните линии в Рамановите спектри на тези съединения.

В някои случаи обаче, разликата между изчислените и експерименталните честоти е доста голяма. Да разгледаме серията $R\text{MnO}_3$, тъй като за нея има най-много Рамانови данни. Най-големите разлики от 39, 33 и 42 cm^{-1} се наблюдават за квази-мекият мод, съответстващ на ъгъл $\alpha_{[010]}$ за R = Pr, Nd и Sm. Промяната на ъгъл $\alpha_{[010]}$, който нараства от 9.20° (за R = La) до 14.23° (за R = Ho), трябва да води до увеличаване на честотата на съответния квази-мек мод с около 50%. Обаче, има друг чисто кислороден мод със същата симетрия в същата честотна област, чиято честота много слабо зависи от типа на редкоземния йон. Честотите на тези два мода са много близки при R = Pr, Nd и Sm, което води до силно им смесване. Следователно изчислените по нашата формула честоти в този случай може да се разглеждат като „чисти“ (несмесени).

От друга страна, получените средни $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояния (показани на Фигура 4.2) мо-



Фигура 4.3: Зависимост на коефициента на пропорционалност на *честота – ъгъл на завъртане* $\varkappa$ от усредненото $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние (в логаритмичен мащаб). Кривите линии са трите вида зависимости апроксимиращи зависимостта, параметрите им са показани на фигурата.

же да се използват независимо за бърза проверка на структурния модел за други перовскити, принадлежащи към съответната група. Отклонения по-големи от ± 0.02 Å от усредненото по цялата серия $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние с голяма сигурност може да е признак за неправилен структурен модел.

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

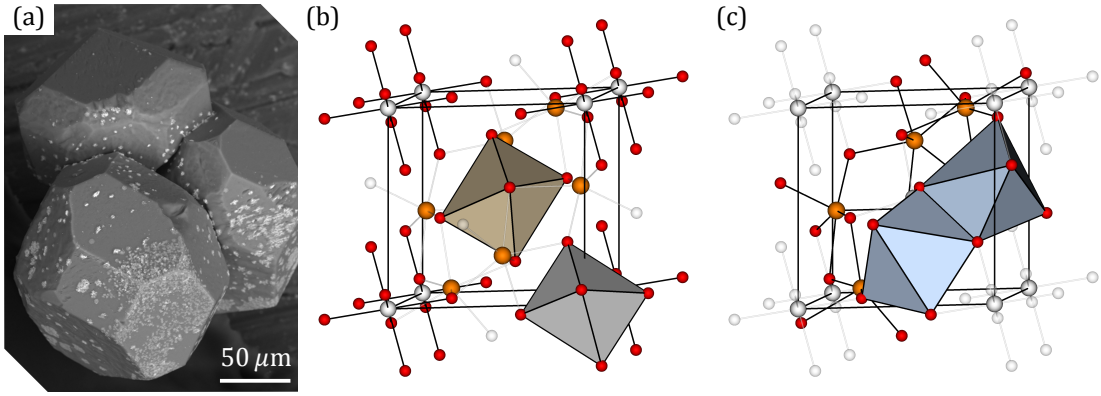
Подробното проучване на фазовата диаграма A_2O_3–B_2O_3 (A и B – редкоземни или преходни метали) често води до идентифицирането на нови трикомпонентни оксиди.[66] Въпреки, че фазовата диаграма Sc_2O_3–B_2O_3 е слабо изследвана, е известно, че при високо налягане могат да се получат $ScAlO_3$[67] и $ScCrO_3$[68] перовскити съответно в системи Sc_2O_3–Al_2O_3 и Sc_2O_3–Cr_2O_3. Също така при нормално налягане може да се синтезира Sc_3AlO_6,[69] който принадлежи към Mg_3TeO_6 структурен тип.[70] Поради разликата в структурите на Sc_2O_3 и Cr_2O_3, може да се очаква съществуването на ново трикомпонентно съединение Sc_3CrO_6[66] в системата Sc_2O_3–Cr_2O_3, вместо твърд разтвор на $Sc_{2-x}Cr_xO_3$.

Смесените *преходен метал – редкоземен елемент* оксиди са интересни, защото при промяна на температурата и налягането може да се наблюдават сложни структурни[71] и магнитни[72] фазови диаграми. От друга страна са обект на подробни изследвания поради тяхната широка технологична приложимост. Могат да се използват за ниско температурен синтез на керамики, като фазови стабилизатори,[73] както и сцинтилаторни материали в ядреното инженерство.[74]

На Фигура 5.1 (а) са показани монокристали Sc_3CrO_6, снимката е направена със сканиращ електронен микроскоп (SEM), оборудван с енергодисперсионен рентгенов спектрометър (EDX). Кристалите изглеждат квазикубични, като най-големите достъпни кристални повърхности са от тип {100}, {110} и {111}.

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

Кристалографското характеризиране на Sc_3CrO_6 е извършено с помощта на монокристален рентгенов дифрактометър. Пространствената група на симетрия е уточне-



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

на като $R\bar{3}$ (№ 148), $Z = 2$, $a = 6.1188$ Åи $\alpha = 91.97°$ (ромбоедрична клетка).[(1)]

Поляризирани Раманови спектри са измерени при стайна температура. Обектив ×100 е използван първо да фокусира лазерната линия върху образеца и после да събере разсеяната светлина. За да се проверите наличието на резонансни ефекти в Рамановите спектри, като източник на лъчение са използвани He-Ne и Ar^+ лазери. Високотемпературните измервания са осъществени с помощта на нагревателна установка LINKAM TH600 и обектив с голямо работно разстояние и увеличение ×50.

За да се разбере произхода на Рамановите линии, са направени пресмятания на динамиката на решетката, в рамките на модела на валентните обвивки. Параметрите за потенциала на Born-Mayer за Cr и O взети от Ref. [54].

Кристалната структура на Sc_3CrO_6, определена от рентгено-структурния анализ, има пространствена група на симетрия $R\bar{3}$, [виж Фигура 5.1 (b) и (c)]. Поради по-малката дължина на Cr1-O1 връзките в сравнение с Cr2-O2, е реалистично да се предложи, че както в случая на Sc_3AlO_6,[69] Wyckoff позиция $1a$ (в ромбоедричната клетка) е заета само от Cr1 атоми, докато $1b$ позицията е заета произволно от Cr2 и Sc2 атоми. Това се потвърждава и от уточняването на структурата, според което 74% от $1b$ позицията е заета от Cr2, съответно останалите 26% от Sc2 атоми. Атомите

Таблица 5.1: Wyckoff означения и позиционна симетрия на атомите в ромбоедричната елементарна клетка на Sc_3CrO_6. Неприводимите представяния в точката Γ са $\Gamma_{\text{Total}} = 9A_g + 9E_g + 11A_u + 11E_u$.

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

в тези позиции не вземат участие в Раманово-активни трептения. Останалите Sc1 атоми, както и кислородните O1 и O2 атоми заемат обща $6f$ Wyckoff позиция, така

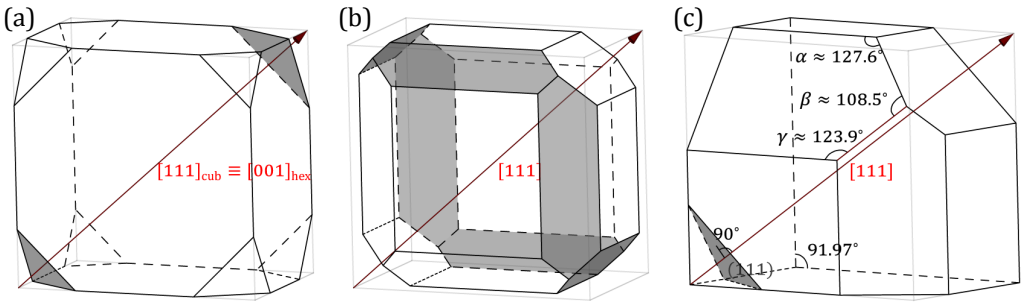
(1) Повече детайли за кристалната структура може да бъде получена от страницата на Fachinformationszentrum Karlsruhe, CSD number 424191

общият брой на Раманово-активните модове, определен от пространствената група на симетрия, е $9A_g + 9E_g$ [39] (виж Таблица 5.1). Рамановите тензори на тези модове в ортогонален базис с две от осите му, съвпадащи с хексагоналния базис на $R\bar{3}$, са:

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

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

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



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

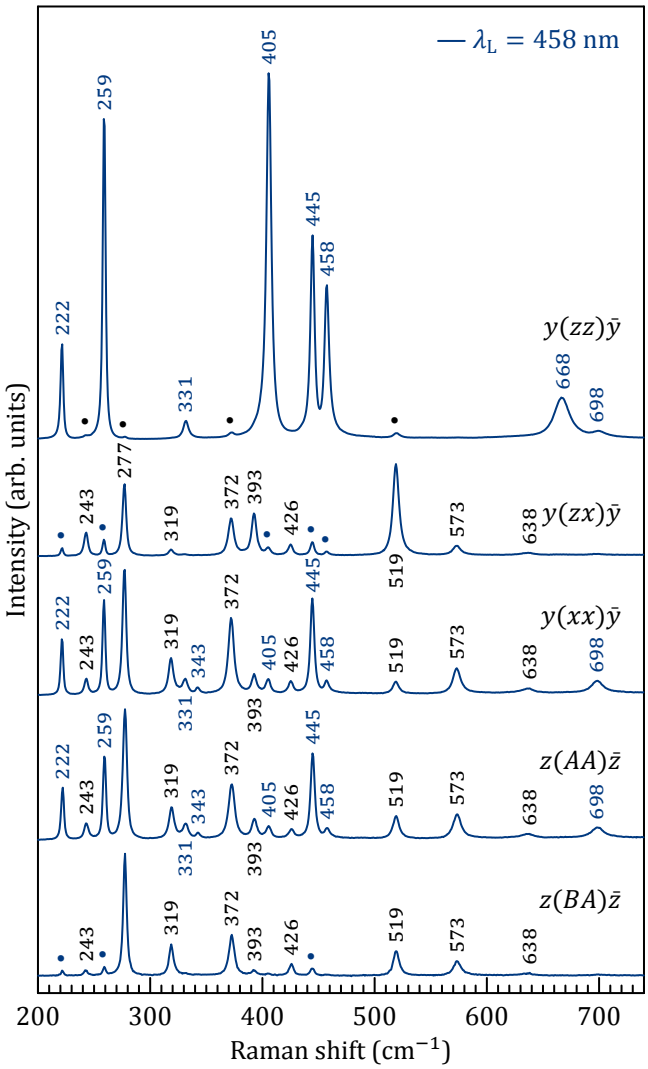
Ако x, y и z образуват ортогонален базис, където z е успоредна на z_{hex}, а x и y са две произволни посоки в $(001)_{\text{hex}}$ равнината, тогава в zz спектъра могат да се наблюдават само линии с A_g симетрия, докато в zx спектрите са разрешени само E_g. Тези спектри могат да бъдат получени от всяка $(mn0)_{\text{hex}}$ равнина. В спектрите, измерени от $(001)_{\text{hex}}$ равнина, E_g линиите трябва да се виждат с еднаква интензивност в xx и xy поляризации. За разлика от A_g линиите които се виждат само в xx поляризация (виж Таблица 5.2).

Таблица 5.2: Правилата на подбор за $R\bar{3}$ (№ 148), където x, y и z образуват ортогонален базис и z е успоредна на z_{hex}.

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

Като цяло разпознаването на търсените равнини, измежду кристалните повърхности на квази-кубичен монокристал, не е тривиално. От Фигура 5.2 може да се види, че от осемте $\{111\}_{\text{cub}}$ кристални повърхности само две са $(001)_{\text{hex}}$, докато шест от

дванадесетте $\{110\}_{\text{cub}}$ кристални повърхности имат ръб, успореден на $[001]_{\text{hex}}$ направлението. Освен това ръба на $\{110\}_{\text{cub}}$ повърхностите, успореден на $[001]_{\text{hex}}$ направлението, може да бъде разпознат по специфичните ъгли, които сключва с ръбовете на съседните кристални повърхност [виж Фигура 5.2 (c)]. Търкаляйки монокристалите, може да се намерят повърхностите с подходящата ориентация. Рамановите спектри, измерени от тези два вида повърхности, са показани на Фигура 5.3. В zz спектъра са



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

наблюдавани осем от деветте разрешени A_g линии. Деветата A_g линия може да се види само в xx и AA спектрите. В zx спектъра са разрешени само E_g линии.

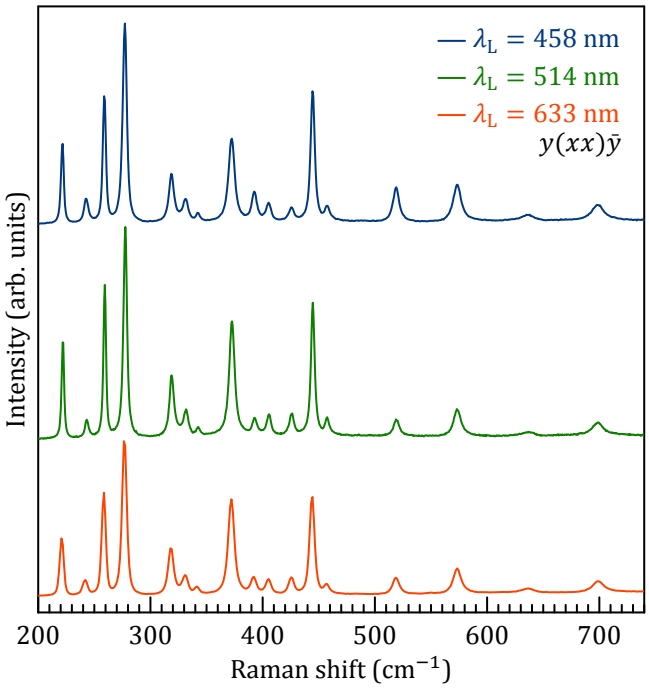
В AA и BA спектрите [A и B са произволни перпендикулярни направления в $(001)_{\text{hex}}$ равнината] E_g линиите трябва да бъдат с еднаква интензивност. Както се вижда от AA и BA спектрите девет линии, които имат същите позиции като линиите наблюдавани в zx спектъра, се подчиняват на това правило. Резултатите от определяне на симетрията на линиите са обобщени в Таблица 5.3.

На Фигура 5.4 са показани $y(xx)\bar{y}$ поляризирани Рамановн спектри, получени с три различни лазерни линии. Както се вижда не се наблюдават резонансни ефекти, влияещи върху интензивността на линиите. Следователно, ако се наблюдава промяна на интензитета (например с температура), това най-вероятно е свързано с някои особености на кристалната структура.

Фигура 5.5 показва неполяризирани Рамановн спектри, измерени от $(mn0)_{\text{hex}}$ повърхност с 515 nm лазерно възбуждане в температурния диапазон 20 − 600 °C. Промяната на параметрите на Рамановите линии са монотонни, т.е. в този температурен интервал не се наблюдава структурен фазов преход. При внимателно сравнение на спектрите обаче се вижда, че интензивността на пет A_g линии (отбелязани с празни

Таблица 5.3: Списък на честотите на $9A_g + 9E_g$ модовете, експериментално наблюдавани (ω_{expt}) в Рамановите спектри и пресметнати от LDC (ω_{calc}).

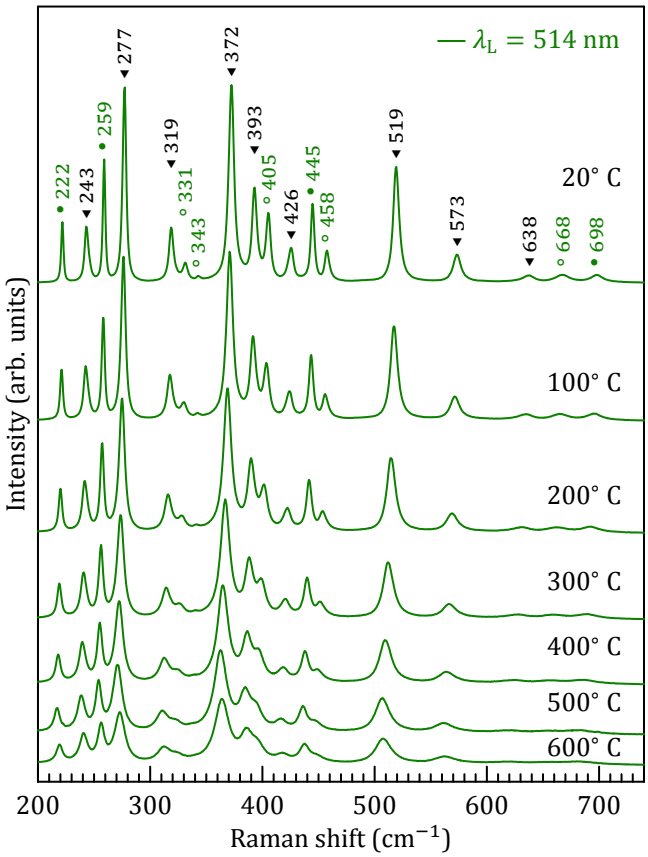
Мод	ω_{expt} (cm^{-1})	ω_{calc} (cm^{-1})	Мод	ω_{expt} (cm^{-1})	ω_{calc} (cm^{-1})
$A_g(1)$	222	222	$E_g(1)$	243	225
$A_g(2)$	259	248	$E_g(2)$	277	274
$A_g(3)$	331	316	$E_g(3)$	319	296
$A_g(4)$	343	328	$E_g(4)$	372	335
$A_g(5)$	405	430	$E_g(5)$	393	407
$A_g(6)$	445	466	$E_g(6)$	426	423
$A_g(7)$	458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



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

кръгчета на Фигура 5.5) намалява с увеличаване на температурата. От получените данни, на Фигура 5.6 е показана зависимостта на нормираното отношение на интензивността на всяка от тези пет A_g линии към интензивността на най-близо разположената неизчезваща линия от температурата T. Ако екстраполираме данните за по-високи температури, при $T \approx 1000$ °C тези пет линии трябва да изчезнат. Обяснение за това поведение може да търсим в особености на кристалната структура. Най-общо казано, симетрията на истинската ромбоедрична структура може да се „повиши“ по два начина: (а) ако $Cr1O_6$ и $(Cr,Sc)2O_6$ октаедрите станат еднакви или (б) структурата стане кубична. Ромбоедричната структура с идентични октаедри ще има $R\bar{3}c$ симетрия, кубична структура с различни октаедри има $Pm\bar{3}$ симетрия, а кубична структура с еднакви октаедри ще е с $Pm\bar{3}n$ симетрия.

Поради факта, че структурата съдържа различни видове октаедри (CrO_6 и ScO_6) с различна дължина на Cr-O и Sc-O връзките, може да се приложи молекулен подход за описание на структурата и анализ на вибрационните модове. Този подход е използван и при описание на модовете наблюдавани в изоструктурното съединение Mg_3TeO_6.[75] Трябва да отбележим, обаче че в Ref. [75] този модел е много



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

по-подходящ поради голямата разлика в заряда на Mg^{2+} и Te^{6+} йони и кристалната структура може да бъде разгледана, като съдържаща изолирани TeO_6 октаедри и Mg йони между тях. При такова разглеждане вида на високочестотните модове може да бъде определен, а тяхната форма ще е типична за изолирани TeO_6 октаедри [XY_6 молекула, виж Ref. [76]].

В Таблица 5.4 са представени резултатите от анализа на модовете с помощта на молекулния подход за Sc_3CrO_6. Една свободна XY_6 молекула има шест вътрешни мода (ν_i, $i = 1..6$ Фигура 5.7), един трикратно изроден ротационен мод [F_{1g} (rot)] и един транслационен [F_{1u} (tr)].

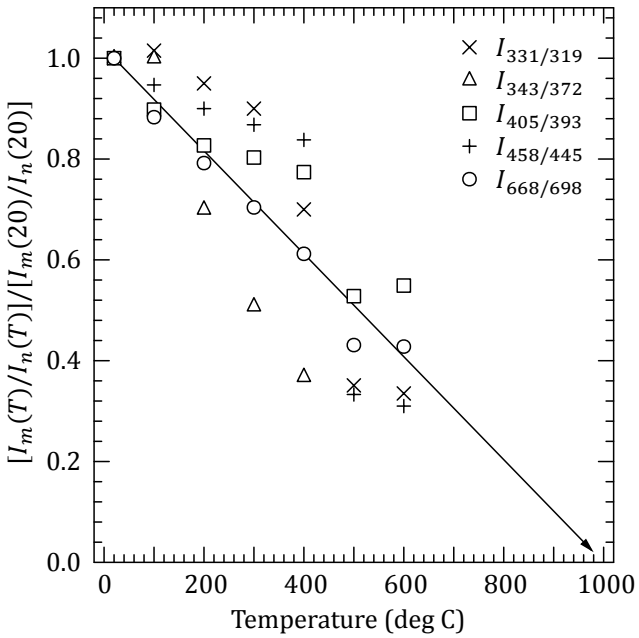
Таблица 5.4: Корелация между модовете на XY_6 молекула (CrO_6 октаедър) и модовете в хипотетичните $Pm\bar{3}n$ и $R\bar{3}c$ и реалната $R\bar{3}$ кристална структура на Sc_3CrO_6.

Симетрия	O_h (1)	T_h (2)	O_h^3 $(Pm\bar{3}n)$ (3)	D_{3d}^6 $(R\bar{3}c)$ (3)	$C_{3i}^2 \equiv S_6^2$ $(R\bar{3})$ (3)
Неприводими представяния за CrO_6 октаедрите					
	A_{1g} (ν_1)	A_g	$A_{1g} + A_{2g}$	$A_{1g} + A_{2g}$	$2A_g$
	E_g (ν_2)	E_g	$2E_g$	$2E_g$	$2E_g$
	F_{2g} (ν_5)	F_g	$F_{1g} + F_{2g}$	$A_{2g} + E_g + A_{1g} + E_g$	$2A_g + 2E_g$
	F_{1u} (ν_3)	F_u	$F_{1u} + F_{2u}$	$A_{2u} + E_u + A_{1u} + E_u$	$2A_u + 2E_u$
	F_{1u} (ν_4)	F_u	$F_{1u} + F_{2u}$	$A_{2u} + E_u + A_{1u} + E_u$	$2A_u + 2E_u$
	F_{2u} (ν_6)	F_u	$F_{1u} + F_{2u}$	$A_{2u} + E_u + A_{1u} + E_u$	$2A_u + 2E_u$
	F_{1g} (rot)	F_g	$F_{1g} + F_{2g}$	$A_{2g} + E_g + A_{1g} + E_g$	$2A_g + 2E_g$
	F_{1u} (tr)	F_u	$F_{1u} + F_{2u}$	$A_{2u} + E_u + A_{1u} + E_u$	$2A_u + 2E_u$
Неприводими представяния за Sc атоми					
			A_{2g}	A_{2g}	A_g
			E_g	E_g	E_g

Таблица 5.4: *продължение*

	F_{1g}	$A_{2g} + E_g$	$A_g + E_g$
	$2F_{1u}$	$2A_{2u} + 2E_u$	$2A_u + 2E_u$
	F_{2g}	$A_{1g} + E_g$	$A_g + E_g$
	F_{2u}	$A_{1u} + E_u$	$A_u + E_u$
O_h^3 $(Pm\bar{3}n)$	$\Gamma_{\text{Total}} = A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + 3F_{1g} + 3F_{2g} + 6F_{1u} + 5F_{2u}$		
D_{3d}^6 $(R\bar{3}c)$	$\Gamma_{\text{Total}} = 4A_{1g} + 5A_{2g} + 9E_g + 5A_{1u} + 6A_{2u}$		
$C_{3i}^2 \equiv S_6^2$ $(R\bar{3})$	$\Gamma_{\text{Total}} = 9A_g + 9E_g + 11A_u + 11E_u$		

Конструирайки кубична $Pm\bar{3}n$ структура с две еднакви XY_6 молекули в примитивната клетка, броят на модовете, за тази структура, ще е два пъти по-голям от броя на модовете за един октаедър, поради наличието на т. нар. Давидови двойници [двойка модове, които са еднакви по форма за всеки от октаедрите, но се различават по фаза, виж Ref. [77]]. Понижавайки симетрията на такъв хипотетичен кубичен кристал до такъв с ромбоедрична $R\bar{3}c$ структура, трикратно изродените модове (F) се разцепват по двойки на един неизроден (A) и един двукратно изроден мод (E). Това от своя страна би довело до групиране на модове в реалната Sc_3CrO_6 структурата в групи по два или четири мода с близка честота (виж последната колона на Таблица 5.4). За да се получат всички модове в реалната структурата, обаче, трябва да бъдат отчетени и модовете, произхождащи от Sc атоми.

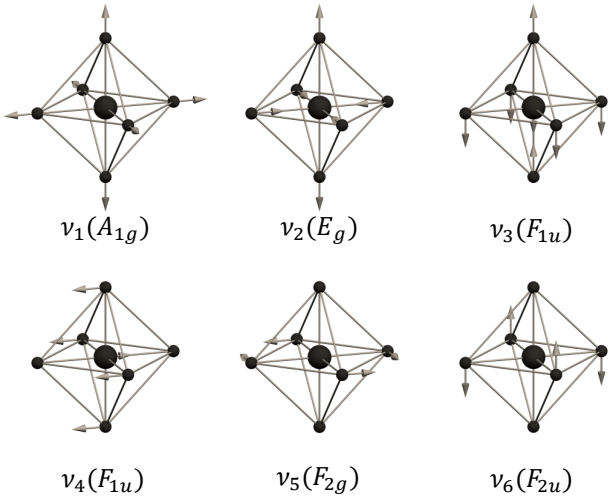


Фигура 5.6: Температурната зависимост на нормираната относителна интензивност на петте A_g линии, изчезващи при висока температура.

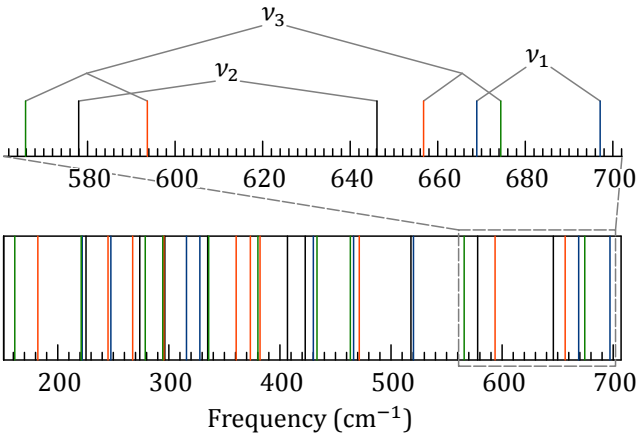
В случая на Sc_3CrO_6, поради еднаквия заряд на Sc^{3+} и Cr^{3+} йони и сравнително малката разлика в усреднените дължини на връзките в двата вида CrO_6 и ScO_6 октаедри такъв подход за определяне на произхода на модовете е подходящ само за най-високочестотните такива. На Фигура 5.8 са показани пресметнатите от LDC честоти на всички 57 оптични мода за точката Г. Вижда се, че осемте най-високо честотни мода се отделят от останалите в отделна група. Отчитайки симетрията и формата им (определена от LDC) можем да определим техния произход. От увеличената част от Фигура 5.8

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

може да се заключи, че разцепването поради ромбоедричността е по-малко в сравнение с Давидовото разцепване. Това се очаква, защото за ScO_6 октаедрите, Давидовоите двойници всъщност имат различна форма (с много различна честота).



Фигура 5.7: Нормални модове на свободна XY_6 молекула.



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

Ако се върнем към Фигура 5.5 може да се отбележи, че с увеличаване на температурата, кристалът остава ромбоедричен, защото не се наблюдава сливане на двойки линии. Въпреки това, намаляването на интензивността на пет от A_g линиите може да се очаква при хипотетичен структурен фазов преход от $R\bar{3}$ до $R\bar{3}c$, където пет A_g мода в $R\bar{3}$ стават тихи A_{2g} мода в $R\bar{3}c$ (виж Таблица 5.4). LDC прогнозира, че два високо честотни A_g мода, експериментално наблюдаваните на 668 и 698 cm^{-1}, произхождат от ν_1 Давидови двойници. Модът с по-висока честота е трептенето на двата октаедъра във фаза, докато това с по-ниска честота съответства на мода в противофаза. Според молекулния подход, A_g модът в противофаза (ν_1) трябва да премине в тих A_{2g} мод в $R\bar{3}c$. В действителност точно A_g линията в 668 cm^{-1} е една от петте линии, чиято интензивност намалява.

Приноси

- Синтезирани са керамики на двойния перовскит $RBaCo_2O_{5+x}$, (R = La, Nd, Gd, Y и Ho). Изследвани са с помощта на оптична микроскопия, прахова рентгенова дифрактометрия и микро-Раманова спектроскопия. Анализиран е произходът на линиите, наблюдавани в поляризираните Раманови спектри.
- Изследвани са подредената (α) и неподредената (β) фази на монокристали на об-

ратния шпинел $LiFe_5O_8$ с помощта на Раманова спектроскопия. От пресмятания на динамиката на решетката е определен произходът на наблюдаваните линии в спектрите. Резонансното поведение на интензивността на някои линии е описано в рамките на модела на Франк-Кондон.

- Паралелно изследване на поляризираните Раманови спектри на монокристали $YCrO_3$ и $YMnO_3$ доказва, че интензивността на $B_{2g}(1)$ линията в спектрите зависи от големината на Ян-Телеровата дисторсия на кислородните октаедри. Предположено е, че неочаквано малката интензивност на някои нискочестотни линии в спектрите на $YMnO_3$ се дължи на неговото фино двойникуване.
- Чрез анализ на структурните данни и Рамановите спектри на голям брой перовскити от типа $A^{3+}B^{3+}O_3$ (A – рядка земя, B – преходен метал) с орторомбична ($Pnma$) или ромбоедрична ($R\bar{3}c$) кристална структура са получени емпирични формули, предсказващи с точност около 6% честотите на квази-меките модове в Рамановите им спектри. Показано е, че усредненото B-O разстояние е добър структурен параметър за тези вещества.
- Измерени са поляризираните Раманови спектри на монокристал Sc_3CrO_6. Определени са честотите и симетрията на всичките $9A_g + 9E_g$ модове. От високотемпературната зависимост на интензивността на линиите в Рамановите спектри е предсказан структурен фазов преход при около 1000 °C от нискотемпературната $R\bar{3}$ към високотемпературна $R\bar{3}c$ фаза.

Библиография

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[32] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **57**, 2872 (1998).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[48] M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov, and C. Thomsen, Phys. Rev. B **59**, 4146 (1999).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Списък на публикациите

Списък на публикациите, включени в дисертацията:

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

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

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

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

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

Други публикации за периода на дисертацията:

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

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

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

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

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