

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“, ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Характеризиране на материали чрез вибрационна спектроскопия

Автореферат на дисертация за придобиване на
научната степен „Доктор на науките“

Автор: доц. д-р Виктор Генчев Иванов

София, 2017 г.

Професионално направление 4.1 – Физически науки (електрични,
магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Съдържание

Предговор.....	4
1. Елементи от теорията на динамиката на кристалната решетка	6
1.1 Динамика на кристалната решетка	6
2. Оптични методи за изследване на фононни спектри.....	8
2.1 Инфрачервена спектроскопия на поглъщане и отражение	8
2.2 Раманова спектроскопия.....	9
2.3 Правила на подбор при инфрачервено поглъщане и при Раманово разсейване	10
2.4 Форма на спектралните линии	12
2.5 Експериментална апаратура в инфрачервената и в Рамановата спектроскопия.....	13
3. Оптични свойства и атомно подреждане в шпинели.....	15
3.1 Типове шпинели.....	Error! Bookmark not defined.
3.2 Мотивация и цели на изследванията, описани в Глава 3	15
3.3 Изследвания на феромагнитния шпинел CuCr_2Se_4 чрез Раманова спектроскопия и динамика на кристалната решетка	17
3.4 Изследване на близкото подреждане в инверсия шпинел NiFe_2O_4 чрез Раманова спектроскопия	24
3.5 Оптични фонони в α - и β -фазата на LiFe_5O_8	32
4. Характеризиране на йонноимплантирани полимери чрез вибрационна спектроскопия.....	43
4.1 Общи свойства и приложения на йонноимплантираните полимери	43
4.2 Мотивация и цели на изследванията, описани в Глава 4.....	44
4.3 Изследвани образци и експериментални методи.....	45
4.4 Макроскопични електрични и оптични свойства на йонноимплантираните образци РММА	46
4.5 Структурно характеризирани на йонномодифицирания слой в имплантирания РММА чрез Раманова спектроскопия и фотолуминесценция.....	48
4.6 Характеризиране на химичното свързване в йонноимплантирани полимери чрез инфрачервена диференциална спектроскопия на отражение.....	53

4.7 Определяне на ориентацията на sp^2 свързаните въглеродни наноклъстери в йонноимплантиран РММА чрез поляризационна Раманова спектроскопия.....	61
5. Раманова спектроскопия на силно корелирани системи.....	68
5.1 Общи представяне на изследванията в настоящата глава	68
5.2 Двухфононен Фано-резонанс в свръхпроводящият купрат $YBa_2CuO_{6+\delta}$	69
5.3 Електрон-фононни взаимодействия и свръхпроводимост в органичния свръхпроводник κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br	79
5.4 Изследване на полярони в манганити с колосално магнитосъпротивление чрез Раманова спектроскопия	87
5.5 Спектроскопични изследвания на спин-фононни взаимодействия в перовскитни манганити	100
5.6 Динамика на решетката и спин-фононни взаимодействия в $CaMn_2O_4$	107
Основни приноси на дисертацията.....	115
Публикации, включени в дисертацията	119
Цитирана литература	122

Предговор

Атомните вибрационни спектри носят богата информация за широк кръг от свойства на веществата – структура и симетрия на молекули и на твърди тела, термодинамични и транспортни свойства, електронна структура и оптични свойства, фазови преходи и мн. др. Чувствителността на атомните честоти на трептене към химичното обкръжение позволява детектирането на специфични функционални групи или координационни комплекси.

Вибрационна спектроскопия е обобщаващо наименование за широка група експериментални методи, които позволяват изследване на атомните вибрационни спектри на веществата. Въпреки че нееластичното разсейване на неутрони дава най-изчерпателна информация за фононните дисперсионни клонове, този метод е свързан с използване на скъпо струваща апаратура, която невинаги е достъпна за изследователските групи. Точковата контактна спектроскопия дава непосредствена информация за плътността на вибрационните състояния и за електрон-фононното взаимодействие, но е приложима само към метали. Освен това изработването на точкови контакти е деликатен и трудно възпроизводим процес.

Оптическите вибрационни спектроскопии – Раманова и инфрачервена, са без съмнение най-широко използваните видове вибрационна спектроскопия. Те са приложими към широк кръг съединения – органични и неорганични, в различни агрегатни състояния. В случай на кристални твърди тела те обикновено са чувствителни само към трептенията от центъра на зоната на Брилуен. Това ограничение обаче не е толкова съществено, защото в повечето случаи оптично-активните фонони дават достатъчно изчерпателна информация за изследваното съединение. Оптичните вибрационни спектроскопии са лесно приложими в индустриални условия за *in situ* измерване и контрол.

В преобладаваща част от научните публикации Рамановата и инфрачервената спектроскопия се използват като съпътстващи методи за характеризиране на материали и играят „поддържаща роля“ по отношение на целите на дадено изследване. Макар и по-рядко обаче те са основен инструмент за установяване на по-дълбоки физични закономерности.

Общото между изследванията, описани в дадената дисертация, е използването на Рамановата и инфрачервената спектроскопия за установяване на свойства на материалите, към които не е възможно или е трудно да бъдат приложени други експериментални методи. Дисертацията се основава на двадесет излезли от печат публикации в периодични списания, една публикация в книга с материали от конференция, както и на седем устни или постерни доклада на конференции.

Дисертацията е разделена на пет глави. Първа и втора глава имат уводен характер и не съдържат оригинални научни резултати. В първа глава се излагат основните понятия от

теорията на молекулните трептения и динамиката на кристалната решетка. Доколкото това е тема, широко застъпена в учебната литература (вж. например класическите учебници на Wilson, Decius и Cross [1] и на Bruesch [2]), тук цитираната литература е в сравнително малък обем. Основна цел на тази глава е да се въведат специфичните за вибрационната спектроскопия понятия и мерни единици. Втора глава представлява кратък увод в експерименталната техника за Раманова и инфрачервена спектроскопия.

Оригиналните изследвания в дисертацията са изложени в глави 3, 4 и 5. Всяка от тези глави започва с общо представяне на научната тема с акцент върху персоналния принос на съавторите на изследването. Главите са структурирани в раздели, които обхващат една или няколко свързани публикации. Към разделите са обособени и традиционните за една публикация части, като мотивация за изследването, експериментални образци и методи, и т.н.

В глава 3 са включени резултати от поляризационни Раманови измервания, инфрачервена спектроскопия на отражение и пресмятания на динамиката на кристалната решетка за шпинелите CuCr_2Se_4 , NiFe_2O_4 и LiFe_5O_8 . Последните две съединения са инверсни шпинели, като основната цел на изследванията е да се определи типа катионно подреждане в октаедричните кристалографски позиции. Тази информация не може да бъде определена непосредствено от рентгенови дифракционни методи поради финото двойникуване на изследваните кристали.

В глава 4 са описани изследвания чрез Раманова и чрез диференциална инфрачервена спектроскопия на отражение на йонноимплантирани полимери. Основното предизвикателство в случая е свързано с това, че трябва да се интерпретират спектроскопични данни за силно аморфна среда, където не могат да бъдат приложени традиционните методи за симетриен анализ.

Глава 5 е посветена на приложения на Рамановат спектроскопия към силно корелирани системи – високотемпературни и органични свръхпроводници, както и манганови оксиди. Представени са разработени от автора теоретични модели, които свързват температурната зависимост на параметрите на наблюдаваните Раманови линии – честота, широчина, асиметрия, с механизмите на различни видове фазови преходи.

Дисертацията завършва с резюме на научните приноси на автора, списък на използваните в дисертацията публикации и списък на цитираната литература.

1. Елементи от теорията на динамиката на кристалната решетка

1.1 Динамика на кристалната решетка

Поради периодичната симетрия на кристала, неговите нормални трептения може да бъдат представени като плоски вълни с определен вълнов вектор \mathbf{q} [2]:

$$(1.1) \quad \delta \mathbf{R}_{i\mathbf{T}} = \mathbf{u}_i \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{T}} - i\omega t).$$

където индексът $i = 1 \dots N$ номерира транслационно-нееквивалентните атоми в рамките на примитивната клетка, \mathbf{T} е транслационен вектор на решетката, а \mathbf{u}_i е комплексната амплитуда на отместване на i -тия вид атоми. На всеки вълнов вектор съответстват $3N$ нормални трептения, чиито собствени честоти $\omega_s(\mathbf{q})$ ($i = 1 \dots 3N$) в хармонично приближение се определят от уравнението за собствени стойности:

$$(1.2) \quad \omega_s^2(\mathbf{q}) \mathbf{M} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{H}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{u},$$

където $\mathbf{M} = \text{diag}(m_1, m_1, m_1, \dots, m_N, m_N, m_N)$ е матрицата от атомни маси, а $\mathbf{H}(\mathbf{q})$ с размер $3N \times 3N$ е Хесианът на потенциалната енергия в представяне на плоски вълни:

$$(1.3) \quad H_{i\alpha, j\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{T}} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_j + \mathbf{T})},$$

Функциите $\omega_s(\mathbf{q})$ определят т.нар. *фононни дисперсионни клонове* на кристала. Между тях има три клона, чиито честоти клонят към 0 по линеен закон, когато $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Те съответстват на звукови вълни, поради което се наричат *акустични клонове*. Трептенията с ненулеви честоти при $\mathbf{q} = 0$, т.е. в Γ -точката на зоната на Брилуен, се наричат *оптични трептения*. Те могат да бъдат регистрирани посредством оптични методи – инфрачервено поглъщане и Раманова спектроскопия. Характерните честоти на оптичните трептения варират от няколко десетки до няколко стотици обратни сантиметри и се намират в далечната и в средната инфрачервена област. Елементарните възбуждания, съответстващи на дадено нормално трептене, се наричат *фонони*. Те съответстват на Бозе-квазичастици с енергия и импулс съответно $\varepsilon_{s\mathbf{q}} = \hbar\omega_s(\mathbf{q})$ и $\mathbf{p}_{s\mathbf{q}} = \hbar\mathbf{q}$.

Спектърът на нормалните трептения на кристала може да бъде пресметнат чрез емпирични или чрез *ab initio* (т.е. от първи принципи) методи. Несъмнено най-често използваните *ab initio* методи за периодични системи се основават на DFT формализма. Основно предимство на *ab initio* методите е тяхната независимост от начални експериментални данни за изследваното съединение. По правило *ab initio* пресмятанията на фононните спектри на кристалите изискват значителни изчислителни ресурси и обикновено се извършват на клъстери с голям брой паралелно работещи процесорни ядра.

Емпиричните подходи към динамиката на кристалната решетка се основават на параметрични моделни потенциали (както двучастични, така и многочастични), чиито параметри се подбират чрез напасване на пресметнати наблюдаеми свойства на кристала към налични експериментални данни. Въпреки масовото навлизане на DFT методите, емпиричните пресмятания не губят своята актуалност поради две основни причини: 1)

изискват много по-малък обем изчисления, отколкото *ab initio* пресмятанията и могат да бъдат извършвани за обозримо време на настолен или дори преносим компютър и 2) емпиричните модели позволяват да бъдат идентифицирани съществените за дадената система взаимодействия.

За кристали с йонна връзка, каквито са повечето съединения, изследвани в дисертацията, широко се използва *модела на валентните обвивки* (МВО или от англ. *shell model*), предложен от Dick и Overhauser [3]. Според него йоните се разглеждат като съставени от твърда безструктурна сърцевина (*core*) със заряд X_i и сферична валентна обвивка (*shell*) със заряд Y_i така, че общият заряд на йона е $Z_i = X_i + Y_i$. Обвивката взаимодейства със сърцевината чрез квазиеластична сила, съответстваща на хармоничен потенциал $Ku^2/2$, където K е силова константа, характерна за дадения йон, а u е отместването на центъра на обвивката спрямо сърцевината при поляризацията на йона.

Късодействащите взаимодействия между йоните в МВО се осъществяват посредством валентните им обвивки. Най-често взаимодействието обвивка-обвивка се описва с т.нар. потенциал на Buckingham, който е обобщение на потенциала на Born-Mayer: $V_{ss}(r) = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^6$. Първият член отчита късодействащите сили на отблъскване между валентните обвивки. Вторият член е свързан с дисперсните (ван дер Ваалсови) взаимодействия, които са съществени между йони с голяма поляризуемост. При пресмятане на електростатичните взаимодействия както йонните сърцевини, така и валентните обвивки се разглеждат като точкови заряди.

1.2 Изчислителни методи, използвани в дисертацията

В дисертацията са включени пресмятания на динамиката на кристалната решетка, базиращи се на метода на валентните обвивки. Те са извършени с помощта на пакета GULP (*General Utility Lattice Program* – версии 3.1-4.0) [4, 5], поддържащ богат набор от емпирични потенциали. Програмата позволява както пресмятане на структурата, еластичните, диелектричните свойства и фононите спектри на твърди тела, така и фитиране на параметрите на потенциалите по налични експериментални данни.

Част от резултатите са получени и чрез *ab initio* DFT пресмятания, осъществени със софтуерния пакет QUANTUM ESPRESSO [6]. В пакета се използва базис от плоски вълни и атомни псевдопотенциали. За определяне на вторите производни (1.3) на енергията по атомните отмествания, а оттам – и на нормалните трептения, се използва пертурбативен метод от втори порядък (density functional perturbation theory или DFPT).

2. Оптични методи за изследване на фононни спектри

2.1 Инфрачервена спектроскопия на поглъщане и отражение

Трептенето на атомите в кристалната решетка води до преразпределяне на зарядите в елементарната клетка и съответно до индуциране на електричен диполен момент с плътност: $\mathbf{P} = 1/V \sum Z_i^* e \mathbf{u}_i$, където V е обемът на елементарната клетка, а \mathbf{u}_i са векторите на атомните отмествания. Параметрите Z_i^* са т.нар. *ефективни атомни* заряди, които включват както заряда на атомните остатъци (йони), така и отклика на валентните електрони. *Инфрачервено-активни* се наричат собствените трептения (фонони), за които в кристала се индуцира ненулев момент. Поради симетрията на даден кристал обаче е възможно индуцираният момент на определени собствени трептения да бъде тъждествено равен на нула. Те се наричат *инфрачервено-неактивни* трептения. Когато вълновият вектор \mathbf{q} на инфрачервено-активно трептене е насочен по някое от високосиметричните направления на кристала, трептенето може да бъде класифицирано като напречно (ТО) или надлъжно (ЛО) според това дали векторът на електричната поляризация е перпендикулярен или успореден на вълновия вектор. Поради напречния си характер, електромагнитните вълни в еднородна среда могат да възбудят само ТО трептения. От квантова гледна точка се поглъща фотон и се ражда елементарно възбуждане – фонон със същата честота и вълнов вектор, като тези на фотона. Затова в спектъра на преминалото през средата лъчение възникват минимума, съответстващи на честотите на възбудените ТО фонони.

За характерните честоти на оптичните фонони в твърдите тела, вълновият вектор на падащите фотони, при който настъпва поглъщане, е много по-малък от типичните вълнови вектори по границата на зоната на Брилуен. Затова в инфрачервената спектроскопия се приема, че в идеален кристал електромагнитното лъчение се поглъща само от фонони с нулев вълнов вектор:

$$(2.1) \quad \mathbf{q} = 0$$

т.е. съответстващи на Γ -точката на зоната на Брилуен.

Изчерпателна информация за диелектричния отклик на материала може да бъде получена чрез спектроскопията на отражение в инфрачервената област. От коефициента $R(\omega)$ на отражение при нормално падане в широк спектрален диапазон, посредством преобразование на Крамерс-Крониг, се определя фазата $\varphi(\omega)$ на амплитудния коефициент на отражение [7]:

$$(2.2) \quad \varphi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(R(z)/R(\omega))}{z^2 - \omega^2} dz$$

а оттам – комплексния честотно-зависим показател на пречупване:

$$(2.3) \quad n(\omega) + ik(\omega) = \frac{1 - \sqrt{R(\omega)} e^{i\varphi(\omega)}}{1 + \sqrt{R(\omega)} e^{i\varphi(\omega)}}$$

и на свързаната с него комплексна диелектрична проникваемост $\hat{\epsilon}(\omega)$. Алтернативен подход при определяне на диелектричната проникваемост е фитирането на коефициента на отражение:

$$(2.4) \quad R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)}}{1 + \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)}} \right|^2$$

с подходящо параметризиран модел за $\hat{\epsilon}(\omega)$. Обикновено за диелектрици се използва моделът на Лоренцови осцилатори [8]:

$$(2.5) \quad \hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{s=1}^N \frac{f_s \omega_s^2}{\omega_s^2 - \omega^2 - i\gamma_s \omega},$$

където ϵ_{∞} е високочестотната диелектрична проникваемост, която се дължи най-вече на електронни преходи между валентната зона и зоната на проводимост, ω_s са честотите на ТО фононите от центъра на зоната на Брилуен, γ_s са съответните им константи на затихване, отговарящи на пълната спектрална широчина (FWHM – от англ. *full width at half-maximum*) на фононните линии в спектъра на поглъщане. Безразмерните параметри f_s , наречени *сили на осцилаторите*, са пропорционални на интегралната интензивност на фононните линии в абсорбционния спектър. От физична гледна точка силата на осцилатора определя приноса на даден осцилатор към статичната диелектрична проникваемост на средата: $\epsilon(0) = \epsilon_{\infty} + \sum f_i$.

Честотите на LO фононите съответстват на нулите на функцията $\hat{\epsilon}(\omega)$ и могат да се определят от максимумите на *функцията на енергетични загуби*: $D(\omega) = -\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$, която съответства на спектъра на загубите на енергия при преминаване на бързи заредени частици през средата.

2.2 Раманова спектроскопия

Рамановото разсейване е нееластичен процес, при който падащият върху средата фотон с честота ω_{inc} и вълнов вектор \mathbf{k}_{inc} се разсейва с променена честота ω_{scatt} и вълнов вектор $\mathbf{k}_{\text{scatt}}$. Възможни са два типа Раманово разсейване:

1. Стоксово, при което в средата се ражда елементарно възбуждане, в частност фонон. В резултат на Стоксово разсейване енергията на фотона намалява.
2. Анти-Стоксово, при което падащият фотон „унищожава” вече съществуващо възбуждане, приемайки неговата енергия. Тогава разсеяният фотон има по-висока енергия от падащия.

Ако при Раманов процес се ражда (унищожава) фонон с честота ω_{ph} и вълнов вектор \mathbf{q} , от законите за запазване на енергията и импулса следва:

$$(2.5) \quad \hbar\omega_{\text{inc}} - \hbar\omega_{\text{scatt}} = \hbar\omega_{\text{ph}} \quad \text{и} \quad \hbar\mathbf{k}_{\text{inc}} - \hbar\mathbf{k}_{\text{scatt}} = \hbar\mathbf{q} \quad \text{за Стоксово разсейване}$$

$$(2.6) \quad \hbar\omega_{\text{inc}} - \hbar\omega_{\text{scatt}} = -\hbar\omega_{\text{ph}} \quad \text{и} \quad \hbar\mathbf{k}_{\text{inc}} - \hbar\mathbf{k}_{\text{scatt}} = -\hbar\mathbf{q} \quad \text{за анти-Стоксово разсейване}$$

Следователно при Раманово разсейване честотата на родения или унищожен фонон съответства по модул на честотното отместване на разсеяния фотон спрямо падащия фотон. Затова в Рамановата спектроскопия е прието спектърът на разсеяното лъчение да се представя като функция на честотното отместване $\omega_{\text{inc}} - \omega_{\text{scatt}}$ (наречено още *Раманово отместване*), като за положително се приема честотното отместване при Стоксов процес.

Характерните сечения σ за Раманово разсейване са от порядъка на $10^{-30} - 10^{-28} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$. При типична концентрация от 10^{22} молекули/ cm^3 в кондензираните среди, вероятността за Раманов процес е $10^{-8} - 10^{-6}$ /сантиметър пробег на фотона в средата. От общи термодинамични съображения следва, че отношението на сеченията за Стоксово и анти-Стоксово разсейване от възбуждане с честота ω е универсална функция на честотата и температурата: $\sigma_S/\sigma_a \propto \exp(\hbar\omega/k_B T)$. За характерните честоти на оптичните фонони $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ и при температура $T = 300 \text{ K}$ сечението за Стоксово разсейване е десетки до стотици пъти по-голямо от сечението за анти-Стоксово разсейване. Затова в експериментите по Раманово разсейване обикновено се изследва само Стоксовата част от спектъра.

Съгласно с квазикласическата теория на Рамановото разсейване от фонони [9], квантовомеханичната амплитуда за разсейване на падащ фотон с вектор на поляризация \mathbf{e}_{inc} към фотон с поляризация $\mathbf{e}_{\text{scatt}}$ е пропорционална на производната на тензора на диелектричната поляризуемост $\boldsymbol{\alpha}(\omega_{\text{inc}})$ на средата по нормалната координата Q на даденото нормално трептене:

$$(2.7) \quad A \propto \mathbf{e}_{\text{scatt}} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q} \cdot \mathbf{e}_{\text{inc}} \equiv \mathbf{e}_{\text{scatt}} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_{\text{inc}}$$

където $\mathbf{R} = \partial \boldsymbol{\alpha} / \partial Q$ се нарича *Раманов тензор*. Рамановият тензор е характеристика на всяко конкретно нормално трептене. Ако поради специфичната симетрия на кристала или молекулата Рамановият тензор на дадено трептене е тъждествено равен на нула, трептенето се нарича Раманово-неактивно. Ако обаче симетрията на разсейващата система допуска ненулеви компоненти на \mathbf{R} , говорим за Раманово-активно трептене. Сечението на Рамановото разсейване е свързана с квадрата на квантовомеханичната амплитуда на процеса:

$$(2.8) \quad \sigma \propto |\mathbf{e}_{\text{scatt}} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_{\text{inc}}|^2$$

2.3 Правила на подбор при инфрачервено поглъщане и при Раманово разсейване

Симетрията на дадена атомна система – молекула или кристал, налага ограничения върху вида на нормалните трептения, които могат да бъдат възбудени при инфрачервено поглъщане или при Раманово разсейване. Транслационната симетрия на кристалите води до ограничението $\mathbf{q} = 0$, играещо ролята на правило за подбор по вълнов вектор на фонона.

Допълнителни правила за подбор възникват в резултат от точковата симетрия на изследваната система, т.е. поради наличието на оси на ротационна симетрия, равнини на отражение, инверсия, както и при комбинирани симетрии като винтови оси и равнини на хлъзгане. Векторите отместванията на атомите образуват $3N$ -мерно представяне Γ_{vib} на точковата група G на молекулата или на кристала, известно като *вибрационно* или *механично* представяне. Това представяне е приводимо и може да бъде разложено:

$$(2.9) \quad \Gamma_{\text{vib}} = \sum \Gamma_s$$

където Γ_s са неприводими представяния на G , съответстващите на отделните нормални трептения. Най-ефективен при разлагане на вибрационното представяне е методът на позиционната атомна симетрия [10], който в момента е реализиран и в свободно достъпни web-приложения [11]. За да бъде дадено трептене инфрачервено-активно трептения, е нужно да бъде изпълнено условието:

$$(2.10) \quad \Gamma_s \subset \Gamma_p$$

където Γ_p е тримерното представяне, съответстващо на вектора \mathbf{P} на индуцирания диполен момент. Съответно условието за Раманова активност на дадено трептене е:

$$(2.11) \quad \Gamma_s \subset \Gamma_T$$

където $\Gamma_T = \Gamma_p \otimes \Gamma_p$ е тензорното представяне на G .

В кристали или молекули, притежаващи център на инверсия, трептенията се класифицират като четни (g -трептения, от нем. *gerade* – четен) и нечетни (u -трептения, от *ungerade* – нечетен). Понеже векторното представяне е нечетно по отношение на инверсията, инфрачервено-активни са само u -трептенията. Тензорното представяне обаче е четно, т.е. Раманово-активни са само g -трептенията. Оттук следва т.нар. принцип на алтернативната забрана: В системи с център на инверсия инфрачервено-активните трептения са Раманово-неактивни и обратно – Раманово-активните трептения са инфрачервено-неактивни. Подобни правила за алтернативна забрана могат да възникнат като резултат и от други видове симетрия на конкретната система. Това показва, че Рамановата и инфрачервената спектроскопия са взаимно допълващи се методи за изследване на фононните спектри.

Правилата на подбор определят не само дали дадено трептене е Раманово-активно, но и общия вид на неговия Раманов тензор. Ненулевите компоненти на Рамановия тензор определят поляризиациите \mathbf{e}_{inc} и $\mathbf{e}_{\text{scatt}}$ на падащата и разсеяната светлина, при които се наблюдава Раманов ефект. В литературата поляризационната конфигурация при Раманово разсейване се задава чрез т.нар. обозначение на Porto [12]:

$$(2.12) \quad \mathbf{k}_{\text{inc}}(\mathbf{e}_{\text{inc}}, \mathbf{e}_{\text{scatt}})\mathbf{k}_{\text{scatt}}$$

където \mathbf{k}_{inc} и $\mathbf{k}_{\text{scatt}}$ са вълновите вектори на падащата и разсеяната светлина. Обикновено векторите в обозначението на Porto се задават чрез символите на съответните координатни оси, по които са насочени. Обикновено в експериментите по Раманово разсейване посоките на разпространение на падащата и разсеяната светлина са фиксирани от самата

експериментална установка. В този случай конфигурацията на разсейване се задава със съкратено обозначение на Porto ($\mathbf{e}_{\text{inc}}, \mathbf{e}_{\text{scat}}$), съдържащо информация само за поляризацията на падащото и на разсеяното лъчение.

2.4 Форма на спектралните линии

В идеален периодичен кристал спектралната форма на фононните линии обикновено се моделира с Лоренцова функция:

$$(2.13) \quad I(\omega) = \frac{A\Gamma}{\pi((\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2)}$$

където ω_0 е резонансната честота на фонона, A е интегралната интензивност на линията, а Γ е нейната полуширочината (HWHM от англ. *half width at half-maximum*). Полуширочината на линията е свързана с времето τ на затихване на трептенето:

$$(2.14) \quad \Gamma = 1/\tau = \sum_i 1/\tau_i,$$

където $1/\tau_i$ са парциални константи на затихване, съответстващи на различни канали на разпадане на фонона. В диелектрични кристали основен принос към затихването дават анхармонични взаимодействия, при които оптично-активният фонон с честота ω се разпада на двойки фонони с противоположни вълнови вектори \mathbf{q} и $-\mathbf{q}$ и честоти $\omega/2$. В резултат на това широчината на фононните линии се увеличава с температурата по универсален закон:

$$(2.15) \quad \Gamma = \Gamma_0[1 + 2n(\hbar\omega/2k_bT)],$$

където $n(\hbar\omega/2k_bT)$ е функцията на Бозе, а Γ_0 – екстраполираната към $T=0$ К широчината на линията [13]. Допълнителен принос към затихването обаче дават взаимодействията на фононите с други елементарни възбуждания – нискоенергетични електрони преходи в металите и легираните полупроводници, магнони в магнитно-подредените системи, разкъсването на Купъровите двойки в свръхпроводниците и т.н. Затова изследването на температурната зависимост на спектралната широчина на фононните линии дава изключително богата информация за състоянието на електронна подсистема.

В различни видове спектроскопия се наблюдава т.нар. *резонанс на Фано*. Той възниква, когато енергията на дискретно възбуждане се припокрива с енергетичния интервал на континуум от елементарни възбуждания, имащи същия тип спектрална активност. Ако дискретното възбуждане взаимодейства със състоянията от континуума, резултатният спектър не е проста суперпозиция на Лоренцова линия и плосък фон, а има характерната асиметрична форма на Фано [14]:

$$(2.16) \quad I(\omega) = I_0 \frac{(\omega - \omega_0 + q\Gamma)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}$$

където I_0 е спектралната интензивност на фона, дължащ се на възбужданията от континуума, а q – характерен безразмерен параметър на асиметрия.

2.5 Експериментална апаратура в инфрачервената и в Рамановата спектроскопия

2.5.1 Инфрачервена Фурие-спектроскопия

Практически цялата съвременна инфрачервена спектроскопия се основава на метода на Фурие-спектроскопията (FTIR – от *Fourier Transformed Infra Red spectroscopy*). В сравнение с традиционната дисперсна спектроскопия, FTIR има редица решаващи предимства – висока светлосила на спектрометъра, по-малки времена за набиране на спектъра, висока разделителна способност и др.

В повечето случаи инфрачервената спектроскопия изисква внимателна предварителна подготовка на образците. В спектроскопията на отражение са необходими образци с достатъчно голяма повърхност с оптично качество, за да се сведат до минимум дифузното отражение и дифракционните ефекти. В спектроскопията на пропускане могат да възникнат трудности при силно поглъщащи образци, когато преминалият сигнал е на прага на чувствителност на детектора. Тогава обикновено твърдият образец се раздробява на фини частици, които се пресоват в матрица от вещество с ниско поглъщане в изследвания спектрален интервал. За честоти над $150 - 200 \text{ cm}^{-1}$ по правило се използват матрици от KBr, чийто ТО фонон има честота 120 cm^{-1} , над която поглъщането рязко намалява. За изследване на нискочестотни спектри са ефективни матрици от полиетилен на прах, чийто линии на поглъщане са над 600 cm^{-1} .

В настоящата дисертация са включени резултати от инфрачервена спектроскопия на отражение, получени на Фурие-спектрометри Bruker Vertex 70 в Института по материали Жан Руксел (IMN Jean Rouxel) в гр. Нант, Франция и Bomem-DA8 в Тексаския център по свръхпроводимост към Университета в Хюстън (TCSUH), САЩ.

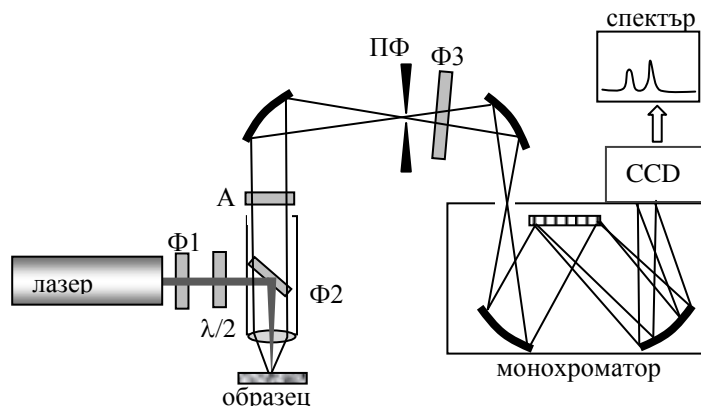
2.5.2 Раманова спектроскопия

Най-общо Рамановите спектрометри могат да бъдат разделени на следните класове:

- макро и микро, според това дали се регистрира Раманов сигнал, усреднен от сравнително голяма площ на изследвания образец или могат да се изследват избирателно малки участъци на образца с типичен размер от порядъка на микрометър;
- едноканални и многоканални, според това дали различните честотни канали от спектъра се набират последователно във времето или едновременно.

В съвременната Раманова спектроскопия най-широко приложение намират многоканалните микро-Раманови спектрометри с принципна схема, показана на фиг. 2.1. Като източник на възбуждащо лъчение обикновено се използват линиите с дължина на вълната 633 nm на He-Ne лазер, 514 и 488 nm на Ar^+ -йонен лазер, а в последно време масово навлизат и полупроводникови лазери. За поляризационни измервания по пътя на лазерния сноп се

поставя и $\lambda/2$ -пластинка, с чиято помощ поляризацията на възбуждащото лъчение може да се завърта в желаното направление.



Фиг. 2.1. Принципна схема на микро-Раманов спектрометър. Обозначенията са както следва: Ф1 – предмонохроматор или филтър, Ф2, Ф3 – notch или edge филтри, А – анализатор на поляризацията на разсеяната светлина, ПФ – пространствен (конфокален) филтър.

Съществен елемент от микро-Рамановия спектрометър е конфокалният пространствен филтър ПФ, който представлява тесен отвор, разположен в оптически-спрегнатата точка на фокуса на обектива. През него към спектрометъра се пропуска само светлина, разсеяна от малка пространствена област на образеца. Пространственият филтър играе двойна роля. От една страна, той позволява избирателно изследване на повърхността на нееднородни образци с пространствена разделителна способност, достигаща дифракционната граница $\Delta x = \lambda / (2 \sin \theta)$, където θ е ъгловата апертура на обектива. За късофокусни обективи пространствената разделителна способност достига около 1 μm , което обуславя названието микро-Раманова спектроскопия. От друга страна, пространственият филтър блокира паразитни фонови лъчения и води до съществено подобряване на отношението сигнал/шум.

В Рамановите изследвания в дисертацията основно е използван многоканален микро-Раманов спектрометър LabRam (Horiba /Jobin-Yvon) в Лабораторията по спектроскопия на кристали към Физическия факултет на Софийския университет. Спектрометърът разполага с вграден He-Ne лазер с дължина на вълната 633 nm и външен аргонов лазер за дължини на вълната съответно 458, 488 и 514 nm. Тези четири лазерни линии покриват видимия диапазон от виолетовата до червената част на спектъра и позволяват извършването на резонансни Раманови измервания. В част от изследванията са използвани и микро-Раманови спектрометри от модела T-64000 (Jobin-Yvon) както в IMN Jean Rouxel, така и в TCSUH.

3. Оптични свойства и атомно подреждане в шпинели

3.1 Мотивация и цели на изследванията, описани в глава 3

В настоящата глава са описани оригинални експериментални резултати, получени чрез Раманова и инфрачервена спектроскопия, както и теоретични пресмятания на динамиката на кристалната решетката за три съединения със шпинелна структура: CuCr_2Se_4 , NiFe_2O_4 и LiFe_5O_8 . Въпреки единството на използваните експериментални и теоретични методи, интересът към трите съединения беше продиктуван от различни техни свойства и потенциални приложения.

Хромните халкогенидни шпинели с обща формула $M\text{Cr}_2X_4$, където M е двувалентен метал, а $X = (\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$, са феромагнитни материали с температура на Кюри, T_C , близка до стайната [15, 16]. Интересът към тези материали нараства прогресивно през последното десетилетие най-вече във връзка с открития в тях ефект на гигантско магнитосъпротивление [17, 18]. Взаимодействието между локализирания $3d$ -спинов момент на хрома и валентните електрони на халкогенида водят до значително спиново поляризиране на електронните състояния около нивото на Ферми [19]. Пресмятания на електронната структура показват, че при подходящо легиране тези съединения биха съчетавали свойствата на метал и на изолатор в различните спинови канали [19, 20]. Това би ги прави перспективни материали за спин-базираната електроника (спинтроника).

Експерименталните изследвания на хромните халкогениди са фокусирани основно върху техните магнитни, транспортни и електронни свойства. От друга страна представлява интерес, доколко трептенията на кристалната решетка взаимодействат с електронната подсистема, в частност с прехода от парамагнитно във феромагнитно състояние. Предходни изследвания чрез Раманова спектроскопия на CdCr_2Se_4 [21] и HgCr_2Se_4 [22] дават твърде различни резултати за резонансното поведение на Рамановите линии около температурата на Кюри за двете съединения. Този факт показва, че видът на M -атома също оказва влияние върху електронните свойства на тези материали. В тази връзка остава открит въпросът за идентифициране и изследване на резонансното поведение на фононните Раманови линии в най-интересния представител на серията селениди – CuCr_2Se_4 . Високата температура на Кюри ($T_C = 430 \text{ K}$) [17], аномалният ефект на Хол [23] и магнитооптичният ефект на Кер [24] са сред факторите, които правят CuCr_2Se_4 особено перспективен материал за приложения в спинтрониката.

Целите на нашето изследване върху CuCr_2Se_4 бяха следните:

1. Идентифициране на фононните линии с различна симетрия в Рамановите спектри на съединението.
2. Отнасяне на фононните линии към определени типове атомни отмествания посредством сравняване на експериментално получените честоти с теоретично пресметнати честоти
3. Изследване на резонансното поведение на Рамановите линии при различни дължини на възбуждащото лазерно лъчение.

4. Изследване на температурната еволюция на Рамановите спектри около температурата на Кюри, за да се установи доколко спиновата подсистема взаимодейства с вибрационните степени на свобода на кристалната решетка.

Никеловият ферит, NiFe_2O_4 (NFO), е интересен представител на шпинелните ферити с това, че има напълно инверсна кристална структура. Половината Fe^{3+} йони се намират в тетраедрично кислородно обкръжение, докато октаедричните позиции са заети от Fe^{3+} и Ni^{2+} в съотношение 1:1 [25]. Известно е, че магнитните свойства на шпинелните ферити зависят силно от типа подреждане на магнитните катиони в кристалната решетка [26, 27]. Така възниква фундаменталният въпрос дали никеловите и железни катиони са разпределени хаотично в октаедричните позиции или имат определен тип периодично подреждане. Въз основа на теоретико-групов анализ Haas [28] доказва, че в напълно инверсните шпинели са възможни два вида периодично подреждане на атомите в октаедрични позиции, при които симетрията на кристалната решетка се понижава съответно до тетрагонална или орторомбична. Досега обаче подобни структури не са били идентифицирани експериментално. Една възможна причина е, че дори да съществуват нискосиметрични фази на инверсните шпинели, те се формират в рамките на кристални нанодомени, които са под границата на пространствена разделителна способност на дифракционните структурни методи. Рамановата спектроскопия обаче е метод, чувствителен към локалното атомно обкръжение, което ни наведе на идеята, че подобни структури могат да бъдат идентифицирани по разцепването на фононните линии вследствие на по-ниската симетрия на локалното атомно подреждане. Така ние формулирахме следните цели на изследването на никеловия ферит:

1. Симетриен анализ на поляризационните правила на подбор при Раманово разсейване за двата структурни модела на NFO.
2. Пресмятания на динамиката на решетката с цел определяне на очакваните фононни честоти в Рамановия спектър за двата структурни модела.
3. Експериментални поляризационни Раманови измервания от монокристали NFO с цел идентифициране или отхвърляне на предложените от Haas модели на катионно подреждане.

Последният представител на изследваните от нас шпинели е литиевият ферит, LiFe_5O_8 , или съкратено LFO. Реалната структурна формула на съединението е $\text{Fe}^{3+}(\text{Li}_{0.5}^{1+}\text{Fe}_{1.5}^{3+})\text{O}_4^{2-}$, която показва, че тетраедричните позиции са заети от железни катиони, а октаедричните от – от литиеви и железни катиони в съотношение 1:3. LFO е феромагнитен материал, изследван отдавна заради високата си температура на Кюри (620 °C) и голяма остатъчна намагнитеност при стайна температура [29]. Тези свойства са в основата на съвременните му приложения като материал за магнитни паметни [30]. LFO намира обаче приложения и в литиево-йонните батерии [31, 32]. LFO търпи преход порядък-безпорядък при

температура 720–750 °C. Нискотемпературната α -фаза кристализира в една от двете етангоморфни кубични структури със симетрия $P4_132$ или $P4_332$, в които Li и Fe катиони образуват периодични вериги в кристалографското [110]-направление [33, 34]. Във високотемпературната β -фаза Li и Fe катиони са разпределени хаотично по октаедричните позиции, като макроскопичната симетрия се повишава до $Fd\bar{3}m$.

Преди настоящата работа, Раманови спектри на поликристални образци LFO са изследвани от Агоса *et.al.* [31], Julien *et.al.* [35] и Cook & Manley [36]. Трите работи се съгласуват добре по отношение на фононните честоти в α -фазата, но са противоречиви по отношение на наблюдаваните Раманови спектри в неподредената β -фаза. В нито една от цитираните работи не е установена симетрията на наблюдаваните Раманови или инфрачервени линии, нито е направено тяхното отнасяне към определени атомни трептения. Предвид на непълните изследвания на фононните спектри на двете фази на LFO, в настоящото изследване ние си поставяме следните задачи:

1. Чрез пресмятания на динамиката на решетката да бъдат определени очакваните честоти на Раманово- и инфрачервено-активните трептения в двете фази на LFO.
2. Да бъдат изследвани поляризационни Раманови спектри от монокристали LFO с предварително известна ориентация на кристалните оси, с цел да се определи симетрията на наблюдаваните фононни линии.
3. Да бъдат изследвани инфрачервени спектри на отражение от монокристали LFO с цел да се установят честотите и осцилаторните сили на инфрачервено-активните фонони, както и да се възстанови пълната диелектрична функция $\epsilon(\omega)$ за двете фази на съединението.
4. Чрез сравняване на теоретично пресметнатите и експериментално установените честоти, оптичните фонони в двете фази да бъдат отнесени към съответни типове атомни трептения.

3.3 Изследвания на феромагнитния шпинел CuCr_2Se_4 чрез Раманова спектроскопия и динамика на кристалната решетка

3.3.1 Изследвани образци и експериментални методи

Монокристали CuCr_2Se_4 бяха синтезирани чрез метода на химичен транспорт в газова среда, следвайки процедурата, описана в [37]. Кристалите имаха характерен размер около 1-3 mm и триъгълна форма, отговаряща на (111) повърхност. Рамановите измервания бяха извършени в геометрия на обратно разсейване с микрораманов спектрометър T64000 при дължини на вълната на възбуждащото лъчение 784, 633, 515, 488 и 458 nm. Изследваните кристали бяха монтирани на подгриващ се статив, за измервания при високи температури. Лазерното лъчение се фокусираше върху изследваните кристали чрез микроскопски обектив $\times 100$ до петно с диаметър около 3-4 μm . Бяха използвани лазерни мощности, не по-високи от 0.1 mW, за да се избегне неконтролируемото лазерно загряване на образеца.

3.3.2 Групово-теоретичен анализ на оптичните фонони в CuCr_2Se_4 и правила за подбор при Раманово разсейване

Хромните халкогениди $M\text{Cr}_2\text{X}_4$ са нормални шпинели с пространствена група $Fd\bar{3}m$ (№227). Трептенията от точката Γ на нормален шпинел се класифицират по неприводими представяния на симетрия, както следва [10, 11]:

$$(3.1) \quad \Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + E_g + 5F_{1u} + 2F_{2u} + F_{1g} + 3F_{2g},$$

От тях Раманово-активни са съответно пет трептения:

$$(3.2) \quad \Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$$

В използваната геометрия на обратно разсейване от (111) повърхност, вълновите вектори на падащата и на разсеяната светлина са успоредни на направлението [111]. Относителните интензивности на Рамановите линии в успоредна НН и в кръстосана НV конфигурация са дадени в таблица 3.1. От данните в таблицата е ясно, че Рамановите моди с различна симетрия може да бъдат идентифицирани по три прости признака:

- A_g трептенето е активно само в успоредна конфигурация.
- E_g трептенето има еднакви интензивности в успоредна и в кръстосана поляризация.
- F_{2g} трептенията имат максимална интензивност в успоредна конфигурация и 2/3 от максималната интензивност в кръстосана конфигурация.

Таблица 3.1. Правила за подбор при Раманово разсейване от (111) повърхност на нормален шпинел

вид трептене	поляризационна конфигурация на разсейване	
	успоредна (НН)	перпендикулярна (НV)
A_g	a^2	0
E_g	b^2	b^2
F_{2g}	c^2	$2/3 c^2$

3.3.3 Експериментални Раманови спектри

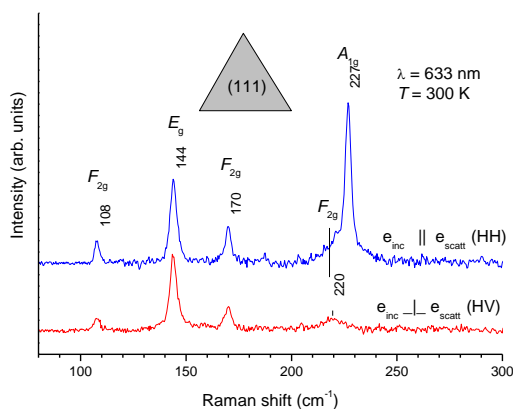
На фиг. 3.1 са показани поляризационни Раманови спектри от (111) повърхност на CuCr_2Se_4 в успоредна (НН) и кръстосана (НV) конфигурации. Спектрите са снети при температура 300 К и дължина на вълната на възбуждащото лъчение 633 nm.

Броят и поляризационните зависимости на експериментално регистрираните Раманови линии съответстват напълно на резултатите от фактор-груповия анализ (уравнение 3.2) и теоретичните правила на подбор (таблица 3.1).

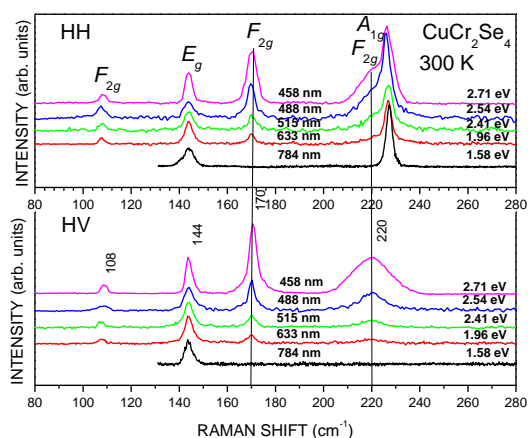
В таблица 3.2 са дадени експериментално установените честоти и симетрии на Рамановите линии в CuCr_2Se_4 и са съпоставени с известните от литературата

трептене	честота (cm^{-1})			
	CuCr_2O_4 (наст. работа)	ZnCr_2O_4 [38]	CdCr_2O_4 [21]	HgCr_2O_4 [22]
A_g	227	240	242	236
E_g	144	152	156	153
F_{2g}	108	112	85	60
F_{2g}	170	182	169	164
F_{2g}	220	230	226	207

честоти на Рамановите трептения в изоструктурните CdCr_2Se_4 [34], HgCr_2Se_4 [35] и ZnCr_2O_4 [63]. На фиг. 3.2 са дадени поредица спектри в успоредна и в кръстосана конфигурация при различни дължини на възбуждащото лъчение: 784 nm (1.58 eV), 633 nm (1.96 eV), 515 nm (2.41 eV), 488 nm (2.54 eV) и 458 nm (2.71 eV). Спектрите в дадена конфигурация са нормирани по интегралната интензивност на E_g линията. Очевидна е тенденцията за нарастване на интензивността на двете F_{2g} линии с честоти 170 и 220 cm^{-1} , при увеличение на енергията на възбуждащите фотони. Подобна резонансна зависимост на F_{2g} модите се наблюдава и в CdCr_2O_4 [21].



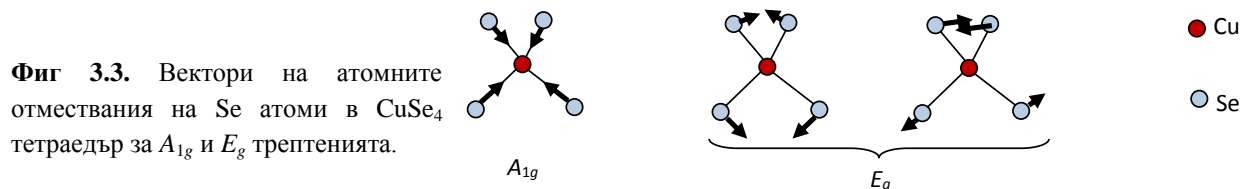
Фиг. 3.1. Раманови спектри от (111) повърхност на CuCr_2Se_4 при стайна температура и възбуждане $\lambda = 633$ nm в успоредна (HH) и в кръстосана (HV) поляризация.



Фиг. 3.2 Резонансни Раманови спектри на CuCr_2Se_4 в успоредна (HH) и в кръстосана (HV) поляризация при дължини на вълната в диапазона 458–784 nm.

3.3.4 Интерпретация на експерименталните резултати – динамика на решетката

Атомът на хрома не участва в Раманово-активни трептения, защото се намира в център на инверсия. Освен това в A_{1g} и E_g трептенията участва само атомът на селена. Векторите на атомни отмествания на Se в тези трептения се определят еднозначно от съображения за симетрия и са дадени на фиг. 3.3 за единичен CuSe_4 . Вижда се, че при A_{1g} трептенето Se атоми се движат радиално по връзките Cu–Se, а тетраедърът като цяло „диша”, запазвайки симетрията си. В E_g трептенията Se атоми се отклоняват тангенциално спрямо връзките Cu–Se, което води до модулиране на валентните ъгли Se–Cu–Se.



Фиг 3.3. Вектори на атомните отмествания на Se атоми в CuSe_4 тетраедър за A_{1g} и E_g трептенията.

В F_{2g} трептенията обаче участват както Se, така и Cu атоми. Освен това посоките на атомните отмествания в тези моди не се определя еднозначно от тяхната симетрия, в резултат на което те са смес от надлъжни и тангенциални движения. Познаването на точния характер на атомните отмествания е от първостепенно значение за обяснението на резонансното поведение на двете високочестотни F_{2g} моди. Следователно, за да се добие реална представа за характера на атомните отмествания в F_{2g} трептенията, са нужни допълнителни пресмятания на динамиката на решетката.

Ние избрахме като метод за пресмятания модела на валентните обвивки (МВО). За да сведем до минимум броя на неизвестните параметри, използвахме допълнителни упростиращи физични предположения:

1. Отчита се поляризуемостта само на Se атом, докато Cu и Cr атоми се разглеждат като твърди йони.
2. Дисперсните ван дер Ваалсови взаимодействия действат само между валентните обвивки на Se атоми.
3. Отчитат се само катион-анион късодействащи взаимодействия.

Първите две приближения са оправдани предвид много по-високата поляризуемост на халкогенните аниони в сравнение с катионите на преходните метали [39]. Късодействащите сили бяха моделирани с потенциала на Бъкингам $V_{ss}(r) = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^6$, като в съответствие с използваните приближения ненулева константа C на ван дер Ваалс беше въведена само за взаимодействието между валентните обвивки на селена. Третото приближение е оправдано от факта, че Cu-Cu, Cu-Cr и Cr-Cr разстоянията са значително по-големи от сумата на йонните радиуси на съответните Cu^{2+} и Cr^{3+} йони.

Моделните параметри, отнасящи се до селена, бяха фитирани по константата на решетката, нискочестотната и високочестотната диелектрични прониктаемости, честотите на TO и LO фононите и модулите на еластичност за ZnSe. Потенциалите на взаимодействие Cu-Se, Cr-Se и ефективните заряди на Cr и Cu бяха фитирани по кристалографските данни за CuCr_2Se_4 и експериментално установените честоти на Рамановите фонони. Окончателно оптимизираните стойности на моделните параметри са дадени в таблица 3.3.

В таблица 3.4 са сравнени теоретично пресметнатите чрез МВО и експериментално известните стойности на константата на решетката a , координатата u на Se атом и петте честоти на Раманово-активните трептения за CuCr_2Se_4 . Дадено е и качествено описание на атомните отмествания за Раманово-активните трептения в рамките на единичен CuSe_4 тетраедър. Пресметнатите вектори на отместване са изобразени графично на фиг. 3.4, като са дадени само атомите от асиметричната примитивна клетка.

Таблица 3.3. Оптимизирани МВО параметри за CuCr_2Se_4 .

атом	заряд на сърцевината X	заряд на обвивката Y	коэф. на еластичност сърцевина-обвивка K ($\text{eV}/\text{\AA}^2$)
Cu	+1.00	не се отчита	не се отчита
Cr	+2.30	не се отчита	не се отчита
Se	+2.19	-3.59	69.7

двойка атоми	A (eV)	ρ (\AA)	C ($\text{eV} \times \text{\AA}^6$)
Cu (сърц.)–Se (обв.)	6827.4	0.2364	0
Cr (сърц.)–Se (обв.)	13817.5	0.2513	0
Se (обв.)–Se (обв.)	1482.2	0.3440	136,3

Таблица 3.4. Сравнение между експерименталните и пресметнатите чрез МВО кристалографски характеристики и Раманови честоти на трептене за CuCr_2Se_4 .

параметри на решетката	експеримент	пресметнати
a (\AA)	10.337	10.363
u	0.382	0.383

трептене	честоти (cm^{-1})		описание
	експеримент	пресметнати	
F_{2g}	108	108	Cu – трансляция по [111]
E_g	144	156	Se-Cu-Se – огъване валентен ъгъл
F_{2g}	170	173	Cu-Se – асиметрично разтягане
F_{2g}	220	200	Cu-Se асим. разт.+ Se-Cu-Se огъв.
A_{1g}	227	218	Cu-Se симетрично разтягане

3.3.5 Интерпретация на експерименталните резултати – резонансно Раманово разсейване

На фиг. 3.5 е показана зависимостта на относителната интензивност на Рамановите линии при 170 cm^{-1} (F_{2g}), 220 cm^{-1} (F_{2g}) и 227 cm^{-1} (A_{1g}) от енергията на фотоните на възбуждащото лазерно лъчение. Интензивностите са нормирани към интегралната интензивност на E_g линията, защото тя не показва ясно изразени резонансни свойства. Резонансно нарастване на интензитета на високочестотните F_{2g} линии се наблюдава и в CdCr_2Se_4 [21], като максимумът на сечението за Раманово разсейване е при 2 eV. Съществуват два основни механизма на взаимодействие между оптичните електронни преходи: и атомните отмествания при трептене на решетката:

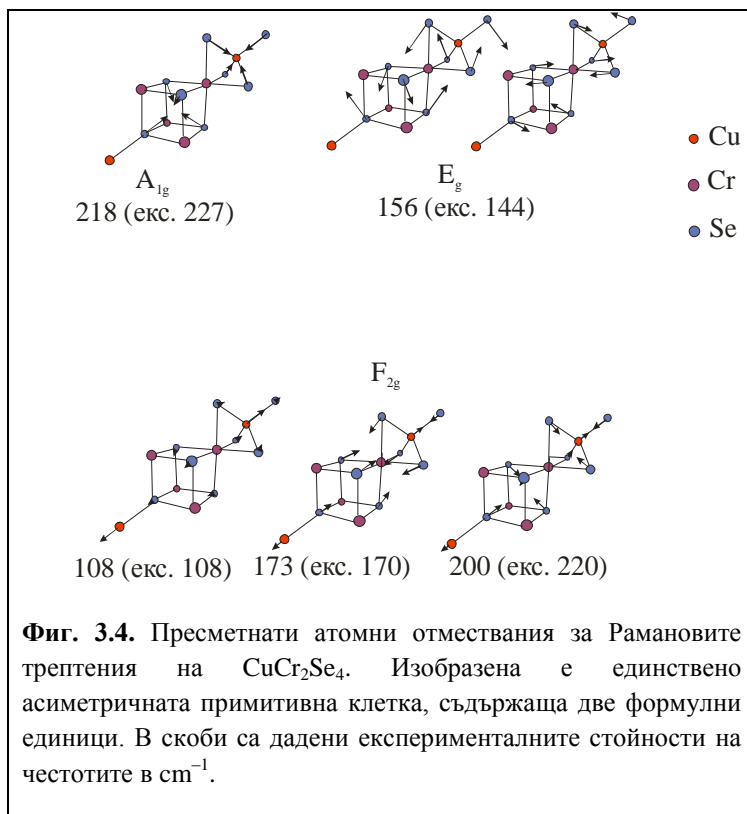
1. модулиране на енергията на електронния преход;
2. модулиране на диполния момент на прехода.

Първият механизъм има значително по-остра резонансна зависимост от енергията на фотона и дава преобладаващия принос към сечението за Раманово разсейване близо до резонанса. Поради това, за да интерпретираме резултатите от нашите измервания, ще изследваме от симетрична гледна точка кои Раманово-активни трептения в CuCr_2Se_4 са в състояние да модулират енергиите на електронните състояния около нивото на Ферми. Съгласно с *ab initio* пресмятания на електронната структура на CuCr_2Se_4 [40, 41] основен принос към плътността на състоянията над нивото на Ферми дават $\text{Cr}-d$ състоянията, а под нивото на Ферми – $\text{Cu}-d$ и $\text{Se}-p$ състоянията.

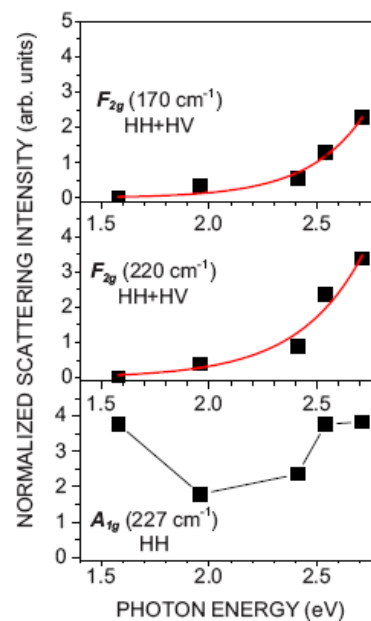
Поради пространствената отдалеченост на хромните и медните атоми би следвало да се очаква малък диполен момент на прехода между техните d орбитали и съответно слабо изразени резонансни ефекти в Рамановото разсейване. Затова е логично да се предположи, че с Раманово-активните трептения взаимодейства основно преходът $\text{Se}-p \rightarrow \text{Cr}-d$. Съгласно с пресмятанията [41] следва да се очакват енергии на оптични преходи от 3.2 eV между $\text{Se}-p_{1/2}$ и $\text{Cr}-d_{3/2}$ нивата и 2.84 eV между $\text{Se}-p_{3/2}$ и $\text{Cr}-d_{5/2}$ нивата. Последната стойност е близка до експериментално установения максимум от 2.75 eV в оптичната проводимост на CuCr_2Se_4 [42]. Ако разглеждаме $d \rightarrow p$ прехода в приближение на силната връзка, енергията на прехода би съответствала на разликата между съответните атомни енергии на $\text{Cr}-d$ и $\text{Se}-p$ нивата. От симетрична гледна точка атомните енергии биха могли да бъдат модулирани от трептения, които запазват локалната симетрия на дадените атоми. Видът на тези трептения се определя от разлагането на пермутационните представяния на съответните кристалографски позиции:

$$(3.3) \quad \Gamma(32e) = A_{1g} + A_{2u} + F_{2g} + F_{1u} \text{ за } \text{Se}-p \text{ нивата}$$

$$(3.4) \quad \Gamma(16d) = A_{1g} + F_{2g} \text{ за } \text{Cr}-d \text{ нивата}$$



Следователно, от Раманово-активните трептения, единствено A_{1g} и F_{2g} биха могли да модулират енергиите на атомните нива на Cr и Se, а оттам и на електронните преходи между тях. Този факт може да бъде илюстриран с помощта на диаграмите на атомните отмествания, дадени на фиг. 3.4. Вижда се, че при A_{1g} и F_{2g} трептенията атомите на селена имат еднакви по знак радиални компоненти на отместванията си спрямо хромните атоми, и следователно дават еднакви по знак вариации на електростатичния (Маделунгов) потенциал върху хромния атом. От друга страна, при E_g трептенето радиалните компоненти на отместванията на селена имат алтернативноменящи се знаци и водят до нулева резултантна вариация на потенциала върху хромния атом. Съгласно с резултатите от нашите пресмятания, с увеличаване на честотата на F_{2g} трептенията нараства и техният радиален характер. Този факт обяснява защо трептенето на 108 cm^{-1} практически не показва резонансно поведение – при него атомите на селена се движат практически тангенциално на Cr-Se връзките и не модулират енергията на оптичния преход.



Фиг. 3.5. Зависимост на нормираната интензивност на F_{2g} и A_{1g} линиите в спектъра на CuCr_2Se_4 от енергията на възбуждащото лъчение.

Както се вижда от фиг. 3.5, интензивността на A_{1g} линията нараства резонансно и при възбуждане в инфрачервената област с дължина на вълната 784 nm . Съответната енергия на фотоните, 1.58 eV , е в енергетичния диапазон на прехода между d нивата на хромния атом [42].

3.3.6 Изводи и заключения

В работата са представени първите експериментални изследвания на Рамановите спектри на CuCr_2Se_4 . Регистрирани са петте очаквани Раманово-активни трептения и са идентифицирани техните симетрии. Нормалните трептения на CuCr_2Se_4 са изследвани теоретично чрез метода на валентните обвивки. Пресметнатите честоти на Раманово-активните трептения са в много добро съответствие с експериментално установените стойности.

Експериментално е установено, че интензивностите на A_{1g} и на двете високочестотни F_{2g} трептения нарастват резонансно при високи енергии на възбуждащите фотони. В съответствие с пресмятанята на динамиката на решетката и със симетрийния анализ този резонанс е обяснен с модулиране на енергията на електронния преход между p нивата на селена и d нивата на хрома.

3.4 Изследване на близкото подреждане в инверсия шпинел $NiFe_2O_4$ чрез Раманова спектроскопия

3.4.1 Изследвани образци и експериментални методи

Монокристали $NiFe_2O_4$ (NFO) бяха синтезирани чрез високотемпературна твърдотелна реакция. Те имаха октаедрична форма с достъпни за оптични измервания (111), (100) и (110) ориентирани повърхности. Рентгеновите дифрактограми от получените монокристали бяха индексирани в рамките на групата $Fd\bar{3}m$ с константа на решетката $a = 8.337 \text{ \AA}$ в пълно съответствие с по-ранните кристалографски измервания [43].

За снемане на допълнителни референтни Раманови спектри бяха използвани и поликристални образци от магнетит, Fe_3O_4 , с типичен размер на кристалитите около 300 \mu m – достатъчно голям за извършване на поляризационни измервания.

Поляризационните Раманови измервания бяха проведени с многоканален микро-Раманов спектрометър T64000. За възбуждане бяха използвани линиите с дължина на вълната 632.8 nm на He-Ne лазер и 514.5 , 488.0 и 457.9 nm на Ar^+ лазер.

3.4.2 Поляризационни Раманови измервания от монокристали NFO и NZFO

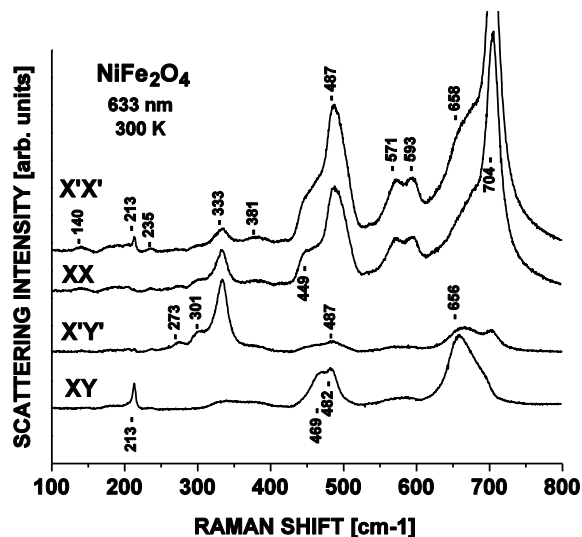
Симетрията на собствените трептения в нормален шпинел със структура $Fd\bar{3}m$ може да бъде еднозначно определена чрез поляризационни Раманови измервания от (100) ориентирана повърхност, като съответните правила на подбор са дадени в таблица 3.5. Осите X , Y , X' и Y' са насочени съответно по кристалографските кубични направления: $[100]_c$, $[010]_c$, $[110]_c$ и $[1\bar{1}0]_c$.

Таблица 3.5. Поляризационни правила на подбор при Раманово разсейване от (100) повърхност на шпинел с $Fd\bar{3}m$ структура.

Трептене	XX	XY	XX'	XY'
A_{1g}	a^2	0	a^2	0
E_g	$4b^2$	0	b^2	$3b^2$
F_{2g}	0	d^2	d^2	0

В случай на инверсен шпинел биха могли да се очакват същите правила на подбор, както при прав шпинел, ако се предположи, че A и B катионите са разпределени хаотично по октаедричните позиции, така че усреднената симетрия на кристала е $Fd\bar{3}m$. В случай обаче, че поляризационните правила на подбор се различават от описаните по-горе, това би било знак за близко подреждане в октаедричните позиции със симетрия, различаваща от тази на кубичната структура. На фиг. 3.6 са показани Раманови спектри на NFO в

четирите информативни конфигурации на разсейване. Както се вижда, наблюдават се много повече от очакваните за нормален шпинел пет Раманови моди. Измежду всички наблюдавани линии само три следват правилата на подбор за нормален шпинел: F_{1g} при 213 cm^{-1} , E_g при 333 cm^{-1} и A_g при 705 cm^{-1} . По-голям брой линии от очаквания е наблюдаван и по-рано в нанокристални образци и в тънки филми от NFO [44, 45], както и в други инверсни шпинели като NiAl_2O_4 [46]. Допълнителните линии в Рамановите спектри на инверсните шпинели са били обяснявани най-вече с дефектно-индуцирани деформации на кристалната решетка, дължащи се на отклонения от идеалната стехиометрия, както и със съвместно съществуване на нанодомен с инверсна и нормална структура [44, 46]. До момента обаче липсват обосновани теоретични модели или експериментални данни, които да потвърждават тези хипотези. По-нататъщният теоретичен анализ ще докаже, че допълнителните линии в спектъра на обратния шпинел NiFe_2O_4 са доказателство по-скоро за определен тип катионно подреждане, отколкото за структурен безпорядък в октаедричните позиции.



Фиг. 3.6. Поляризационни Раманови спектри, снети при стайна температура от (100) повърхности на NiFe_2O_4 монокристал с възбуждаща линия 633 nm.

3.4.3 Видове кристално 1:1 подреждане на катионите в октаедричните позиции на инверсни шпинели

Въз основа на теоретико-групов анализ Naas [28] доказва, че са възможни два вида периодично подреждане на катионите в октаедричните позиции на инверсните шпинели – α -тип и β -тип.

При α -подреждането двата вида катиони образуват безкрайни вериги $-B\bar{B}B\bar{B}-$ в кубичните $[110]_c$ и $[1\bar{1}0]_c$ направления, както е показано на фиг. 3.7. Подреждането понижава пространствената симетрия на решетката до $P4_122$ (No 91), която се характеризира с тетрагонална елементарна клетка с обем, два пъти по-малък от обема на стеноцентрираната кубична клетка. Векторите на трансляция за тетрагоналния тип подреждане (означени с индекс t) са свързани с векторите на кубичната структура (означени с индекс c) чрез съотношенията: $\vec{a}_t = 1/2(\vec{a}_c + \vec{b}_c)$, $\vec{b}_t = 1/2(\vec{a}_c - \vec{b}_c)$, $\vec{c}_t = \vec{c}_c$. Същият тип подреждане може да бъде описан и с пространствената група $P4_322$ (No 95), която е етантоморфна (огледален двойник) на групата $P4_122$. И в двете групи обаче

нормалните трептения се класифицират по еднакви неприводими представяния, поради което по-нататъшният анализ ще се отнася за изключително за групата $P4_122$. От симетрична гледна точка фазовият преход безпорядък-порядък $Fd\bar{3}m \rightarrow P4_122$ е от първи род, което означава, че върху фазовата диаграма на NFO би трябвало да съществува област, в която кубичната и тетрагоналната структура съществуват едновременно. При кристализация от стопилка, би могло да се очаква образуването на три типа двойници, I, II и III на $P4_122$ структурата, чиито главни тетрагонални оси c_i са ориентирани съответно по направленията X , Y и Z на кубичната елементарна клетка.

При β -тип подреждане двата типа катиони образуват безкрайни вериги $-B'B'B'B'-$ и $-B''B''B''B''-$ съответно във взаимно перпендикулярните кубични направления $[110]_c$ и $[1\bar{1}0]_c$, както е показано на фиг. 3.7. Векторите на трансляция на орторомбичната решетка (означени с индекс o) са свързани с векторите на кубичната структура чрез съотношенията: $\vec{a}_o = 1/2(\vec{a}_c + \vec{b}_c)$, $\vec{b}_o = 1/2(\vec{a}_c - \vec{b}_c)$, $\vec{c}_o = \vec{c}_c$. Подобно на тетрагоналната структура, преходът $Fd\bar{3}m \rightarrow Imma$ е от първи род и при кристализация на стопилката би могло да се очаква образуване на три вида двойници, IV, V и VI, според ориентацията на дългата ос c_o съответно по X , Y и Z направленията на кубичната структура (вж. фиг. 3.7).

Фактът, че дифрактограмите на $NiFe_2O_4$ се индексират в рамките на стеноцентрираната кубична група $Fd\bar{3}m$ не изключва възможността реалната микроскопична структура на съединението да съответства на една от двете подредени (нискосиметрични) фази, $P4_122$ или $Imma$. В случай, че размерите на двойниците на нискосиметричните фази са под типичната пространствена разделителна способност ($\approx 500 \text{ \AA}$) на рентгеновото лъчение, получената дифрактограма би съответствала на усреднена кубична структура вследствие на различните пространствени ориентации на двойниците. Следователно, за да потвърдим или отхвърлим наличието на катионно подреждане в октаедричните позиции на NFO, е нужно да изследваме теоретично очакваните фононни честоти и правила на подбор за всяка една от описаните структури, и да ги сравним с експериментално получените данни от Рамановите измервания.

3.4.4 Правила на подбор за Раманово разсейване и динамика на решетката за подредените нискосиметрични фази на NFO

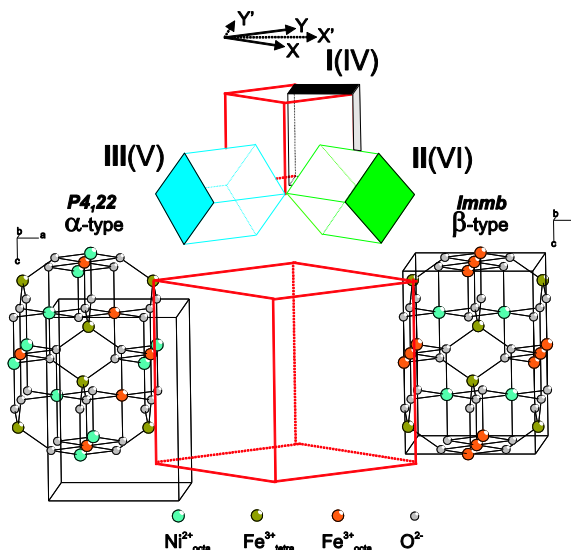
В таблица 3.6 е даден фактор-групов анализ на трептенията от Γ -точката на зоната на Брилуен за трите структурни модела на обратния шпинел $NiFe_2O_4$ – стеноцентрирана кубична структура $Fd\bar{3}m$, съответстваща на хаотично разпределение на Ni и Fe йони в октаедричните позиции, както и двете подредени фази $P4_122/P4_322$ и $Imma$.

Атомните позиции в нискосиметричните тетрагонална и орторомбична фаза са заимствани от работата на Haas [28], а при определянето на симетриите на собствените трептения беше използвана програмата Spectral Active Modes, достъпна на кристалографския сървър в Билбао [11]. Както се вижда от таблицата, вследствие на по-ниската симетрия, броят на Раманово-активните трептения за тетрагоналната (51 очаквани честоти) и орторомбичната (15 очаквани честоти) структура превишава значително броя на Раманово-активните трептения (5 очаквани честоти) за кубичната симетрия.

Таблица 3.6. Позиционна симетрия (W.p. = Wyckoff position) на атомите в $Fd\bar{3}m$, $P4_122/P4_322$ и $Imma$ структури на обратния шпинел $NiFe_2O_4$, и съответните им нормални моди на трептене. За подредените тетрагонална и орторомбична структури са дадени само Раманово-активните трептения. Символът Fe(1) съответства на атом желязо в тетраедрична позиция. Атомите никел и желязо в октаедрични позиции са означени съответно като Ni и Fe(2).

$Fd\bar{3}m$ (кубична)			$P4_122/P4_322$ (тетрагонална)			$Imma$ (орторомбична)		
Атом	W.p.	Нормални моди	Атом	W.p.	Раманови моди	Атом	W.p.	Раманови моди
Fe(1)	8a	$F_{2g}+F_{1u}$	Fe(1)	4c	$A_1+2B_1+B_2+3E$	Fe(1)	4e	$A_g+B_{2g}+B_{3g}$
Ni/Fe(2)	16d	$A_{2u}+E_u+F_{2u}+2F_{1u}$	Ni	4a	$A_1+B_1+2B_2+3E$	Ni	4c	
			Fe(2)	4b	$A_1+B_1+2B_2+3E$	Fe(2)	4b	
O	32e	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u+F_{2u}+2F_{2g}+2F_{1u}+F_{1g}$	O(1)	8d	$3A_1+3B_1+3B_2+6E$	O(1)	8h	$2A_g+B_{1g}+B_{2g}+2B_{3g}$
			O(2)	8d	$3A_1+3B_1+3B_2+6E$	O(2)	8i	$2A_g+B_{1g}+2B_{2g}+B_{3g}$
Общо			Общо		$9A_1+10B_1+11B_2+21E$	Общо		$5A_g+2B_{1g}+4B_{2g}+4B_{3g}$
Раманови		$A_{1g}+E_g+3F_{2g}$						
акуст. + ИЧ		$5F_{1u}$						
неактивни		$2A_{2u}+2E_u+2F_{2u}+F_{1g}$						

В таблици 3.7 и 3.8 са представени поляризационните правила на подбор за Раманово-активните моди съответно в подредените $P4_122/P4_322$ и $Imma$ фази при усредняване на интензивността на Рамановите линии по всички възможни ориентации на кристалните двойници спрямо осите на стеноцентрираната кубична клетка (вж. фиг. 3.7). От двете таблици следва, че в случай на подредени нискосиметрични фази поляризационните правила на подбор не са достатъчни за определяне на симетрията на дадено трептене, както и за разграничаване на тетрагонална от орторомбична структура. Например в тетра-



Фиг. 3.7. Кристална структура на α -тип ($P4_122/P4_322$) и β -тип ($Imma$) подреждане. Показани са и ориентациите на различните видове двойници I, II, III (тетрагонална структура) и IV, V, VI (орторомбична структура) спрямо осите на кубичната стеноцентрирана елементарна клетка.

гоналната фаза B_1 и E трептенията са неразличими, защото са активни в еднакви конфигурации на разсейване. Същите правила на подбор имат и B_{2g} и B_{3g} трептенията в орторомбичната фаза. Единственият признак, по който двете фази могат да бъдат различени от правилата на подбор, е евентуалното наличие на разсейване в XU конфигурация за напълносиметричното A_g трептене в орторомбичната фаза. Съответното A_1 трептене в тетрагоналната фаза би имало нулева интензивност в тази конфигурация.

Таблица 3.7. Поляризационни правила на подбор за Раманово-активните трептения в подредената тетрагонална $P4_122/P4_322$ фаза с усредняване по всички видове кристални двойници

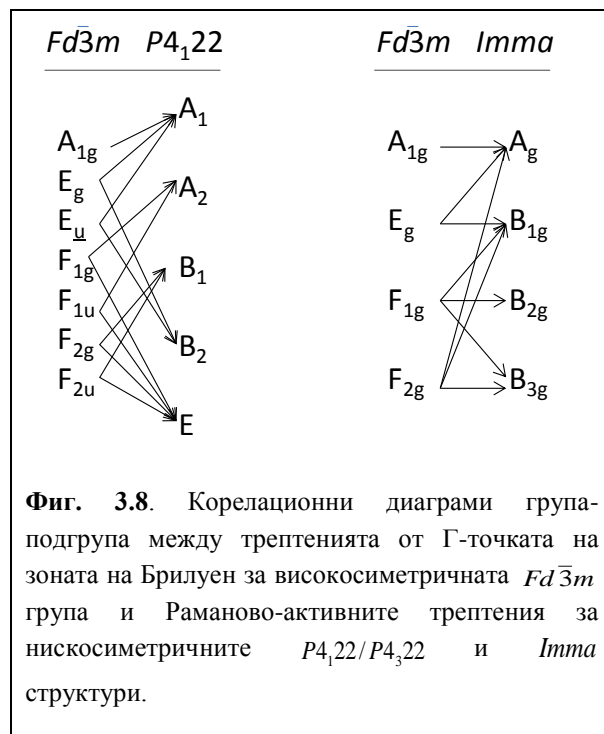
Треп-тене	XX	XU	$X'X'$	$X'U'$
A_1	$\frac{2}{3}a^2 + \frac{1}{3}b^2$	0	$\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{6}(a+b)^2$	$\frac{1}{6}(a-b)^2$
B_1	0	$\frac{1}{3}c^2$	$\frac{1}{3}c^2$	0
B_2	$\frac{2}{3}d^2$	0	$\frac{1}{6}d^2$	$\frac{1}{2}d^2$
E	0	$\frac{1}{3}e^2$	$\frac{1}{3}e^2$	0

Таблица 3.8. Поляризационни правила на подбор за Раманово-активните трептения в подредената орторомбична $Imma$ фаза с усредняване по всички видове кристални двойници

Треп-тене	XX	XU	$X'X'$	$X'U'$
A_g	$\frac{1}{6}(a+b)^2 + \frac{1}{3}c^2$	$\frac{1}{6}(a-b)^2$	$\frac{1}{6}a^2 + \frac{1}{6}b^2 + \frac{1}{24}(a+b+2c)^2$	$\frac{1}{24}(a+b-2c)^2$
B_{1g}	$\frac{2}{3}d^2$	0	$\frac{1}{6}d^2$	$\frac{1}{2}d^2$
B_{2g}	0	$\frac{1}{3}e^2$	$\frac{1}{3}e^2$	0
B_{3g}	0	$\frac{1}{3}f^2$	$\frac{1}{3}f^2$	0

Един качествен подход, който би помогнал за идентифициране на типа катионно подреждане, се основава на факта, че групите на симетрия на подредените фази са подгрупи на групата $Fd\bar{3}m$ на неподредената структура. В този случай е възможно на трептенията в подредените фази да бъдат съпоставени трептения с определена симетрия в групата $Fd\bar{3}m$. На фиг. 3.8 са представени корелационни диаграми група-подгрупа между Раманово-активните моди на нискосиметричните структури и нормалните трептения от Γ -точката на високосиметричната кубична структура.

Въз основа на корелационните съотношения можем да направим следните качествени предвиждания за характера на Рамановия спектър в случай на нискосиметричните подредени структури. Най-интензивни би следвало да бъдат тези трептения, които съответстват на Раманово-активни моди на кубичната структура. Така, за тетрагоналната структура бихме очаквали 9 интензивни линии – един синглет и 4 дублета, отговарящи съответно на A_g (синглет), E_g и трите F_{2g} (дублети) трептения на високосиметричната кубична фаза. Останалите 42 линии в спектъра биха били по-слаби или недетектируеми, защото ще съответстват на неактивни моди от Γ -точката на кубичната група, както и на трептения от точката X' на зоната на Брилуен на кубичната група, които



се изобразяват в Γ -точката на тетрагоналната група при понижаване на симетрията (ефект от „прегъване“ на зоната на Брилуен поради факта, че примитивната клетка на $P4_122$ има два пъти по-голям обем от примитивната клетка на стеноцентрираната кубична структура). Обемът на примитивната клетка на обемноцентрираната орторомбична $Imma$ структура е равен на обема на примитивната клетка на кубичната група. Следователно на всички Раманово-активни трептения в случай на орторомбична структура може да се съпоставят трептения от точката Γ на кубичната структура в съответствие с корелационната диаграма на Фиг. 3.13. Така за орторомбична структура можем да очакваме 12 силни линии в Рамановия спектър, които се групират в един синглет, един дублет и три триплета, отговарящи съответно на A_g , E_g и трите F_{2g} трептения на високосиметричната кубична фаза. Останалите три Раманово-активни трептения в орторомбичната структура биха били значително по-слаби, защото ще съответстват на Раманово-неактивното F_{1g} трептене на кубичната група.

За по-надежното идентифициране на симетрията на наблюдаваните Раманови линии, както и за определяне на типа катионно подреждане е желателно експерименталните установените честоти да бъдат сравнени с теоретично получени в резултат от пресмятания на динамиката на решетката за различните структурни модели на NFO. За целта ние използвахме реализацията на модела на валентните обвивки (МВО) в програмата GULP [4]. Късодействащите взаимодействия между йоните бяха моделирани с потенциал на Бъкингам: $V(r) = A\exp(-r/\rho) - C/r^6$ като ненулева константа C за взаимодей-

ствието на ван дер Ваалс беше въведена само между двойките валентни обвивки на кислорода. Стартовите параметри на модела бяха заимствани от работата на Lewis и Catlow [39], като на железните йони беше приписан заряд +3, както в октаедрични, така и в тетраедрични позиции. Като следваща стъпка параметрите A на потенциала между двойките йони $Ni^{2+}-O^{2-}$ и $Fe^{3+}-O^{2-}$ бяха оптимизирани така, че моделът да възпроизведе експериментално установените параметри на решетката на $NiFe_2O_4$ – константата $a = 8.337$ Å и кислородна позиция $u = 0.831$ в приближение на стеноцентрирана кубична структура, което е валидно на макроскопично ниво, както показват рентгенографските измервания. За целта в модела беше заложен коефициент на запълване 0,5 за Ni^{2+} и Fe^{3+} в октаедрични позиции, което е еквивалентно на въвеждане на „усреднен“ атом в октаедрична позиция, имащ маса, заряд и параметри на късодействащия потенциал, които са средни от съответните параметри на никела и желязото. Така оптимизираните параметри са дадени в Таблица 3.9

Таблица 3.9. Оптимизирани потенциални параметри на МВО за $NiFe_2O_4$.

атом	заряд на сърцевината X	заряд на обвивката Y	коэф. на еластичност сърцевина-обвивка K (eV/Å ²)
Ni	+2.00	не се отчита	не се отчита
Fe	+3.00	не се отчита	не се отчита
O	+0.513	-2.513	72.53

двойка атоми	A (eV)	ρ (Å)	C (eV×Å ⁶)
Ni (сърц.)–O (обв.)	681.9	0.337	0
Fe(сърц.)–O (обв.)	986.1	0.337	0
O (обв.)–O (обв.)	22 764.0	0.149	27.879

Като заключителен етап, оптимизираните параметри бяха използвани за пресмятане на нормалните трептения от Γ -точката на „усреднената“ кубична структура. От физична гледна точка тези честоти биха съответствали на Рамановите линии в случай на катионен безпорядък в октаедричните позиции. Същите параметри обаче бяха използвани и за пресмятане на очакваните честоти за двата типа подредени фази. Резултатите от пресмятанията на Раманово-активните трептения за трите структурни модела на NFO са представени в таблица 3.10.

3.4.5 Идентифициране на типовете катионно подреждане в NFO

Въз основа на експерименталните Раманови спектри, описани в частта 3.4.3 и с помощта на теоретичните модели, представени в частта 3.4.4, бихме могли да потърсим доказателства за типа катионно подреждане (или липсата на такова) в октаедричните позиции на инверсияния шпинел NFO. Както следва от поляризационните правила на подбор, и за трите структурни модела напълносиметричните моди, съответно A_{1g} , A_1 и A_g ,

биха се наблюдавали с максимална интензивност в диагонални конфигурации на разсейване (XX и $X'X'$) и с нулева или много ниска интензивност в кръстосаните конфигурации (XY и $X'Y'$). Както се вижда от спектрите, представени на фиг. 3.10, такова поведение имат Рамановите линии с честоти 140, 235, 381, 449, 487, 571, 593 и 704 cm^{-1} . Техният брой е значително по-висок очакваните A_{1g} линия в случай на неподредена кубична фаза и пет A_g линии в случай на орторомбично $Imma$ подреждане. Следователно, можем да направим извод, че поне част от наблюдаваните линии се дължат на присъствието на подредена тетрагонална $P4_122/ P4_322$ фаза, т.е. на α -тип подреждане. Това заключение се потвърждава и от близкото съответствие на експерименталните честоти с тези на пресметнатите за A_1 трептенията за $P4_122/ P4_322$ фазата, а именно: 168, 253, 395, 498, 573 и 694 cm^{-1} . В същото време пресмятанията показват голям честотен прозорец между A_g трептенията при 387 и 605 cm^{-1} в случай на β -тип подреждане, което прави малко вероятно присъствието на подредена орторомбична $Imma$ структура.

Таблица 3.10. Пресметнати честоти в cm^{-1} на Раманово-активните трептения за трите структурни модела на NiFe_2O_4 : неподредена кубична фаза със симетрия $Fd\bar{3}m$, α -тип подреждане (симетрия $P4_122$) и β -тип подреждане (симетрия $Imma$).

$Fd\bar{3}m$			$P4_122$				$Imma$			
A_{1g}	E_g	F_{2g}	A_1	B_1	B_2	E	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
			168	147	155	147				
				171	204	208				
					234	235	226			229
		254	253	247		245		247		
						253			252	
						262				
	300		295		304	292				
				328	306	314				
			349		353	328			336	
			395	380	373	366	387			
				415		406				405
						438		438		
		464		465		464				
			498	497	496	489				
					516	514				
			573		574	555			588	
		618		611		615	605			613
			635	649	661	665	659		643	
687			694			718				688
							743			

Интересно е да се анализира интензивния дублет, който се наблюдава в диагоналните конфигурации при честоти 571 и 593 cm^{-1} . Според пресмятанията в случай на $P4_122$ структура би трябвало да се наблюдава дублет от близко разположени линии с честоти 573 и 574 cm^{-1} съответно с A_1 и B_2 симетрия. Правилата на подбор за тетрагоналната структура (вж. Таблица 3.10) предсказват, че B_2 модите би трябвало да се наблюдават в същите поляризационни конфигурации, както и A_1 модите, което напълно съответства на експерименталните резултати. Изследването на атомните отмествания за

двете пресметнати моди показва, че те са резултат от разцепване на двойно-изродено трептене от точката X по границата на зоната на Брилуен за кубичната структура, което става Раманово-активно в резултат на прегъване на зоната на Брилуен при понижаване на симетрията до $P4_122/ P4_322$ (Фиг. 3.14 (а)). Аналогичен е произходът и на двойката линии, които се наблюдават при 449 и 487 cm^{-1} , които също могат да бъдат разглеждани като A_1+B_2 дублет, възникващ при разцепване на изродено трептене от точката X на зоната на Брилуен на кубичната структура (Фиг. 3.14 (б)). Двукратното израждане на всяко от изобразените трептения се дължи на наличието на симетрийно-еквивалентни NiFeO_4 вериги в квазикаубичните направления $[110]_c$ и $[011]_c$ на обемноцентрираната кубична клетка (вж. фиг. 3.7).

3.4.6 Изводи и заключения

В работата са представени детайлни поляризационни Раманови измервания на монокристали от инверсия шпинел NiFe_2O_4 . Големият брой експериментално наблюдавани Раманови линии и техните поляризационни правила на подбор изключват възможността за стохастично разпределение на Ni^{2+} и Fe^{3+} катионите в октаедричните позиции на кристалната решетка.

Теоретично са разгледани двете възможни подредени фази – тетрагоналната $P4_122/ P4_322$ (α -тип) и $Imma$ (β -тип). За всяка от тези фази са определени броя и симетриите на Раманово-активните трептения, и са пресметнати теоретично по метода на валентните обвивки съответните им очаквани честоти. Всички експериментално наблюдавани Раманови линии съответстват като симетрия и честоти на трептения в α -тип структура. Структурата от тип β може да обясни само част от наблюдаваните спектрални ивици.

Въз основа на приведените аргументи можем да направим извод, че в инверсия шпинел NiFe_2O_4 на микроскопично ниво катионите Ni^{2+} и Fe^{3+} в октаедрично обкръжение образуват подредени структури, най-вероятно с тетрагонална $P4_122/ P4_322$ симетрия. Присъствието на орторомбична $Imma$ фаза обаче не може да бъде изключено напълно. По-общо, може да се предположи, че материалът е смес от двата типа фази с преобладаващ принос на тетрагоналната фаза. На макроскопично ниво обаче материалът проявява кубична симетрия поради присъствието на хаотично ориентирани кристалографски двойници на подредените фази.

3.5 Оптични фонони в α - и β -фазата на LiFe_5O_8

3.5.1 Изследвани образци и експериментални методи

Монокристали LiFe_5O_8 бяха израстнати от стопилка в платинени тигли при използването на два различни вида флюс. Бяха получени две серии образци с референтни номера LFO-M1 и LFO-M2 според използвания флюс, съответно $\text{PbO:PbF}_2:\text{LiCl}:\text{B}_2\text{O}_3$ и

Bi₂O₃: LiF. И в двата случая бяха получени монокристали с форма на пресечен октаедър и типичен размер 2–3 mm.

Кристалографската структура на монокристалите беше изследвана с монокристален рентгенов дифрактометър. Беше потвърдено, че тя съответства на α -фазата на LFO – с кубична симетрия $P4_332$ и с константа на решетката 8.3339 Å за серията LFO-M1 и 8.3292 Å за серията LFO-M2. С помощта на вибрационен магнитометър беше установено, че и двете серии кристали имат практически съвпадащи температури на Кюри $619 \pm 3^\circ\text{C}$, в пълно съответствие с литературните данни за α -фазата съединението [29].

Част от кристалите бяха използвани за получаване на образци от неподредената β -фаза чрез отгряване във въздух при температура 880–900°C и бързо охлаждане в течен азот. Рентгеновата дифракция потвърди, че в резултат на обработката симетрията на кристалната решетка се повишава до $Fd\bar{3}m$ с константа $a = 8.3409$ Å и случайно разпределение на Fe и Li в октаедрично обкръжение.

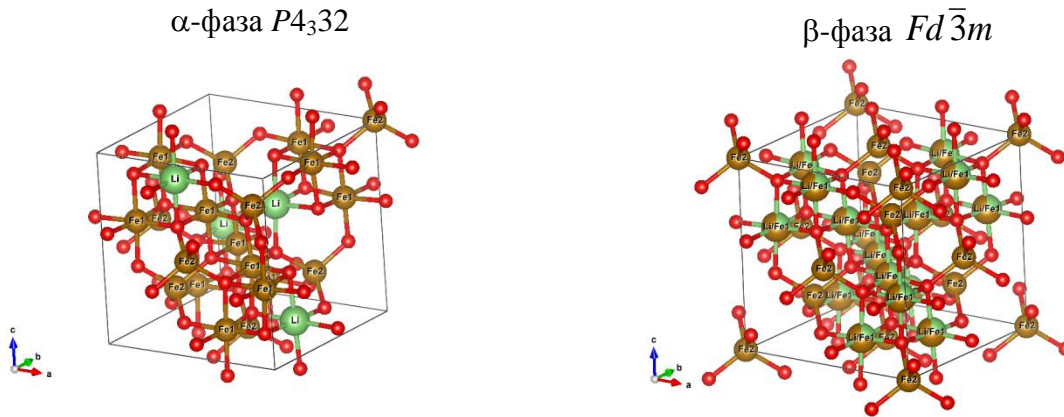
Поляризационните Раманови измервания бяха извършени на микрораманови спектрометри T64000 и LabRAM HR, при дължини на вълната 633, 515, 488 и 458 nm, от естествените (001) и (111) повърхности на кристалите. За всеки изследван кристал бяха получени спектри преди и след отгряването, които са характерни съответно за α - и за β -фазата. Инфрачервени спектри на отражение при нормално падане от (111) повърхности на кристалите, в спектралния диапазон $75\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, бяха получени с помощта на Фурие-спектрометър Bomem-DA8.

3.5.2 Симетрична класификация на оптичните фонони в α - и β -фазата на LFO

На фиг. 3.9 са показани елементарните клетки на двете фази на LFO. Подредената α -фаза може да бъде описана с една от етантимиоморфните групи $P4_332/P4_132$, като за определеност по-нататък ще използваме единствено групата $P4_332$. Железните катиони Fe^{3+} заемат две нееквивалентни позиции – Fe1 с октаедрично кислородно обкръжение и Fe2 – с тетраедрично обкръжение. Кислородните атоми също имат две нееквивалентни позиции – O1 в обкръжение на три железни и един литиев атом и O2 в обкръжение на четири железни атома (не са означени на фигурата). В неподредената β -фаза Li^+ и Fe^{3+} катиони са разпределени хаотично в октаедричните позиции в съотношение 1:3, а кислородните атоми в този случай заемат една единствена кристалографска позиция.

В таблица 3.11 са дадени симетриите на оптично активните трептенията на α - и β -фазата на LFO. Броят на очакваните честоти в Рамановия спектър на α -фазата е 40, докато за β -фазата – само 5. Аналогично в α -фазата се очакват 21 линии на инфрачервено поглъщане срещу 4 в β -фазата.

Очакваният брой честоти в неподредената β -фаза съответства на приближение на „усреднен“ атом в октаедрична позиция, т.е. фиктивен атом с маса, междинна между масите на лития и желязото. В случая на никеловия ферит (NFO), разгледан в Раздел 3.4, това приближение е оправдано поради близките маси и йонни радиуси на никела и желязото. В LFO обаче масата на лития е 8 пъти по-малка от масата на желязото, а йонният му радиус – с около 25% по-голям. Това означава, че при хаотично разположение на катионите в октаедрични позиции атомите на лития всъщност представляват дефекти на кристалната решетка, които могат да доведат до появата на допълнителни линии в Рамановия и инфрачервен спектър на β -фазата, неподчиняващи се на симетричните правила на подбор.



Фиг. 3.9. Елементарни клетки на α - и β -фазата на LiFe_5O_8 .

Таблица 3.11. Фактор-групов анализ на нормалните трептения от точката Γ за α - и β -фазата на LiFe_5O_8 .

активност	α -фаза, $P4_332$	β -фаза, $Fd\bar{3}m$
инфрарчервени	$21F_1$	$4F_{1u}$
Раманови	$6A_1 + 14E + 20F_2$	$A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$

Рамановите тензори на A_1 , E и F_2 модите в α -фазата са еднакви по вид (разположение на ненулевите елементи) с тензорите съответно на A_{1g} , E_g и F_{2g} модите в β -фаза. Това означава, че съответните двойки моди в различните фази имат еднакви поляризационни правила на подбор, описани в таблица 3.12.

Таблица 3.12. Поляризационни правила на подбор за Раманово-активните моди в α - и β -фазата на LiFe_5O_8 . Правилата се отнасят за разсейване от достъпните повърхности на изследваните монокристали и за използваните в експеримента конфигурации на разсейване. Коефициентите a , b и c съответстват на ненулевите компоненти на Рамановите тензори за съответните трептения.

кристална равнина	поляризационна конфигурация	A_1 / A_{1g}	E / E_g	F_2 / F_{2g}
(001)	XX	a^2	$4b^2$	0
(001)	XX'	a^2	b^2	c^2
(001)	XY	0	$3b^2$	0
(001)	XY'	0	0	c^2
(111)	HH	a^2	b^2	c^2
(111)	HV	0	b^2	$(2/3)c^2$

Що се отнася до инфрарчервените спектри на отражение при нормално падане, те не зависят от поляризацията на падащото лъчение върху (111) повърхността, защото в кубичната кристална сингония тензорът на диелектричната проницаемост е изотропен. Това позволява измерване на отражателните спектри с неполяризирано лъчение.

3.5.3 Динамика на кристалната решетка на α - и β -фазата на LFO

За пресмятане на динамиката на кристалната решетка на литиевия ферит беше приложен моделът на валентните обвивки (MBO) с приближения, подобни на използваните при анализа на CuCr_2Se_4 (раздел 3.3) и NFO (раздел 3.4): За разлика от предишните случаи обаче се наложи отчитане на слабо поляризуема валентна обвивка на Fe^{3+} катионите. В таблица 3.13 са дадени използваните параметри на моделните потенциали, които бяха напаснати по кристалографски данни за α -фазата [34], както и заимствани от работата на Lewis и Catlow [39].

Таблица 3.13. Оптимизирани потенциални параметри на MBO за LiFe_5O_8 .

атом	заряд на сърцевината X	заряд на обвивката Y	коэф. на еластичност сърцевина-обвивка K ($\text{eV}/\text{\AA}^2$)
Li	+1.000	не се отчита	не се отчита
Fe1/Fe2	+2.000	+1.000	598.6
O1/O2	+0.813	-2.813	75.6

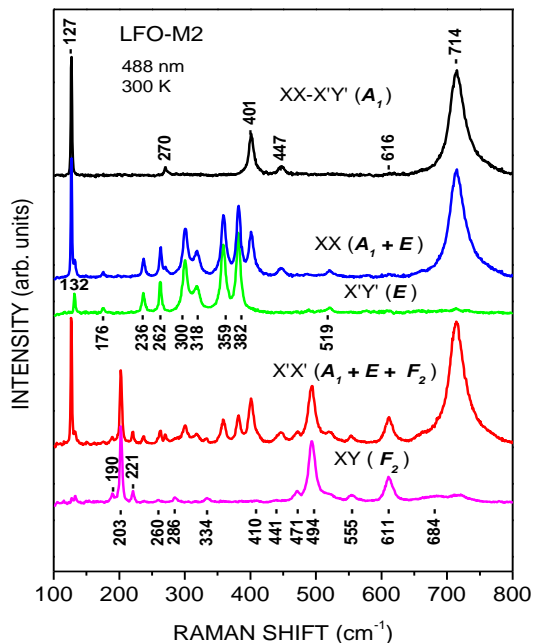
двойка атоми	A (eV)	ρ (\AA)	C ($\text{eV}\times\text{\AA}^6$)
Li (сърц.)–O (обв.)	435.6	0.300	0
Fe1(обв.)–O (обв.)	995.3	0.336	0
Fe2(обв.)–O (обв.)	1072.9	0.336	0
O (обв.)–O (обв.)	22764.0	0.149	27.879

Пресметнатите честоти на Раманово- и инфрачервено-активните моди за двете фази на LFO са дадени съответно в Таблицы 3.14 и 3.15. При пресмятане на Раманово-активните трептения в β -фазата беше използвано приближение на средно поле, при което в октаедричните позиции се разглежда фиктивен атом с маса $m_{\text{eff}} = \frac{1}{4} m_{\text{Li}} + \frac{3}{4} m_{\text{Fe}}$ и параметри на късодействащите потенциали катион-анион – претеглени средни между тези на лития и желязото (Fe1) с тегловни коефициенти, съответстващи на относителните им заселености. Приложимостта на метода на усредното поле към Раманово-активните трептения в неподредената фаза се дължи на факта, че съгласно с правилата на подбор (вж. таблица 3.14) Li^+ и Fe1^{+2} йоните не участват в този тип трептения. Следователно при Рамановите моди Li^+ и Fe1^{+2} йоните действат като източници на усреднено статично поле, в което се движат Fe2 и O йоните. В инфрачервено-активните моди обаче Li и Fe1 йоните имат съществено участие в различни честотни диапазони поради силно различаващите им се маси. Тежките Fe1 йони участват основно в нискочестотните моди, докато леките Li йони – във високочестотните. Това означава, че в инфрачервено-активните трептения Li и Fe1 йони не може да се моделират чрез монолитен „усреднен” атом. Поради тази причина в Таблица 3.15 са дадени пресметнати честоти само за инфрачервено-активните трептения в подредената α -фаза.

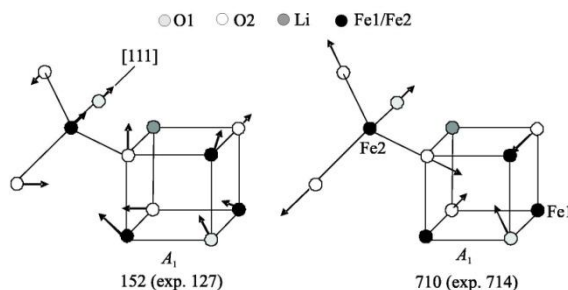
3.5.4 Експериментални резултати и тяхната интерпретация – Раманова спектроскопия на α - и β -фазата

На фиг. 3.10 са показани експериментално получени Раманови спектри от α -фазата на LFO във всички информативни поляризационни конфигурации на разсейване. Спектрите са снети при стайна температура от ориентирана (100) повърхност на монокристал с дължина на вълната на възбуждащото лъчение 488 nm. Спектрите позволяват да бъдат еднозначно идентифицирани всички 6 A_1 , 9 от 14 E и 13 от 20 F_2 Раманово-активни трептения. Експериментално получените им честоти са дадени в Таблица 3.14, където са сравнени с теоретично пресметнатите честоти. С изключение на най-нискочестотните A_1 и E моди, отклонението на експерименталните честоти от теоретично предсказаните честоти не превишава 5%.

На фиг. 3.10 са изобразени пресметнатите вектори на атомни отмествания за двете най-интензивни A_1 трептения. Най-височестотната линия при 714 cm^{-1} (теор. 710 cm^{-1}) е свързана с „дишащо“ трептене на Fe_2O_4 октаедрите, еквивалентно на напълно симетричното A_{1g} трептене в нормалните шпинели. Силната и тясна линия при 127 cm^{-1} (теор. 152 cm^{-1}) е резултат от винтообразно движение на Fe_2O_4 октаедрите около кристалографското [111] направление.



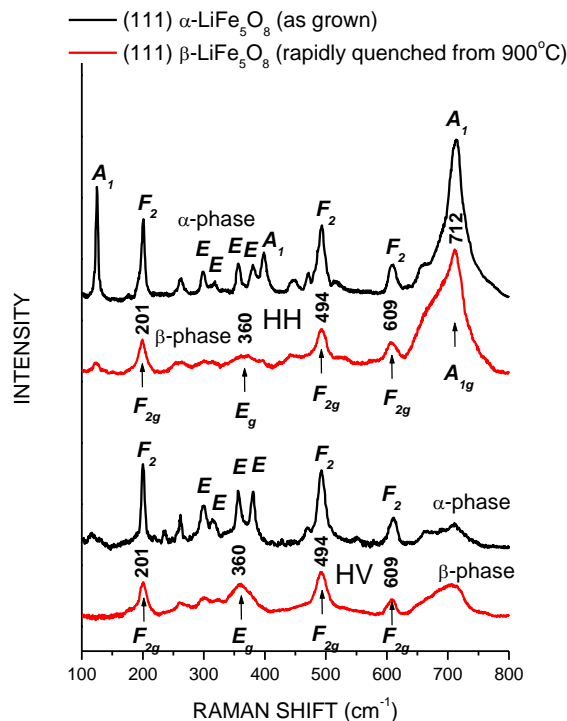
Фиг. 3.10. Поляризационни Раманови спектри от (100) повърхност на α -фазата на LiFe_5O_8 (LFO-M2) при възбуждане с $\lambda = 488\text{ nm}$ температура 300 K.



Фиг. 3.11. Атомни отмествания при най-интензивните A_1 трептения на α -фазата на LiFe_5O_8 .

Както е известно от ранните работи по LFO, преходът към неподредена β -фаза настъпва при температури около $735\text{--}750^\circ\text{C}$, но β -фазата може да се стабилизира и при ниски температури в резултат от бързо охлаждане на образци, предварително отгряти над температурата на преход [33].

Очакваните разлики в броя и поляризационните свойства на Раманово-активните моди в подредената и не подредената фаза (вж. таблица 3.14) ни дават основание да предположим, че Рамановата спектроскопия би била надежден инструмент за еднозначното идентифициране на двата типа фази. Досегашните Раманови изследвания обаче дават противоречива информация. Например докладваните спектри на β -фазата в работата [35] всъщност съответстват на примеси от α - Fe_2O_3 , а тези в работата [36] – на практика съвпадат със спектъра на α -фазата на LFO. Ние изследвахме прехода от α към β фаза в LFO върху кристал, отгрят при температура 900°C , след което – бързо охладен в течен азот. На фиг. 3.12 са показани Раманови спектри от (111) повърхност на кристала преди отгряването (α -фаза) и след отгряването (β -фаза).



Фиг. 3.12. Раманови спектри от (111) повърхност на α -фазата (преди отгряване) и β -фазата (след отгряване) на LiFe_5O_8 , снети от кристали на LFO-M1 серията.

Съгласно с таблица 3.12 при разсейване от тази повърхност за $\alpha(\beta)$ -фазата се очакват $E(E_g)$ и $F_2(F_{2g})$ фононни линии, както в успоредна (НН), така и в кръстосана (НВ) конфигурация на разсейване. Напълно симетричните $A_1(A_{1g})$ фонони дават принос само в НН спектрите. Както се вижда отгряването, последвано от бързо охлаждане, води до силно намаляване на интензитета на много от линиите на α -фазата. Пет от линиите обаче, по специално: 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}), макар и слабо уширени, запазват интегралната си интензивност. Броят и поляризационните свойства на тези линии съответства напълно на очакваните пет Раманово-активни моди за β -фазата (вж. таблица 3.14). Загова можем да твърдим, че петте най-силни линии в спектрите на отгритите образци са характеристични за не подредената β -фаза. Фактът, че линиите на α -фазата не изчезват напълно може да се обясни с предположението, че след отгряване и бързо охлаждане се получава двуфазна система с микроскопични домени, както от подредена, така и не подредена

Честотите на трите най-високофреkwентни линии в спектъра на β -фазата се отклоняват с по-малко от 5% спрямо теоретично пресметнатите честоти в приближение на усреднен атом за $Fd\bar{3}m$ структурата (вж. таблица 3.14). Честотите на E_g и на нискофреkwентната F_{2g}

линия обаче се различават съществено от очакваните по този модел честоти. Причината, както беше коментирано в раздел 3.5.3, е в голямата разлика между масите на лития и желязото, поради което техните нискочестотни трептения са със значително различаващи се амплитуди и не могат да бъдат описани като трептене на ефективен усреднен атом.

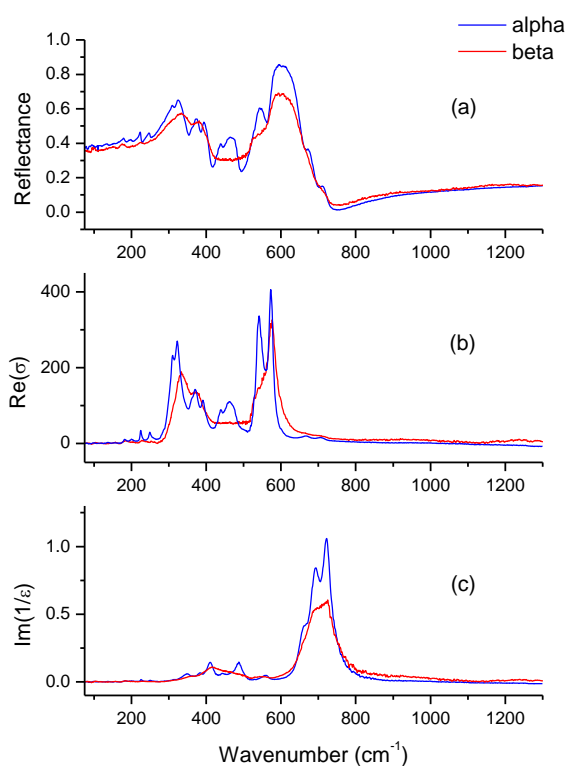
Таблица 3.14. Сравнение между експерименталните (exp.) и пресметнатите (calc.) честоти на Раманово-активните моди за α - и β -фазата на LiFe_5O_8 .

α -фаза, $P4_32$ Раманово-активни моди						β -фаза, $Fd\bar{3}m$ Раманово-активни моди					
A_1		E		F_2		A_{1g}		E_g		F_{2g}	
exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
127	152	132	148		147						
		176	169	190	183						
			198	203	213					201	253
		236	222	221	224						
					249						
		262	286	260	254						
270	294			286	283						
		300	312	334	309						
		318	328		385			360	286		
		359	360		392						
401	412	382	383	410	404						
447	462		407	441	456						
				471	464						
				494	500					494	476
		519	518		503						
			533	555	567						
616	595		567	611	601					609	598
			646		636						
				684	683						
714	710				715	712	697				

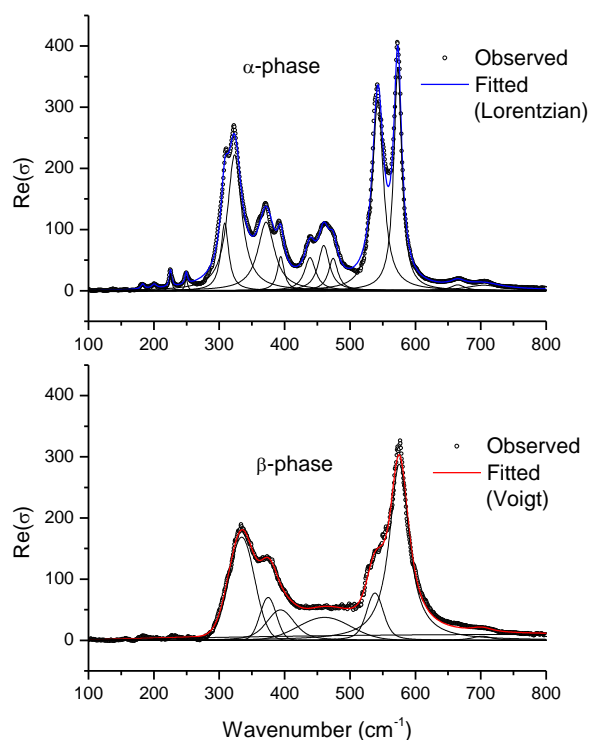
3.5.5 Експериментални резултати и тяхната интерпретация – инфрачервена спектроскопия на отражение от α - и β -фазата

Рамановата спектроскопия позволява надежно идентифициране на подредената и неподредената фаза на LFO. В много случаи обаче за изследване на фононните свойства е достъпна инфрачервена спектроскопия, която дава допълнителна информация спрямо тази, получена от Рамановите спектри. Поради тази причина представлява интерес изучаването на характеристичните инфрачервено-активни фонони за двете фази на LFO.

В работата на Wolska и съавтори [47] са изследвани инфрачервените спектри на поглъщане на α - и β -фазата на LFO. За α -фазата са регистрирани 9 от общо 21 инфрачервено-активни трептения. В неподредената β -фаза обаче са установени 6 линии на поглъщане, което е повече от очакваните 4 трептения за $Fd\bar{3}m$ структура. В работата не е направено и отнасяне на наблюдаваните линии на поглъщане към определени атомни трептения.



Фиг. 3.13. (а) Инфрачервени спектри на отражение при нормално падане върху (111) повърхност на α - и β -фазата на LiFe_5O_8 . (б) КК спектър на реалната част на оптичната проводимост. (с) КК спектър на функцията на енергетични загуби.



Фиг. 3.14. Деконволюция на спектрите на поглъщане на α -фазата (Лоренцови линии) и β -фазата (Войхт профили) на LiFe_5O_8 .

На фиг. 3.13 (а) са показани типични експериментални спектри на отражение от двете фази на LFO. На фиг. 3.13 (б) и (с) са показани съответно реалната част $\text{Re}(\sigma(\omega))$ на проводимостта и функцията $\text{Im}(1/\epsilon(\omega))$ на енергетични загуби, получени чрез преобразование на Крамерс-Крониг (КК) на коефициента на отражение $R(\omega)$. Пиковете на оптичната проводимост дават директна информация за честотите на ТО фононите, а пиковете на функцията на енергетични загуби – честотите на LO фононите. По този начин за α -фазата бяха детектирани 15 ТО и съответните им LO фонони, а за β -фазата – 8 ТО и 6

ЛО фонона. Експерименталните честоти на ТО и ЛО фононите са дадени в таблица 3.15 заедно с теоретично пресметнатите честоти за α -фазата.

Таблица 3.15. Сравнение между експерименталните (exp.) и пресметнатите (calc.) честоти на инфрачервено-активните моди в α - и β -фазата на LiFe_5O_8 . За β -фазата са дадени само експерименталните честоти поради неприложимост на метода на средното поле към този тип трептения. Дадени са също така осцилаторните сили f на наблюдаваните оптични фонони, както и статичната $\epsilon(0)$ и високочестотната $\epsilon(\infty)$ диелектрична проницаемост, получени чрез Лоренцов фит на спектрите на отражение.

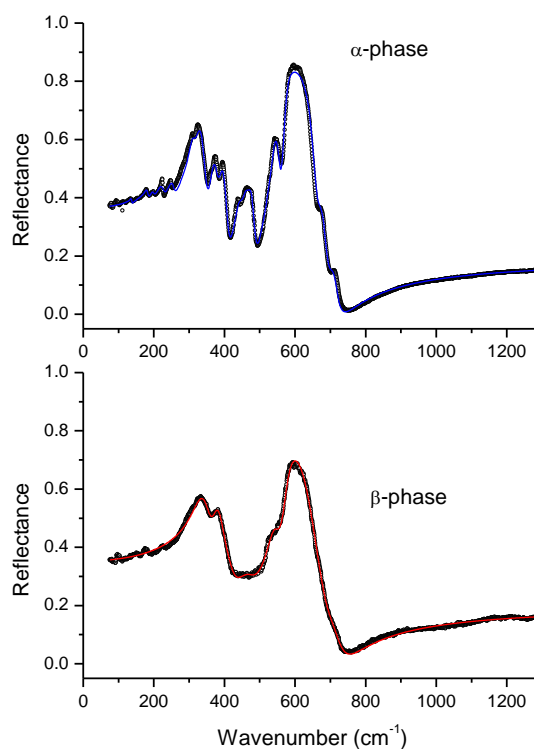
α -фаза, $P4_332$					β -фаза, $Fd\bar{3}m$		
calc.		exp.			exp.		
TO	LO	TO	LO	f	TO	LO	f
151	152						
185	185	183	183	0.221			
201	204	200	201	0.180			
238	240	226	227	0.488			
247	255	250	251	0.519			
260	272						
273	275						
297	314	308	313	1.522			
328	349	324	348	2.526	333	354	4.499
352	356						
365	369	372	383	0.967	376	not det.	0.958
382	419	394	410	0.546	407	414	0.356
431	431	439	445	0.386			
470	486	460	468	0.402			
486	497	474	487	0.274	468	486	0.735
499	524						
524	537						
541	548	543	557	1.204	541	554	0.878
549	674	573	660	0.793	575	not det.	1.222
678	739	665	690	0.039	658	689	0.082
741	785	704	722	0.027	704	720	0.062
		$\epsilon(0) = 16.4$ $\epsilon(\infty) = 6.2$			$\epsilon(0) = 15.4$ $\epsilon(\infty) = 6.6$		

И за двете фази броят на ТО честотите, получени чрез спектроскопия на отражение, превишава броя на честотите, установените чрез инфрачервено поглъщане [47]. Очевидно е също така, че броят на регистрираните ТО честоти в β -фазата превишава съществено броя на очакваните 4 активни трептения в приближение на усреднена $Fd\bar{3}m$ структура. Този факт има две вероятни обяснения: 1) локализираните трептения на атоми в обкръжение с локална симетрия, по-ниска от макроскопичната симетрия на кристала; 2) присъствие на домени от подредената α -фаза, чиито спектрални линии се наслагват върху спектъра на β -фазата. Най-съществената разлика между инфрачервените спектри на двете фази е силното

потискане или пълно изчезване на някои ТО и ЛО линии в неопределената β -фаза в сравнение с подредената α -фаза. Може обаче да се обърне внимание и на промяната във формата на спектралните линии в спектъра на оптична проводимост (фиг. 3.14). Докато в подредената фаза ивиците на поглъщане се описват чрез Лоренцови линии, то в неопределената фаза те съответстват на профили на Войхт (конволюция на Лоренцова и Гаусова форма) с преобладаващо Гаусово уширение. Ние интерпретираме нееднородното Гаусово уширение в β -фазата със суперпозиция на абсорбционни линии, съответстващи на различни случайни конфигурации на Li и Fe1 атоми в октаедричните позиции.

На фиг. 3.15 е даден осцилаторен фит на спектрите на отражение за двете фази на LFO, следвайки уравнение 2.5. Така бяха определени честотите ω_i на ТО фононите, константите им на затихване γ_i (т.е. широчините на линиите на поглъщане) и безразмерните осцилаторни сили f_i . Силите на осцилаторите, както и статичната $\epsilon(0)$ и високочестотната $\epsilon(\infty)$ диелектрична проницаемост за двете фази са дадени в таблица 3.15.

Както следва от приведените данни, преходът към неопределена фаза води до намаляване на общата осцилаторна сила с около 1.4, главно за нискочестотните трептения под 300 cm^{-1} . Съответно, загубата на осцилаторна сила води до намаляване на статичната диелектрична проницаемост $\epsilon(0)$ в неопределената фаза. Според нашите пресмятания нискочестотните трептения в α -фазата се дължат основно на движение на катионите. Следователно поради катионния безпорядък картината на атомните отмествания при ниски честоти съществено се променя. При модите над 300 cm^{-1} се установява обединяване на осцилаторните сили на някои двойки спектрални линии на α -фазата в осцилаторна сила, съответстваща на единична ивица от β -фазата. Така например модите в α -фазата при 308 и 324 cm^{-1} с осцилаторни сили съответно 1.52 и 1.53 се сливат в единична мода при 333 cm^{-1} с осцилаторна сила 4.50 и т.н. Това показва, че типът атомни отмествания във високочестотните моди не се променя съществено при преход от подредена към неопределена фаза, а по-скоро катионният безпорядък води до сливане на спектралните линии поради нееднородното им уширяване.



Фиг. 3.15. Лоренцов осцилаторен фит на спектрите на отражение на двете фази на LiFe_5O_8 .

3.5.6 Изводи и заключения

Подредената (α) и не подредената (β) фаза на обратния шпинел LiFe_5O_8 са изследвани за първи път чрез поляризационна Раманова спектроскопия и инфрачервена спектроскопия на отражение, както и чрез пресмятания на динамиката на кристалната решетка. В Рамановите спектри на подредената фаза са регистрирани повечето от теоретично очакваните фононни линии, като експериментално установените им честоти са много близки до пресметнатите теоретично за структурата със симетрия $P4_332$.

От инфрачервените спектри на отражение, чрез преобразование на Крамерс-Крониг, са получени спектрите на оптична проводимост (поглъщане) и енергетични загуби за двете фази на LiFe_5O_8 . Идентифицирани са повечето TO и LO фонони за подредената фаза и повече от очаквания брой фонони за не подредената фаза. „Допълнителните“ фонони в β -фазата са свързани с активиране на локализирани трептения, както и на примеси от подредената фаза. Преходът към не подредена фаза е свързан с потискане на част от фононните линии на подредената фаза, уширяване и промяна на спектралната форма на останалите линии, както и преразпределение на силите на осцилаторите, свързани с отделните фонони. Установено е също така намаляване на статичната диелектрична проникваемост при преход към не подредена фаза.

Въз основа на проведените изследвания можем да твърдим, че Рамановата и инфрачервената спектроскопия на отражение са методи, които позволяват надежно идентифициране на подредената и не подредената фаза на LiFe_5O_8 , както и на прехода порядък-беспорядък.

4. Характеризиране на йонноимплантирани полимери чрез вибрационна спектроскопия

4.1 Общи свойства и приложения на йонноимплантираните полимери

Йонната имплантация е добре разработен и широко използван метод за модифициране на физичните свойства на полимерите [48, 49]. Йоните с енергии в диапазона 10^1 – 10^3 keV разрушават въглеродородните вериги на полимера, което води до множество химични и структурни промени в повърхностен слой със субмикронна дебелина. Добре известен факт от ядрената физика е, че енергетичните загуби на заредени частици във веществото са най-интензивни в края на пробега на частиците. Поради тази причина, йонномодифицираният слой е „погребан” на дълбочина 10^2 – 10^3 nm под повърхността на полимера, т.е. той до голяма степен е механично и химично защитен от външни въздействия.

Основните структурни и химични промени при облъчване на въглеродородни полимери с бързи йони включват: (i) отделяне на летливи компоненти като H_2 и O_2 ; (ii) образуване на свободни радикали (H^+ , както и макрорадикали) поради наличие на ненаситени ковалентни връзки; (iii) крослинкинг между полимерните вериги, който води до формиране на хидрогенизирана аморфна въглеродна фаза (съкр. НАС от *hydrogenated amorphous carbon*); (iv) клъстеризиране на имплантиращите йони при високи дози на облъчване [50].

Структурата на НАС слоя зависи от вида на енергетичните загуби на йоните в полимера. При преобладаващи електронни загуби (йонизиране на атоми и разкъсване на ковалентни връзки) структурата релаксира към графитоподобна фаза с sp^2 тип свързване между въглеродните атоми, докато при доминиращи междуядрени удари се формират диамантоподобни фази с sp^3 тип свързване [51]. Преобладаващият вид въглеродно свързване е основен фактор, който предопределя физичните свойства на йонномодифицирания слой, а оттам и потенциалните приложения на имплантирания полимер. Финото напасване на свойствата на модифицирания слой за дадени приложения е трипараметрична задача за подбор на вида, енергията и дозата на имплантиращите йони.

Крослинкингът между полимерните вериги в резултат от йонна имплантация води до повишаване на твърдостта и износоустойчивостта на повърхностния слой, както и на хидрофилните свойства на повърхността [52, 53] – ефект, който широко се използва в съвременните биосъвместими полимерни материали [54]. Йонното имплантиране обаче променя съществено оптичните и електричните свойства на модифицирания слой. Образуването на графтоподобни sp^2 свързани въглеродни фази под действие на йонното облъчване води до нарастване на повърхнинната проводимост на полимера с 10-15 порядъка. Този факт прави йонноимплантирани полимери ценен материал за органично-базираната електроника, както и за конструиране на ядрени детектори [48, 49, 51, 55, 56, 57, 58].

От особен технологичен интерес е йонното имплантиране на прозрачни полимери, тъй като карбонизираният повърхнинен слой има съществено различни оптични свойства – показател на пречупване и коефициент на поглъщане, в сравнение с обемния полимер [48, 59]. Това обуславя редица приложения на йонноимплантираните полимери в микрофотониката, дифракционната и нелинейната оптика [60, 61, 62].

Освен за технологични приложения, йонноимплантираните полимери представляват интерес и от фундаментална гледна точка, тъй като в тях се реализира специфична морфология на въглеродната фаза, нямаща аналог сред широко изучаваните алотропи на въглерода. Първичен структурен елемент в модифицирания слой са карбонизирани „капки“ с типичен размер 10–100 nm, обграждащи йонните трекове [63, 64], които в по-голям пространствен мащаб, ~ 1 μm , са организирани във фрактални структури [65]. Йерархичната структура на НАС слоя води до нестандартна температурна зависимост на електричното му съпротивление [66], както и до фазов преход изолатор-полуметал при критична йонна доза [67]. Докладвани са и свръхпроводящи свойства на смесени метал-полимерни филми в резултат от йонно облъчване [68].

4.2 Мотивация и цели на изследванията, описани в Глава 4

Полиметилметакрилатът (PMMA) е прозрачен полимер с отлични диелектрични свойства, които обуславят неговите приложения като диелектричен слой в органичната електроника и оптоелектроника. Установено е например, че използването на PMMA като диелектрик на гейта води до подобряване на характеристиките на органични тънкослойни транзистори [69, 70, 71]. Функционалността на PMMA обаче може да бъде значително разширена при облъчване с бързи йони посредством механизмите, описани по-горе. Установено е, че йонната имплантация в PMMA води до значително по-силно изразени промени на показателя на пречупване и коефициента на отражение на йонно-модифицирания слой в сравнение с други прозрачни полимери [72], дори при сравнително ниски енергии на йоните (типично 50–100 keV) [73, 74]. Това свойство прави йонно-имплантирания PMMA подходящ материал за изработване на интегрирани оптоелектронни вериги.

Научните резултати, описани в настоящата глава, са част от обширен проект за изследване на оптичните и електрични свойства на PMMA, имплантиран с нискоенергетични силициеви (Si^+) йони. Изборът на Si^+ беше продиктуван по няколко причини. Силициево-имплантирани неорганични полупроводници (например SiO_2) са известни като среди за направата на презаписващи се и програмируеми EPROM памети с ниско работно напрежение 0–10 V [75]. Например имплантирането на нискоенергетични (10 keV) силициеви йони в оксидния гейт при полеви транзистори позволява направата на нисковолтови неволатилни памети [76]. От тази гледна точка постигането на подобна функционалност в органични електронни елементи на базата на PMMA представлява технологично предизвикателство. Определен интерес представлява и възможността

имплантираните силициеви йони да клъстеризират в наночастици, имащи луминесцентни свойства, които не се наблюдават в обемния силиций.

Изследванията бяха проведени от колектив в състав Г. Хаджихристов, В. Георгиев, Ц. Иванов и Й. Маринов (ИФТТ – БАН), И. Стефанов (Физически факултет на СУ), Б. Флориан и Г. Блъскова (Институт по метрология – БАН), Е. Faulques (Институт по материали, гр. Нант, Франция), както и от дисертанта. Резултатите от изследванията са документирани в публикациите D5–D13. Колегите от институтите на БАН имат водещ принос при йонното имплантиране на образците, оптичните измервания на коефициента на отражение, както и при всички електрически измервания. В частност беше установен силен ефект на транспроводимост на йонно-модифицирания слой, който открива възможност за приложение на материала в органични полеви транзистори [D6,D7,D9]. И. Стефанов и Г. Хаджихристов имат водещ принос при изследване на оптичните нелинейни свойства на имплантираните образци (ефект на термолеца), а дисертантът – при всички Раманови и инфрачервени измервания и тяхната интерпретация, както и при симулацията на трековете на йоните в полимера. Изследването на фотолуминесцентните свойства на имплантираните образци е извършено от дисертанта съвместно с Dr. E. Faulques.

В подобно изследване е важно разработването на методи за структурно характеризиране на материала на микроноиво, както и проследяване на химичните промени, настъпващи в резултат от йонната имплантация. Приносът на дисертанта към настоящото изследване е в разработването на оптични спектроскопични методи, основаващи се на Раманова, инфрачервена и луминесцентна спектроскопия, чието комбинирано използване позволява получаването на изчерпателна структурна и химична информация за йонно-модифицирания слой. Въпреки, че методите са приложени в конкретния случай на PMMA, те имат достатъчно общ характер и могат да бъдат използвани за други имплантирани въглеродородни полимери.

4.3 Изследвани образци и експериментални методи

Обект на имплантиране бяха два вида плоскопаралелни пластинки PMMA с оптично качество с праг на 50% оптично поглъщане съответно 380 nm (UVA PMMA) и 300 nm (UVB PMMA). Образците бяха имплантирани с нискоенергетични – 30 и 50 keV, Si⁺ йони с интегрален поток вариращ от 10¹³ до 10¹⁷ йона/cm². За всяка от енергиите, образците са означени с D₀–D₆ в ред на нарастване на йонния поток, както е дадено в таблица 4.1.

Бяха извършени две серии Раманови измервания – неполяризационни с възбуждане от Ar⁺ лазер при дължина на вълната 514 nm на микро-Раманов спектрометър T64000, и поляризационни при набор от дължини на вълната $\lambda = 458, 488, 514$ (Ar⁺ лазер) и 633 nm (HeNe лазер) на спектрометър LabRAM.

Инфрачервени спектри на отражение и нарушено пълно вътрешно отражение (ATR) в спектралния интервал 450–4000 cm⁻¹ бяха бяха изследвани на Фурие-спектрометър Bruker-Vertex 70. За Крамерс-Крониг анализ и за Лоренцов фит на спектрите

на отражение беше използван разработен от дисертанта софтуер на програмния език MATLAB.

За изследване на спектрите на фотоуминесценция (ФЛ) бяха използвани две установки. В едната за възбуждане на спектрите беше използван Ar^+ лазер с фиксирана дължина на вълната 488 nm, като ФЛ сигнал се регистрираше с помощта на спектрофотометър SPEX, оборудван с двоен монохроматор и детектор – фотоумножител. Втора серия ФЛ измервания бяха извършени на спектрохлуориметър Fluorolog-3 в стационарен режим, с възбуждане от Хе-лампа.

Всички експерименти, описани в настоящата глава са извършени при стайна температура.

Таблица 4.1. Условно означение на образците според енергията и потока на имплантиращите йони.

	йонен поток (Si^+/cm^2)	
	$E = 30 \text{ keV}$	$E = 50 \text{ keV}$
D_0	неимплантиран полимер	
D_1	1.0×10^{13}	3.2×10^{14}
D_2	5.0×10^{13}	1.0×10^{15}
D_3	2.5×10^{14}	3.2×10^{15}
D_4	1.0×10^{15}	1.0×10^{16}
D_5	5.0×10^{15}	3.2×10^{16}
D_6	2.5×10^{16}	1.0×10^{17}

4.4 Макроскопични електрични и оптични свойства на йонноимплантираните образци PMMA

На фиг. 4.1 са показани спектри на оптично пропускане в интервала 300–800 nm за пластинки UVA PMMA при различни йонни потоци и съответно за енергии 30 и 50 eV на имплантиращите Si^+ йони. Очевидно е същественото намаляване на пропускането на изследваните образци в целия видим диапазон с увеличаване на йонния поток и за двете енергии на йоните. Това е общо свойство на йонноимплантираните полимери и обикновено се свързва с повишаване на оптичното поглъщане в резултат от структурния безпорядък поради разрушаване на полимерните вериги, както и с карбонизиране (графитизиране) на йонно-модифицирания слой [48, 49]. В нашия случай обаче не може да се изключи *a priori* и допълнително поглъщане в резултат от образуване на силициеви структури в дълбочина на имплантирания слой.

Въз основа на измерените коефициенти на оптично пропускане и на допълнителни измервания на отражение и на дифузното разсейване от модифицираната повърхност, беше пресметнат коефициентът $\alpha(\hbar\omega)$ на оптично поглъщане на йонноимплантираните образци като функция на енергията $\hbar\omega$ на падащите фотони (фиг. 4.2, (a) и (b)). От фигурите се вижда, че оптичното поглъщане се насища при йонни потоци от порядъка на 10^{15} йона/ cm^2 . Подобно насищане се наблюдава при йонна имплантация и на други въглеродородни полимери и се свързва с два конкуриращи се механизма – релаксация на структурата към аморфна въглеродна фаза (НАС) с преобладаващ sp^2 тип свързване и същевременно разкъсване на вече формираните sp^2 връзки в резултат от продължаващото йонното облъчване.

Спектрите на оптично поглъщане могат да бъдат описани добре с модела на Таус:

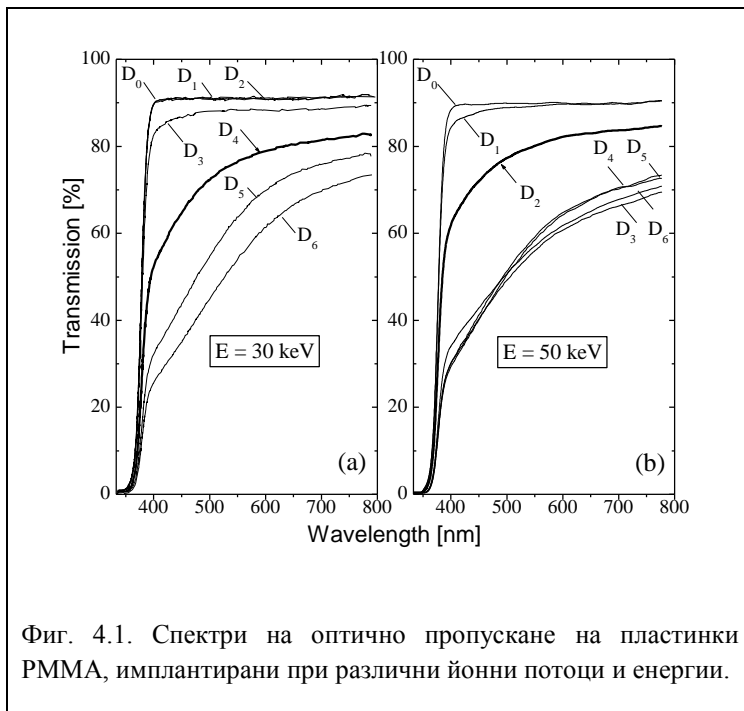
(4.1)

$$\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g)^2,$$

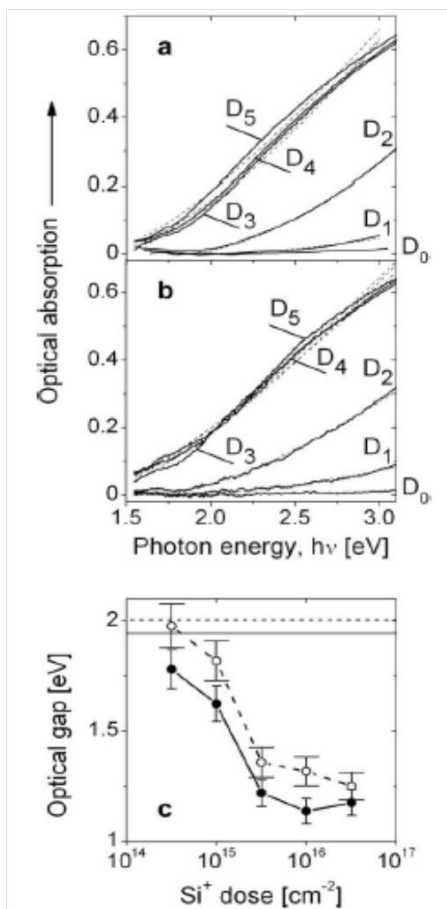
където E_g е широчината на оптичната забранена зона, а B – коефициент на пропорционалност. Степенният показател за всички изследвани образци има стойност $n \approx 2$, която е характерна както за разрешени индиректни преходи в \mathbf{k} -пространството, така и за поглъщане в аморфни материали [77, 78]. Подобна зависимост на коефициента на поглъщане от енергията е добре известна за хидрогенизиран аморфен въглерод и е още едно доказателство за формиране на НАС фаза в резултат от йонното облъчване [79, 80, 81].

На фиг. 4.2 (с) е показана зависимостта на широчината E_g на оптичната забранената зона от йонния поток за UVA и за UVB PMMA. И за двете серии образци се наблюдава съществено намаляване на E_g с увеличаване на йонния поток до около 10^{15} йона/ cm^2 , като при по-високи йонни потоци E_g се променя много слабо. Намаляването на широчината на забранената зона в имплантираните образци, може да бъде свързано с увеличаване на средния размер на sp^2 -свързаните (графитоподобни) въглеродни кълъстери [48, 82], които се формират в йотнно-модифицирания НАС слой.

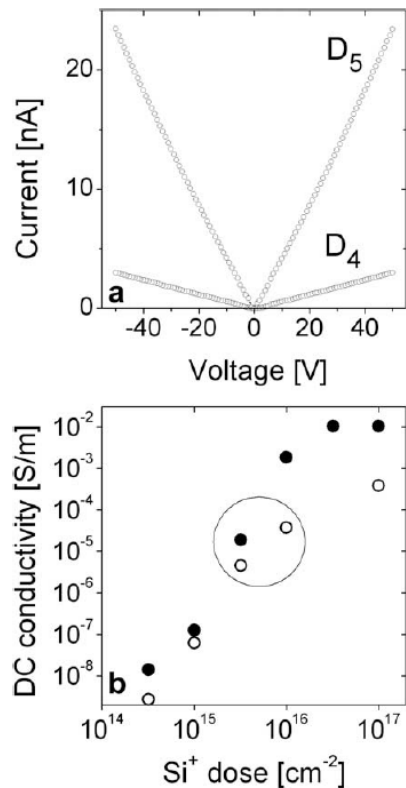
Добре известен факт е, че π -електроните от спрегнатите C=C връзки в графитоподобните кълъстери дават основния принос към електрическата проводимост на аморфните въглеродни фази, както и на йонноимплантираните полимери, посредством „скокове“ (хопинг) между контактуващите кълъстери [49, 48, 79]. Si⁺-имплантирания PMMA показва типична Омова волт-амперна характеристика, както и съществено нарастване на електричната си проводимост с увеличаване на йонния поток (фиг. 4.3). При йонни потоци над 10^{16} йона/ cm^2 проводимостта на полимера, $\sigma \propto 10^{-2}$ S/m, става по-висока от тази на чистия силиций при стайна температура. Интересно е да се отбележи, че зависимостта на проводимостта от йонния поток е реципрочна спрямо тази на оптичната забранена зона (вж. фиг. 4.2 и 4.3), което доказва, че основният параметър, определящ проводимостта, е размерът на графитоподобните кълъстери.



Фиг. 4.1. Спектри на оптично пропускане на пластинки PMMA, имплантирани при различни йонни потоци и енергии.



Фиг. 4.2. Коефициент на оптично поглъщане като функция на енергията на фотона при различни йонни потоци D : (a) UVA PMMA и (b) UVB PMMA. (c) Широчина на оптичната забранена зона като функция на йонния поток при UVA (прекъсната линия) и UVB (непрекъсната линия) PMMA.



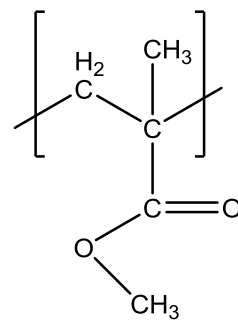
Фиг. 4.3. (a) Постояннотокови (DC) волтамперни характеристики на имплантираните UVB образци при йонни потоци D_4 и D_5 , съответно 1.0×10^{16} и $3.2 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$; (b) DC проводимост на йонноимплантираните UVA (○) и UVB (●) образци при различни йонни потоци. Оградени са точките, съответстващи на йонни потоци, при които се наблюдава транзисторен полеви ефект.

4.5 Структурно характеризиране на йонномодифицирания слой в имплантирания PMMA чрез Раманова спектроскопия и фотолуминесценция

Йонноимплантираните образци от PMMA имат редица интересни за приложения свойства, които са свързани с образуването на графитоподобен НАС слой в резултат от йонното облъчване. От тази гледна точка възниква принципният въпрос за структурното характеризиране на НАС слоя, най-вече по отношение на средния размер на sp^2 -свързаните клъстери. Освен това макроскопичните оптични и електрически измервания не дават отговор на въпроса за евентуалното образуване на силициеви наноструктури в резултат от клъстеризирането на имплантиращите йони. Този ефект, ако съществува, се очаква да бъде най-силен при високи йонни потоци. Рамановата спектроскопия е един от основните инструменти при изследването на въглеродните алотропи. От тази гледна точка

възникна естествената идея да използваме аналитичната мощ на Рамановата спектроскопия при структурното характеризиране на карбонизирания слой в имплантираните РММА образци. Също така, Рамановата спектроскопия би позволила да се установи образуването на свързани силициеви структури, тъй като силицият е сравнително силен Раманов разсейвател. Евентуалното функционализиране между силициевите йони и полимерната матрица би могло да бъде изследвано и чрез фотолуминесцентна спектроскопия.

На фиг. 4.4 е показан елементарният мономер $C_5O_2H_8$ на полимера РММА, а на фиг. 4.5 (а) е представен съответният Раманов спектър на неимплантиран UVA-РММА, снет при възбуждане с дължина на вълната $\lambda = 514 \text{ nm}$. В таблица 4.2 е дадено отнасяне на основните ивици на разсейване към трептения на съответните функционални групи на полимера [83]. На фиг. 4.10 (b)–(d) са показани спектри, снети от имплантирани РММА образци при йонни потоци съответно 1.0×10^{15} , 3.2×10^{15} и 1.0×10^{17} йона/ cm^2 . Съответните Раманови спектри за UVB-РММА преди и след имплантиране са дадени на фиг. 4.6.



Фиг. 4.4

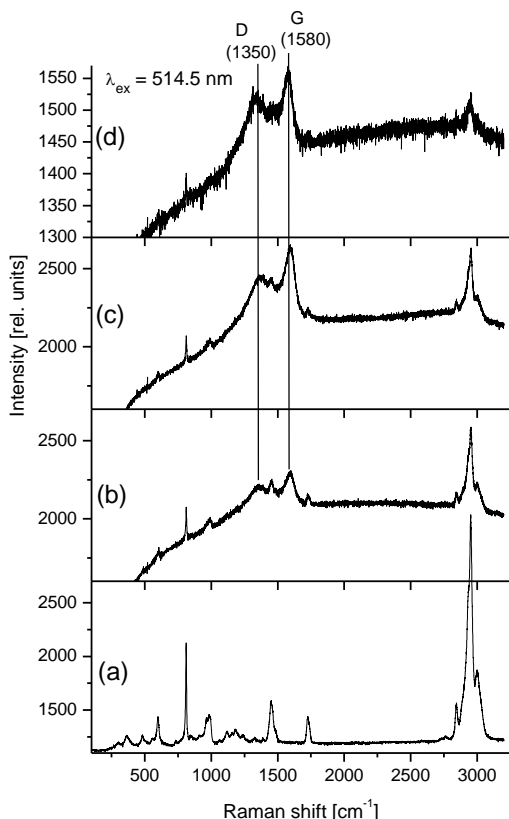
Таблица 4.2. Отнасяне на ивиците в Рамановия спектър на РММА към характеристични трептения на функционални групи.

Честота (cm^{-1})	Описание на трептенето
810	CH_3 – „клатене” спрямо въглеродния скелет
960–990	–C–C– колективни надлъжни трептения на въглеродния скелет
1000–1240	C–O–C надлъжни трептения
1370	CH_2 деформационни трептения
1450	CH_3 деформационни трептения
1730	C=O надлъжни трептения
2800–3000	C–H надлъжни трептения

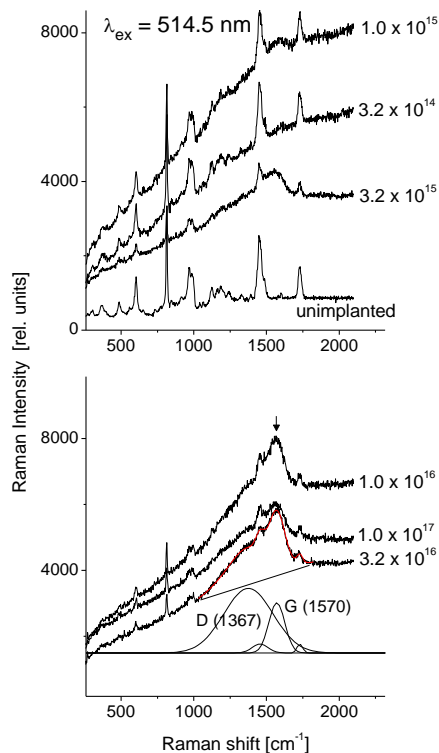
Основните промени в спектъра на двете групи образци в резултат от йонното имплантиране са сходни и могат да се обобщят по следния начин:

1. Потискане на характеристичните Раманови линии на полимера.
2. Поява на две широки ивици на разсейване при честоти около 1350–1370 и 1570–1580 cm^{-1} . Двете ивици са ясно различими при UVA-РММА. В случая на UVB-РММА нискочестотната ивица е по-слабо загатната, но може да бъде разделена чрез спектрална деконволюция с Гаусови функции.

3. Поява на широк луминесцентен фон с максимум при честотно отместване 2000–3000 cm^{-1} спрямо лазерната линия ($\lambda = 514 \text{ nm}$), което съответства на дължина на вълната 570–610 nm .



Фиг. 4.5. Раманови спектри на UVA-PMMA при възбуждане с дължина на вълната 514 nm: неимплантиран полимер (a) и образци, имплантирани при енергия на йоните 50 keV и йонни потоци 1.0×10^{15} (b), 3.2×10^{15} (c) и 1.0×10^{17} (d) йона/ cm^2 .



Фиг. 4.6. Раманови спектри на UVB-PMMA при възбуждане с дължина на вълната 514 nm. Даден е спектър на неимплантирания образец, както и на имплантираните образци при енергия на йоните 50 keV. Йонните потоци са дадени вдясно от съответните спектри в единици йони/ cm^2 .

Намаляването на интензивността на линиите на полимера се дължи както на разкъсване на основните функционални групи в резултат от йонната имплантация, така и на по-слабото оптично пропускане на повърхнинния слой, което води до намаляване на ефективния разсейващ обем. Честотите на новите ивици на разсейване съответстват на D ($1350\text{--}1370 \text{ cm}^{-1}$) и G ($1570\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$) линиите във въглеродни фази с sp^2 тип свързване [84, 85]. G-линията отговаря на надлъжно трептене на спрегнати C=C връзки и се наблюдава както в линейни, така и в циклични (ароматни) π -спрегнати системи [86]. D-инията обаче е специфична само за въглеродни фази с хексагонално (графитоподобно) подреждане и се

дължи на симетрично радиално трептене на ароматните въглеродни пръстени [85, 87]. В графита и графена G-линията съответства на двукратно-изродено E_{2g} трептене от Г-точката на зоната на Брилуен. D-линията произлиза от A_g трептене по границата на зоната на Брилуен (точката K), което е Раманово-неактивно в идеална хексагонална решетка. Затова Рамановата активност на D-линията се свързва с дефекти на хексагоналното подреждане и атомен безроляджък, например в аморфни въглеродни фази [84, 88, 89], а също така с крайноразмерни ефекти – както в нанокристален графит [89, 90, 91]. Затова отношението $I(D)/I(G)$ на интегралните интензивности на D и G-линията, съответно, носи ценна информация за степента на атомен безпорядък в различни въглеродни фази. В системи с добре изразено далечно подреждане, като графит и графен, обикновено се използва емпиричното съотношение на Tuinstra и Koenig (ТК) [92]:

$$(4.2) \quad I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a ,$$

където L_a е характерният размер на нанокристалите графит/графен или съответно средното разстояние между дефектите на кристалната решетка в случай на кристали с голям размер. Емпиричният коефициент $C(\lambda)$ зависи слабо от дължината λ на възбуждащата светлина, като $C(514 \text{ nm}) \approx 44 \text{ \AA}$. Както показва анализът на Ferrari и Robertson, ТК съотношението е валидно за нанокристални системи с $L_a \gtrsim 20 \text{ \AA}$ [84]. За аморфен въглерод, където характерната дължина на хексагонално подреждане е по-малка, то следва да бъде заменено със зависимостта:

$$(4.3) \quad I(D)/I(G) = C'(\lambda) \times L_a^2 ,$$

където L_a има смисъл на размер на π -спрегнатите кълъстери с хексагонално (графитоподобно) подреждане. Коефициентът $C'(\lambda)$ се определя от условието за непрекъснато „съшиване” на уравненията (4.2) и (4.3) при $L_a \approx 20 \text{ \AA}$, т.е. $C'(514 \text{ nm}) \approx 0.0055 \text{ \AA}^{-2}$ [84].

Появата на G и D-линиите на въглерода в спектрите на имплантираните образци РММА е убедително доказателство за формиране на аморфна въглеродна фаза с преобладаващо sp^2 свързване и е в пълно съответствие с повишаването на проводимостта на йонномодифицирания слой. Значителната широчина, FWHM $\sim 100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$, и Гаусовата форма на D-линията говорят за голяма дисперсия на размерите на графитоподобните въглеродни кълъстери. Средният размер L_a на тези кълъстери може да бъде оценен чрез съотношението (4.3) на Ferrari и Robertson. За йонни потоци под $10^{15} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ G и D-линията са маскирани от луминесцентния фон и грешката при определяне на отношението $I(D)/I(G)$ е твърде голяма. При по-големи йонни потоци обаче интегралните интензивности на D и на G линията могат да бъдат оценени достатъчно точно чрез фитиране с Гаусови линии (вж. фиг. 4.6). Резултатите от фита заедно с оценените стойности на L_a са дадени в таблица 4.3.

Таблица 4.3. Средни стойности на отношението $I(D)/I(G)$ за двете серии имплантирани образци РММА при йонни потоци $\geq 10^{15}$ йона/ cm^2 . Дадени са и оценените стойности L_a на графитоподобните въглеродни кълстери. В рамките на статистическата грешка отношението $I(D)/I(G)$ и съответните стойности на L_a не зависят от йонния поток.

серия образци	$I(D)/I(G)$	L_a (Å)
UVA	1.8 ± 0.4	18
UVB	3.7 ± 0.7	26

Прави впечатление, че средният размер на графитоподобните кълстери в UVB образците е значително по-висок от този в UVA образците. Този факт корелира с по-малката широчина E_g на оптичната забранена зона (фиг. 4.2) и по-голямата проводимост (фиг. 4.3) на UVB РММА в сравнение с UVA РММА. Липсата на изразена зависимост на $I(D)/I(G)$ и L_a от йонния поток съответства на платото в зависимостта на E_g и на σ от йонния поток при потоци над 10^{15} Si^+/cm^2 (фиг. 4.5 и 4.6).

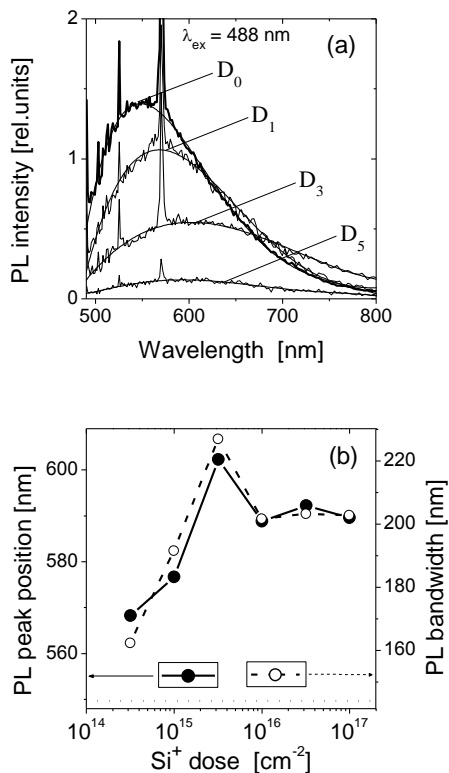
Въпреки снемането на голям брой спектри от имплантираните образци при големи времена на набиране, не бяха детектирани характеристични вибрационни линии, свързани с функционализиране на силиция към полимера: Si–C (780 cm^{-1}), Si–O ($1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$), Si–H (2100 cm^{-1}) и Si–H₂ (910 cm^{-1}), или Si–Si при 480 cm^{-1} и 520 cm^{-1} , съответно за аморфен и кристален силиций [93]. Следователно Рамановата спектроскопия не потвърждава съществуването на силициеви наноструктури, възникващи в резултата от имплантирането на Si^+ , нито установява образуването на химични връзки между силиция и полимера. Една от причините за това може да бъде фактът, че ефективният разсейващ обем за евентуалните силициево-базирани структури е твърде малък и техният Раманов сигнал е маскиран от значително по-силният Раманов сигнал на аморфния въглерод, както и от фотолуминесцентния фон.

Широк фотолуминесцентен (PL) фон със спектрален максимум при $\approx 600 \text{ nm}$ и с характерна асиметрична форма се наблюдава и в други йонно-имплантирани полимери [65, 94], и по-общо е характерен за НАС фазите [81]. На фиг. 4.7 (а) е показана серия от фотолуминесцентни спектри, снети от образци UVA РММА при различни йонни потоци и при възбуждане с $\lambda = 488 \text{ nm}$ от аргонов лазер. Върху PL фона са насложени Рамановите линии на полимера. На фиг. 4.7 (b) е показана зависимостта на спектралния максимум и спектралната широчина на фона от йонния поток. Прави впечатление, че с увеличаване на йонния поток максимумът, както и широчината на фона, се изместват към по-големите дължини на вълната. Еволюцията на спектралния максимум корелира с намаляването на широчината на оптичната забранена зона (вж. фиг. 4.2), което ни дава основание да припишем PL фона именно на хидрогенизиран аморфен въглерод в йонномодифицираният слой. Алтернативната хипотеза, че PL фонът се дължи на силициеви наноструктури, е

малковероятна. От една страна фотолуминесцентния спектър на силициеви наночастици е отместен към по-големи дължини вълната (650–700 nm), а от друга – PL ивиците са симетрични и със значително по-малка широчина, ≈ 120 nm [95, 96].

В заключение, имплантирането на PMMA полимер със силициеви йони води до промени в Рамановия спектър на полимера, които са характерни за образуването на хидрогенизирана въморфна въглеродна фаза с преобладаващо sp^2 свързване. Отношението $I(D)/I(G)$ ни позволява да оценим средния размер L_a на компактните графитоподобни клъстери – до 10–20 Å. Оказва се, че размерът на клъстерите корелира с електричната проводимост на имплантирания слой и с широчината на забранената зона на материала.

Нито в Рамановите, нито във фотолуминесцентните спектри на имплантирания полимер се наблюдават характеристични линии на силициеви фази или линии, характерни за химично свързване на имплантиращите силициеви йони към полимера.



Фиг. 4.7. (а) Фотолуминесцентни спектри при възбуждане $\lambda = 488$ nm на UVA PMMA, имплантиран при енергия 50 keV на Si^+ йони и за различни йонни потоци D_0 – D_5 (D_0 съответства на неимплантиран PMMA). (б) Зависимост на положението на спектралния максимум (●, лявата ос) и пълната широчина на половин височина (FWHM) на PL ивицата (○, дясната ос).

4.6 Характеризиране на химичното свързване в йонноимплантирани полимери чрез инфрачервена диференциална спектроскопия на отражение

Въпреки, че Рамановата и фотолуминесцентната спектроскопия дават съществена информация за карбонизираната фаза в йонномодифицирания слой на полимера, в конкретния случай те имат и един съществен недостатък. Рамановите линии на самия полимер биват маскирани от значително по-силния фотолуминесцентен фон, както и от широките Раманови ивици на аморфната въглеродна фаза. Затова Рамановата

спектроскопия не позволява по-детайлно характеризирани на химичните промени в полимера в резултат от бомбардирането му с бързи йони. Това е проблем, не само в конкретния случай на РММА, но при всички йонно-имплантирани въглеродородни полимери.

Инфрачервената спектроскопия се оказва по-чувствителна към промените на химичното свързване в йонно-имплантираните полимери, защото D- и G-линиите на графитоподобната фаза съответстват на центросиметрични атомни трептения, които не са инфрачервено активни. Например за разкъсването на основните функционални групи в облъчения полимер може да се съди качествено по намаляването на интензитета на инфрачервените абсорционни линии както чрез ATR спектроскопия [97], така и чрез трансмисионна спектроскопия [98].

Целта на настоящата работа е да бъдат разширени възможностите на спектроскопията в средната инфрачервена област за *недеструктивно количествено* характеризирани на химичните промени в йонно-имплантираните полимери. Ние предлагаме нов подход, който се основава на т.нар. диференциална спектроскопия на отражение (DRS от англ. differential reflection spectroscopy) [99, 100, 101] в средната инфрачервена област, съчетана с Лоренцов осцилаторен модел. За разлика от ATR, този метод дава директна количествена информация за химичните промени в слой с дебелина $d \ll \lambda$, т.е. в нашия случай именно за йонномодифицирания слой ($d \sim 100$ nm, $d/\lambda \ll 1$). По-долу е дадена подробна теоретична обосновка на метода, след което той е приложен за конкретния случай на образците РММА, имплантирани със силициеви йони.

4.6.1 Теоретична обосновка на метода

Преди всичко е нужно да бъде дефинирана количествена мярка за химичните промени, настъпващи в полимера в резултат на йонното облъчване, след което да бъде описана процедура за нейното експериментално измерване. За целта ще припомним, че в средната инфрачервена област ($\lambda = 5 - 50 \mu\text{m}$) честотнозависимата диелектрична проникваемост $\varepsilon(\omega)$ на диелектриците може да бъде представена като суперпозиция на: (i) монотонна нерезонансна част $\varepsilon_{\text{nr}}(\omega)$, която описва приноса на високочестотните оптични електронни преходи през забранената зона на диелектрика и (ii) силноосцилираща резонансна част, дължаща се на инфрачервено-активните фонони на материала – т.нар. Лоренцови осцилатори:

$$(4.4) \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{nr}}(\omega) + \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}$$

Параметрите ω_j и γ_j са съответно резонансната честота и константата на затихване на j -тия Лоренцов осцилатор, а f_j – безразмерната сила на j -тия осцилатор, която е равна на приноса дадения осцилатор към статичната диелектрична проникваемост на материала, т.е.

$\varepsilon_0 = \varepsilon_{nr}(0) + \sum_j f_j$. В случай на въглеродороден полимер, като РММА, Лоренцовите осцилатори съответстват на характеристични трептения на функционалните групи, изграждащи полимера. Съответно силата на даден осцилатор е пропорционална на обемната концентрация на пораждащите го функционални групи. Следователно за разграждането на дадена функционална група под действие на имплантиращите йони може да се съди по намаляването на силите на съответните осцилатори. Така, за всяка функционална група на полимера ние въвеждаме параметъра „степен на разкъсване”, S , зависещ от йонния поток Φ :

$$(4.5) \quad S(\Phi) = \frac{\sum_k [f_k(0) - f_k(\Phi)]}{\sum_k f_k(0)}$$

където индексът k пробягва всички осцилатори, отговарящи на трептене на дадената функционална група. Силата на осцилатора $f_k(0)$ съответства на неимплантирания полимер, а $f_k(\Phi)$ – на имплантирания при йонен поток Φ полимер. От дефиницията следва, че степента на разкъсване показва каква относителна част от дадена функционална група се разрушава в резултат на йонното бомбардиране. По-долу ще опишем методология, която позволява определяне на степента на разкъсване чрез сравнителен анализ на спектрите на отражение от неимплантирания и от имплантирания полимер.

За целта ще разгледаме дебела подложка (обемн материал) с честотнозависима диелектрична проницаемост $\varepsilon_S(\omega)$. Честотнозависимият коефициент $R(\omega)$ на отражение от подложката при нормално падане се дава с формулата на Френел:

$$(4.6) \quad R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_S(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_S(\omega)} + 1} \right|^2$$

Ако подложката е покрита с тънък слой вещество с диелектрична проницаемост $\varepsilon_L(\omega)$, различна от $\varepsilon_S(\omega)$, дори при малка дебелина d на слоя, коефициентът $R'(\omega)$ на отражение от тази структура може да се различава забележимо от коефициента на отражение на чистата подложка. Относителната разлика $(R' - R)/R \equiv \Delta R/R$ на двата коефициента на отражение, се нарича *коефициент на диференциално отражение*. В случай, че $d \ll \lambda$, чрез линейризиране на уравненията на Френел по отношение на параметъра d/λ , се получава [99]:

$$(4.7) \quad \frac{\Delta R(\omega)}{R(\omega)} = 8\pi\bar{\nu}d \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon_L(\omega) - 1}{\varepsilon_S(\omega) - 1} \right)$$

където $\bar{\nu} = 1/\lambda = \omega/(2\pi c)$ е вълновото число на падащата електромагнитна вълна, а Im означава имагинерна част.

Оригиналният метод DRS се основава на факта, че коефициентът на диференциално отражение има спектрални максимуми, съответстващи на максимумите в

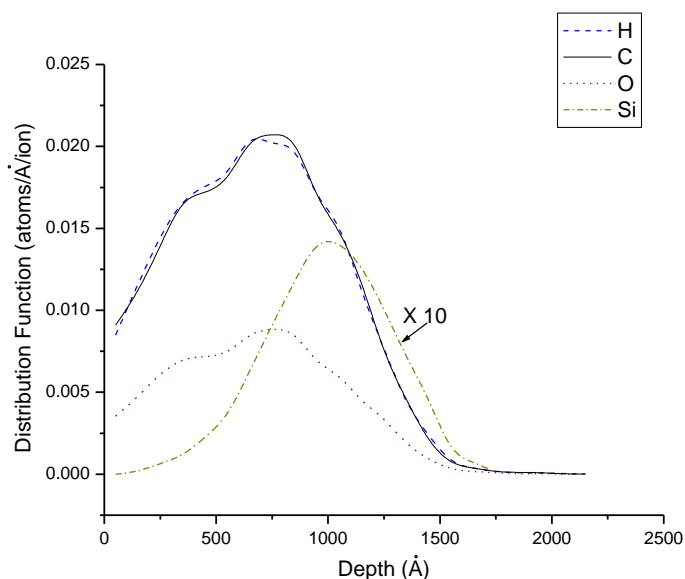
оптичното поглъщане на тънкия слой. По този начин чрез DRS може да бъдат идентифицирани характеристични линии на поглъщане на адсорбирани по дадена повърхност молекули, както и да бъдат изследвани количествено оптичните свойства на тънки слоеве, ако е известна диелектричната проницаемост на подложката. Така например DRS се използва широко при изследване на повърхността на полупроводници [102] или на тънки полимерни филми върху различни подложки [103, 104, 105], когато непосредственото измерване на поглъщането е затруднено или невъзможно.

Нашата хипотеза беше, че йонноимплантираните полимери също могат да бъдат разгледани в рамките на приближението (4.7), като неимплантираният полимер играе ролята на подложка с диелектричната проницаемост $\varepsilon_S(\omega)$, а йонномодифицирания слой – на тънък филм с дебелина $d \ll \lambda$ ($d \sim 100$ nm, $\lambda \sim 10$ μ m). Тъй като модифицираният слой е химически нехомогенен по своята дебелина, в уравнение (4.7) следва да му се съпостави усреднена диелектрична проницаемост $\varepsilon_L = 1/d \int_0^d \varepsilon(z) dz$, където $\varepsilon(z)$ е локалната диелектрична проницаемост на дълбочина z . Като използваме уравнение (4.7) да запишем в явен вид за коефициента на отражение от йонномодифицирания слой:

$$(4.8) \quad R'(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_S(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_S(\omega)} + 1} \right|^2 \left\{ 1 + 8\pi\bar{v}d \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon_L(\omega) - 1}{\varepsilon_S(\omega) - 1} \right) \right\}$$

Нашия метод се състои в определяне на силите на осцилаторите за неимплантирания полимер и за йонномодифицирания слой чрез фитиране на техните спектри на отражение съответно чрез уравнения (4.6) и (4.8). Съответните фитове ще наричаме по-нататък условно LO (Lorentz oscillator) фит и LO+DR (Lorentz oscillator + differential reflection) фит. От осцилаторните сили на неимплантирания и на имплантирания полимер може да бъдат пресметнати степените на разкъсване за всички функционални групи, чиито трептения са детектируеми в спектъра на отражение.

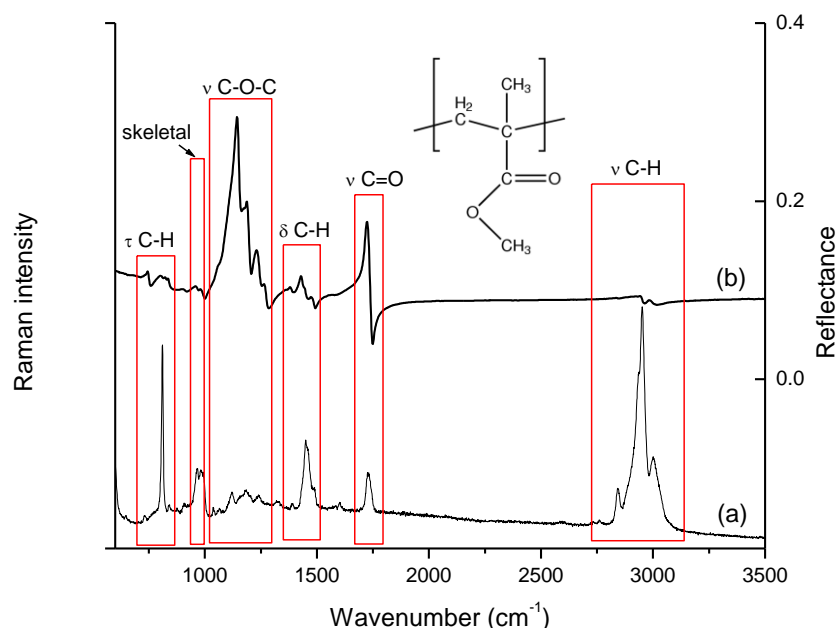
От уравнение (4.9) е ясно, че фитирането на спектъра на отражение на имплантирания полимер е възможно само, ако е известна дебелината d на йонномодифицирания слой. Тя не може да бъде определена еднозначно въз основа на предложения спектрален метод. Както ще видим в следващия раздел, нашият подход позволява да се получи единствено оценка отдолу за дебелината на модифицирания слой. Затова ние получихме независима оценка за d чрез Монте-Карло симулиране на трековете на Si^+ йоните в PMMA. За целта използвахме програмата SRIM, като бяха симулирани трековете на 10^5 йона с енергия 50 keV. На фиг. 4.9 са представени функциите на разпределение в дълбочина на избитите атоми на полимера (H,C,O), както и на имплантиращите силициеви йони. Ясно се вижда, че и четирите функции на разпределение клонят към нулева стойност при дълбочини по-големи от 1700 Å. Затова в по-нататъшния анализ ще приемем стойността $d = 170$ nm.



Фиг. 4.9. Функции на разпределение в дълбочина на имплантирания слой на избитите от полимера атоми – H, C, O и на имплантиращите йони – Si. Изчисленията са направени с програмата SRIM и представляват симулация на трековете на 10^5 йона.

4.6.2 Експериментални резултати и тяхната интерпретация

На фиг. 4.10 (a) и (b) са сравнени, съответно, Раманов спектър и инфрачервен спектър на отражение от неимплантиран РММА. Вижда се, че на всички Раманово-активни трептения на полимера съответстват характерни дисперсионни особености в инфрачервения спектър. Високочестотните моди в интервала $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ съответстват на надлъжни С–Н трептения. Те са интензивни в Рамановия спектър, но са слабо застъпени в спектъра на отражение. Надлъжните трептения на карбонилната С=О група при 1730 cm^{-1} , както и на естерната С–О–С група в диапазона $1000\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ са особено интензивни в инфрачервения спектър поради полярния характер на химичната връзка между въглеродния и кислородния атом. Добре застъпени както в Рамановия спектър, така и в спектъра на отражение, са вибрационните моди в интервала $1370\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, които съответстват на деформационни трептения на метилната CH_3 и метиленната CH_2 група. В нискочестотната част на двата вида спектри могат да бъдат идентифицирани съответните моди на „клатене“ на двете групи спрямо въглеродния скелет на полимера – при 810 и 750 cm^{-1} съответно. Най-накрая, спектралната ивица в интервала $960\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ отговаря на трептения на въглеродния скелет на полимера. Ивицата е по-слабо изразена в инфрачервения спектър поради неполярния характер на С–С връзките, но въпреки това може да бъде надежно идентифицирана.



Фиг. 4.10. Сравнение на Раманов (а) и инфрачервен спектър на отражение (б) от неимплантиран РММА. Дадено е отнасянето на основните ивици в двата спектъра към пораждащите ги трептения на съответните функционални групи. На вставката е представена структурата на елементарния мономер на РММА.

На фиг. 4.11 са сравнени спектри на отражение от образци РММА, имплантирани при различни йонни потоци (непрекъснатите линии) със спектъра на отражение от неимплантирания полимер (пунктираната линия). Ясно се забелязват следните промени на спектрите в резултат от йонното имплантиране:

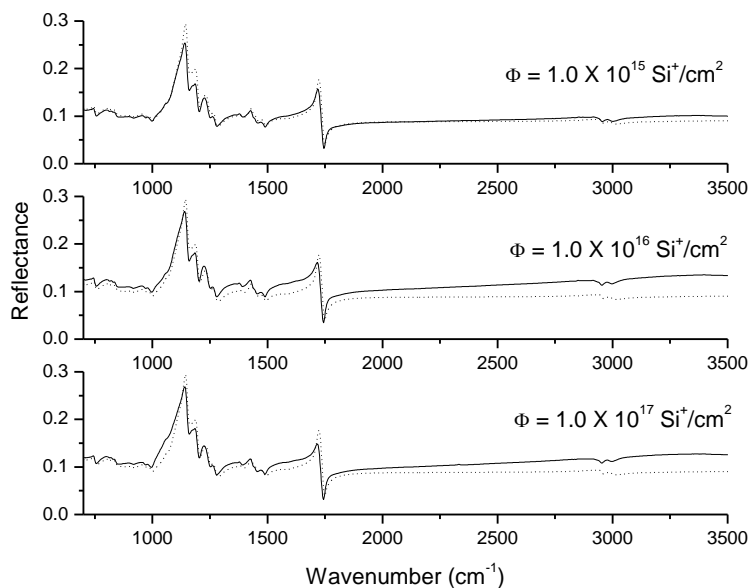
1. потискане на вибрационните дисперсионни особености, което е най-силно изразено за надлъжното C=O трептене при 1730 cm^{-1} ;
2. появата на широк безструктурен фон, който нараства монотонно с увеличаване на честотата.

Отслабването на вибрационните особености може да бъде обяснено с намаляване на осцилаторните сили на съответните вибрационни моди, което е резултат от разкъсване на химичните връзки в полимера. Допълнителният фон се наблюдава във високочестотната област на спектъра, където диелектричната проницаемост $\epsilon_S(\omega)$ е практически постоянен. Съгласно с уравнение (4.7) нарастването на $\Delta R/R$ означава допълнително оптично поглъщане в йонноимплантирания слой. То най-вероятно се дължи на графитоподобната фаза, образуваща се в резултат от йонното имплантиране. Ние отчетохме това поглъщане феноменологично чрез добавяне на имагинерна част $iA\omega$ към нерезонансната диелектричната проницаемост на имплантирания полимер: $\epsilon_{nr}(\omega) = \epsilon_L(0) + iA\omega$.

На фиг. 4.12 (а) е показан LO фит на спектъра на отражение на неимплантиран РММА. Фитираните параметри на Лоренцовите осцилатори бяха използвани за пресмятане на диелектричната проницаемост $\epsilon_S(\omega)$, която, както видяхме, е нужна за фитиране на отражателните спектри на имплантирания полимер. След това спектрите на отражение на имплантираните образци бяха моделирани чрез LO+DR фит, при който бяха варирани осцилаторните сили, а резонансните честоти и широчините на вибрационните линии бяха фиксирани. При фита бяха варирани също така параметрите ϵ_∞ и A

на нерезонансната част на диелектричната проницаемост $\epsilon_L(\omega)$ на йонномодифицирания слой. На фиг. 4.12 (b) е показан LO+DR фит на отражателния спектър на образец РММА, имплантиран с йонен поток $1.0 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$. На фиг. 4.13 (а) е показана зависимостта на степента на разкъсване S , дефинирана съгласно уравнение (4.5), от имплантирания йонен поток Φ . Степента на разкъсване на C–H връзките беше пресметната въз основа на сума от осцилаторните сили на надлъжните C–H трептения в интервала $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ и на деформационните C–H трептения в интервала $1370\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$. За естерните C–O–C групи бяха използвани модите в интервала $1000\text{--}1240 \text{ cm}^{-1}$, а за двойната C=O връзка – единствено надлъжното трептене при 1730 cm^{-1} .

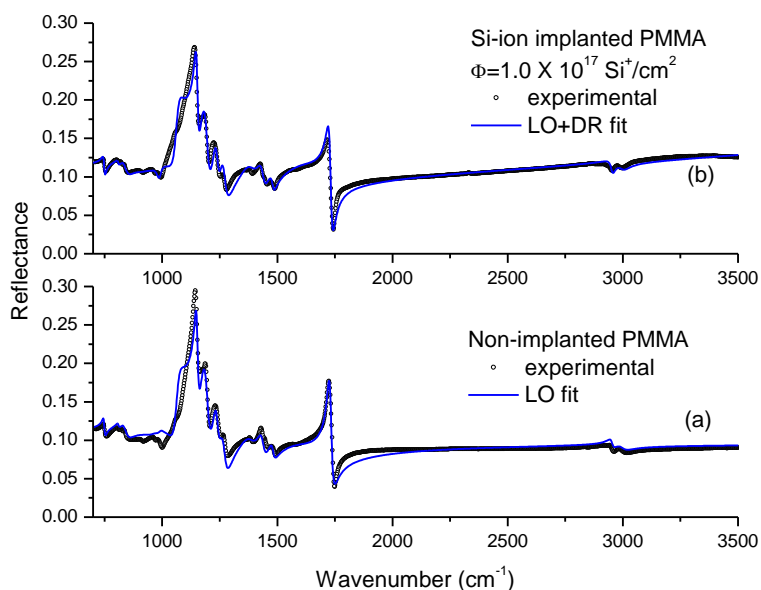
Резултатите показват, че разкъсването на основните функционални групи на полимера зависи немонотонно от йонния поток. При потоци до $1.0 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ преобладаващият процес е разкъсване на двойните C=O връзки. При по-големи потоци обаче се наблюдават различни конкуриращи се процеси, като топлинно отгряване, което води до намаляване на степента на разкъсване на C=O и C–H връзките в метилните групи. Минимумът в степента на разкъсване на C–O–C групите при потоци около $1.0 \times 10^{15} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ може да бъде обяснен с процес на възстановяване, предизвикан от разкъсване на карбонилните групи, последвано от формиране на кислороден „мост“ към съседен въглероден атом: $\text{C=O} + \text{C} \rightarrow \text{C-O-C}$.



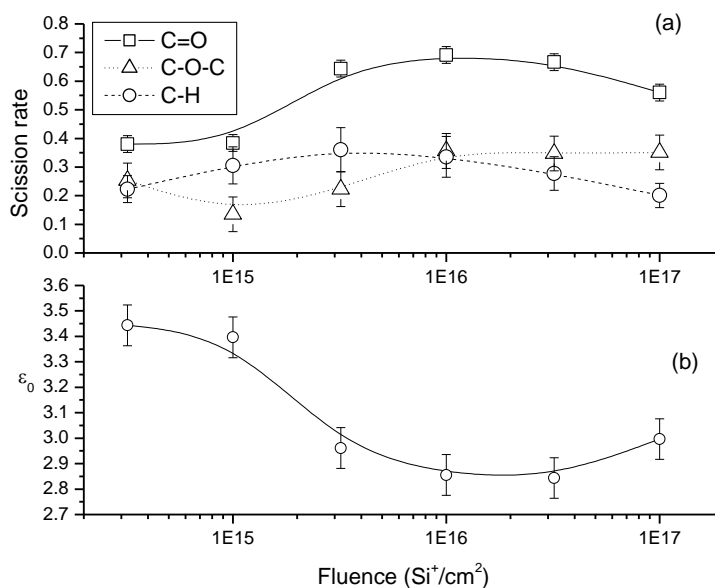
Фиг. 4.11. Поредица от инфрачервени спектри на отражение на образци РММА, имплантирани при различни йонни потоци Φ (непрекъснатите линии). За сравнение са дадени и спектрите на отражение на неимплантиран РММА (пунктирани линии).

Интересно е да се отбележи, че нашите оценки за степените на разкъсване се съгласуват добре с XPS изследвания на PMMA, имплантиран със силициеви йони със съпоставиме енергия [106, 107]. По-специално тези работи потвърждават нашия извод, че имплантиращите йони взаимодействат по-силно и разкъсват с по-голяма вероятност двойните C=O връзки, отколкото C-O-C групите.

Статичната диелектрична възприемчивост на неимплантирания PMMA беше оценена чрез LO фита на $\epsilon_0 = 3.62 \pm 0.04$. На фиг. 4.13 (b) е показана зависимостта на ϵ_0 от йонния поток за имплантираните образци. При увеличаване на йонния поток статичната диелектрична проникваемост се променя в обратна посока спрямо спрямо степента на разкъсване на двойните C=O връзки. Тази корелация може да се обясни с факта, че основен принос към статичната диелектрична проникваемост на поли-



Фиг. 4.12. (a) LO фит на спектъра на отражение на неимплантиран PMMA. (b) LO+DR фиг на спектъра на отражение от образец PMMA, имплантиран с йонен поток $1.0 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$.



Фиг. 4.13. Степени на разкъсване на основните функционални групи на PMMA (a) и статична диелектрична проникваемост ϵ_0 на йонно-модифицирания слой (b) като функция на йонния поток.

мера дават силно полярните C=O връзки, поради което тяхното разкъсване води до намаляване на ϵ_0 .

4.6.3 Изводи и заключения

Йонното имплантиране променя забележимо вибрационните особености в инфрачервените спектри на отражение на органичните полимери. Ние анализирахме количествено тези промени като използвахме теорията на диференциалното отражение от тънки слоеве, съчетана с Лоренцовия осцилаторен модел. Доказахме, че степента на разкъсване на химичните връзки в полимера при йонно имплантиране може да бъде анализирана в термините на осцилаторните сили, свързани с трептенията на съответните функционални групи. Освен проследяване на промените в химичното свързване, нашият подход позволява характеризирание на електричните свойства на тънкия йонномодифициран слой, по-специално на статичната му диелектрична проницаемост, която е важен параметър за електронни приложения на този тип материали.

В нашето изследване методът беше приложен за конкретен полимер – РММА, но методологията е достатъчно обща и може да бъде използвана за широк клас йонномодифицирани материали. Чувствителността на метода и химичната му селективност го правят подходящ за неструктивно характеризирание на химичните промени йонномодифицирания слой.

4.7 Определяне на ориентацията на sp^2 свързаните въглеродни наноклъстери в йонноимплантиран РММА чрез поляризационна Раманова спектроскопия

Както беше посочено в предишните раздели към настоящата глава, Рамановият спектър на sp^2 свързаните въглеродни фази се доминира от две основни ивици – G ивицата при $\approx 1540\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ и D ивицата при $\approx 1360\text{ cm}^{-1}$. Честотите, широчините, спектралната форма, и относителната интензивност на двете ивици дават ценна структурна информация за материали като графена [108], въглеродните нанотръби [109], както за аморфните въглеродни фази [81]. В частност, чрез изследване на отношението $I(D)/I(G)$ в йонноимплантирания РММА, в раздел 4.5 ние оценихме средния размер L_a на компактните sp^2 свързани въглеродни клъстери, които се формират в резултат от йонното облъчване.

Поляризацията на разсеяната светлина е друг информативен параметър за разсейващата система. Например поляризационните Раманови изследвания са рутинна процедура за установяване на ориентацията на въглеродни нанотръби [109]. В случай на аморфни въглеродни фази обаче поляризационните свойства на Рамановото разсейване не са изследвани систематично, с изключение на единствената (по наша информация) работа на Yoshikawa *et.al.* [110]. Докладваните в тази работа данни имат преди всичко емпиричен характер, защото интерпретацията на поляризационните свойства при Раманово разсейване от аморфни материали е недобре изучена теоретична задача.

Изследването, представено в този раздел, беше мотивирано от факта, че до момента липсват работи по поляризационно Раманово разсейване от йонноимплантирани полимери. Основната цел на изследването беше да се установи връзка между морфологията на карбонизираната фаза в йонноимплантирания полимер и поляризационните свойства на разсеяната от полимера светлина. По-специално, ние изследвахме експериментално деполяризационното отношение на Рамановото разсейване от Si^+ имплантиран РММА при различни дължини на вълната и показахме, че то разкрива определена пространствена ориентация на sp^2 свързаните графитоподобни клъстери, формиращи се в йонномодифицирания слой.

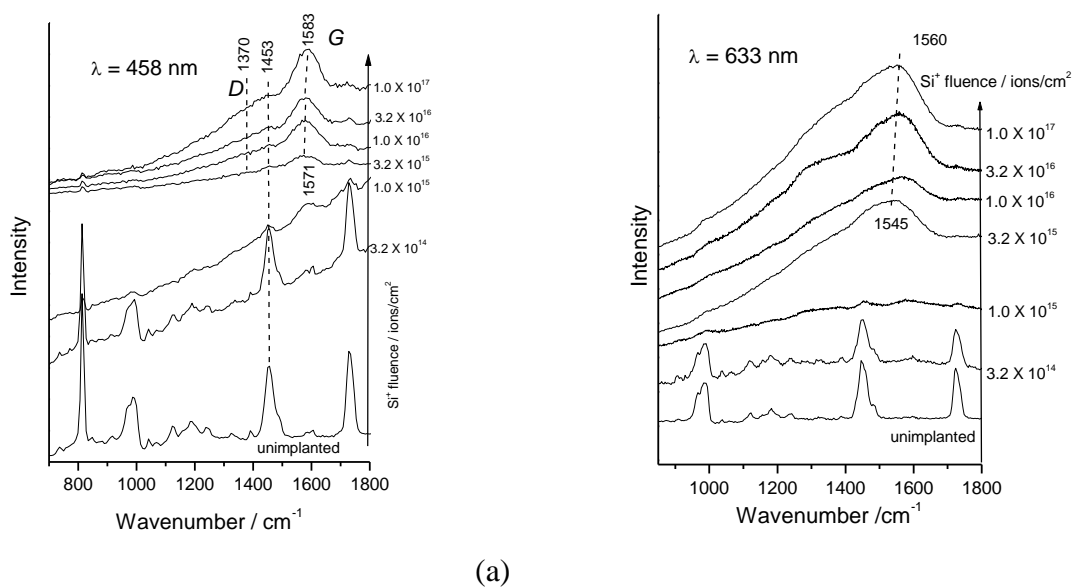
Като възбуждащо лъчение бяха използвани четири лазерни линии – от He-Ne лазер (633 nm) и от Ar^+ лазер (514, 488, и 458 nm), което ни позволи да изследваме деполяризационното отношение при Раманово разсейване в целия видим диапазон. На пътя на разсеяната светлина беше поставен анализатор, така че да бъде регистрирана светлина с точно определена, условно наречена вертикална (V) поляризация. Поляризацията на възбуждащата светлина можеше да бъде завъртана с помощта на $\lambda/2$ пластинка между две взаимно перпендикулярни направления – вертикално (V) и условно наречено хоризонтално (H). Така в Рамановите измервания ние изследвахме две поляризационни конфигурации – успоредна (VV) и кръстосана (HV), както и неполяризирана с отстранена $\lambda/2$ пластинка, които ще означаваме като VV+HV.

Преди всяко снемане на спектър в определена поляризация – V или H, бяха измервани съответните мощности P_V или P_H на възбуждащата светлина в лазерния фокус. Тъй като анализаторът за разсеяната светлина беше във фиксирано положение, чувствителността на уреда и за двете поляризации на падащата светлина беше една и съща. Затова като мярка за ефективността на Рамановото разсейване от определена спектрална линия в дадена поляризационна конфигурация беше използвано отношението $I_{VV} = S_{VV}/P_V$ ($I_{HV} = S_{HV}/P_H$), където S_{VV} и S_{HV} са измерените интегрални интензивности на линията съответно във VV и HV конфигурация. Деполяризационното отношение за дадената линия беше пресмятано като $\rho = I_{HV}/I_{VV}$.

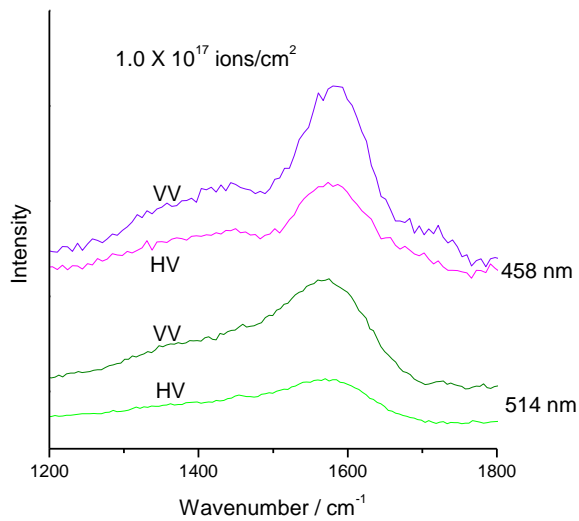
На фиг. 4.13 са показани неполяризирани спектри при граничните дължини на вълната – 458 и 633 nm, за неимплантирания РММА и за имплантирани образци при нарастващи йонни потоци. При йонни потоци над 10^{15} йона/ cm^2 в Рамановият спектър доминират линиите на карбонизирания йонномодифициран слой: D ($\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$) и G ($1545 \text{ cm}^{-1} - 1583 \text{ cm}^{-1}$). Загубата на водород от йонномодифицирания слой е причина за втвърдяването с до 15 cm^{-1} на G линията при увеличаване на йонния поток за фиксирана дължина на вълната. На фиг. 4.13 може да се забележи и друг интересен факт – при фиксиран йонен поток честотата на G линията нараства с намаляване на дължината на вълната, т.е. с увеличаване на енергията на фотоните на възбуждащата светлина. Тази зависимост се наблюдава и при другите две дължини на вълната – 488 и 514 nm. Дисперсията на честотата на G линията е показател за неподредена въглеродна фаза с

широко разпределение на размерите на sp^2 свързаните наноклъстери. По-късите дължини на вълната възбуждат резонансно клъстери с по-малки размери, в които честотата на G линията е по-висока [85, 88]. Въз основа на съотношението $I(D)/I(G) = C(\lambda)L_a^2$, валидно при $L_a \leq 2 \text{ nm}$ [84, 85], ние можем да оценим средните размери L_a на клъстерите, възбудени резонансно при различни дължини на вълната. Както в Раздел 4.5, ще пренебрегнем дисперсията на коефициента $C(\lambda)$, като приемем $C(\lambda) \approx C(514 \text{ nm}) \approx 0.0055 \text{ \AA}^2$ в целия видим диапазон.

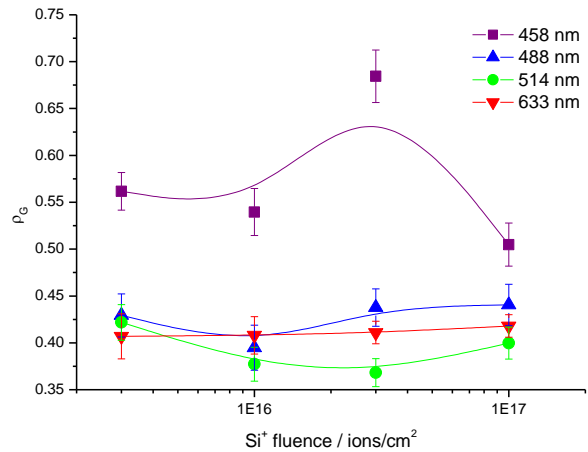
На фиг. 4.14 са показани поляризирани VV и HV спектри на образеца, имплантиран с йонен поток 1.0×10^{17} йона/ cm^2 , снети при две различни дължини на вълната – 458 и 514 nm. Спектрите бяха фитирани с помощта на Гаусови функции за G и за D линията, като беше включен и линеен фон, моделиращ фотолуминесцентния сигнал. Тази процедура беше приложена за поляризираните спектри, получени от образците, имплантирани с различни йонни потоци.



Фиг. 4.13 Неполаризирани Раманови спектри на неимплантиран и на имплантиран при различни йонни потоци РММА за дължини на вълната на възбуждащата светлина – 458 nm (a) и 633 nm (b).



Фиг. 4.14. Поляризирани VV and HV Раманови спектри на образец, имплантиран с йонен поток 1.0×10^{17} йона/cm² при различни дължини на вълната.



Фиг. 4.15. Зависимост на деполяризацияното отношение ρ_G за G линията от йонния поток при различни дължини на вълната на възбуждащата светлина. Непрекъснатите линии са дадени като „водач“ за оксото.

На фиг. 4.15 са показани зависимостите на деполяризацияното отношение ρ_G на G линията от имплантирания йонен поток при четирите достъпни дължини на вълната. От графиките не може да бъде проследена характерна зависимост на ρ_G от йонния поток. Прави впечатление обаче, че за всички йонни потоци деполяризацияното отношение на G линията е систематично по-високо при възбуждане с 458 nm, отколкото с по-големи дължини на вълната. Като имаме предвид, че при различни дължини на вълната принос към спектрите имат клъстери с различен размер, ние предположихме, че деполяризацияното отношение за G линията всъщност корелира с размера на sr^2 свързаните клъстери и не зависи от имплантирания йонен поток. За да тестваме тази хипотеза, ние представихме на фиг. 4.16 деполяризацияното отношение ρ_G за всички имплантирани образци при всички използвани дължини на вълната като функция на средния размер L_a на клъстерите, оценен по формулата: $L_a = \sqrt{I(D)/I(G) C(\lambda)}$. Графиката показва очевидна тенденция за намаляване на деполяризацияното отношение с увеличаване на размера на клъстерите. При размер на клъстерите по-голям от $\sim 7 \text{ \AA}$, ρ_G клони към гранична стойност ≈ 0.41 . За идеален кристал графит Рамановите тензори, съответстващи на двукратно изродената G мода, се преобразуват по неприводимото E_{2g} представяне на точковата група D_{6h} :

$$(4.9) \quad \mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} a & & \\ & -a & \\ & & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{R}_2 = \begin{pmatrix} 0 & a & \\ a & 0 & \\ & & 0 \end{pmatrix}$$

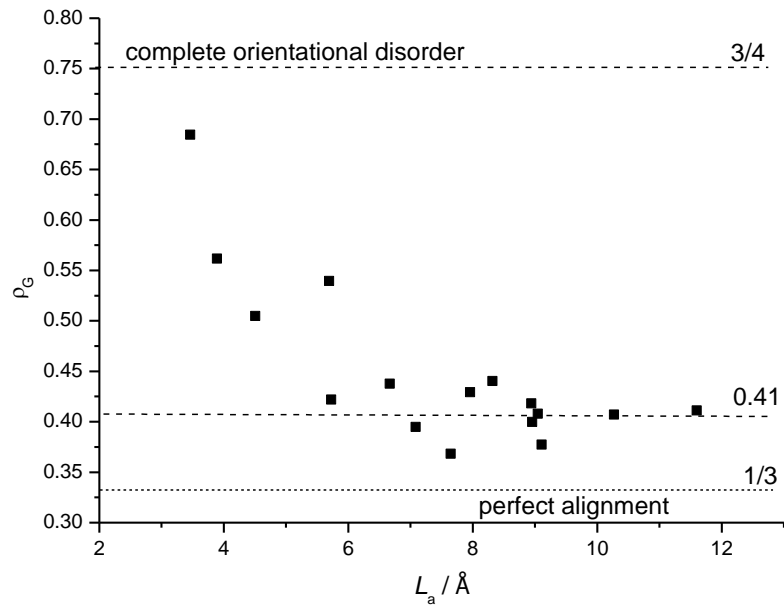
За хаотично ориентирани графитни кристали се очаква деполяризационно отношение $\rho_G = 3/4$. Очевидно е, че експериментално получената гранична стойност $\rho_G = 0.41$ за клъстери с голям размер е значително по-малка от теоретичното очакване 0.75. Тази разлика може да се дължи на две основни причини. Първо, в наноразмерни графитни клъстери е възможно нарушаване на правилата на подбор (4.9) поради нарушаване на локалната D_{6h} симетрия [110]. Второ, по-малкото деполяризационно отношение може да е свързано с текстуриране, т.е. частично ориентиране на графитните клъстери.

Най-общо, нарушаването на симетрията води до смесване на моди, имащи различна симетрия в идеалния периодичен кристал. В нашия случай би могло да се очаква смесване на G и D модите, което би довело до съответното смесване на техните Раманови тензори. По-конкретно, D модата, с A_g симетрия в идеалния графит, би дала допълнителен диагонарен принос към E_{2g} тензорите (вж. уравнение 4.9), който съответно би довел до деполяризационно

отношение, по-ниско от 0.75. Този механизъм обаче изглежда малко вероятен в нашия случай, защото се очаква смесването на модите да бъде най-силно в клъстери с малък размер в противоречие с нашите измервания, които дават аномално малки стойности на ρ_G за големите по размер клъстери.

Следователно трябва да изследваме втората възможност – текстуриране на sp^2 клъстерите, които се формират в йонномодифицирания слой. Ще разгледаме група клъстери, чиито хексагонални оси c , са ориентирани под определен полярен ъгъл θ спрямо йонния сноп (оста Z), но азимутните им ъгли ϕ и ψ са разпределени случайно и равномерно (фиг. 4.17 (a)). За тази група клъстери интензивността на G линията във VV и HV конфигурация на разсейване се получава чрез усредняване по ъглите ϕ и ψ :

$$(4.11) \quad I_{VV(HV)} = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_0^{2\pi} (\mathbf{e}_X \cdot (\mathbf{TRT}') \cdot \mathbf{e}_{x(Y)})^2 d\phi d\psi$$

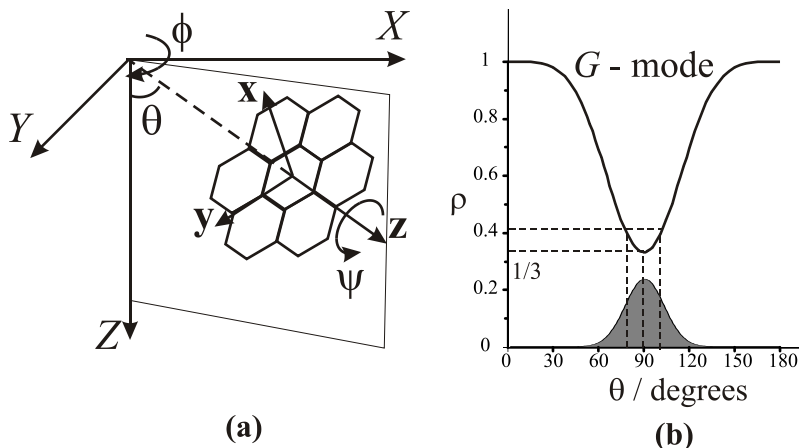


Фиг. 4.16. Зависимост на деполяризационното отношение ρ_G за G линията от размера L_a на sp^2 клъстерите, оценен по отношението $I(D)/I(G)$.

където $\mathbf{T}(\theta, \phi, \psi)$ е Ойлеровата матрица на ротация, \mathbf{R} е Рамановият тензор на трептенето в локални кристалографски оси, а \mathbf{e}_x и \mathbf{e}_y са единични вектори на поляризация на падащото или разсеяното лъчение, които са насочени по лабораторните оси X и Y съответно. Като използваме за \mathbf{R} изразите от уравнение 4.10, получаваме:

$$(4.10) \quad \rho_G \equiv \frac{I_{HV}}{I_{VV}} = \frac{1 + 6 \cos^2 \theta + \cos^4 \theta}{3 + 2 \cos^2 \theta + 3 \cos^4 \theta}$$

Графиката на тази функция е показана вдясно на фиг. 4.22. Деполяризацияното отношение за G модата има минимална стойност $1/3$ при полярен ъгъл $\theta = 90^\circ$, който съответства на клъстери, чиято кристалографска ос c е перпендикулярна на оста Z , т.е. хексагоналната равнина на клъстера е успоредна на йонния трек. В рамките на нашия модел граничната стойност $\rho_G = 0.41$ за клъстерите с голям размер би могла да бъде обяснена с Гаусово разпределение на полярния ъгъл θ около 90° със стандартно отклонение $\sigma_\theta = 13^\circ$, както е показано схематично на фиг. 4.23. Стохастичното разпределение на полярните ъгли може да се дължи частично на неидеална ориентация на клъстерите спрямо оста на йонния трек и частично на Ръдърфордско разсейване на йоните при удари с ядрата на имплантирания полимер, което води до „начупване” на траекторията на йона. Както се вижда от фиг. 4.21, при малки стойности на L_a деполяризацияното отношение ρ_G клони към граничната стойност 0.75, което означава почти хаотична пространствена ориентация на клъстерите с малък размер.



Фиг. 4.17. (а) Лабораторна XYZ и локална xyz координатна система за sp^2 клъстер. Ориентацията на клъстера спрямо лабораторната система се задава с Ойлеровите ъгли θ, ϕ и ψ . (б) Графика на деполяризацияното отношение за G модата от полярния ъгъл θ при усредняване по ъглите ϕ и ψ . Маркирана площ представя функцията на разпределение на клъстерите по полярния ъгъл.

В заключение, ние изследвахме поляризациянни Раманови спектри от Si-имплантиран РММА при различни дължини на вълната на падащата светлина, което позволи да бъдат възбудени резонансно sp^2 въглеродни наноклъстери с различни размери. Установихме, че деполяризацияното отношение за G модата корелира с размера

на разсейващите sp^2 кълстери. То достига стойност 0.7 за малки кълстери и клони към 0.41 за кълстери с размер над 7 Å. Този факт води до заключението, че големите по размер кълстери се ориентират почти успоредно на йонните трекове, като ги обграждат подобно на облицовка от въглеродни плочки. Тази морфология предполага, че йонните трекове в имплантирания РММА имат свойства на силно дефектни въглеродни нанотръби, потопени в полимерна матрица. Това подреждане на въглеродните нанокълстери предполага добър електронен транспорт по дължината на трека и би могло да обясни силно изразения транзисторен полеви ефект, описан в раздел 4.4. То също предполага, че йонноимплантираните полимери могат да намерят приложения в области, досега резервирани за въглеродните нанотръби.

5. Раманова спектроскопия на силно корелирани системи

5.1 Общи представяне на изследванията в настоящата глава

В последните двадесет години във физиката на твърдото тяло активно се изследват системи, в които взаимодействието между кристалната решетка, електронната и спиновата подсистема е толкова силно, че представата за независими елементарни възбуждания във веществото до голяма степен губи смисъл. Това са вещества, в които се наблюдават корелирани фазови преходи от различен характер. Например във високотемпературните свръхпроводящи купрати, изследвани активно през 90-те години на XX в. в зависимост от температурата и химичния състав настъпват преходи метал-изолатор, парамагнетик-антиферромагнетик, нормален метал-свръхпроводник. Приблизително по същото време започна изследването на перовскитните манганови оксиди, които проявяват още по-богата и интересна фазова диаграма. В тях се наблюдават редица явления с огромен потенциал за технологични приложения – колосално магнитосъпротивление, както и мултифероични преходи, при които магнитният фазов преход е спрегнат с преход към фероелектрично състояние. Във всички тези случаи фазовите преходи са свързани със забележимо „пренастройване” на фононните спектри на веществото. Изучаването на промените в честотата, широчината и формата на спектралните линии около температурата на преход дава ценна информация за механизмите на самия фазов преход.

В тази глава са включени температурно-зависими Раманови изследвания на системи с корелирани фазови преходи като свръхпроводящия купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), органичният свръхпроводник $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, перовскитни манганови оксиди, както и слабо изучения манганов оксид CaMn_2O_4 . Материалът в тази глава се основава на публикациите D14–D20.

Раздел 5.2 е посветен на изследване на асиметрията на спектралните линии в YBCO и нейната еволюция при преход в свръхпроводящо състояние. Разделът е написан, следвайки публикацията D14. Първоначално тази работа беше оформена като две отделни публикации. Първата от тях имаше чисто технологичен характер и беше свързана с характеризиране чрез Раманова спектроскопия на структурните дефекти в тънки филми, получени при различни условия. Тази част от работата беше иницирана и проведена експериментално от съавтора Dr. E. Faulques от Института по материали в град Нант (IMN), Франция. Авторът на дисертацията има водещ принос към втората част, свързана с нискотемпературните Раманови измервания на част от филмите и разработването на теоретичния модел за описанието на наблюдаваните спектрални промени. Тъй като двете работи бяха изпратени за публикуване през малък интервал от време, по преценка на редакторите на списанието те бяха обединени в обща публикация.

В раздел 5.3 е изследвана температурната еволюция на Раманово-активните моди в органичният свръхпроводник $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ при преход в свръхпроводящо

състояние. Разделът се основава на публикацията D15. Работата беше иницирана от E. Faulques във връзка с наскорошни аналогични изследвания в свръхпроводящите купрати. Образците бяха синетизирани и характеризирани структурно от C. Mézière и P. Batail (IMN). Авторът има принос към част от нискотемпературните измервания, както и към прилагането и разработването на теоретични модели за анализ на експерименталните данни.

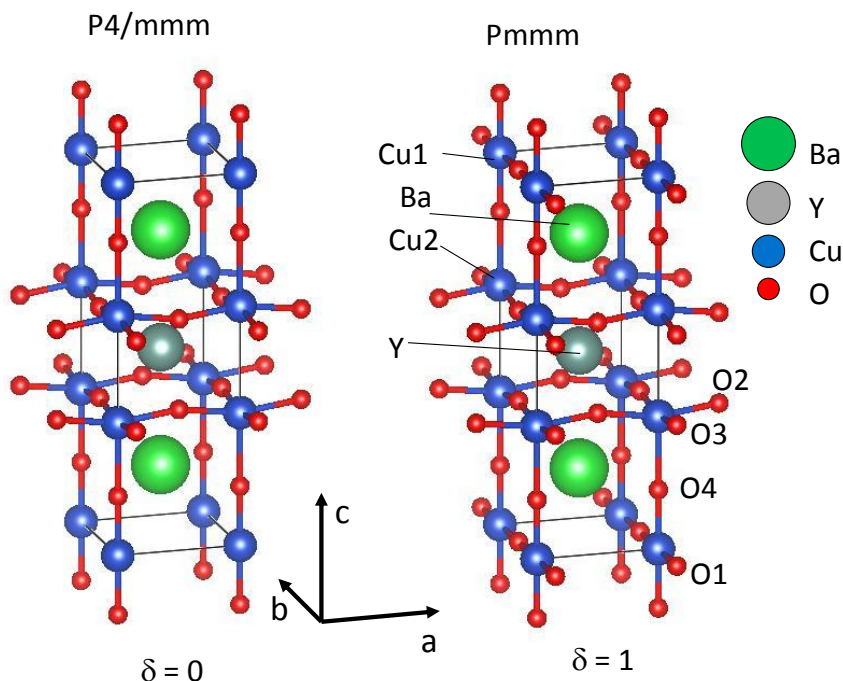
Разделите 5.4, 5.5 и 5.6 са посветени на изследвания на фононните спектри на манганови оксиди около температурата на преход изолатор-метал и/или магнитен фазов преход. Експерименталните Раманови измервания са направени от М. Абрашев (Физически факултет на СУ) и М. Илиев (Texas Center for Superconductivity, University of Houston или TCSUH), а измерванията на инфрачервените спектри на отражение от S. Litvinchuk (TCSUH). Пресмятанята на динамиката на решетката по метода на валентните обвивки са извършени от В. Попов (Физически факултет на СУ) и чрез DFT методи от В. Хаджиев (TCSUH). Приносът на останалите съавтори е свързан със синтезиране и характеризирание на изследваните образци. Авторът на дисертацията има принос в разработването на теоретичните модели за обяснение на наблюдаваните явления.

5.2 Двухфононен Фано-резонанс в свръхпроводящият купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

5.2.1 Структура и свойства на системата YBCO

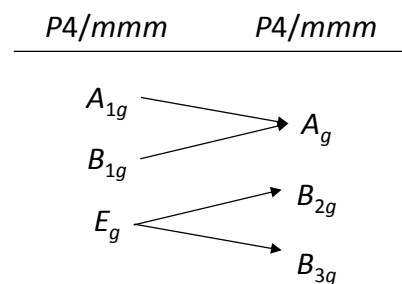
Слоестият купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\delta=0-1$), известен още с абревиатурата YBCO, е първият свръхпроводник, в който е достигната критична температура $T_c = 92$ K, по-висока от температурата на кипене на течния азот – 77 K [111]. На фиг. 5.1 е показана кристалната структура на YBCO при двете гранични стойности на кислородния „излишък“ δ [112].

При $\delta=0$ съединението има тетрагонална симетрия $P4/mmm$ и е антиферомагнитен изолатор с локализирани магнитни моменти върху Cu_2 атомите. При увеличаване на кислородното съдържание възниква пренос на заряд (p -носители) от базисните равнини към CuO_2 равнините посредством т.нар. мостов или върхов кислород O_4 от BaO равнините. При критично кислородно съдържание $\delta \approx 0.5$ концентрацията на носители в CuO_2 равнините става толкова висока, че системата търпи фазов преход изолатор-свръхпроводящ метал. Електронният преход е съпроводен със структурен преход към по-нискосиметрична орторомбична структура $Pmnm$, при която кислородните O_1 атоми в базисните равнини започват да формират $\text{Cu}_1\text{--O}_1$ вериги в кристалографското направление b . Критичната температура на свръхпроводящия преход нараства с кислородното съдържание и достига максимална стойност 92 K при $\delta = 0.95 (\approx 1)$ [113].



Фиг. 5.1. Кристална структура на съединението $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при двете крайни стойности на кислородния излишък: $\delta = 0$ (тетрагонална $P4/mmm$) и $\delta = 1$ (орторомбична $Pmmm$). Дадена е стандартната номерация на атомните позиции. В тетрагоналната структура кислородните O2 и O3 позиции са еквивалентни.

Рамановата спектроскопия се оказва ефективен метод за характеризиране, както на кислородната, така и на катионната подрешетка на съединения от тип YBCO [114]. Във високосиметричната $P4/mmm$ фаза съществуват десет Раманово-активни трептения, които се класифицират по неприводими представяния на групата D_{4h} : $4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g$, като E_g трептенията са двукратно изродени. При преход към орторомбичната $Pmmm$ фаза векторите на отместване на атомите и поляризационните правила на подбор не се променят съществено поради слабата орторомбична деформация на решетката. Трептенията в орторомбична фаза обаче се преобразуват по представянията на точковата група D_{2h} : $5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g}$, като на фиг. 5.2 е дадена корелационна диаграма с трептенията на съответната тетрагонална фаза. Затова в по-нататъшното изложение ще характеризираме рамановите моди в YBCO чрез съответните им симетрични означения в тетрагоналната $P4/mmm$ симетрия и, евентуално, представката „квази”, ако става въпрос за орторомбичната структура.



Фиг. 5.2. Корелационна диаграма между представянията на Раманово активните трептения в тетрагоналната и орторомбичната фази на YBCO

В Раманово-активните моди на YBCO участват само атомите, които не се намират в кристалографски център на инверсия – тези от BaO равнините и от проводящите CuO₂ равнини. Най-интензивни, и съответно – най-информативни, се оказват Рамановите моди, свързани с атомни трептения в направление на оста *z*. В таблица 5.1 са дадени експериментално установените честоти на тези трептения за двете крайни стойности на кислородното съдържание [115, 116]. Посочени са също така и атомите с основен принос към всяко от трептенията.

Таблица 5.1. Симетрия и честоти на най-интензивните Раманово-активните трептения в YBCO при двете крайни стойности на кислородното съдържание.

YBa ₂ Cu ₃ O ₆ [115] <i>P4/mmm</i>		YBa ₂ Cu ₃ O ₇ [116] <i>Pmmm</i>		Атом с основен принос към трептенето
Симетрия	Честота (cm ⁻¹)	Честота (cm ⁻¹)	Симетрия	
<i>A_{1g}</i>	115	112	<i>A_g</i>	Ba
<i>A_{1g}</i>	145	154	<i>A_g</i>	Cu2
<i>B_{1g}</i>	341	338	<i>A_g</i>	O2/O3 в противофаза
<i>A_{1g}</i>	454	440	<i>A_g</i>	O2/O3 във фаза
<i>A_{1g}</i>	472	500	<i>A_g</i>	O4

Значителен интерес във физиката на твърдото тяло е свързан с изследване на резонанса на Фано [14] (вж. урамнение 2.16 в раздел 2.4) при взаимодействие между дискретно фононно възбуждане и континуум от електронни възбуждания [117, 118]. В металната фаза на YBCO ($\delta \gtrsim 0.5$) се наблюдава силно изразена Фано-асиметрия за квази-*B_{1g}* линията при ≈ 340 cm⁻¹ [119, 120]. Тя е резултат от взаимодействието на трептенето с континуум от нискоенергетични електронни възбуждания, също с квази-*B_{1g}* симетрия, който се наблюдава в Рамановите спектри на металната фаза на YBCO над температурата на свръхпроводящия преход [121]. Асиметрията на (квази-) *B_{1g}* линията не се наблюдава в несвръхпроводящите фази: кислороднодефицитната YBa₂Cu₃O₆ [122], както и при заместване на итрия с празеодим – PrBa₂Cu₃O₇ [123]. Този факт води да заключението, че електронният квази-*B_{1g}* континуум в YBCO е свързан с електронни възбуждания в проводящите CuO₂ равнини, отговорни за свръхпроводящите свойства на съединението.

Експериментите показват, че в съединенията от тип YBCO има и друг фонон с ясно изразена асиметрия в Рамановите спектри – *A_{1g}* трептенето на бариевия атом с честота ≈ 115 cm⁻¹. Оказва се, че асиметричната форма на линията при 115 cm⁻¹ се запазва при температури, по-ниски от температурата на свръхпроводящия преход [124], когато в спектъра на електронните възбуждания се отваря свръхпроводящ праг $2\Delta \geq 300$ cm⁻¹ [125], т.е. енергията на фонона попада в енергетичен интервал с нулева плътност на

състоянията. Установено е също така, че асиметрията на линията се запазва и в цялата серия от замествания с редкоземни атоми $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), въпреки, че при $R = Pr$, както и при редки земи с йонен радиус, по-малък от този на Dy, съединенията губят свръхпроводящите си свойства (вж. В1, както и работата [126]).

Изследванията, описани в настоящия раздел, бяха мотивирани от неизяснения произход на континуума от възбуждания, отговорни за асиметричната форма на бариевото трептене. Целта на работата беше, преди всичко, да се изследва количествено доколко спектралната форма на трептенето съответства на резонанс на Фано, защото нередко привидно асиметричната форма на дадена спектрална ивица е резултат от суперпозицията на близки по честота, припокриващи се линии. Анализът на експерименталните данни ни наведе на извода, че асиметрията на бариевото трептене е резултат от по-сложна, многофонна форма на резонанс на Фано, неизследвана дотогава в литературата.

5.2.2. Изследвани образци и експериментални методи

Обект на изследване бяха тънки YBCO филми, получени от Garz *et.al.* [127] чрез магнетронно разпръскване. За Раманови измервания бяха подбрани два епитаксиални филма, чиято ос c е перпендикулярна на подложката. Електрофизичните параметри на двата филма са дадени в таблица 5.2.

Таблица 5.2. Електрофизични параметри на изследваните филми, съответно: температура на подложката при отлагане T_s , налягане на плазмата p_T , парциално налягане на кислорода p_0 в % от p_T , кристалографска ос, перпендикулярна на подложката, параметър на решетката c , дебелина на филма h , съотношение барий/мед, горен праг на свръхпроводящия преход T_0 , критична температура T_c и критичен ток J_c .

филм	T_s (°C)	p_T (Pa)	p_0 %	\perp ос	c (Å)	h (Å)	Ba:Cu	T_0 (K)	T_c (K)	J_c (A)	подложка
H1	740	80.0	33	c	11.73	3000	2:3	92	90.8	< 5	SrTiO ₃
Y1	660	80.0	10	c	11.75	1200	2:3.1	89	62	—	MgO

Рамановите измервания бяха извършени при температури в интервала 10–293 К и при възбуждане с червената линия $\lambda_L = 676$ nm на Kr^+ йонен лазер. Възбуждащата светлина падаше под ъгъл на Брюстер ($\theta_B \approx 70^\circ$), като вътре във филма светлинният сноп се разпространява под ъгъл $< 20^\circ$ спрямо кристалографското направление c . Така, ние имахме възможност да изследваме Раманово разсейване в $x(YY)u$ и в $x(YX)u$ поляризационна конфигурация, където осите X и Y съответстват на кристалографските направления a и b на филма. Поради неколинраност на възбуждащия светлинен сноп с оста c обаче в спектрите може да се очаква примес от конфигурациите $x(YZ)u$ и $x(ZZ)u$.

5.2.3. Експериментални резултати

На фиг. 5.3 е показан спектър на филма H1 при температура 10 К в поляризационна конфигурация $x(YY)u$. В спектъра ясно се виждат петте A_g линии на $YBa_2Cu_3O_7$ при

честоти, близки до дадените в таблица 5.1. Основната особеност, която предстои да обсъдим, е аномалното спадане на интензивността на фона между линиите на трептене на бария (117 cm^{-1}) и на медта (153 cm^{-1}), което обуславя и добре изразената асиметрия на линията на бария. На фиг. 5.4 (а) е показана поредица спектри в този честотен диапазон, снети при температури, вариращи от 10 до 150 К. От тези спектри ясно се вижда, че двете линии имат дублетна структура с компоненти, чиито относителни интензивности се менят с температурата. По-специално, ако от спектрите бъде изваден приносът на две симетрични Лоренцови линии с центрове при 112 и 152 cm^{-1} съответно, остават спектрален остатък, съставен от две ивици с ясно изразена асиметрия, както е показано на фиг. 5.4 (b). Гладките фитиращи криви, прекарани през спектрите от фиг. 5.4 са получени по метод, който ще обсъдим по-долу.

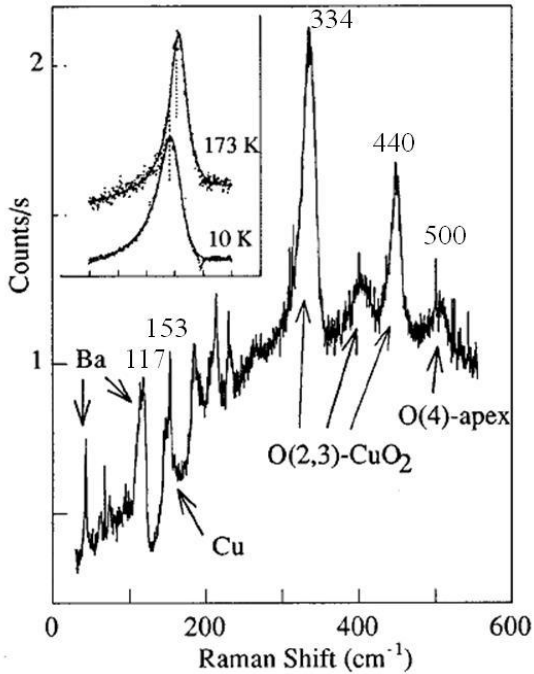
5.2.4. Теоретичен модел за двуфононен резонанс на Фано

Логично е да предположим, че двете асиметрични ивици съответстват на трептения на Ва и на Cu2 атома, които взаимодействат с континуум от електронни възбуждания, имащ A_g симетрия. В този случай моделирането на спектъра с проста суперпозиция на Фано профили (уравнение 2.22) е некоректно, защото разсейващите възбудени състояния са кохерентна суперпозиция на двете трептения и на състоянията от електронния континуум. Затова е нужно разширяване на модела на Фано [14] в случай, когато с континуума от възбуждания взаимодействат едновременно две и повече дискретни състояния.

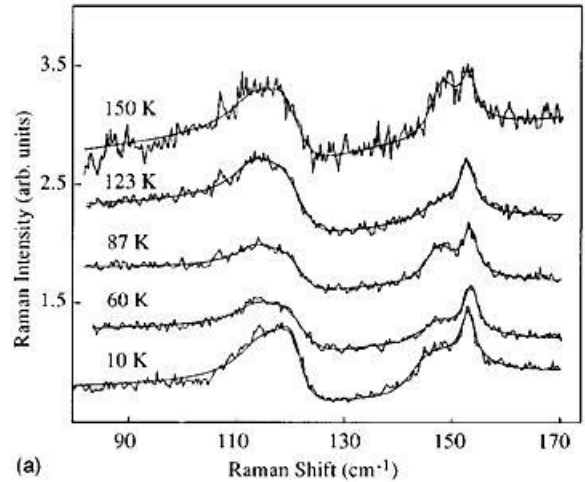
Многочастичните взаимодействия се описват по-естествено чрез формализма на функциите на Грийн, особено що се отнася до спектъра на елементарните възбуждания [117]. Резонансът на Фано в случай на единично дискретно възбуждане е разгледан чрез функции на Грийн от А. Nitzan [128]. Този подход е приложен при анализа на формата на квази- B_{1g} фонона в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ от Chen *et.al.* [121], като нашият модел за двуфононен резонанс на Фано е доразвиване на модела, предложен в тази работа. Следвайки цитираните работи, ние ще изведем моделна Грийнова функция, съдържаща феноменологични параметри, които ще бъдат определени чрез фитиране на експерименталните Раманови спектри.

Разглеждаме два осцилатора с непертурбирани честоти¹ Ω_a и Ω_b , маси M_a и M_b , които моделират A_g трептенията на Ва и Cu2 атоми, съответно. Разглеждаме също така квазиконтинуум от дискретни възбудени състояния $|n\rangle$ със съответни енергии E_n . Преходът към реален континуум може да бъде направен чрез въвеждане на плътност на състоянията: $\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n \frac{1}{E - E_n + i0}$ и нейната Хилбертова трансформация: $R(E)$.

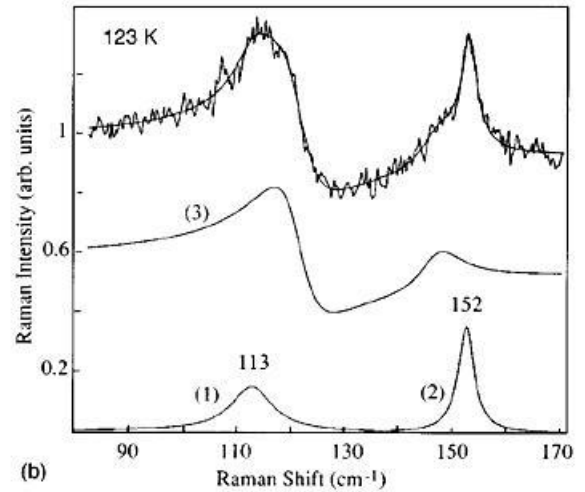
¹ т.е. преди отчитане на взаимодействието с електронните възбуждания



Фиг. 5.3. Спектър на филма Н1 в $x(YY)$ конфигурация на разсейване при температура 10 К. Посочени са честотите на петте A_g линии на YBCO, както и атомите, взимачи участие в съответните трептения. На вложената графика са сравнени формите на квази- B_{1g} мода при температури 10 К и 173 К.



(a)



(b)

Фиг. 5.4. (a) Раманови $x(YY)$ спектри на филма Н1 в спектралния диапазон на Ba и Cu2 трептене и теоретичен фит (гладките апроксимиращи криви) въз основа на уравнение (5.9). Спектрите са отместени вертикално за удобство. (b) Адитивни приноси към Рамановия спектър на YBCO: (1) и (2) са Лоренцови линии, а (3) – спектралната форма, съответстваща на модела (5.9).

Дефинираме Хамилтониан за системата от двата осцилатора и континуума:

$$(5.1) \quad \hat{H} = \frac{\hat{P}_a^2}{2M_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{2M_b} + \frac{M_a \Omega_a^2}{2} \hat{Q}_a^2 + \frac{M_b \Omega_b^2}{2} \hat{Q}_b^2 + \sum_n E_n |n\rangle \langle n| + (g_a \hat{Q}_a + g_b \hat{Q}_b) \sum_n (|n\rangle \langle GS| + \text{h.c.})$$

\hat{Q} и \hat{P} са квантовомеханичните оператори на координатата и на импулса за двата осцилатора. Последният член в Хамилтониана изразява взаимодействието между осцилаторите и състоянията от континуума, като g_a и g_b са съответните константи на деформационния потенциал, създаден от осцилаторите. GS означава основното състояние

на системата, а h.c. – Ермитово спрегнатата част. Ограничаваме пространството от състояния, възникващи при Раманово разсейване до еднофононните $|a\rangle$ и $|b\rangle$ състояния на осцилаторите и възбудените състояния $|n\rangle$ на континуума. В този базис матричните елементи на Хамилтониана са съответно: $H_{aa} = \langle a|\hat{H}|a\rangle = \hbar\Omega_a \equiv E_a$, $H_{bb} = \langle b|\hat{H}|b\rangle = \hbar\Omega_b \equiv E_b$, $H_{ab} = \langle a|\hat{H}|b\rangle = 0$, $H_{a(b)n} = \langle a(b)|\hat{H}|n\rangle = g_{a(b)}\sqrt{\hbar/2M_{a(b)}\Omega_{a(b)}} \equiv V_{a(b)}$ и $H_{nm} = \langle n|\hat{H}|m\rangle = E_n\delta_{nm}$.

Предполагаме, че двата осцилатора и континуумът от възбуждания са Раманово-активни. Ако системата се възбужда от вълна с честота ω_{inc} , диференциалното сечение на Стоксово разсейване при честотно отместване ω може да бъде представено като [128, 121]:

$$(5.2) \quad \frac{d^2\sigma}{dO d\omega} = -\frac{1}{\pi} [1 + n(\omega)] (\omega_{\text{inc}} - \omega)^2 \langle \text{GS} | \hat{T}^+ \text{Im} \hat{G}(\omega + i0) \hat{T} | \text{GS} \rangle$$

където O е пространственият ъгъл, в който се регистрира разсеяното лъчение, $n(\omega)$ е Бозе-функцията, \hat{T} е оператор на разсейване, а $\hat{G}(\omega) = (\hbar\omega - \hat{H})^{-1}$ е функцията на Грийн (т.е. функцията на отклик) на Хамилтониана (5.1).

Ще означим матричните елементи на оператора \hat{T} , т.е. амплитудите на разсейване между основното състояние и състоянията от базиса с T_a и T_b за еднофононните възбуждания, и с T_n за състоянията от континуума. Без ограничаване на общността, ще приемем, че амплитудите на разсейване са реални, като за състоянията от континуума $T_n = \text{const} \equiv T_{\text{cont}}$. Тогава пресмятането на Рамановото сечение (5.2) се свежда до ефективна задача за система с три състояния:

$$(5.3) \quad \frac{d^2\sigma}{dO d\omega} = -\frac{1}{\pi} [1 + n(\omega)] (\omega_{\text{inc}} - \omega)^2 \mathbf{T}^+ \cdot \text{Im} \mathbf{G}(\omega + i0) \cdot \mathbf{T}$$

където $\mathbf{T} = \text{column}(T_a, T_b, T_{\text{cont}})$ е вектор-стълб от амплитудите на разсейване, а \mathbf{G} е редуцирана Грийнова функция – матрица 3×3 , която удовлетворява уравнението:

$$(5.4) \quad \mathbf{G}^{-1}(\omega + i0) = \begin{pmatrix} \hbar\omega - E_a + i0 & & V_a \\ & \hbar\omega - E_b + i0 & V_b \\ V_a & V_b & [R(\hbar\omega) - i\pi\rho(\hbar\omega)]^{-1} \end{pmatrix}$$

Следователно в този подход континуумът се третира като „ефективен” трети осцилатор с голямо затихване, който е посредник на взаимодействието между трептенията на бариевия и на медния атом. Доколкото спектралният фон не показва характерни особености, по-нататък ще използваме упростиращото предположение: $\rho(\hbar\omega) = \text{const} \equiv \rho$ и $R(\hbar\omega) \approx 0$ в интервала от честоти на двете трептения. За да отчетем затихването на еднофононните възбуждания поради анхармонични взаимодействия, ще въведем във функцията на Грийн (5.4) феноменологични затихвания Γ на двата осцилатора: $E_{a(b)} \rightarrow E_{a(b)} - i\Gamma_{a(b)}$, които ще

бъдат разглеждани като параметри, подлежащи на определяне чрез напасване на теоретично пресметнатите спектри към експерименталните спектри.

Нужно е да подчертаем обаче, че определянето на феноменологичните параметри в уравнението (5.10) чрез фитиране е зле обусловена задача. Причината за това е, че интензитетът на Раманово разсейване, пресметнат от уравнение (5.9), е инвариантен по отношение на следните мащабни трансформации (λ е произволен реален множител): $\rho \rightarrow \lambda^2 \rho$, $V \rightarrow V/\lambda$ и $T_{\text{cont}} \rightarrow T_{\text{cont}}/\lambda$. Това означава, че ние имаме свободата да фиксираме един от параметрите (5.7). Затова ние ще фиксираме $\rho = 1/\pi$ и ще фитираме по отношение на следните независими, мащабно-инвариантни параметри:

$$(5.8) \quad \begin{aligned} v_{a(b)} &= V_{a(b)} \sqrt{\pi \rho} \\ t_{a(b)} &= T_{a(b)} / (T_{\text{cont}} \sqrt{\pi \rho}) \\ I_0 &= K \rho T_{\text{cont}}^2 \end{aligned}$$

Параметърът I_0 представлява интензитетът на разсейване от континуума, който би бил измерен, ако нямаше взаимодействие между състоянията на континуума и фононите. Константата K отчита всички инструментално-зависими фактори, които определят експериментално измерената интензивност. За удобство в по-нататъшното изложение, ще работим в система единици, в която $\hbar = 1$, а честотата и енергията се измерват с една и съща единица – cm^{-1} .

5.2.5. Интерпретация на експерименталните резултати

Гладките апроксимиращи криви на фиг. 5.4 (а) показват фитовете на експерименталните Раманови спектри, получени по модела, представен с уравнения (5.9)–(5.13), с адитивен принос от две допълнителни Лоренцови линии с честоти 113 и 152 cm^{-1} , както е показано на фиг. 5.4 (б). Фитираните непертурбирани честоти на осцилаторите, взаимодействащи с континуума са съответно $\Omega_a = 119 \text{ cm}^{-1}$ и $\Omega_b = 146 \text{ cm}^{-1}$, като отклоненията от тези стойности при различните температури са нерегулярни и лежат в интервал $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, т.е. под разделителната способност на спектрометъра. В таблица 5.3 са дадени фитираните стойности на параметрите v на взаимодействие между осцилаторите и континуума, така както са дефинирани в уравненията 5.13.

Измененията на параметъра v_a (Ва-трептене, 119 cm^{-1}) с температурата са нерегулярни и са от порядъка на стандартното отклонение на фита, т.е. можем да предположим, че $v_a = \text{const}$ в изследванията даверителен интервал. За медното трептене обаче се вижда ясна, статистически значима тенденция за увеличаване на параметъра v_b при ниски температури. На фиг. 5.5 е показан за сравнение нискочестотния Раманов спектър на филма Y1 в същата поляризационна конфигурация и при температура 10 К. Гладката апроксимираща крива съответства на фит чрез модела на двуфонен Фано резонанс, който, както се вижда, дава отлично описание на спектъра. Стойностите на параметрите

ν_a и ν_b за филма Y1 и тяхната температурна зависимост повтарят данните от таблица 5.2 в рамките на оценените статистически грешки на филта. Този факт потвърждава, че формата на бариевата и на медната линия в Раманови спектър на YBCO могат да бъдат адекватно описани единствено, ако се приеме, че и двете трептения взаимодействат с *общ* спектрален континуум, т.е. наблюдава се двуфононен резонанс на Фано.

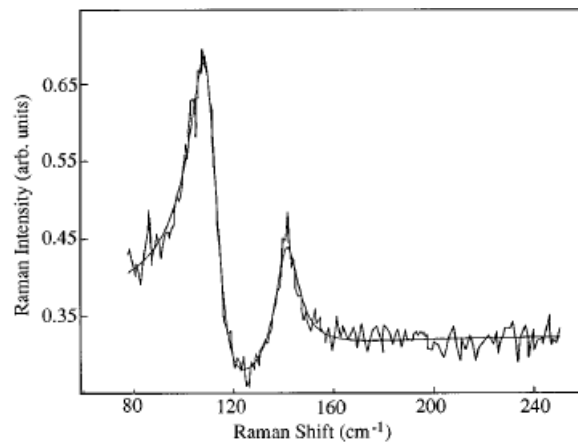
Изменението на параметъра ν_b с температурата дава основание континуумът да бъде отнесен към нискоенергетични междузонни преходи. При повишаване на температурата нараства заселването на горната зона с електрони, което намалява плътността на разрешените преходи, а оттам – и взаимодействието със съответното трептене. В работите [129, 130] чрез DFT пресмятания е изследвана топологията на повърхността на Ферми и нискоенергетичните междузонни преходи в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Съгласно пресмятанията, електронни преходи в енергетичния интервал, съответстващ на Ba и Cu2 трептенията, следва да се очакват в околност на няколко характерни области на зоната на Брилуен, от които две области представляват интерес с оглед на произхода на електронния континуум:

1) Около SR линията, $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/b, \xi)$, където нивото на Ферми се пресича от две зони, свързани съответно с p_x и p_y орбиталите на мостовия O4 атом и с малък принос от p_y и p_x орбиталите на бариевия атом. 2) В околност на точката $\mathbf{k} = (0.5\pi/a, 0.2\pi/b, 0)$ са възможни нискоенергетични преходи между зоната, свързана с мед-кислородните вериги в базисните равнини и зоната, свързана с проводящите мед-кислородни равнини. Преходите между двете зони се очакват в интервала $0\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ [130], т.е. покриват напълно енергиите на еднофононните възбуждания на бария и на медта.

Първата хипотеза обаче предполага, че континуумът би разсейвал в поляризационна конфигурация XY и не би взаимодействал с напълно симетричните трептения на решетката, които се наблюдават в XX и YY конфигурации. Във втория случай

Таблица 5.3. Параметри на взаимодействието между осцилаторите и континуума при различни температури. В скоби са дадени стандартните отклонения на фитираните стойности.

T (K)	ν_a ($\text{cm}^{-1/2}$)	ν_b ($\text{cm}^{-1/2}$)
10	0.77(0.06)	0.79(0.10)
60	0.97(0.06)	0.28(0.07)
87	0.88(0.07)	0.19(0.06)
123	0.93(0.05)	0.20(0.08)
150	0.81(0.11)	0.19(0.10)



Фиг. 5.5. Фит на линиите на бариевото и на медното трептене за филма Y1 при температура 10 K чрез по модела за двуфононен резонанс на Фано.

се очаква съществен принос на d орбиталите на Cu2 атома към зоната на проводящите равнини, което би обяснила взаимодействието на трептенето на медния атом с този континуум. Освен това за електронните преходи между двете зони няма симетрични ограничения за разсейване на светлина в XX и YY конфигурации. Като възражение срещу този механизъм би могъл да се изтъкне фактът, че асиметрията на фононните линии се запазва и под температурата на свръхпроводящ преход, въпреки отварянето на свръхпроводящ прозорец 2Δ в плътността на състоянията от зоната на проводящите CuO_2 равнини. Този аргумент обаче се основава на предположението, че свръхпроводящият прозорец е изотропен. В действителност редица експериментални изследвания [131, 132, 133] и теоретични модели [134, 135] сочат, че свръхпроводящият параметър на подреждане в YBCO може да бъде анизотропен с приноси от s ($k_x^2 + k_y^2$) и d ($k_x^2 - k_y^2$) част. В този случай е възможно прозорецът в точката $(0.5\pi/a, 0.2\pi/b, 0)$ да бъде по-малък от енергията на бариевия фонон, т.е. $2\Delta < 119 \text{ cm}^{-1}$ и двете трептения да попадат в интервал с ненулева плътност на електронните състояния. В този случай отварянето на свръхпроводящия праг би довело до пренос на спектрална плътност към по-високи енергии, което би обяснило нарастването на параметъра v_b (уравнение 5.8) с понижаване на температурата под T_c . Интересно е, че Monien *et.al.* също стигат до извода за анизотропен свръхпроводящ праг въз основа на анализа на асиметрията на квази- B_{1g} трептенето при $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$ [136].

5.2.6. Изводи и заключения

В заключение, ние изследвахме поляризационни Раманови спектри на тънки филми от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в широк температурен интервал, обхващащ температурата на свръхпроводящия преход T_c . Беше установено, че в YY конфигурация на разсейване линиите, съответстващи на A_g трептения на бариевия и медния (Cu2) атом имат асиметрична форма, изразена особено силно под T_c . Спектралната интензивност на двете линии не може да бъде представена като проста суперпозиция на асиметрични Фано-профили. За описание на спектралната форма на двете ивици беше предложен модел на двуфононен резонанс на Фано, при който бариевото и медното трептене взаимодействат с общ континуум от електронни възбуждания. Моделът дава отлично съвпадение с експерименталните спектри в целия изследван температурен интервал.

Произходът на континуума вероятно е свързан с нискоенергетични електронни преходи между зоната, съответстваща на CuO веригите в базисните равнини и зоната на електронните състояния от проводящите CuO_2 равнини. Усилването на електрон-фононното взаимодействие за Cu2 атома под T_c е индикация за анизотропен свръхпроводящ праг с принос от d -симетрия, в съответствие с теоретичните модели за свръхпроводимост в YBCO, както и с резултати от алтернативни експериментални методи.

5.3 Електрон-фононни взаимодействия и свръхпроводимост в органичния свръхпроводник κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

5.3.1 Фононни аномалии във високотемпературните свръхпроводници

Откриването на високотемпературната свръхпроводимост (англ. съкращение HTS) в слоестите купрати постави нови предизвикателства от експериментално и от теоретично естество. Чрез различни методи бяха измерени стойности на $2\Delta/kT_c \approx 4.6 - 9.3$ [137, 138], превишаващи значително класическата BCS стойност. Бяха получени и доказателства за наличието на два свръхпроводящи прага в YBCO с енергии съответно 45 meV и 19 meV [139]. Тези експериментални факти, заедно с ниските стойности на изотопния ефект върху T_c [140], дадоха основание да се търсят нефононни механизми за удвояване на носителите във HTS – най-вече чрез електронни и магнитни корелационни ефекти. Макар и неосновен, фононният механизъм обаче не може да бъде изключен напълно, което налага необходимостта за количествена оценка на електрон-фононното взаимодействие в свръхпроводящите купрати.

Енергиите на свръхпроводящия праг в HTS са съпоставими с енергиите на оптичните фонони в тези съединения, типично $100-500 \text{ cm}^{-1}$ (10–60 meV). Това означава, че преразпределянето на плътността на електронните състояния при температури под T_c може да доведе до спектроскопично детектируеми промени на честотата и затихването на оптичните фонони при прехода в свръхпроводящо състояние, т.нар. *фононни аномалии*. При прехода в свръхпроводящо състояние фононите с енергия $\hbar\omega > 2\Delta$ могат да релаксират чрез разкъсване на Купъровите двойки. Това води до по-бързо затихване на тези фонони и следователно до уширяване на съответните им линии в Рамановия спектър. За фононите с енергия под прага, $\hbar\omega < 2\Delta$, този канал на затихване отсъства. Нещо повече, тези фонони попадат в област с по-ниска плътност на електронните състояния, отколкото в нормалното метално състояние и следователно затихването им намалява. Това води до стесняване на съответните фононни линии в Рамановия спектър. По този начин, според знака на промяната в широчината на фононните линии при преход в свръхпроводящо състояние, може да бъде оценена големината на свръхпроводящия праг, както е показано схематично на фиг. 5.6. Отварянето на свръхпроводящия праг оказва влияние и върху честотите на фононите, взаимодействащи с Купъровите двойки. Фонони с енергия в нормално състояние $\hbar\omega < 2\Delta$ „омекват”, т.е. честотата им намалява при преход в свръхпроводящо състояние. За фононите над прага ($\hbar\omega > 2\Delta$) обратно се наблюдава „втвърдяване” под температурата на прехода. Най-общо при преход в свръхпроводящо състояние се наблюдава ефект на „отблъскване” на фононните честоти от свръхпроводящия праг, както е показано схематично на фиг. 5.6.

Теорията на фононните аномалии при преход в свръхпроводящо състояние е разработена от Zeyher и Zwicky [141] (т.нар. ZZ-теория) в случая на свръхпроводник с изотропен енергетичен праг. В техния подход промяната $\delta\omega$ на честотата и $\delta\Gamma$ на

полуширочината на оптичен фонон при $T < T_c$ се разглеждат като реална и имагинерна част на т.нар. собственоенергетична функция $\Sigma(\omega)$:

$$(5.9) \quad \delta\omega - i\delta\Gamma = \Sigma(\omega + i0)$$

Собственоенергетичната функция съответно е оценена въз основа на диаграмен подход, като за относителното изменение на честотата се получава изразът:

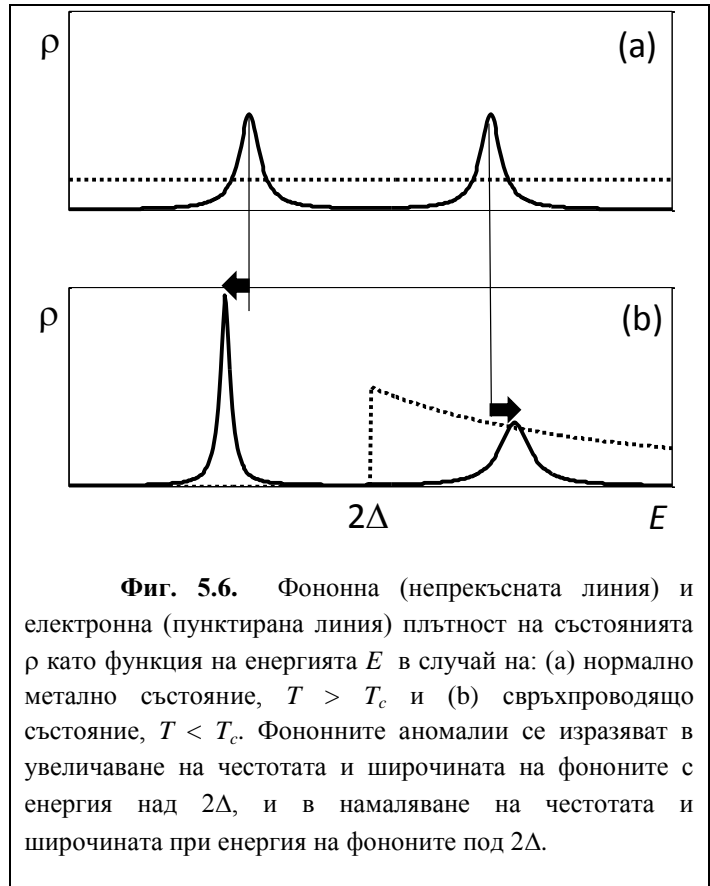
$$(5.10) \quad \frac{\delta\omega_i}{\omega_i} = \frac{\lambda_i}{2} \Pi(\bar{\omega}_i)/N(0)$$

където λ_i е безразмерната константа на електрон-фононно взаимодействие за i -тия оптичен фонон², $\bar{\omega}_i = \hbar\omega_i/2\Delta$ е редуцираната честота на фонона (т.е. измерена в единици $2\Delta/\hbar$), $N(0)$ е плътността на електронните състояния на нивото на Ферми, а $\Pi(\bar{\omega})$ е т.нар. поляризационна функция.

В случай на „чист“ BCS свръхпроводник³ и в границата на слаба връзка за реалната част на поляризационната функция се получава точен аналитичен израз:

$$(5.11) \quad \Pi(\bar{\omega})/N(0) = \begin{cases} -\frac{2 \arctan(\bar{\omega}/\sqrt{\bar{\omega}^2 - 1})}{\bar{\omega}\sqrt{\bar{\omega}^2 - 1}} \\ \frac{\ln(2\bar{\omega}^2 - 1 + 2\bar{\omega}\sqrt{\bar{\omega}^2 - 1})}{\bar{\omega}\sqrt{\bar{\omega}^2 - 1}} \end{cases}$$

В случай на силна връзка остри особености на поляризационната функция около $\bar{\omega} = 1$ се развиват, а относителното изменение на честотата е по-малко от пресметнатото въз основа на уравнение 5.11. Nicol *et.al.* [142] показват, че ефектите от силната връзка могат да бъдат отчетени приблизително, ако поляризационната



Фиг. 5.6. Фононна (непрекъсната линия) и електронна (пунктирна линия) плътност на състоянията ρ като функция на енергията E в случай на: (а) нормално метално състояние, $T > T_c$ и (б) свръхпроводящо състояние, $T < T_c$. Фононните аномалии се изразяват в увеличаване на честотата и широчината на фононите с енергия над 2Δ , и в намаляване на честотата и широчината при енергия на фононите под 2Δ .

² В контекста на теорията на свръхпроводимостта $\lambda_i = 2\langle g_{i,k,k'}^2 \rangle_{FS} N(0)/\hbar\omega_i$, където $g_{i,k,k'}$ е матричният елемент на електрон-фононото взаимодействие между електронни състояния k и k' от повърхността на Ферми, а $\langle \rangle_{FS}$ означава усредняване по повърхността на Ферми.

³ т.е. с дължина на свободен пробег на носителите, много по-голяма от корелационната дължина.

функция (5.15) бъде пренормирана с коригиращ множител $(1 + \lambda_{\text{tot}})^{-1}$, където $\lambda_{\text{tot}} = \sum \langle \lambda_i \rangle_{BZ}$ е пълната безразмерна константа на електрон-фононно взаимодействие⁴.

Ясно е, че познаването на поляризационната функция позволява да се определят константите на електрон-фононно взаимодействие на оптичните фонони, ако експериментално бъдат измерени честотните отмествания на фононите при преход в свръхпроводящо състояние. Детайлно експериментално изследване на фононните аномалии в съединения от серията YBCO е извършено от Thomsen *et.al.* [143] и от Friedl *et.al.* [125]. Установени са относителни честотни отмествания под T_c , достигащи 1–2%, които в абсолютна честотна скала превишават значително спектралната разделителна способност на експеримента. Резултатите от измервания дават големина на енергетичния праг в YBCO $2\Delta = 316 \text{ cm}^{-1}$ (40 meV) и стойност на пълната константа на електрон-фононно взаимодействие $\lambda_{\text{tot}} = 0.8$. Съгласно с цитираните работи тази стойност на λ_{tot} е сравнително голяма, но все пак недостатъчна, за да обясни високите стойности на критичната температура в тези съединения. По този начин изследването на фононите аномалии в YBCO даде сериозен аргумент за търсене на алтернативни, нефононни механизми на високотемпературната свръхпроводимост.

5.3.2 Органични свръхпроводници. Мотивация за настоящото изследване

Органичните материали винаги са привличали интерес като потенциални заместители на металите и на класическите полупроводници заради по-доброто съчетание на механични и оптични свойства, като например пластичност и прозрачност. Вече съществуват немалко индустриални приложения на прозрачни електроди или на органични светодиоди (OLED) на базата на проводящи полимери или композити полимер-въглеродна нанотръба. Търсенето на органични свръхпроводящи материали не прави изключение от тази тенденция.

Още през 1964 г. Little [144] предлага теоретичен модел за свръхпроводящ полимер, в който сдвояването на носителите се осъществява посредством взаимодействието им със силно поляризуеми странични функционални групи, свързани към главната верига на полимера. Откритието на електрична проводимост в легирания полиацетилен през 1980 г. повлече вълна от експериментални и теоретични работи, изучаващи механизма на проводимост в полимерите, но и до днес свръхпроводимост в легираните полимери все още не е установена.

Алтернативен подход към синтезирането на органични метали и свръхпроводници са т.нар. соли със зарядов пренос (*charge-transfer salts*). Тава са квазиедномерни или квазидвумерни съединения, състоящи се от структурно обособени електронен донор и електронен акцептор. Типичен пример са т.нар. соли на Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ и

⁴ $\langle \lambda_i \rangle_{BZ}$ означава усредняване за i -тия фононен дисперсионен клон по зоната на Брилуен.

(TMTTF)X, където ролята на донор играе молекулата TMTSF - (*tetramethyltetraselenafulvalene*) или TMTTF (*tetramethyltetrathiafulvalene*), а X = ClO₄, PF₆, AsF₆ и др., е неорганичен анион, играещ ролята на акцептор. При стайна температура и нормално атмосферно налягане солите на Bechgaard имат метална проводимост, дължаща се на π - π връзки между селеновите (серните) атоми в TMTSF (TMTTF) слоевете. През 1979 г. Jerome *et.al.* докладват свръхпроводящ преход в съединението (TMTSF)₂PF₆ с критична температура $T_c = 1.1$ К при високо налягане $p = 6.5$ kbar [145]. За повечето соли на Bechgaard при високи налягания, 6–26 kbar, е установена свръхпроводимост с критична температура в интервала 0.36–1.35 К [146]. Единственият представител на това семейство, който е свръхпроводящ при нормално атмосферно налягане, е (TMTTF)ClO₄ с критична температура 1.4 К.

През 80-те години на ХХ в. са синтезирани солите със зарядов пренос от вида α, β, κ -(BEDT–TTF)₂X, в които са установени значително по-високи критични температури на преход в свръхпроводящо състояние [147]. В този тип съединения електронен донор е молекулата *bisethylenedithio-tetrathiafulvalene* (BEDT–TTF или съкр. ET), показана на фиг. 5.7. Ролята на акцептор X играят различни неорганични анионни вериги (полимери), като I₃⁻, IBr₂⁻, AgI₂⁻ и др. Този тип соли са квазидвумерни съединения с обособени проводящи ET слоеве и изолиращи анионни (X) слоеве. Префиксът α , β или κ разграничава различни видове подреждане на ET молекулите в проводящите слоеве. Подобно на солите на Bechgaard, електронният транспорт в (ET)₂X се осъществява посредством S...S контакти с дължина, по-малка от 3.6 Å, т.е. от сумата на ван дер Ваалсовите радиуси на серните атоми. Както се вижда от фиг. 5.7 (b), тези контакти образуват двумерна мрежа, свързваща ET димерите в проводящите слоеве. Специфична особеност, установена в β -(ET)₂X фазите, е, че T_c нараства с увеличаване на средната дължина на S...S контактите [148]. Това се изразява в отрицателен коефициент на T_c по отношение на налягането, $(dT_c)/dp = -1$ К/kbar [149], както и в увеличаване на T_c от 2.8 К до 8 К в хомоложния ред β -(ET)₂X с нарастваща дължина на линейния анион: X = IBr₂⁻, AgI₂⁻, I₃⁻ [150, 147]. Тези емпирични закономерности водят до предположението, че критичната температура на свръхпроводящия преход може да бъде повишена над 8 К чрез избор на анион с дължина, по-голяма от дължината на I₃⁻. Така през 1988 г. за първи път е синтезирана κ -фаза на BEDT–TTF сол с неорганичен полимерен анион Cu(NCS)₂, в която при нормално атмосферно налягане е достигната критична температура 10.4 К [151]. През 1990 г. е получено съединението κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br с най-високата критична температура при атмосферно налягане, $T_c = 11.6$ К, сред органичните соли със зарядов пренос [152].

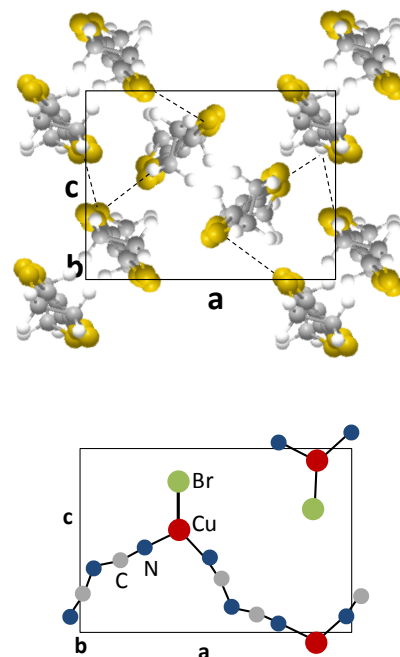
Откриването на свръхпроводимост с $T_c > 10$ К в κ -ET солите почти едновременно с откриването на високотемпературните свръхпроводници насочи вниманието на учените към някои несъмнени прилики между двата класа съединения. Първо, това е квазидвумерният характер и на двата типа съединения, с ясно обособени проводящи

(ET/CuO₂) слоеве и изолиращи слоеве, играещи ролята на резервоар на заряд. Втората прилика се изразява в близостта и на двата класа съединения до фазов преход метал-изолатор от тип Мот-Хабърд. Действително при непълно легиране на CuO₂ равнините HTS купратите търпят преход към антиферромагнитен изолатор. Аналогично, повечето κ -ET соли са антиферромагнитни изолатори при температури над ~ 100 K и търпят преход изолатор-метал при по-ниски температури [153].

В повечето от κ -ET солите се наблюдава и отрицателен изотопен ефект върху T_c , т.е. критичната температура се увеличава при заместване на атоми в ET молекулите с по-тежки изотопи [154, 155]. Всички изброени експериментални факти навеждат на извода, че механизмите на свръхпроводимост в органичните свръхпроводящи соли и в HTS купратите са много близки, и вероятно са свързани с електронни и магнитни корелационни ефекти.

Солта κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br е единственият представител на κ -ET свръхпроводниците, в който се наблюдава нормален изотопен ефект, близък до очакванията на BCS теорията [156]. Така закономерно възниква въпросът доколко електрон-фононните взаимодействия в това съединение допринасят към сдвояването на носителите и дали са в състояние да обяснят наблюдаваните стойности на критичната температура. По аналогия с HTS купратите, електрон-фононните взаимодействия в ET солите бяха изследвани в контекста на фононни аномалии под T_c . Фактът, че проводимостта и критичната температура и са много чувствителни към дължината на S...S контактите между ET молекулите говори, че най-силни фононни аномалии следва да се очаква за нискочестотните трептения, свързани с транслационни и либрационни движения на ET молекулите като цяло.

За първи път фононни аномалии под T_c са установени чрез Раманова спектроскопия в солта α -ET₂I₃ за фонони в честотния интервал < 100 cm⁻¹ [157]. В κ -ET₂Cu(NCS)₂ е наблюдавано втвърдяване на нискочестотните оптични и акустични



Фиг. 5.7. (а) Структура на молекулата BEDT-TTF. (б) Подреждане на ET молекулите в проводящите слоеве на κ -фазата на BEDT-TTF₂X – проекция по оста b . С пунктири са означени S...S връзките с дължина под 3.6 Å. (с) Структура на линейния анион Cu[N(CN)₂]Br – проекция по оста b .

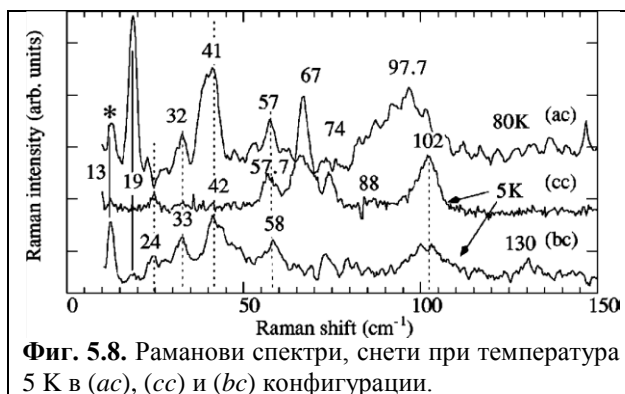
фонони при температури под T_c , както чрез нееластично разсейване на неутрони [158], така и чрез Раманова спектроскопия [159]. За κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br е установен подобен ефект чрез Раманова спектроскопия, като е фиксирана горна граница за свръхпроводящия праг $2\Delta \approx 28 \text{ cm}^{-1}$ [160]. Всички предходни изследвания обаче имат качествен характер и се ограничават най-вече до приблизителна оценка на свръхпроводящия праг. Това ни мотивира да изследваме детайлно фононните аномалии в κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, като обърнем специално внимание върху количествената оценка на електрон-фононното взаимодействие, и на тази основа да интерпретираме механизмите на свръхпроводящо удвояване в съединението.

5.3.3 Експериментални резултати и тяхната интерпретация.

Обект на изследване бяха недвойникувани монокристали κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br с ромбоидна форма и размери около $0.2 \times 0.3 \times 0.05 \text{ mm}$. Чрез монокристален рентгенов дифрактометър беше потвърдена $Pnma$ симетрията на монокристалите. Беше установено, че кристалографските оси a и c са успоредни на двата диагонала на широката ромбична повърхност на кристалите, а оста b – перпендикулярна на нея. За нискотемпературните изследвания кристалите бяха прикрепяни чрез топлопроводяща смазка към студения показалец на вакуумиран хелиев криостат с непрекъснат газов поток. Най-ниската температура, достъпна с този криостат, беше $T_{\text{min}} = 5 \text{ K} \approx T_c/2$.

В Рамановите експерименти беше използвана червена възбуждаща линия от Kr^+ лазер с $\hbar\omega = 1.83 \text{ eV}$ ($\lambda = 676 \text{ nm}$), за да се осигури най-добра спектрална разделителна способност на спектрометъра ($\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$). Разсеяната светлина се анализираше с помощта на троен многоканален спектрометър T64000 (Jobin Yvon) в режим на изваждане на дисперсията. Това позволи да бъдат снети Раманови спектри с честотно отместване до 10 cm^{-1} спрямо лазерната линия. В нашите опити беше изследван изключително спектралния интервал $10\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$, в който се намират транслационните и либрационните моди на ET молекулите.

На фиг. 5.8 са показани типични Раманови спектри, снети в (cc) , (ac) и (bc) поляризационни конфигурации. Нормалните трептения на κ -ET фазите се класифицират по неприводимите представяния на точковата група D_{2h} . Следователно в (cc) конфигурация са активни напълно симетричните A_g трептения, а в (ac) и (bc) – съответно B_{2g} и B_{3g} трептенията. Линиите при 19 , 67 и 74 cm^{-1} могат да бъдат еднозначно отнесени съответно към едно B_{2g} и две A_g трептения.

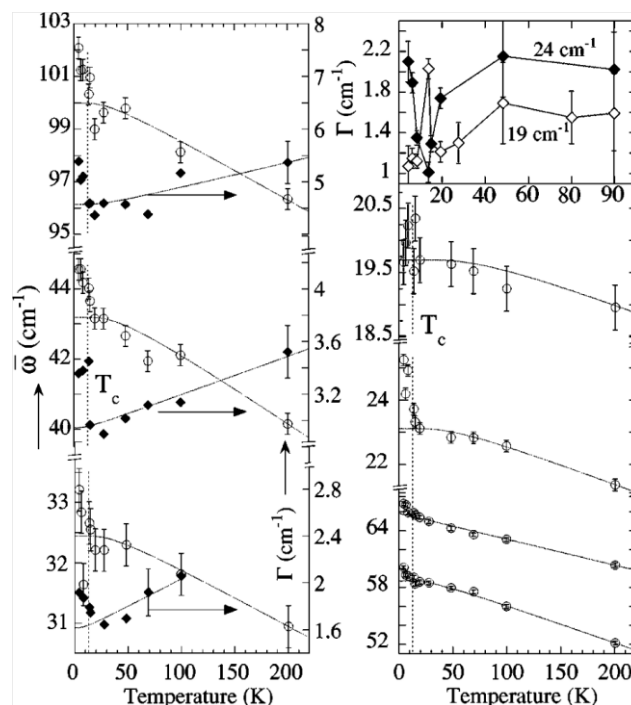


Фиг. 5.8. Раманови спектри, снети при температура 5 К в (ac) , (cc) и (bc) конфигурации.

Както се вижда обаче, останалите Раманови линии присъстват с еднакви или леко различаващи се честоти в няколко конфигурации едновременно. Тази особеност се наблюдава за линии с приблизително същите честоти и в κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ [159]. Понеже двете съединения имат сходно димерно подреждане на ЕТ молекулите в проводящите слоеве, можем да отнесем тези наблюдаваните честоти към вибрационни моди, вътрешни за ЕТ димерите. Линиите с близки честоти в различните поляризационни конфигурации съответстват на Давидови компоненти, т.е. на нормални трептения, в които различните димери в елементарната клетка различни относителни фази, според които се определя и симетрията на даденото трептене. Тясната линия при $\approx 19 \text{ cm}^{-1}$ не се наблюдава в κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ и може да бъде отнесена към трептене на полимерния $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ анион. Линията при 13 cm^{-1} е плазмена линия на газовия разряд в лазера и се използва за калибриране на спектрите по честота.

На фиг. 5.9 са показани температурните зависимости на честотата $\bar{\omega}$ и на широчината Γ за фононите, показани на фиг. 5.8. При $T > T_c = 11.6 \text{ K}$ както честотите, така и широчините следват типичните за един кристал температурни промени, дължащи се на затихване на фононите поради анхармонични взаимодействия [13] (непрекъснатите апроксимиращи криви). При понижаване на температурата под T_c обаче за всички фонони се наблюдава ясно изразено втвърдяване на честотата и уширяване на спектралните линии. За фона на при 19 cm^{-1} честотата първоначално се увеличава при охлаждане от T_c до $\sim 10 \text{ K}$, след което започва да намалява монотонно при по-нататъшно понижаване на температурата до 5 K . Това поведение е аналогично на честотните аномалии на акустичните фонони в κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ [158].

Въз основа на наблюдаваните фононни аномалии под T_c , можем да проследим температурната еволюция на свръхпроводящия праг $2\Delta(T)$ в κ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. Съгласно с механизмите, описани в 5.3.1, всички фонони, за които



Фиг. 5.9. Температурна зависимост на честотата (○) и на широчината (◆) на нискочестотните фонони в κ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. Непрекъснатите линии са анхармонични фитове по данните за $T > T_c$ и екстраполирани при $T < T_c$.

$\hbar\omega > 2\Delta(T)$, търпят втвърдяване на честотата и повишено затихване спрямо честотата и затихването, дължащи се на анхармоничните взаимодействия. Следователно можем да направим извода, че $2\Delta(5\text{ K}) < 24\text{ cm}^{-1}$, защото всички фонони с честоти над 24 cm^{-1} търпят монотонно нарастване на честотата и на затихването при понижаване на температурата от T_c до 5 К. Немонотонната зависимост на честотата от температурата за фонона при $\sim 19\text{ cm}^{-1}$ означава, че при определена температура, се достига равенство $2\Delta(T) = \hbar\omega$. При по-нататъшно понижаване на температурата фононът попада под енергетичния праг и съгласно със ZZ теорията честотата му започва да намалява. По този начин можем да оценим, че $2\Delta(5\text{ K}) > 19\text{ cm}^{-1}$. Ако приемем, че $\Delta(T) = \Delta(0)\sqrt{1 - T/T_c}$, можем да оценим големината на прага при нулева температура $25\text{ cm}^{-1} < 2\Delta(0) < 33\text{ cm}^{-1}$. Съответно $2\Delta(0)/kT_c = 3 - 4$, което е близо до класическата BCS стойност 3.52.

В таблица 5.4. са систематизирани данните за аномалното изменение на честотата на фононите под T_c и оценените въз основа на уравнение 5.15 с корекция за силна връзка стойности на поляризационната функция, и на безразмерните константи λ_i на електрон-фононна взаимодействие. За фононите с $\bar{\omega} \geq 24\text{ cm}^{-1}$ честотното отместване беше оценено като разлика между измерената при 5 К честота и екстраполираната към тази температура честота въз основа на анхармоничен фит. Съответно при пресмятане на $\Pi(\bar{\omega})$ беше приета стойност на енергетичния праг $2\Delta(5\text{ K}) = 22\text{ cm}^{-1}$. За фонона при 19 cm^{-1} беше взето максималното честотно отместване при температура 10 К и съответно $2\Delta(10\text{ K}) = 19\text{ cm}^{-1}$. За фононите с честота над 100 cm^{-1} не се наблюдава аномално отместване на честотата и съответно за тях електрон-фононното взаимодействие е практически нула. Ако приемем, че оценените стойности на λ_i за оптичните фонони не варират съществено върху съответните дисперсионни клонове в зоната на Брилуен, получаваме за пълната константа на електрон-фононно взаимодействие $\lambda_{\text{tot}} = 0.97 \pm 0.11$.

Таблица 5.4. Честоти $\bar{\omega}$ на оптичните фонони при температура 5 К, абсолютно $\delta\bar{\omega}$ и относително $\delta\bar{\omega}/\bar{\omega}$ отместване на честотата под T_c , реална част $\Pi(\bar{\omega})/N(0)$ на поляризационната функция и константа λ_i на електрон-фононно взаимодействие.

$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	$\delta\bar{\omega}$ (cm^{-1})	$\delta\bar{\omega}/\bar{\omega}$	$\Pi(\bar{\omega})/N(0)$	λ_i
19	0.6(\pm 0.2)	0.029	0.0600	0.11(\pm 0.04)
24	1.6(\pm 0.3)	0.068	1.0014	0.13(\pm 0.03)
33	0.6(\pm 0.4)	0.018	0.6474	0.057(\pm 0.038)
44	0.6(\pm 0.3)	0.014	0.4299	0.064(\pm 0.032)
58	1.4(\pm 0.2)	0.023	0.2862	0.16(\pm 0.02)
67	1.3(\pm 0.2)	0.020	0.2303	0.17(\pm 0.03)
74	0.9(\pm 0.4)	0.012	0.1979	0.12(\pm 0.05)
102	1.3(\pm 0.4)	0.014	0.1200	0.19(\pm 0.08)
130	not detect.	0	0.0815	0
153	not detect.	0	0.0626	0

Възниква закономерният въпрос доколко тази стойност на λ_{tot} е в състояние да обясни възникването на свръхпроводимост в κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. За целта ще оценим критичната температура при предположение за фононен механизъм на сдвояване чрез формулата на McMillan [161], която е апроксимиращо решение на уравненията на Елиашберг в случай на силна връзка с $\lambda_{\text{tot}} < 1.5$:

$$T_c = \frac{1.14\hbar\omega_0}{k_B} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda_{\text{tot}})}{\lambda_{\text{tot}} - \mu^*(1 + \lambda_{\text{tot}}\langle\omega\rangle/\omega_0)} \right]$$

където ω_0 е граничната честота, съответстваща на фононите, участващи в свръхпроводящото сдвояване. Данните от таблица 5.1 ни позволяват да приемем $\omega_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$. Кулоновият псевдопотенциал μ^* беше оценен по литературни данни от точкова контактна спектроскопия: $\mu^* = 0.1$ [162]. Параметърът $\langle\omega\rangle/\omega_0$ зависи от електрон-фононната спектрална функция и приема стойности в интервала 0–1. Ние ще приемем $\langle\omega\rangle/\omega_0 = 0.61$, което съответства на усреднената с тегловни коефициенти λ_i честота на оптичните фонони $\langle\omega\rangle = 61 \text{ cm}^{-1}$ (вж. таблица 5.1). Тогава в рамките на доверителния интервал на λ_{tot} се получават стойности за критичната температура: $T_c = 10.5 - 15.4 \text{ K}$, които съответстват много добре на експерименталната стойност от 11.6 K.

5.3.4 Изводи и заключения.

В настоящата работа систематично са изучени фононните аномалии под T_c за органичния свръхпроводник κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. За първи път са получени оценки за безразмерните константи на електрон-фононното взаимодействие и за свръхпроводящия праг: $25 \text{ cm}^{-1} < 2\Delta(0) < 33 \text{ cm}^{-1}$. Анализът на резултатите показва, че електрон-фононното взаимодействие в съединението е достатъчно, за да обясни стойността на критичната температура $T_c = 11.6 \text{ K}$, без да е нужно да се отчитат алтернативни сдвояващи механизми. Отношението $2\Delta/kT_c = 3 - 4$ също е много близко до класическата BCS стойност. Тези факти ни позволяват да заключим, че κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br е свръхпроводник с фононен BCS механизъм на сдвояване и с изотропен свръхпроводящ праг.

Следва да се отбележи, че успоредно с публикуването на настоящата работа, независимо от нас, Н. Elsinger *et al.* [163] публикуваха прецизни данни за температурния ход на топлинния капацитет в κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br около температурата на свръхпроводящия преход. Анализът на техните експериментални резултати напълно потвърждава изводите от настоящата работа, т.е. че κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br е BCS-тип свръхпроводник със силна електрон-фононна връзка.

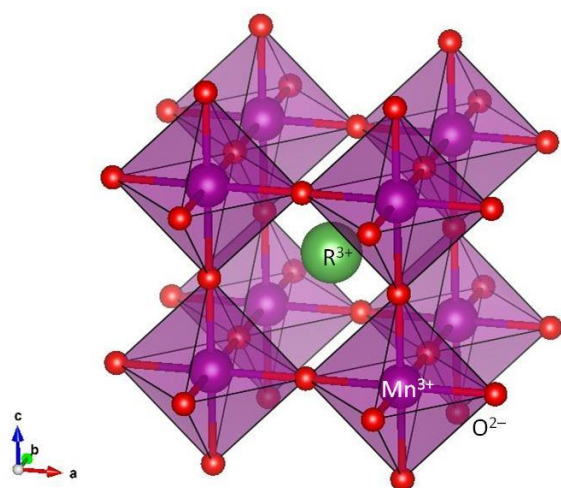
5.4 Изследване на полярони в манганити с колосално магнитосъпротивление чрез Раманова спектроскопия

5.4.1 Структура и магнитни свойства на перовскитни манганови оксиди

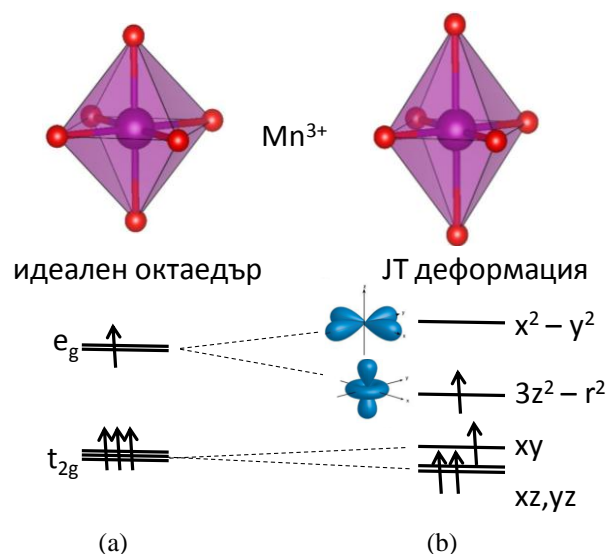
Понастоящем перовскитните манганови оксиди (манганити) $RMnO_3$ ($R = \text{La}$ или тривалентен редкоземен атом) са обект на интензивни изследвания поради интересните си структурни, електрични и магнитни свойства, които са в основата на важни техни приложения. Първоначално интересът към тези съединения беше породен във връзка с откриването на т.нар. колосално магнитосъпротивление (съкр. CMR – от англ. Colossal

Magneto Resistance) в легираните манганити $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R = La, Pr, \dots, Gd$; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$) [164, 165, 166, 167]. Впоследствие интересът се измести към представители на фамилията $RMnO_3$ с по-малки редкоземни атоми (Tb, Dy, Ho, ...), проявяващи мултифероични свойства [168, 169, 170, 171].

Разнообразието от физични свойства на перовскитните манганови оксиди се дължи на силната корелация между тяхната кристална структура, магнитно подреждане и електронен транспорт. На фиг. 5.10 е показана идеализираната кубична елементарна клетка на перовскит. Това състояние на решетката обаче е неустойчиво и релаксира към структури с по-ниска симетрия посредством няколко базисни вида деформации.



Фиг. 5.10 Идеализирана кубична структура на манганити от фамилията $RMnO_3$.



Фиг. 5.11 Електронна структура на катиона Mn^{3+} в: (a) идеално октаедрично обкръжение; (b) деформирано Ян-Телерово (JT) обкръжение. Мащабът на JT деформация на фигурата е силно завишен спрямо реалната деформация.

Първата деформация се дължи на ефекта на Ян-Телер (съкратено JT от Jahn-Teller) за мангановия катион Mn^{3+} [172, 173] и се изразява в удължаване на MnO_6 октаедъра по една от неговите оси, означена условно със z , както е показано на фиг. 5.11. В идеално октаедрично обкръжение йонът Mn^{3+} се намира във високоспиново състояние ($S = 2$) с $3d$ ниво, разцепено на t_{2g}^3 и e_g^1 поднива под действие на кристалното поле на лигандите, както е показано на фиг. 5.11 (a). Поради изродения характер на e_g нивото MnO_6 октаедърът се удължава спонтанно в направление на оста z , което води до разцепването му на еднократно заселена $3z^2 - z^2$ орбитала и вакантна $x^2 - y^2$ орбитала (фиг. 5.11 (b)).

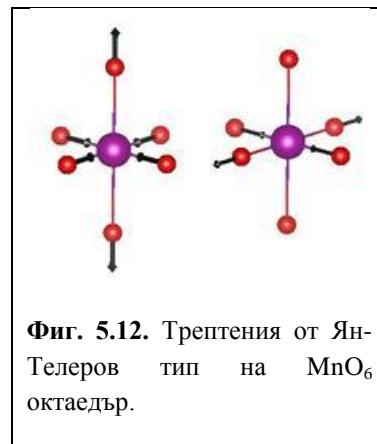
Реалната структура обаче е по-сложна, защото съседните MnO_6 октаедри се завъртат колективно около кубичните $[001]$ и $[110]$ направления в алтернативно редуващи се посоки, като по този начин се постига по-плътна кристална опаковка, както е показано на В резултат от трите деформации кристалографската симетрия на RMnO_3 се понижава до орторомбична с пространствената група $Pbnm$, чиито оси **a**, **b** и **c** са приблизително успоредни съответно на кубичните направления $[110]$, $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Орторомбичната елементарна клетка съответно е $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ пъти по-голяма от пораждащата я кубична клетка.

5.4.2 Колосално магнитосъпротивление в системата $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Мотивация за настоящите изследвания.

Заместването на тривалентния лантан с двувалентен калций в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ води до инжекция на дупки в манган-кислородната подрешетка, при което част от Mn^{3+} йоните преминават в състояние на окисление Mn^{4+} . Явлението колосално магнитосъпротивление се наблюдава при нива на легиране в интервала $x \approx 0.2 - 0.5$. В този интервал от концентраЦИИ се наблюдава преход парамагнитен изолатор–ферромагнитен метал, който се изразява в промяна на температурния ход на съпротивлението при температурата на Кюри T_c [174, 175]. Явлението CMR се състои в „колосално“ (до няколко порядъка) спадане на специфичното съпротивление на материала около температурата на преход при прилагане на магнитно поле [176].

Качествено обяснение на прехода изолатор-метал в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, известно като модел на двоен обмен (съкр. DE от Double Exchange), е предложено още през 1951 г. от Zener и доразвито от Anderson и de Gennes [177, 178, 179]. Първоначално двойният обмен беше разглеждан и като основен механизъм на явлението CMR. Въпреки, че DE моделът дава съгласувано качествено обяснение на CMR около T_c , Millis *et.al.* показват, че той води до съществени количествени разлики с експеримента [172]. Затова Millis *et.al.* предполагат, че ключът към обяснението на CMR е в отчитането на Ян-Телеровата деформация около Mn^{3+} , която се пренебрегва в DE модела. Когато електронът прескача от Mn^{3+} към Mn^{4+} , той пренася не само заряд и спин, но и локална Ян-Телерова деформация на решетката. Следователно реалните носители на заряд в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ са полярони – електрони, „облечени“ в локална деформация на кристалната решетка. Убедителен аргумент в полза на поляронния механизъм на транспорт в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ е установеният от Zhao *et.al.* изотопен ефект върху T_c ^{16}O с ^{18}O [180]. В тази връзка в края на 90-те години започна интензивно изследване на поляронния транспорт в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ чрез различни експериментални методи [181, 182, 183].

Рамановата спектроскопия се оказва особено ефективна за детектиране на вибрационните моди от Ян-Телеров тип, т.е. надлъжни трептения на Mn–O връзките, които нарушават локалната кубичната симетрия на MnO₆ октаедрите (фиг. 5.12). В орторомбичния LaMnO₃ тези трептения са Раманово-активни и бяха идентифицирани като две силни спектрални линии с честоти 490 и 612 cm⁻¹ [184]. Това изследване породило два интересни проблема, които мотивираха описаните в този раздел изследвания. Първо, в зависимост от технологичните условия системата La_{1-x}Ca_xMnO₃ може да бъде синтезирана и в ромбодрична фаза, описвана с пространствена група R $\bar{3}$ c, в която също се наблюдава явлението CMR [185, 186]. Ромбодричната форма на лантановия манганит може да се разглежда като породена от идеалната кубична структура (вж. фиг. 5.10) при колективно завъртане на MnO₆ октаедрите около кристалографското направление [111]. От симетрийна гледна точка обаче тази деформация на решетката е несъвместима със статична Ян-Телерова деформация на октаедрите. Следователно, ако CMR е свързан с поляронен транспорт, Ян-Телеровата деформация в ромбодричния лантанов манганит би трябвало да присъства под формата на динамичен структурен безпорядък. Съответно нашата работна хипотеза беше, че характерните Ян-Телерови моди би трябвало да се наблюдават в Рамановите спектри на ромбодричната фаза като допълнителни дефектно-индуцирани спектрални линии, несъвместими със симетрийните правила на подбор за групата R $\bar{3}$ c. Второ, доколкото работата [184] се отнася до нелегиран LaMnO₃ при стайна температура, представлява интерес да бъдат изследвани спектрите на легираната система La_{1-x}Ca_xMnO₃ при степени на заместване *x*, за които се наблюдава CMR.



5.4.3 Сравнително Раманово изследване на ромбодрични LaMnO₃ и LaAlO₃.

В работата бяха изследвани комерсиално достъпни монокристали LaAlO₃ с типични размери 5 mm × 5 mm × 0.5 mm и с ръбове, ориентирани по квазикубичните кристалографски оси. Бяха синтезирани и керамични образци от LaMnO₃, следвайки процедурата, описана в [184]. Върху полираната повърхност на керамиката се наблюдават оптично изотропни зърна с неправилна форма. Рамановите спектри бяха снети на микро-Раманов спектрометър LabRam в режим на обратно разсейване при възбуждане с дължина на вълната 632.8 nm от He-Ne лазер.

Ромбодричната структура на LaMO₃ (*M* = Al, Mn) се описва с пространствената група R $\bar{3}$ c, в която примитивната клетка съдържа две формулни единици, т.е. общо 10 трансляционно-нееквивалентни атома. Съответно в точката Г от зоната на Брилуен структурата има 30 нормални моди с отчитане на израждането, които се класифицират по симетрия, както следва: A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 4A_{2u} + 6E_u + 4E_g. От тях Раманово активни

са: $A_{1g} + 4E_g$, които водят до 5 очаквани честоти поради изродения характер на модите E_g модите. В таблица 5.5 са дадени очакваните интензивности на Раманово-активните фонони при разсейване от квазикубичната (001) повърхност. Както се вижда, разсейването от E_g фононите е разрешено във всички поляризационни конфигурации. Интензивността на A_{1g} фонона обаче се очаква да бъде нула в $x'y'$ конфигурация, по което той може да бъде експериментално различен от E_g фононите.

За по-надеждното идентифициране на фононите с различна симетрия, бяха направени пресмятания на динамиката на решетката за ромбоедричната форма на LaMnO_3 и за LaAlO_3 чрез модела на валентните обвивки. Параметрите на модела бяха получени от В. Попов по метода, описан в [187].

Таблица 5.5. Поляризационни правила за подбор за Раманово-активните фонони при разсейване от квазикубична (001) повърхност на ромбоедричен LaMnO_3 . Параметрите a , b , c и d съответстват на ненулевите елементи на Рамановите тензори на съответните трептения.

Симетрия на фонона	Поляризационна конфигурация				
	xx (yy)	xy	$x'x'$	$y'y'$	$x'y'$
A_{1g}	$1/9(2a + b)^2$	$1/9(a - b)^2$	a^2	$1/9(a + 2b)^2$	0
E_g	$1/9(1 + \sqrt{3}) \times (c + \sqrt{2}d)^2$	$2/9(\sqrt{2}c - d)^2$	c^2	$1/9(c - 2\sqrt{2}d)^2$	$1/3(c + \sqrt{2}d)^2$

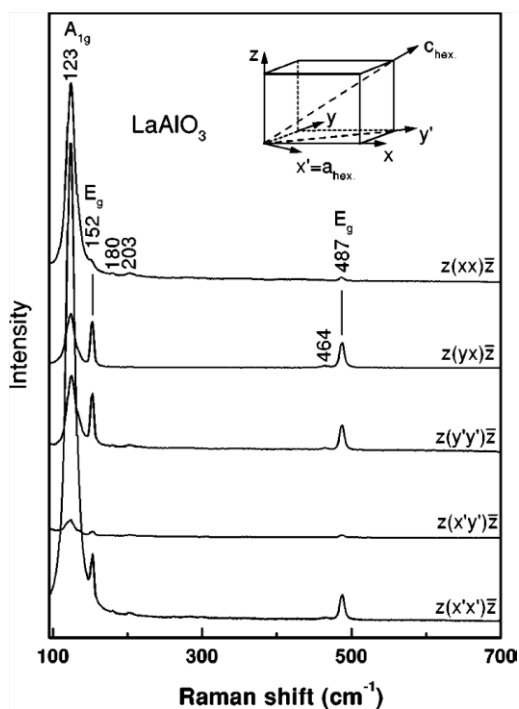
Според пресмятанията нискочестотните E_g моди и A_{1g} модите са от ротационен тип, т.е. свързани са с твърдо завъртане (либрация) на MO_6 октаедрите около хексагоналната ос на симетрия. И в двете съединения E_g трептенията на лантана се очакват при една и съща честота – 163 cm^{-1} . Трептенията с честоти около 460 cm^{-1} са свързани с деформация на валентните ъгли между Mn(Al)-O връзки. Високочестотните E_g трептения са от тип асиметрично разтягане на Mn(Al)-O-Mn(Al) връзки в MO_6 октаедрите.

Таблица 5.6. Теоретично пресметнати честоти за Раманово-активните моди в ромбоедрични LaMnO_3 и LaAlO_3 .

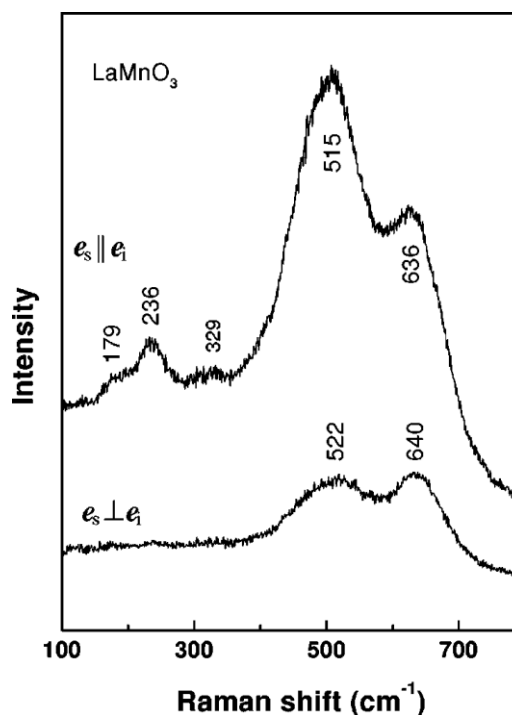
LaAlO_3		LaMnO_3	
A_{1g}	E_g	A_{1g}	E_g
132	34	249	42
	163		163
	463		468
	691		646

На фиг. 5.13 са дадени експерименталните Раманови спектри на монокристал LaAlO_3 , снети от квазикубична (001) повърхност във всички информативни конфигурации на разсейване. Като следваме пресметнатите честоти (таблица 5.6) и

поляризационните правила на подбор (таблица 5.5), можем да отнесем силната линия при 123 cm^{-1} към A_{1g} трептене, т.е. към ротация на AlO_6 октаедрите. Линията при 152 cm^{-1} е най-близка по честота до пресметнатото при 163 cm^{-1} трептене на лантана. Аналогично линията при 487 cm^{-1} може да бъде отнесена към пресметнатото при 463 cm^{-1} деформационно E_g трептене. Слабите линии при $180, 203$ и 464 cm^{-1} вероятно съответстват на симетрично забранени трептения, активирани поради структурен безпорядък. Нискочестотното E_g трептене с очаквана честота около 34 cm^{-1} не може да бъде детектирано в нашите експерименти, защото попада извън достъпния спектрален диапазон на спектрометъра. Снемането на Раманови спектри от LaMnO_3 в чисти поляризационни конфигурации беше невъзможно поради дребнозърнестия строеж на керамичните образци. Вместо това бяха изследвани спектри в успоредна ($e_s \parallel e_i$) и кръстосана ($e_s \perp e_i$) конфигурация на разсейване, където e_i е векторът на поляризация на падащата светлина, а e_s – на разсеяната. На фиг. 5.14 са показани Раманови спектри от керамичен образец LaMnO_3 в успоредна и в кръстосана конфигурация на разсейване. При еднаква мощност на възбуждащото лъчение спектрите на LaMnO_3 са на порядък по-слаби от спектрите на LaAlO_3 , което е причина и за значително по-високото ниво на шума в спектъра от фиг. 5.14.



Фиг. 5.13. Раманови спектри от квазикубична (001) повърхност на LaAlO_3 в различни конфигурации на разсейване. На вложената фигура е показана дефиницията на лабораторните оси.



Фиг. 5.14. Раманови спектри в успоредна ($e_s \parallel e_i$) и в кръстосана ($e_s \perp e_i$) конфигурация от керамика LaMnO_3 с неизвестна ориентация на кристалитите.

Линията с честота 236 cm^{-1} може да бъде отнесена към A_{1g} трептене, защото честотата ѝ съответства най-добре на теоретично пресметнатата честота 249 cm^{-1} на A_{1g} трептенето. Линията при 179 cm^{-1} може да бъде отнесена еднозначно към E_g трептенето на лантановия атом – съгласно с теоретичните пресмятания (вж. таблица 5.8) и при сравнение със съответната честота на трептенето в LaAlO_3 . Слабата ивица при 329 cm^{-1} е далече по честота от пресметнатите Раманово-активни моди на LaMnO_3 . Вероятно тя се дължи на симетрично забранено трептене, което е активирано поради структурен безпорядък. Интерпретирането на двете широки ивици при $512\text{--}522\text{ cm}^{-1}$ и $636\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ обаче изисква по-обстойно разглеждане. На пръв поглед това са високочестотните E_g трептения, чиито пресметнати честоти са съответно 468 и 646 cm^{-1} . Интегралната интензивност на двете ивици обаче е значително по-голяма от интензивността на A_{1g} линията, противоположно на това, което се наблюдава в Рамановите спектри на LaAlO_3 , където A_{1g} линията е доминираща. Установено е, че в Рамановите спектри на легираното съединение $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ интензивността на двете ивици намалява силно с увеличаване на съдържанието x на stronция [188]. Освен това, както ще бъде подробно дискутирано в следващия раздел (работа D17), двете спектрални ивици на практика изчезват под температурата на прехода изолатор–метал, свързан с делокализиране на токовите носители. Трето, с точност до $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$, наблюдаваните ивици съвпадат с интензивните и широки линии в орторомбичната форма на LaMnO_3 , които съответстват на моди от Ян-Телеров тип [184].

Описаните факти ни позволяват да изкажем хипотезата, че спектралните ивици при ≈ 500 и 600 cm^{-1} са свързани с трептения от Ян-Телеров тип, които са симетрично забранени в ромбодричната структура. Тяхната поява в спектъра говори за това, че в ромбодричния LaMnO_3 има структурен безпорядък, дължащ се на некохерентни Ян-Телерови деформации на MnO_6 октаедрите. Широчината на ивиците – от порядъка на 100 cm^{-1} , е значително по-голяма от характерната широчина, дължаща се на анхармонично затихване на фононите. Можем да предположим, че допълнителното затихване говори за динамичен характер на Ян-Телеровите деформации и определя нов времеви мащаб, свързан с характерното време на „живот“ на деформацията върху даден октаедър.

5.4.4 Изследване на Ян-Телеровите полярони в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ чрез Раманова спектроскопия.

Съгласно с хипотезата на Millis [189] токовите носители в легирания лантанов манганит, в околност на температурата на преход метал-изолатор, са Ян-Телерови полярони с малък радиус около Mn^{3+} йоните. Billinge *et.al.* [182] установяват корелация между специфичното съпротивление на $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и степента на Ян-Телерова деформация. Закономерно възниква хипотезата, че в легирания лантанов манганит интензивността и широчината на Ян-Телеровите моди би трябвало да корелира с електричната проводимост на материала. Тази корелация би могла да бъде изследвана

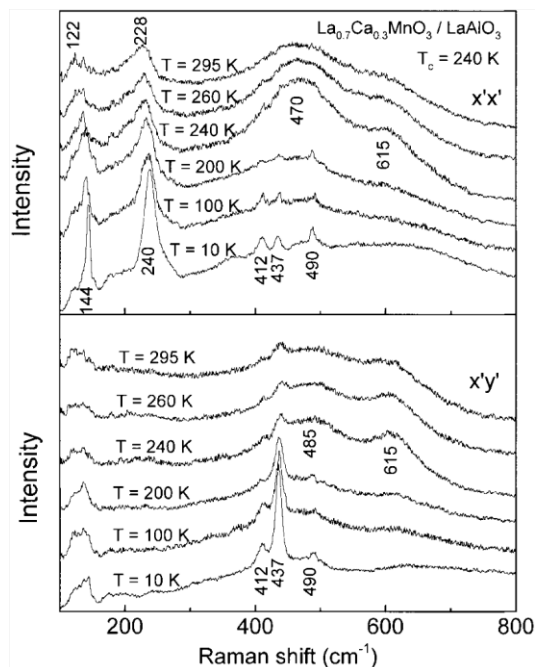
посредством Раманови и транспортни измервания върху един и същ образец при различни температури, обхващащи температурата T_c на фазов преход. В частност, биха могли да бъдат установени температурните граници, в които съществуват Ян-Телеровите полярони.

Обект на изследване в работата D17 бяха тънки филми със състав $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) върху подложки от LaAlO_3 и итриево стабилизиран циркониев оксид (YSZ) [190]. Филмите $\text{LMCO}/\text{LaAlO}_3$ са ориентирани по кристалографските направления на подложката. В тях беше установен преход във феромагнитно състояние, съпроводен от преход изолатор-метал (вж. вложената графика на фиг. 5.17) при температура $T_c \approx 240^\circ\text{C}$. В поликристалните LMCO/YSZ филми се наблюдава магнитен фазов преход при $T_c \approx 190^\circ\text{C}$, но съпротивлението им нараства монотонно при понижаване на температурата под T_c . Можем да направим извода, че в LMCO/YSZ филмите концентрацията на токовите носители съответства на участъка от фазовата диаграма, в който $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ търпи преход към феромагнитен изолатор. Въпреки близката до оптимална степен на заместване на лантана с калций, ниската концентрация на носителите би могла да бъде обяснена с кислороден дефицит.

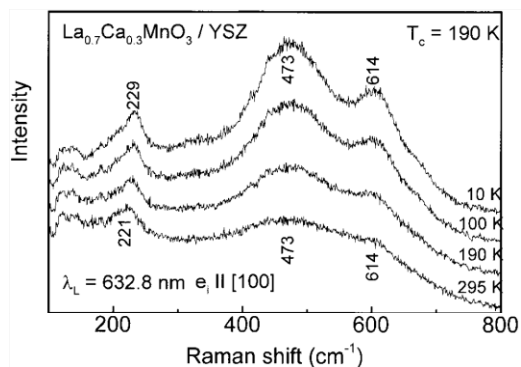
На фиг. 5.15 и 5.16 са показани Раманови спектри от двата вида филми, снети при различни температури от 10 К до стайна температура. За ориентиранияте филми са изследвани спектри в различни поляризационни конфигурации, докато за поликристалните филми измерванията са правени без анализатор за разсеяната светлина. При стайна температура в спектрите доминират спектралните ивици с честоти около 230, 475–480 и 615 cm^{-1} . В спектрите от $\text{LMCO}/\text{LaAlO}_3$ при честоти 122–144 cm^{-1} се вижда и силната A_{1g} линия на подложката (вж. фиг. 5.13). Втвърдяването на линията с понижаване на температурата е резултат от анхармонични ефекти. Поради сходството на спектрите на ромбоедричния (фиг. 5.14) и орторомбичния [184] LaMnO_3 е невъзможно да се определи кристалната симетрия на изследваните филми. И за двете симетрии на лантановия манганит обаче се наблюдава линия при $\approx 230\text{ cm}^{-1}$, съответстваща на ротационна A_{1g} мода на MnO_6 октаедрите.

Широките и интензивни ивици при 475–480 и 615 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към Ян-Телеровите моди на MnO_6 октаедрите, защото се наблюдават със сходна честота и широчина, както в орторомбичния, така и в ромбоедричния LaMnO_3 . При ниски температури в спектрите на $\text{LMCO}/\text{LaAlO}_3$ ясно се открояват три тесни линии с честоти 412, 437 и 490 cm^{-1} . Честотите и поляризационните правила на подбор на тези линии не съответстват нито на линиите на подложката от LaAlO_3 (вж. таблица 5.5 и фиг. 5.13), нито на очакваната при честота 463 cm^{-1} E_g линия на LaMnO_3 (вж. таблица 5.6). Произходът им и досега не е ясен, като може единствено да се предположи, че те са свързани с магнитни възбуждания.

Както се вижда на фиг. 5.15, при понижаване на температурата интензивността на Ян-Телеровите моди в LMCO/LaAlO₃ нараства, достигайки максимум при $T_c = 240$ К, след което рязко намалява при преход в метално състояние. В LMCO/YSZ филмите интензивността на тези ивици нараства монотонно при понижаване на температурата от стайна до 10 К, без да показва особеност около температурата на магнитен преход. Следователно можем да направим извода, че интензивността на Ян-Телеровите моди корелира със специфичното съпротивление на материала, а не с магнитното му подреждане. Това е убедителен аргумент в полза на хипотезата, че токовете носители в легирания лантанов манганит са Ян-Телерови полярони.



Фиг. 5.15. Раманови спектри на ориентиран филм от $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ върху подложка LaAlO_3 при различни температури и конфигурации на разсейване $x'x'$ и $x'y'$.



Фиг. 5.16. Раманови спектри при различни температури от поликристален филм на $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ върху подложка YSZ. Температурата на магнитен преход на филма е $T_c = 190$ К. Поляризацията на падащата светлина е по направление $[001]$ на подложките. Не е използван анализатор за разсеяната светлина.

Прави впечатление, че с повишаването на електричното съпротивление на образците Ян-Телеровите ивици стават не само по-интензивни, но и по-тесни. На вложената графика от фиг. 5.17 са сравнени температурните зависимости на електричното съпротивление на филма LMCO/LaAlO₃ и на широчината на ивицата при 610 cm⁻¹. Ясно се вижда минимумът на широчината на ивицата при температурата на преход метал-изолатор, $T_c = 240$ К. Според нас тази корелация се дължи на факта, че и специфичното съпротивление ρ на материала, и широчината Γ на Ян-Телеровите ивици се определят от общ температурно зависим параметър – средното време τ_{pol} на живот, т.е. на „пребиване”, на Ян-Телеревия полярон върху тривалентен йон Mn^{3+} . Това време

определя скоростта на дифузия на полярона, а оттам и електричната проводимост на материала.

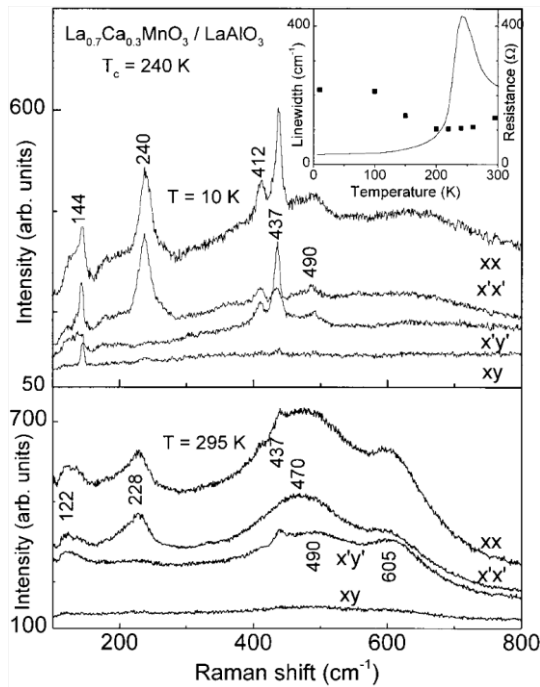
Широчината на спектралната ивица в Рамановия спектър е свързана с различните канали за затихване на фонона. В нашия случай предполагаме, че това са анхармонична дисипация със средно време на затихване τ_{anh} и времето τ_{pol} на живот на полярона. Ще адаптираме формулата (2.14), като означим с Γ пълната широчина (FWHM) на Ян-Телеровата ивица, изразена в cm^{-1} :

$$(5.12) \quad \Gamma = 2/c (1/\tau_{anh} + 1/\tau_{pol})$$

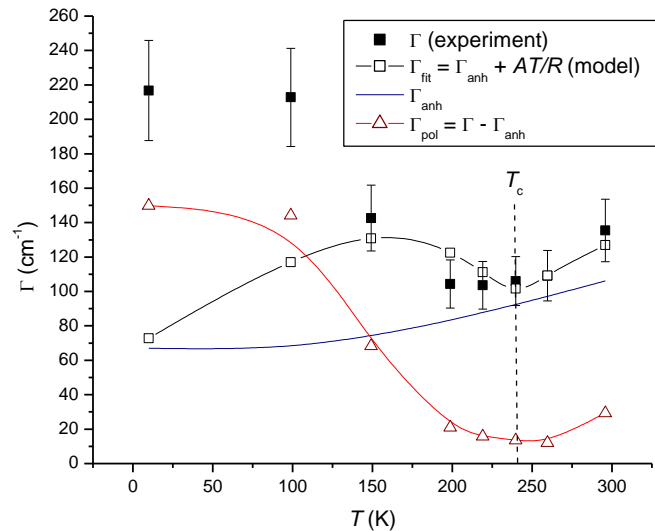
като $c = 3 \times 10^{10} \text{ m/s}$ е скоростта на светлината. За анхармоничната част от затихването ще използваме стандартната температурна зависимост [13]:

$$(5.13) \quad \Gamma_{anh}(T) \equiv 2/c\tau_{anh} = \Gamma_0(1 + 2n(\hbar\omega/2k_B T))$$

където Γ_0 широчината, екстраполирано към $T = 0 \text{ K}$, ω е честотата на фонона, а $n(\hbar\omega/2k_B T)$ е Бозе-факторът.



Фиг. 5.17. Поляризационни Раманови спектри на ориентиран филм от $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ върху подложка LaAlO_3 при 10 К (горе) и 295 К (долу). На вложената графика е показан температурният ход на електричното съпротивление на филма (непрекъснатата линия) и спектралната широчина на ивицата при 610 cm^{-1} (точки).



Фиг. 5.18. Температурна зависимост на широчината Γ на ивицата при 610 cm^{-1} и фитирани стойности Γ_{fit} по модела (5.15) (непрекъснатата линия е водач за окото). Показани са също така анхармоничния принос Γ_{anh} и приносът Γ_{pol} от времето на живот на поляроните към широчината на ивицата.

За да свържем широчината на линията със специфичното съпротивление на материала, ще предположим, че коефициентът на дифузия на поляроните зависи от два основни фактора: (i) разстоянието $a \approx 3.9 \text{ \AA}$ между съседните манганови йони, което определя дължината на „подскока“ на Ян-Телеровия полярон и (ii) времето на живот τ_{pol} , което определя честотата на „подскачане“ между йоните. От съображения за размерност е ясно, че: $D \propto a^2/\tau_{\text{pol}}$. Съгласно с уравнението на Айнщайн-Смолуховски електричната подвижност на поляроните е съответно: $\mu = eD/k_B T$. Следователно за специфичното съпротивление на материала се получава изразът:

$$(5.14) \quad \rho \propto \frac{\tau_{\text{pol}} k_B T}{e^2 n a^2}$$

където $n = (1 - x)/a^3$ е обемната концентрация на Ян-Телеровите полярони, т.е. на Mn^{3+} йоните. Оттук виждаме, че приносът $1/\tau_{\text{pol}}$ към широчината на Ян-Телеровите линии е пропорционален на T/R , където R е съпротивлението на филма. Следователно в модела за скокова проводимост чрез Ян-Телерови полярони се получава следната връзка между широчината (т.е. затихването) на Ян-Телеровите моди и електричното съпротивление:

$$(5.15) \quad \Gamma = \Gamma_0 (1 + 2n(\hbar\omega/2k_B T)) + AT/R$$

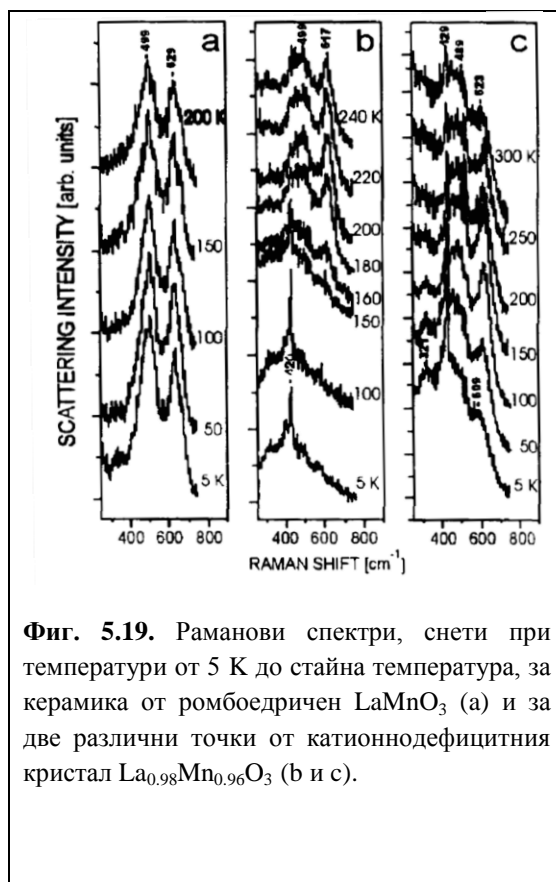
като Γ_0 и A са моделни параметри, които подлежат на определяне чрез фитиране по реални експериментални данни.

На фиг. 5.18 е показан фит на експериментално установените широчини на ивицата при 610 cm^{-1} с теоретичния модел (уравнение 5.20) при стойности на параметрите $\Gamma_0 = 67 \text{ cm}^{-1}$ и $A = 16 \text{ \Omega/K} \cdot \text{cm}$. На фигурата също са показани анхармоничният принос Γ_{anh} към широчината на ивицата, както и приносът $\Gamma_{\text{pol}} = \Gamma - \Gamma_{\text{anh}}$, дължащ се на дифузията на Ян-Телеровите полярони. Както се вижда, в рамките на експерименталната грешка, моделът описва температурния ход на широчината на Ян-Телеровите ивици при температури от $\sim 150 \text{ K}$ до стайна температура.

Специфичното съпротивление на материала може да бъде определено като $\rho = Rd$, където $d \approx 400 \text{ nm}$ е дебелината, а R – експериментално измереното съпротивление на филма. При температурата на прехода метал-изолатор, $T_c = 240 \text{ K}$, електрическите измервания дават $R = 430 \text{ \Omega}$ и съответно получаваме $\rho(T_c) \approx 1.7 \times 10^{-4} \text{ \Omega} \cdot \text{m}$. Тази стойност много добре съответства на съпротивлението, оценено по модела за подскочна проводимост на Ян-Телеровите полярони. Действително от спектроскопичните данни за времето на живот на полярона при $T = T_c$ получаваме: $\tau_{\text{pol}} = 2/c\Gamma_{\text{pol}} \approx 6.7 \text{ ps}$. Въз основа на тази стойност можем да оценим специфичното съпротивление на материала, по формула (5.14): $\rho(T_c) \approx 2 \times 10^{-4} \text{ \Omega} \cdot \text{m}$.

При температури под 150 К обаче моделът се отклонява съществено от експерименталните стойности на широчината на ивицата. От фиг. 5.18 се вижда, че при 150 К анхармоничният и поляронният принос към широчината на Ян-Телеровата ивица се изравняват. От уравнение (5.12) следва, че при тази температура средното време на живот на полярона и времето за анхармонична релаксация са равни: $\tau_{\text{pol}} = \tau_{\text{anh}}$. Поляронът обаче е добре дефинирана квазичастица при условие $\tau_{\text{pol}} \gg \tau_{\text{anh}}$, т.е. когато времето на пребиваване τ_{pol} на електрон върху e_g орбиталата на йон Mn^{3+} е достатъчно дълго, за да може решетката да релаксира към деформирано Ян-Телерово състояние. При тези условия в спектъра се появяват характеристичните Ян-Телерови ивици при 470–610 cm^{-1} . Както следва от фигурата, това условие е изпълнено около и над критичната температура, като при $T_c = 240$ К времето на анхармонична релаксация е около 6 пъти по-малко от времето на живот на полярона. При ниски температури обаче мобилността на токовите носители нараства, поради делокализиране на e_g електроните на мангана. Съответно, когато $\tau_{\text{pol}} \lesssim \tau_{\text{anh}}$, решетката не успява да релаксира и около Mn^{3+} йоните не се формира устойчива Ян-Телерова деформация. Това води до уширяване и постепенно изчезване на Ян-Телеровите спектрални ивици при $T < T_c$.

За да потвърдим разработения от нас модел, ние проведохме допълнителни нискотемпературни Раманови измервания върху образци от нелегиран ромбоедричен LaMnO_3 , както и върху монокристални образци с катионен дефицит $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, чието получаване е описано в работата [191]. Магнитните измервания показаха, че керамиките от ромбоедричен LaMnO_3 търпят преход в антиферромагнитно състояние при температура $T_N \approx 150$ К, като запазват свойствата си на изолатор. Катионният дефицит води до легиране на токови носители, подобно на заместването на лантана с двувалентен алкалоземен атом. Съответно катионно дефицитните кристали $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ търпят съгласуван преход парамагнит-ферромагнит и изолатор-метал при температура $T_c \approx 200$ К.



Фиг. 5.19. Раманови спектри, снети при температури от 5 К до стайна температура, за керамика от ромбоедричен LaMnO_3 (a) и за две различни точки от катионнодефицитния кристал $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ (b и c).

На фиг. 5.19 са показани три серии спектри, снети при температури от 5 К до стайна температура, за ромбоедричния LaMnO_3 (а) и за две различни точки от катионнодефицитния кристал (b и c). И за двата вида материали в спектрите доминират Ян-Телеровите ивици с ориентировъчни честоти $490\text{--}620\text{ cm}^{-1}$. В спектрите от нелегирания лантанов манганит (а) Ян-Телеровите ивици нарастват монотонно по интензивност и стават по-тесни при понижаване на температурата. Съгласно с нашия модел това поведение корелира с монотонното нарастване на съпротивлението на материала, характерно за изолираща фаза. При легирания катионнодефицитен образец (b и c) се наблюдава подобно поведение на ивиците при охлаждане до температурата на преход изолатор-метал ($\approx 200\text{ K}$). Под температурата на прехода обаче те забележимо се уширяват и намаляват по интензивност, както установихме и в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (вж. фиг. 5.15). При ниски температури се появяват и тесните линии при ≈ 410 и 430 cm^{-1} , за които, както споменахме, все още няма убедително обяснение.

Следователно на качествено ниво промените на Ян-Телеровите моди в катионно дефицитния $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ и в частично заместения $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ са сходни. Те доказват корелация между Ян-Телеровата деформация около йоните Mn^{3+} и електричното съпротивление на материала, която е най-силно изразена около температурата на преход и над нея. При ниски температури изчезването или отслабването на Ян-Телеровите моди свидетелства за делокализиране на e_g електроните на мангана и преход към метален тип проводимост.

5.4.5 Основни изводи от изследванията в раздел 5.4

Установихме, че както в стехиометричния, така и в легирания лантанов манганит се наблюдават две характеристични Ян-Телерови моди на MnO_6 октаедрите с ориентировъчни честоти 500 и 600 cm^{-1} . Тези моди присъстват и в ромбоедричната форма на LaMnO_3 , което доказва наличието на некорелирани динамични Ян-Телерови деформации около йоните Mn^{3+} .

Нискотемпературните измервания както в нелегиран LaMnO_3 , така и в легираните системи $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ показват универсална корелация между интензитета и спектралната широчина на Ян-Телеровите моди от една страна и специфичното съпротивление на материала от друга страна. В частност за образци, търпящи преход изолатор-метал, Ян-Телеровите моди са най-интензивни и най-тесни около температурата на прехода.

Изхождайки от представата за скокова проводимост на малки полярони, беше разработен модел, който свързва спектралната широчина на Ян-Телеровите ивици с електричното съпротивление на материала. Моделът описва с много добра точност експерименталните данни при температури над 150 K . Оценено е времето на живот на Ян-Телеровите полярони, което достига 6.7 ps при температурата на преход метал-изолатор.

Спектроскопичните данни потвърждават, че под 150 К настъпва потискане на Ян-Телеровите деформации около мангановите йони, което се обяснява с делокализиране на e_g електроните на мангана и преход към метален тип проводимост.

5.5 Спектроскопични изследвания на спин-фононни взаимодействия в перовскитни манганити

5.5.1 Мотивация и цели на изследването

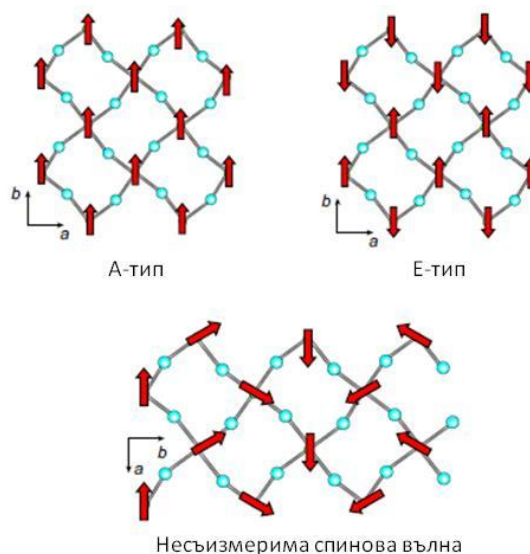
Установяването на мултифероични свойства в перовскитните манганити $RMnO_3$ с по-малки редки земи, $R = Tb, Dy$ [192, 193] и Ho [194, 195] породи голям интерес към изучаване на връзката между структурата и магнитните свойства на този клас съединения [196, 197]. Магнитното подреждане в орторомбичните манганити се определя от три конкуриращи се обменни взаимодействия: феромагнитно J_1 между най-близките съседни Mn^{3+} йони, антиферомагнитно J_2 между следващите най-близки съседи в направление на орторомбичната ос \mathbf{b} и слабо феромагнитно J_3 между следващите близки съседи в направление на оста \mathbf{a} . Основният фактор, който определя относителната големина на трите взаимодействия, а оттам и вида магнитно подреждане, е валентният ъгъл ϕ между връзките $Mn-O-Mn$ [198].

В случай на редки земи с голям радиус ($La-Sm$) валентният ъгъл $Mn-O-Mn$ е сравнително голям, поради което доминират феромагнитните взаимодействия. В резултат на това магнитното подреждане е от А-тип, при което спиновете на мангана са подредени феромагнитно в рамките на \mathbf{ab} равнината (фиг. 5.20). Понеже спиновете в съседните равнини са приблизително антипаралелни, резултатната тримерна структура е антиферомагнитна (А-АF). Разгледаният в предишния раздел $LnMnO_3$ е един от примерите за този тип подреждане. За редки земи с по-малък радиус ($Eu-Ho$) ъгълът ϕ намалява, при което нараства относителният дял на антиферомагнитното взаимодействие J_2 . Съответно при температури $T_N \sim 40-50$ К настъпва преход в състояние от тип несъизмерима колинеарна спинова вълна (IC-AFM) в направление на оста \mathbf{b} . При $R = Ho$ ъгълът ϕ е толкова малък, че доминира антиферомагнитното взаимодействие J_2 . В основно състояние за тези съединения се наблюдава подреждане от Е-тип, или Е-АF, характеризирано още като up-up-down-down подреждане (вж. фиг. 5.20). Вълновият вектор на несъизмеримите магнитни фази се променя с температурата, като при температури, означени на диаграмата с T_{lock} (20–28 К), за $R = Tb$ и Dy настъпва втори преход към несъизмерима спинова вълна от тип циклоида (вж. фиг. 5.20), при който се наблюдава „заклучване” на вълновия вектор, т.е. той става температурно независим. Този преход е съпроводен и от фeroелектричен преход [197]. Формално всички типове магнитно подреждане в перовскитните манганити могат да бъдат описани като спинова вълна с вълнов вектор $\mathbf{k} = (0, k, 0)$ в направление на оста \mathbf{b} , като $k = 0$ за А-АF и $k = 0.5$ за Е-АF и $0 < k < 0.5$ за несъизмеримите фази. Например при $T = T_N$: $k = 0.28$ за $TbMnO_3$ и $k = 0.36$ за $DyMnO_3$ [197].

Чувствителността на свръхобменните взаимодействия между мангановите атоми към валентния ъгъл Mn–O–Mn предполага силно спин-фононно взаимодействие за трептенията на решетката, които модулират този ъгъл. Затова може да се очаква, че преходът към магнитно подредено състояние би имал спектрално детектируем ефект върху честотите на Раманово-активните фонони. Наистина за LaMnO_3 [199, 200, 201] и за NdMnO_3 [202] беше установено, че преходът в магнитно подредено състояние води до омекване на Ян-Телеровата мода около 610 cm^{-1} , която, както беше дискутирано в предишния раздел, е свързана с надлъжно Mn–O трептене. Granado *et.al.* [200] установяват експериментално, че намаляването на честотата на този фонон е пропорционално на M^2 , където M е намагнитеността на антиферромагнитната подрешетка, т.е. на единична ab равнина, под T_N . Въз основа на този факт те разработват феноменологичен теоретичен модел за спин-фононното взаимодействие, който отчита модулирането на обменния интеграл J_1 между най-близките съседни манганови йони от отместването на свързващия ги кислороден атом. Закономерно възникват няколко проблема, които мотивират описаните в този раздел изследвания:

1. Да се установи дали се наблюдава ефект на пренормиране на честотата на Рамановите фонони под T_N за други представители на фамилията RMnO_3 , особено тези с друг вид магнитно подреждане – E-AF или несъизмерима спинова вълна.
2. Да се обобщи моделът на Granado *et.al.* [200], като се отчетат и обменните взаимодействия J_2 и J_3 , които могат да бъдат съществени при редки земи с по-малък радиус.

Представените по-долу изследвания включват нискотемпературни поляризационни Раманови измервания за поредицата съединения PrMnO_3 , NdMnO_3 , SmMnO_3 , EuMnO_3 , GdMnO_3 , TbMnO_3 , DyMnO_3 , HoMnO_3 и YMnO_3 . Предложено е обобщение на модела на Granado, което позволява да бъдат свързани наблюдаваните спектрални промени под температурата на магнитен преход с вида на спиновото подреждане. Изследванията са публикувани в работата D19.



Фиг. 5.20. Видове магнитно подреждане в перовскитни манганити от типа RMnO_3 според Mochizuki and Furukawa [197]. Спиновете на Mn^{3+} ($S = 2$) са означени със стрелки. Сините кръгове означават свързващите кислородни атоми.

5.5.2 Изследвани образци и експериментални методи

Монокристали от PrMnO_3 , NdMnO_3 , SmMnO_3 и DyMnO_3 бяха израстнати по метода, описан в [203]. Поликристални образци с $R = \text{Eu}$, Gd и Tb бяха синтезирани от стехиометрични прахове при загряване до 1130–1160 °C в кислородна атмосфера за 24 часа. Съответно за получаването на керамики от орторомбични HoMnO_3 и YmMnO_3 беше използван синтез при високо налягане както в работата [204].

5.5.3 Експериментални резултати

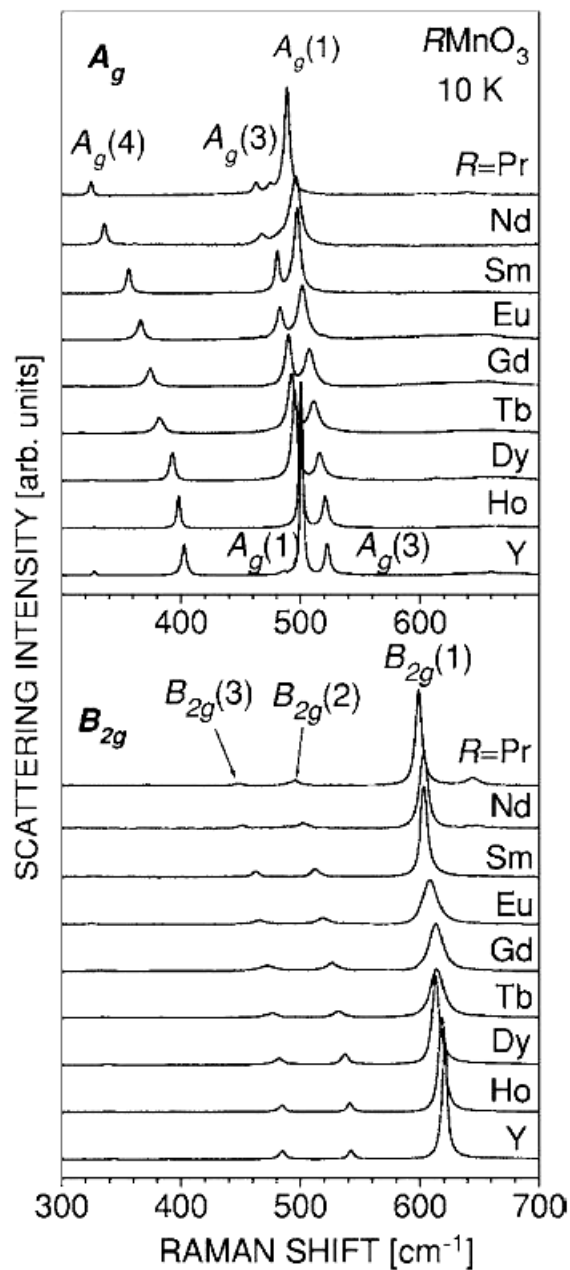
На фиг. 5.21 са показани Раманови спектри от RMnO_3 при температура 10 К, снети в xx и xy конфигурации на разсейване, в които са разрешени съответно фонони с A_g и с B_{2g} симетрия. С $A_g(1)$ и с $B_{2g}(1)$ са означени съответно симетричното и антисиметричното надлъжно трептене на кислородните атоми в xy равнината [205, 206]. Деформационните („бендинг“) трептения на MnO_6 октаедрите съответно са означени с $A_g(3)$ и с $B_{2g}(3)$, ротационното трептене на MnO_6 октаедрите – с $A_g(4)$, а т.нар. „ножично“ трептене на кислородните атоми – с $B_{2g}(2)$.

На фиг. 5.22 е показана температурната зависимост на честотите на $B_{2g}(1)$, $A_g(1)$ и $A_g(3)$ или на смесеното $A_g(1)/A_g(3)$ трептене. Пунктираните криви съответстват на фит по експерименталните точки над T_N с функцията:

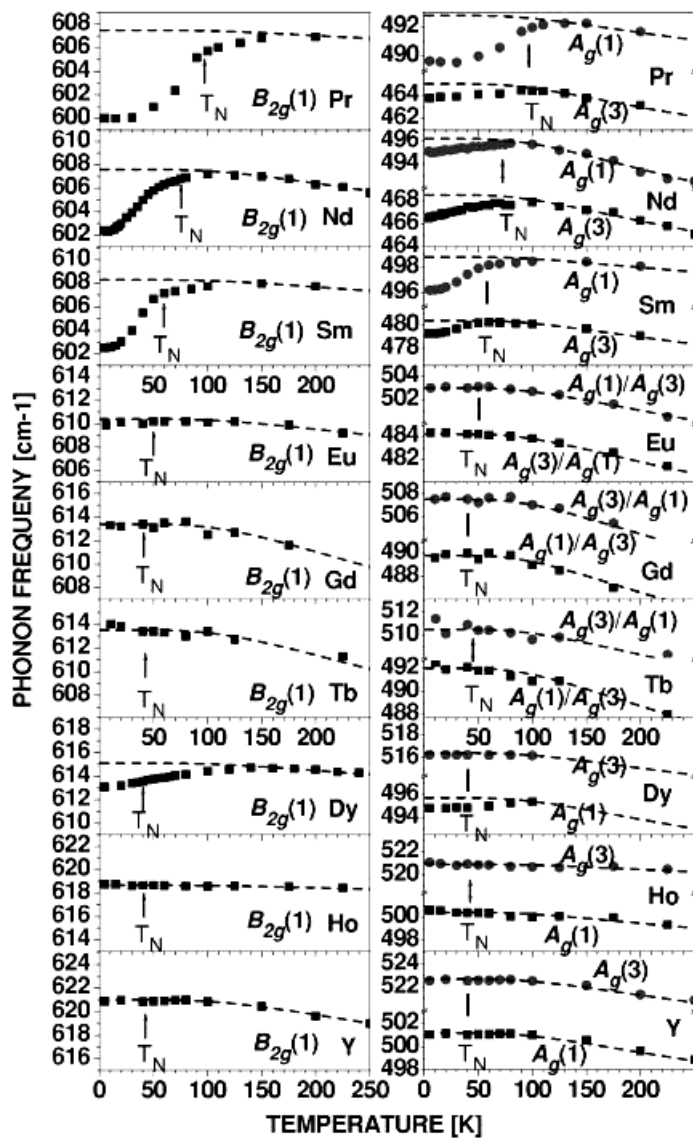
$$(5.21) \quad \omega(T) = \omega_0 - C(1 + 2n(\hbar\omega/2k_B T))$$

където ω_0 и C са фитиращи параметри, $n(\hbar\omega/2k_B T)$ е Бозе-факторът, а $\omega(T)$ е очакваната температурната зависимост на честотата, дължаща се на анхармонични фонон-фононни взаимодействия [13]. Кривите са екстраполирани и за температури, по-ниски от T_N .

Ефектът на омекване е съизмерим с наблюденията в LaMnO_3 [199]. Въпреки че намаляването на честотата на модите започва над T_N , то е най-силно изразено под температурата на прехода. За останалите образци RMnO_3 не се наблюдава омекване на $B_{2g}(1)$ модите, освен за DyMnO_3 , където спадането на честотата е значително по-слабо – около 0.3%, без изразена аномалия около T_N . Температурната зависимост на честотата за останалите фонони при различните редки земи е качествено подобна, с изключение на това, че наблюдаваното честотно отместване е около 2–5 пъти по-слабо, отколкото за $B_{2g}(1)$ фононите. Този факт е илюстриран на дясната половина на фиг. 5.23, където е показана температурната зависимост на честотата на $A_g(1)$ и $A_g(3)$ трептенията



Фиг. 5.21. Раманови спектри на хомоложния ред $RMnO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$) при температура 10 K в xx (A_g) and xy (B_{2g}) конфигурации на разсейване.



Фиг. 5.22. Температурна зависимост на честотата на $B_{2g}(1)$ модите (вляво) и на $A_g(1)$ и $A_g(3)$ или на смесените $A_g(1)/A_g(3)$ моди (вдясно). Пунктирните линии съответстват на анхармоничната зависимост (5.21).

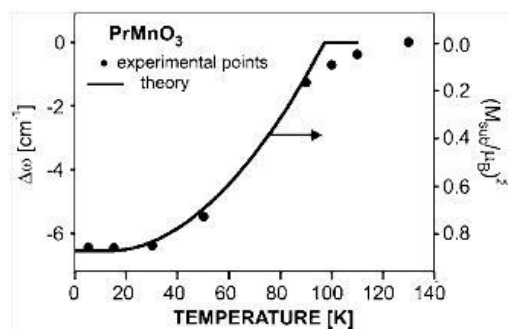
5.5.4 Теоретична интерпретация на експерименталните данни

Съгласно с механизма, предложен от Granado *et al.* [200], пренормирането на фононната честота под температурата на магнитен преход е пропорционално на спин-спиновата корелационна функция $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ за най-близките съседни йони Mn^{3+} , намиращи се съответно във възлите i и j на дадена кристалографска ab равнина. За $LaMnO_3$, където се

наблюдава подреждане от A -тип, за всички възли от една \mathbf{ab} равнина може да бъде записано: $\mathbf{S}_i = \frac{\mathbf{M}}{4\mu_B} + \Delta\mathbf{S}_i$ където \mathbf{M} е средната намагнитеност, отнесена към Mn^{3+} , и $\Delta\mathbf{S}_i$ е спиновата флукутация, която се дължи на квантови и топлинни ефекти. В работата на Granado *et.al.* е използвано приближение на средно поле, т.е. пренебрегват се спиновите флукутации, откъдето следва, че пренормирането на честотата под T_N е пропорционално на \mathbf{M}^2 . Това приближение описва много добре поведението на $B_{2g}(1)$ фононите под температурата на прехода. Подобна корелация между честотата на $B_{2g}(1)$ фонона и \mathbf{M}^2 се наблюдава и при нашите измервания, както е показано на фиг. 5.23 за PrMnO_3 . Както обаче се вижда от данните за LaMnO_3 [200] и от нашите данни за PrMnO_3 , NdMnO_3 и SmMnO_3 , омекването на фононните моди започва още при температури над T_N . Този факт е наблюдаван, но не е дискутиран от Granado *et.al.* Нашето обяснение е, че ефектът се дължи на корелирани спинови флукутации $\langle \Delta\mathbf{S}_i \cdot \Delta\mathbf{S}_j \rangle$, които присъстват дори във високотемпературната парамагнитна фаза. Поради преобладаващия феромагнитен обмен J_1 , корелационната функция $\langle \Delta\mathbf{S}_i \cdot \Delta\mathbf{S}_j \rangle > 0$ и води до същия по знак ефект върху честотите, както статичната намагнитеност под T_N .

За да анализираме случаите на E -подреждане и на несъизмерими магнитни фази, се налага да обобщим модела на Granado *et.al.*, така че да отчита и обменните взаимодействия между следващите най-близки съседи. Като следваме означенията на Kimura *et.al.* [196], ще представим обменния Хамилтониан във вида: $H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{r}} J(\mathbf{r}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{r}}$, където сумирането е по всички възли \mathbf{i} на решетката и по вектора \mathbf{r} , свързващ двойки взаимодействащи манганови йони. За най-близките съседи имаме феромагнитно взаимодействие : $J(\mathbf{r}) \equiv J_1 < 0$, където $\mathbf{r} = \pm 0.5\mathbf{x} \pm 0.5\mathbf{y}$. За следващите най-близки съседи взаимодействието е съответно антиферомагнитно $J(\mathbf{r}) \equiv J_2 > 0$ при $\mathbf{r} = \pm\mathbf{y}$ и слабо феромагнитно $J(\mathbf{r}) \equiv J_3 < 0$ при $\mathbf{r} = \pm\mathbf{x}$. Като следваме подхода от работата [200], за промяната на честотата на дадено нормално трептене на решетката получаваме следния обобщен израз:

$$(5.16) \quad \Delta\omega = \frac{1}{2m\omega} \sum_{\mathbf{r}} \frac{\partial^2 J(\mathbf{r})}{\partial u^2} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{r}} \rangle$$



Фиг. 5.23. Температурна зависимост на честотното отместване $\Delta\omega$ на $B_{2g}(1)$ модата за PrMnO_3 (точки), съпоставена с очакваната температурна зависимост на намагнитването M на подрешетката, получена в приближение на средно поле (непрекъсната линия).

където ω е честотата на трептенето, съответстваща на нормалната анхармонична зависимост 5.21, m е масата на кислородния атом, а u – големината на отместването на кислородния атом, свързващ двата манганови йона, при даденото трептене.

В магнитно-подредена фаза с вълнов вектор $\mathbf{k} = (0, k, 0)$ за спин-спиновата корелационна функция се получава: $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\mathbf{r}} \rangle = K(T) \cos(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, където $K(T)$ температурно зависещ коефициент. Като сумираме в уравнение 5.24 членовете до следващи най-близки съседи включително, за пренормирането на честотата получаваме:

$$(5.17) \quad \Delta\omega = \frac{K(T)}{m\omega} [2D_1 \cos(\pi k) + D_2 \cos(2\pi k) + D_3]$$

където $D_i = \partial^2 J_i / \partial u^2$ ($i = 1, 2, 3$).

По-нататъшният ни анализ ще се основава на уравнението 5.26. За съединения с А-тип подреждане ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) вълновият вектор на магнитната структура е $\mathbf{k} = 0$, а при температури под T_N коефициентът $K(T) \propto M^2$. Следователно за пренормирането на честотата получаваме: $\Delta\omega = \frac{1}{m\omega} \left(\frac{M(T)}{4\mu_B} \right)^2 [2D_1 + D_2 + D_3]$. В този случай можем да очакваме ненулево омекване на честотата, т.е. $\Delta\omega < 0$ под температурата на прехода, ако $2D_1 + D_2 + D_3 < 0$. Полученият от Granado *et.al.* [200] израз съответства на приближението $|D_1| \gg |D_2 + D_3|$, което изглежда реалистично, защото при голям радиус на рядката земя преобладава взаимодействието J_1 между най-близките съседи. Като имаме предвид известните от литературата стойности на намагнитването M на подрешетката при ниски температури: $3.5\mu_B$ за PrMnO_3 , $3.22\mu_B$ за NdMnO_3 и $3.5\mu_B$ за SmMnO_3 [207, 208], и наблюдаваните от нас честотни отмествания под T_N , получаваме $D_1 \approx -15.5, -13.5, -12.9 \text{ mRy}/\text{\AA}^2$ съответно за $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. За LaMnO_3 оценената стойност според [200] е $D_1 \approx -16 \text{ mRy}/\text{\AA}^2$. Вижда се, че с намаляване на радиуса на рядкоземния атом приносът към обменното взаимодействие от най-близките съседи намалява по абсолютна стойност.

За EuMnO_3 се наблюдава слабо – на границата на експерименталната точност, но систематично намаляване на честотата на $B_{2g}(1)$ фонона под T_N . Съгласно [198] това съединение в тесен температурен интервал минава през несъизмерима фаза, но при ниски температури релаксира към А-тип подреждане. Слабият, почти нулев ефект върху фононните честоти може да се обясни с нарастващия положителен принос на по-далечните съседи, т.е. $D_2 + D_3$, който в значителна степен компенсира отрицателния принос D_1 от най-близките съседи.

За магнитно подреждане от Е-тип при $R = \text{Ho}$ вълновият вектор е $k = 0.5$. Тогава за пренормирането на честотата намираме: $\Delta\omega \propto K(T)(D_3 - D_2)$. Както се вижда от фиг. 5.26, в този случай приносът от най-близките съседи е нула, защото всеки манганов йон е

заобиколен от два най-близки съседа със спин „нагоре“ и два – със спин „надолу“. Както установихме експериментално, за E-структурата не се наблюдава омекване на фононите под T_N . Това означава, че вторите производни D_2 и D_3 на обменните интеграли между следващите най-близки съседи са равни, поне в рамките на точността на измерване на честотата в Рамановия експеримент. Този факт може да бъде интерпретиран от по-обща симетрични съображения. Обменният интеграл между следващите най-близки съседи може да бъде представен като: $J(\mathbf{r}) = J_s(\mathbf{r}) + J_d(\mathbf{r})$, където $J_s(\mathbf{r})$ е функция със s симетрия, т.е. преобразуваща се като $x^2 + y^2$. Съответно $J_d(\mathbf{r})$ има d симетрия и се преобразува като $x^2 - y^2$. В идеализирана тетрагонална структура симетрично разрешен е само обменният интеграл със s симетрия. Обменният интеграл J_d възниква само при орторомбична деформация на решетката, т.е. в резултат от колективно завъртане на MnO_6 октаедрите, и е отговорен за асиметрията между обменните интеграли J_2 и J_3 . Следователно равенството между D_2 и D_3 означава, че Раманово-активните фонони в $RMnO_3$ модулират само обменния интеграл със s симетрия.

Като имаме предвид, че $D_2 = D_3$, за междинни стойности на вълновия вектор k намираме: $\Delta\omega = \frac{K(T)}{m\omega} [2D_1 \cos(\pi k) + D_2(1 + \cos(2\pi k))]$. Според относителната големина и според знаците на D_1 и D_2 в несъизмеримите магнитни фази ефектът върху честотата може да бъде и нулев, както при $R = Gd, Tb$ и Y . При $R = Dy$ се наблюдава омекване на честотата, което започва при температури съществено над температурата на Неел. Както беше дискутирано по-горе, този факт може да се обясни с наличието на корелирани спинови флуктуации в парамагнитната фаза.

5.5.5 Изводи и заключения

Нискотемпературните Раманови измервания в хомоложния ред орторомбични манганити $RMnO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$) показват силно взаимодействие между спиновата подсистема и фононите, свързани с кислородните трептения. То се изразява в аномално намаляване на честотата на фононите под температурата на Неел за $R = Pr, Nd, Sm$, т.е. в съединенията, които търпят преход към А-тип антиферромагнитно подреждане. Пренормирането на честотата под T_N корелира с намагнитеността на **ab** равнините. За $EuMnO_3$ ефектът е на границата на експерименталната грешка, въпреки че и в това съединение се очаква нискотемпературна магнитна фаза от А-тип. От съединенията, търпящи преход към несъизмерими магнитни фази, отчетливо омекване на фононите се наблюдава само в $DyMnO_3$. Пренормиране на честотите не се наблюдава и при преход към магнитно подреждане от Е-тип в $HoMnO_3$.

За да бъдат обяснени експерименталните факти, моделът за спин-фононно взаимодействие, предложен от *Granado et.al.* [200], беше обобщен така, че да отчита приноса на обменните взаимодействия между следващите най-близки съседи. В частност, въз основа на симетриен анализ беше показано, че кислородните трептения модулират

само компонентата на обменния интеграл със симетрия от s тип. Фактът, че омекването на фононите започва при температури над T_N се обяснява с наличието на корелирани спинови флуктуации в парамагнитната фаза.

5.6 Динамика на решетката и спин-фононни взаимодействия в CaMn_2O_4

5.6.1 Мотивация и цели на изследването

Тройните манганови оксиди – перовскити и шпинели, привличат значителен интерес поради силната корелация между техните структурни, магнитни и оптични свойства. В предишните раздели вече разгледахме в детайли перовскитните манганови оксиди в контекста на гигантското магнитосъпротивление и на магнитните фазови преходи в тях. Интересни от технологична гледна точка са и мангановите шпинели, например LiMn_2O_4 , като перспективни, екологично чисти материали за производство на Li-йонни батерии с голям капацитет [209].

Друг, по-малко известен, но интересен тернарен манганов оксид е *марокитът* CaMn_2O_4 , който кристализира в орторомбична $Pbcm$ симетрия [210], с елементарна клетка, показана вляво на фиг. 5.24. Мангановият йон в CaMn_2O_4 е в състояние на окисление Mn^{3+} със спин $S = 2$, което води до значителна Ян-Телерова деформация на MnO_6 октаедрите. Съединението търпи преход в антиферромагнитно състояние при температура на Неел $T_N \approx 220$ K, както е установено от изследвания на магнитната възприемчивост и от експерименти по неутронна дифракция [211, 212]. Антиферромагнитният преход води до удвояване на елементарната клетка по кристалографската ос a и ориентиране на спиновете на мангановите йони в същото направление. Съединението привлича интерес основно заради магнитните си свойства [213, 214], но наскоро транспортните и термодинамичните му свойства също бяха изследвани експериментално [214]. Оптичното поглъщане и електронната зонна структура на CaMn_2O_4 също обект на интерес заради отличните фотоволтаични свойства на материала [215].

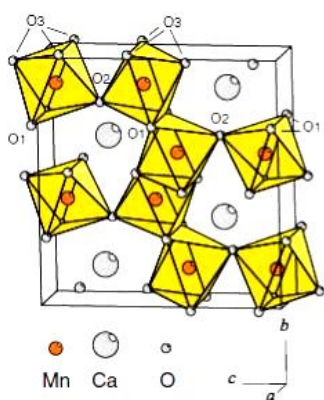
Основна цел на настоящето изследване беше да характеризираме оптичните фонони в CaMn_2O_4 чрез поляризационна Раманова спектроскопия. Това е важна задача поради няколко причини. Например марокитът присъства в незначителна концентрация като примесна фаза в легирания лантанов манганит $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$, но дава значителен принос към магнитната възприемчивост и към неутронната дифракционна картина [211]. Този факт поставя въпроса за експериментално идентифициране на марокита в многофазни системи. Рамановата спектроскопия е надежден метод за характеризиране, който позволява детектиране на примесни фази в микрометрични обеми. Wang *et al.* [216] са изследвали неполяризационни Раманови спектри на поликристален CaMn_2O_4 при нормално налягане и при хидростатично налягане до 74 GPa. Авторите обаче допускат грешка при симетрийния анализ на трептенията, като вместо очакваните 42 Раманово-активни трептения ($11A_g + 12B_{1g} + 10B_{2g} + 9B_{3g}$) предсказват само 24 трептения ($6A_g + 7B_{1g} + 6B_{2g} + 5B_{3g}$). Освен това в техните експерименти не е определена симетрията на

наблюдаваните Раманови линии. Тези факти правят измерванията на Wang *et al.* крайно ненадежни. В настоящата работа ние изследваме поляризационни Раманови спектри от монокристали CaMn_2O_4 в конфигурации на разсейване, които позволяват еднозначно да се определи симетрията на Рамановите трептения. Така бяха идентифицирани всички, с изключение на две Раманово-активни моди. Направихме и пресмятания на динамиката на решетката чрез DFT методи, което ни позволи да определим типа атомни отмествания, които съответстват на експериментално наблюдаваните линии в спектъра. След детайлни температурно-зависими Раманови измервания, и установихме чувствително намаляване на честотата на някои от Раманово-активните моди под температурата на Неел. Тези експериментални факти са анализирани теоретично чрез модела на димерни молекулни орбитали (ДМО), предложен в [217] за описание на свърхобменните взаимодействия в CaMn_2O_4 . Настоящото изследване се основава на работата D20.

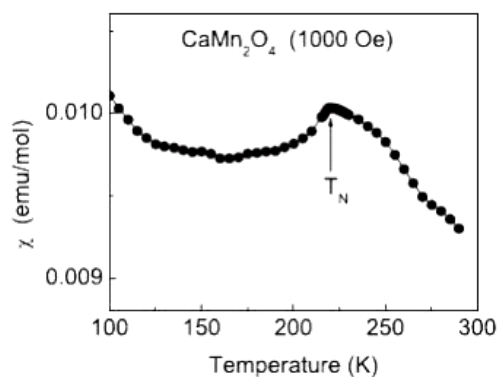
5.6.2 Изследвани образци, експериментални и изчислителни методи

Монокристали CaMn_2O_4 бяха израстнати в платинен тигел от стопилка на смес $\text{CaO} + 2\text{MnO}_2$ и CaCl_2 като флюс. Чрез рентгенова дифракция беше потвърдена орторомбичната $Pbct$ симетрия на кристалите с параметри на решетката $a = 3.1478(2)\text{\AA}$, $b = 9.9750(6)\text{\AA}$ и $c = 9.6647(7)\text{\AA}$. На фиг. 5.24 са показани елементарната клетка на CaMn_2O_4 и някои от кристалните повърхности, използвани в поляризационните Раманови измервания. От температурната зависимост на магнитната възприемчивост, показана на фиг. 5.25, ясно се вижда пика при $T_N = 220\text{ K}$ на прехода в антиферромагнитно (AFM) състояние.

Рамановите спектри бяха снети под микроскоп за три различни възбуждащи лазерни линии – 633, 515 и 488 nm, с помощта на микро-Раманов спектрометър T64000 (Horiba-Jobin-Yvon).



Фиг. 5.24. Елементарната клетка на CaMn_2O_4 (пространствена група $Pbct$, $Z = 4$).



Фиг. 5.25. Магнитна възприемчивост на група от случайно ориентирани кристали CaMn_2O_4 при поле 1000 Oe.

Спиново поляризирани (SP) DFT пресмятанията бяха направени в рамките на обобщено градиентно приближение (generalized-gradient approximation или GGA) на

обменно-корелациония функционал на Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) с помощта на софтуерния пакет QUANTUM ESPRESSO [6]. Беше използвана $2 \times 1 \times 1$ свръхклетка, за да бъде възпроизведено антиферромагтно (AFM) магнитно подреждане. Основното състояние е изолатор със забранена зона 1.85 eV.

5.6.3 Експериментални резултати и отнасяне на фононите линии по симетрия

За $Pbcm$ структурата на CaMn_2O_4 се очакват 42 Раманово-активни трептения, по специално: $11A_g + 12B_{1g} + 10B_{2g} + 9B_{3g}$. Напълно симетричните A_g моди са разрешени в успоредните конфигурации (aa , bb , cc), но са забранени в кръстосани (ab , ac , bc) конфигурации. В експериментално достъпните конфигурации B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} модите са разрешени съответно в ab , ac и bc конфигурация. Следователно поляризационните Раманови измервания позволяват еднозначното определяне на симетрията на наблюдаваните спектрални линии.

На фиг. 5.26 са показани съответните Раманови спектри на CaMn_2O_4 , снети при стайна температура. Наблюдаваните спектрални линии следват строго поларизационните правила на подбор. Експериментално установените честоти са дадени в таблица 5.11, като са групирани по симетрия на съответните трептения. Честотите са сравнени с резултатите от DFT пресмятанията. Както се вижда от таблица 5.7, от всички 42 Раманово-активни трептения само едно B_{1g} и едно B_{2g} трептене не се наблюдават експериментално.

Таблица 5.7. Сравнение на експериментално измерените (Ехрт) честоти на модите с различна симетрия и пресметнатите теоретично (DFT).

Mode	Expt.	DFT	Mode	Expt.	DFT	Mode	Expt.	DFT	Mode	Expt.	DFT
$A_g(1)$	121	123	$B_{1g}(1)$	120	121	$B_{2g}(1)$	132	127	$B_{3g}(1)$	157	171
$A_g(2)$	180	155	$B_{1g}(2)$	198	185	$B_{2g}(2)$	160	171	$B_{3g}(2)$	221	217
$A_g(3)$	205	202	$B_{1g}(3)$	239	220	$B_{2g}(3)$	194	181	$B_{3g}(3)$	241	240
$A_g(4)$	271	277	$B_{1g}(4)$	283	252	$B_{2g}(4)$	274	282	$B_{3g}(4)$	285	306
$A_g(5)$	300	290	$B_{1g}(5)$	317	320	$B_{2g}(5)$	299	301	$B_{3g}(5)$	320	318
$A_g(6)$	350	313	$B_{1g}(6)$	351	366	$B_{2g}(6)$	381	354	$B_{3g}(6)$	405	394
$A_g(7)$	376	361	$B_{1g}(7)$	394	430	$B_{2g}(7)$	455	497	$B_{3g}(7)$	490	486
$A_g(8)$	396	390	$B_{1g}(8)$	478	496	$B_{2g}(8)$		548	$B_{3g}(8)$	577	560
$A_g(9)$	474	456	$B_{1g}(9)$	514	506	$B_{2g}(9)$	575	581	$B_{3g}(9)$	717	622
$A_g(10)$	535	530	$B_{1g}(10)$	x	546	$B_{2g}(10)$	676	586			
$A_g(11)$	632	604	$B_{1g}(11)$	614	588						
			$B_{1g}(12)$	657	617						

При липса на структурни фазови преходи се очаква честотите на Раманово-активните фонони да следват обичайната температурна зависимост $\omega(T)$, дължаща се на анхармонизма на решетката [13]:

$$(5.18) \quad \omega(T) = \omega_0 - C(1 + 2n(\hbar\omega/2k_B T))$$

където ω_0 и C са фитиращи параметри, а $n(\hbar\omega/2k_B T)$ е Бозе-факторът.

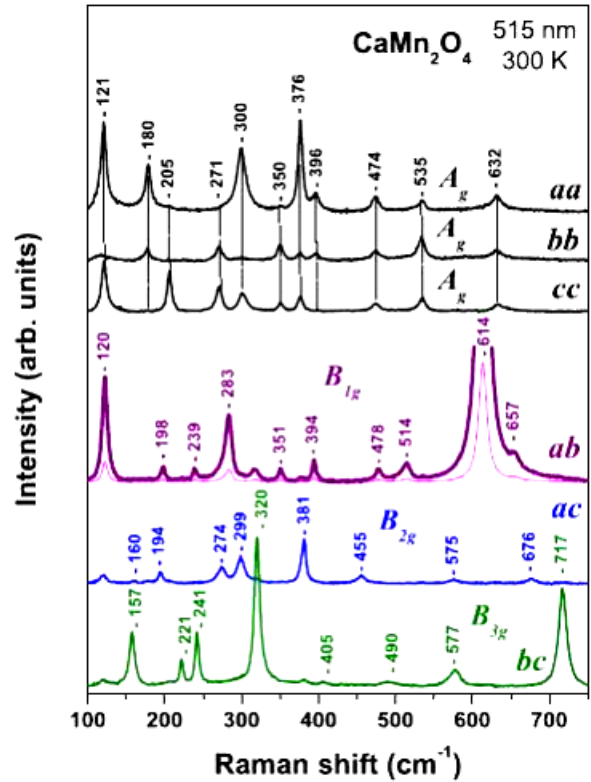
Този модел описва с много добра точност температурната зависимост на честотата за повечето Раманово-активни фонони в CaMn_2O_4 , както е показано в лявата половина на фиг. 5.27. За три от фононите обаче – при $\approx 474 \text{ cm}^{-1}$ [$A_g(9)$], 478 cm^{-1} [$B_{1g}(8)$] и 614 cm^{-1} [$B_{1g}(11)$], се наблюдава значително омекване под температурата на магнитен преход $T_N = 220 \text{ K}$ (вж. дясната половина на фиг. 5.27). При температура 80 K намаляването на честотата достига 3 cm^{-1} спрямо честотата при T_N и около $5\text{--}6 \text{ cm}^{-1}$ спрямо нискотемпературната екстраполация, пресметната по уравнение 5.18.

На фиг. 5.28 са показани пресметнатите атомни отмествания за трите моди, търпящи аномално омекване под T_N . При тези честоти вибрационните моди са свързани с почти чисти кислородни трептения в равнините на валентните ъгли Mn-O-Mn. Единственото изключение е отместването на O1 атома в $B_{1g}(8)$ модата, което има малка компонента извън равнината. В $A_g(9)$ модата O1 атомът трепти по кристалографската ос a , поради което отместването му не се вижда в напречното сечение bc , показано на фиг. 5.28. Това трептене обаче също се извършва в равнината на валентния ъгъл Mn-O1-Mn.

5.6.4 Механизми на фононните аномалии под T_N

В раздел 5.5 видяхме, че подобно по порядък омекване на фононите под T_N се наблюдава в целия хомоложен ред от перовскитни манганити $RMnO_3$ [D19]. Granado *et al.* [200] сравняват различни механизми, които могат да влияят на фононните честоти под температурата на преход. Те стигат до заключението, че ефектът се дължи основно на зависимостта на свръхобменния интеграл J от отместването на кислородните атоми, които посредничат на свръхобменното взаимодействие между катионите Mn^{3+} . По-специално, те извеждат обща формула за отместването на честотата при преход в магнитно-подредено състояние:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2m\omega} \sum_j \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial u^2} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle.$$

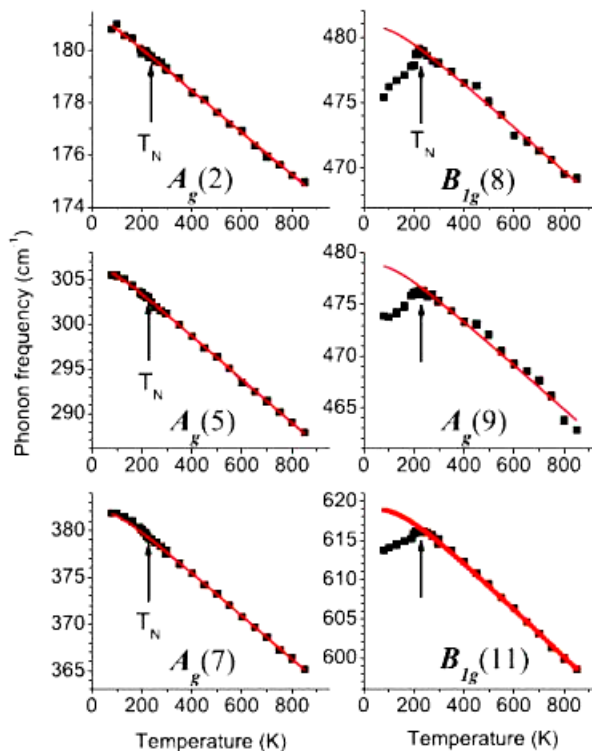


Фиг. 5.26. Раманови спектри на CaMn_2O_4 , снети при стайна температура във всички информативни конфигурации на разсейване.

В по-нататъшното разглеждане ще приемем конвенция, според която на AFM (FM) обменно взаимодействие съответства положителна (отрицателна) стойност на обменния интеграл J . Ако обменното взаимодействие е ограничено само между най-близките съседи, в случай на антиферромагнитно взаимодействие корелационната функция е отрицателна поради противоположните посоки на съседните спинове. Следователно омекването на честотата ($\Delta\omega < 0$) съответства на положителна втора производна $J'' \equiv \partial^2 J / \partial u^2$ на обменния интеграл по кислородното отместване. При достатъчно ниски температури под T_N температурните спиновы флуктуации са пренебрежими и спин-спиновата корелационна функция е $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \approx M^2$, където M е статичната намагнитеност в единици магнетони на Бор μ_B , отнесена към единичен йон Mn^{3+} .

Фактът, че повечето Раманово-активни фонони следват стандартното анхармонично изменение на честотата под T_N говори, че ефектите на магнитострикция⁵ са несъществени в CaMn_2O_4 . Следователно можем да предположим, че механизмът на фононните аномалии в CaMn_2O_4 е подобен на този в перовскитните манганити и се описва с модела на *Granado et al.* Този модел обаче е изцяло феноменологичен и не може да предскаже нито знака на втората производна $\partial^2 J / \partial u^2$, нито характера на фононната аномалия – омекване или втвърдяване на честотата. Ра да потвърдим този механизъм, е нужно количествено микроскопично разглеждане на обменните взаимодействия в CaMn_2O_4 .

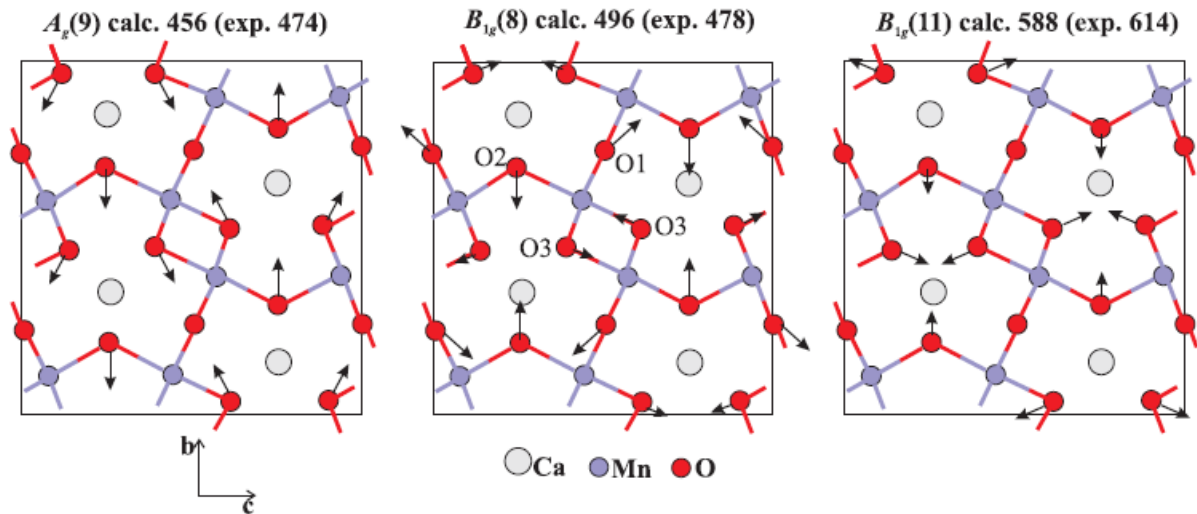
Whangbo *et al.* анализират обменните взаимодействия в CaMn_2O_4 въз основа на квантовохимичния модел на димерните молекулни орбитали (ДМО) [217]. В модела са отчетени шест различни пътя за свърхобменно взаимодействие между мангановите йони и са идентифицирани трите най-съществени AFM взаимодействия J_i , показани на фиг. 5.29.



Фиг. 5.27. Температурна зависимост на честотата на Рамановите моди в CaMn_2O_4 . С непрекъсната червена линия е показана нормалната анхармонична зависимост на честотата.

⁵ т.е. деформация на кристалната решетка в резултат от магнитния преход

Индексът i съответства на номера на кислородния атом, който е посредник на свръхобменното взаимодействие. Относителната големина на трите обменни интеграла е оценена като: $J_1 : J_2 : J_3 = 0.40 : 1.0 : 0.72$. За да оценим абсолютната стойност на обменните интеграла, ще използваме модела на средното поле, който в случая е приложим поради сравнително големия спин, $S = 2$, на йона Mn^{3+} . В рамките на този модел температурата на Неел се дава с израза: $k_B T_N = 1/3 S(S + 1) \sum_i J_i$, от който при $T_N = 220$ К се получават стойностите на трите обменни интеграла, които са дадени в таблица 5.8.



Фиг. 5.28. Вектори на отместване на кислородните атоми, получени чрез DFT пресмятания, за трите Раманово-активни моди, търпящи аномално омекване на честотата под T_N .

Таблица 5.8. Теоретични оценки по метода ДМО на обменните интеграла J_i и техните втори производни J'_s ($meV/\text{\AA}^2$) и J'_a ($meV/\text{\AA}^2$) за симетричното (s) и антисиметричното (a) трептения на съответния кислороден атом.

Атом-посредник	J_i (meV)	J'_s ($meV/\text{\AA}^2$)	J'_a ($meV/\text{\AA}^2$)
O1	1.80	0.064	-0.006
O2	4.50	0.050	-0.012
O3	3.24	0.126	-0.011

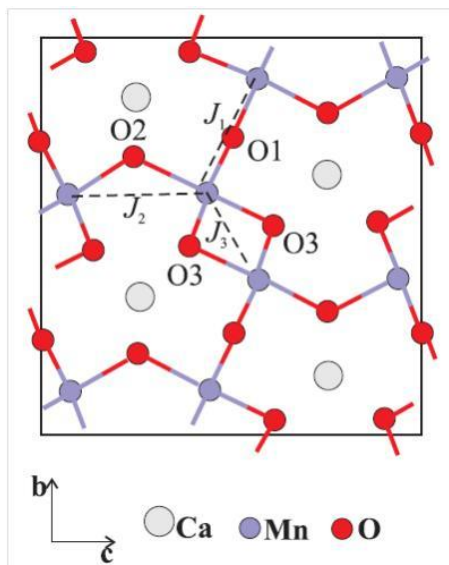
Съгласно с модела ДМО, най-съществен принос към обменното взаимодействие дават „пътечки”, съдържащи двойка къси (екваториални) Mn-O връзки с общ кислороден атом. Съответното AFM взаимодействие се осъществява между еднократно заселените $3d(t_{2g})$ орбитали на йоните Mn^{3+} посредством π хибридизация с $2p$ орбиталите на междинния йон O^{2-} както е показано на фиг. 5.30. Като следваме ДМО модела, ние получихме израз за обменния интеграл между два съседни манганови йона се получава аналитичният израз:

$$(5.19) \quad J = CS_{pd\pi}^2(r_1)S_{pd\pi}^2(r_2)(1 + \cos^2 \theta)$$

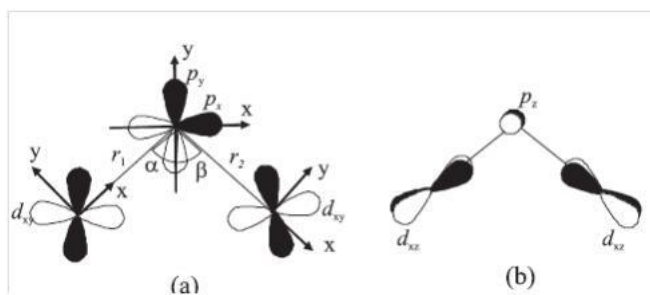
където множителят C не зависи от дължините на връзките и от валентните ъгли. Величините $S_{pd\pi}$ са интегралите на припокриване между d орбиталите на Mn^{3+} и p орбиталите на O^{2-} . За тях получени аналитични изрази⁶ чрез програмата за компютърна алгебра Maple, като баха подбрани оптимизираните 2- ζ атомни вълнови функции, публикувани в работата [217].

Коефициентът C беше напаснат така, че при отчитане на обменните траектории през $were$ O1, O2 и O3 атомите да се получат стойности на обменните интеграли J_1 , J_2 и J_3 , възможно най-близки до оенените по метода на средната поле (вж. таблица 5.8).

Въз основа на уравнение 5.19 бяха пресметнати вторите производни: $J''_s = \partial^2 J / \partial y^2$ за симетричното и $J''_a = \partial^2 J / \partial x^2$ – за антисиметричното отклонение на кислорода спрямо валентния ъгъл Mn-O-Mn (вж. фиг. 5.30). Съответните стойности за трите нееквивалентни кислородни атома са дадени в таблица 3. Промяната на честотата за трите моди, оценена въз основа на уравнение 5.32, съответства много добре на експериментално наблюдаваните стойности. При най-ниската температура $T = 80$ K в нашите експерименти, по метода на средното поле се получава оенка за намагнитеността $M \approx 1.9/\text{Mn}^{3+}$. Съответно за спин-спиновата корелационна функция се получава: $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \approx -3.6$. За $B_{1g}(11)$ модата при 614 cm^{-1} , която отговаря на практически чисто симетрично трептене на O3 атома, можем да



Фиг. 5.29. Трите най-съществени свръхобменни взаимодействия в CaMn_2O_4 , номерирани според кислородния атом–посредник на взаимодействието.



Фиг. 5.30. Активните d орбитали на мангана и p орбитали на кислорода, които участват в свръхобменните взаимодействия посредством π хибризация. Означенията на орбиталите съответстват на локална координатна система за всеки атом.

⁶ Изразите са твърде обемисти, поради което няма да даваме явния им вид.

заместим в уравнение 5.32 $J_s'' = 0.128 \text{ eV/\AA}$, при което получаваме омекване на честотата $\delta\omega \approx -9.7 \text{ cm}^{-1}$. За по-нискочестотните $B_{1g}(8)$ и $A_g(9)$ моди предполагаме основен принос на O2 атома, като съответно $J_s'' = 0.05 \text{ eV/\AA}$. Тогава за омекването получаваме $\delta\omega \approx -5.1 \text{ cm}^{-1}$ в много добро съответствие с експеримента.

5.6.5 Изводи и заключения

Бяха изследвани поляризацияционни Раманови спектри на CaMn_2O_4 (марокит) във всички информативни конфигурации на разсейване. Наблюдаваните фононни линии следват правилата на подбор за пространствената група $Pbcm$, което позволи фононите да бъдат класифицирани еднозначно по неприводими представяния.

При понижаване на температурата повечето Раманови моди търпят нормалното анхармонично втвърдяване по честота. Три от модите обаче – две B_{1g} и една A_g , търпят аномално омекване под температурата на Неел. DFT пресмятанията на динамиката на кристалната решетка показват, че тези трептения са свързани с почти чисти кислородни трептения в Mn-O-Mn равнините. Моделът на димерни молекулни орбитали показва, че принос към омекването на симетричните кислородни трептения под температурата на Неел дават обменните взаимодействия между съседните манганови атоми. Теоретично оцененото омекване на честотата е в много добро съответствие с наблюдаваните експериментални стойности и потвърждава модела на спин-фононно взаимодействие, предложен от Granado *et al.* за перовскитните манганити.

Основни приноси на дисертацията

В дисертацията са представени експериментални изследвания на няколко различни групи материали чрез Раманова и инфрачервена спектроскопия. Разработени са и теоретични модели, свързващи особеностите в спектрите с физични свойства на изследваните материали – кристална симетрия, преходи порядък-безпорядък, електронни и транспортни свойства, свръхпроводящи и магнитни фазови преходи.

1. В работата са представени първите експериментални изследвания на Рамановите спектри на феромагнитния шпинел CuCr_2Se_4 . Регистрирани са петте очаквани Раманово-активни трептения и са идентифицирани техните симетрии. Нормалните трептения на CuCr_2Se_4 са изследвани теоретично чрез метода на валентните обвивки. Експериментално е установено, че интензивностите на A_{1g} и на двете високочестотни F_{2g} трептения нарастват резонансно при високи енергии на възбуждащите фотони. В съответствие с пресмятанията на динамиката на решетката и със симетрийния анализ този резонанс е обяснен с модулиране на енергията на електронния преход между p нивата на селена и d нивата на хрома.

2. Изследвани са поляризационни Раманови спектри на монокристали от инверсия шпинел NiFe_2O_4 . Теоретично са разгледани двете възможни подредени фази – тетрагоналната $P4_122/P4_322$ (α -тип) и $Imma$ (β -тип). За всяка от тях са определени броя и симетриите на Раманово-активните трептения, и са пресметнати теоретично по метода на валентните обвивки съответните им очаквани честоти. Всички експериментално наблюдавани Раманови линии съответстват като симетрия и честоти на трептения в α -тип структура. Въз основа на приведените аргументи можем да направим извод, че в инверсия шпинел NiFe_2O_4 на микроскопично ниво катионите Ni^{2+} и Fe^{3+} в октаедрично обкръжение образуват подредени структури с тетрагонална $P4_122/P4_322$ симетрия.

3. Подредената (α) и неподредената (β) фаза на обратния шпинел LiFe_5O_8 са изследвани за първи път чрез поляризационна Раманова спектроскопия и инфрачервена спектроскопия на отражение, както и чрез пресмятания на динамиката на кристалната решетка. В Рамановите спектри на подредената фаза са регистрирани повечето от теоретично очакваните фононни линии, като експериментално установените им честоти са много близки до пресметнатите теоретично за структурата със симетрия $P4_332$. Установено е резонансно усилване на A_1 трептенето на Fe^{3+}O_4 , което доказва наличието на оптични $d-d$ преходи между разцепените нива на железните катиони. В Рамановите спектри на неподредената фаза са установени 5 спектрални линии, чийто брой и поляризационни свойства съответстват на очакваните за високосиметричната $Fd\bar{3}m$. В инфрачервените спектри на отражение са идентифицирани повечето ТО и LO фонони за подредената фаза и повече от очаквания брой фонони за неподредената фаза. Допълнителните фонони в β -фазата са свързани с активиране на локализирани трептения, както и на примеси от

подредената фаза. Преходът към не подредена фаза е свързан с потискане на част от фононните линии на подредената фаза, уширяване и промяна на спектралната форма на останалите линии, както и преразпределение на силите на осцилаторите, свързани с отделните фонони. Установено е също така намаляване на статичната диелектрична проницаемост при преход към не подредена фаза. Въз основа на проведените изследвания можем да твърдим, че Рамановата и инфрачервената спектроскопия на отражение са методи, които позволяват надежно идентифициране на подредената и не подредената фаза на LiFe_5O_8 , както и на прехода порядък-безпорядък.

4. Изследвани са Раманови, фотолуминесцентни и инфрачервени спектри на отражение от полимера РММА, имплантиран със силициеви йони. Чрез Раманова спектроскопия е установено, че в резултат от имплантирането се образува карбонизиран повърхностен слой с преобладаващо sp^2 свързване. Оценен е средният размер на компактните графитоподобни клъстери – от няколко до няколко десетки ангстрьома. Размерът на клъстерите корелира с електричната проводимост на имплантирания слой и с широчината на забранената зона на материала.

Установихме, че йонното имплантиране променя забележимо вибрационните особености в инфрачервените спектри на отражение на полимера. Анализирахме количествено тези промени като използвахме теорията на диференциалното отражение от тънки слоеве, съчетана с Лоренцовия осцилаторен модел. Доказахме, че степента на разкъсване на химичните връзки в полимера при йонно имплантиране може да бъде анализирана в посредством промените на осцилаторните сили, свързани с трептенията на съответните функционални групи. Освен проследяване на промените в химичното свързване, нашият подход позволява характеризирание на електричните свойства на тънкия йонно-модифициран слой, по-специално на статичната му диелектрична проницаемост, която е важен параметър за електронни приложения на този тип материали.

За първи път са изследвани и поляризационни Раманови спектри на имплантирани полимери. Използвани са различни дължини на вълната на падащата светлина, което позволи да бъдат възбудени резонансно sp^2 въглеродни наноклъстери с различни размери. Установихме, че деполяризационното отношение за G модата корелира с размера на разсейващите sp^2 клъстери. То достига стойност 0.7 за малки клъстери и клони към 0.41 за клъстери с размер над 7 \AA . Този факт ни доведе до заключението, че големите по размер клъстери се ориентират почти успоредно на йонните трекове, като ги обграждат подобно на облицовка от въглеродни плочки. Тази морфология предполага, че йонните трекове в имплантирания РММА имат свойства на силно дефектни въглеродни нанотръби, потопени в полимерна матрица. Това предполага, че йонноимплантираните полимери могат да намерят приложения сходни с тези на въглеродните нанотръби.

5. Изследвахме поляризационни Раманови спектри на тънки филми от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в широк температурен интервал, обхващащ температурата на свръхпроводящия преход T_c . Беше установено, че в YY конфигурация на разсейване линиите, съответстващи на A_g трептения на бариевия и медния ($\text{Cu}2$) атом имат асиметрична форма, изразена особено силно под T_c . Спектралната интензивност на двете линии не може да бъде представена като проста суперпозиция на асиметрични Фано-профили. За описание на спектралната форма на двете ивици беше предложен модел на двуфононен резонанс на Фано, при който бариевото и медното трептене взаимодействат с общ континуум от електронни възбуждания. Моделът дава отлично съвпадение с експерименталните спектри в целия изследван температурен интервал.

Произходът на континуума е свързан с нискоенергетични електронни преходи между зоната, съответстваща на CuO веригите в базисните равнини и зоната на електронните състояния от проводящите CuO_2 равнини. Усилването на електрон-фононното взаимодействие за $\text{Cu}2$ атома под T_c е индикация за анизотропен свръхпроводящ праг с принос от d -симетрия, в съответствие с теоретичните модели за свръхпроводимост в YBCO , както и с резултати от алтернативни експериментални методи.

6. Изследвани са нискотемпературни Раманови спектри на органичния свръхпроводник $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, като е установена аномална температурна зависимост на честотите и широчините на трансляционните и либрационните моди на ET молекулите около критичната температура на свръхпроводящия преход. За първи път са получени оценки за безразмерните константи на електрон-фононното взаимодействие, както и за свръхпроводящия праг: $25 \text{ cm}^{-1} < 2\Delta(0) < 33 \text{ cm}^{-1}$. Анализът на резултатите показва, че електрон-фононното взаимодействие в съединението е достатъчно, за да обясни стойността на критичната температура $T_c = 11.6 \text{ K}$, без да е нужно да се отчитат алтернативни вдвояващи механизми. Отношението $2\Delta/kT_c = 3 - 4$ също е много близко до класическата BCS стойност. Въз основа на тези факти направихме извода, че $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ е свръхпроводник с фононен BCS механизъм на вдвояване и с изотропен свръхпроводящ праг.

7. Установихме, че както в стехиометричния, така и в легирания лантанов манганит се наблюдават характеристични Ян-Телерови моди на MnO_6 октаедрите с ориентировъни честоти. Те присъстват и в ромбоедричната форма на LaMnO_3 , което доказва наличието на некорелирани динамични Ян-Телерови деформации около йоните Mn^{3+} . Нискотемпературните измервания както в нелегиран LaMnO_3 , така и в легираните системи $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.98}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$ показват универсална корелация между интензитета и спектралната широчина на Ян-Телеровите моди от една страна и специфичното съпротивление на материала от друга страна. В частност за образци, търпящи преход

изолатор-метал, Ян-Телеровите моди са най-интензивни и най-тесни около температурата на прехода.

Изхождайки от представата за скокова проводимост на малки полярони, беше разработен модел, който свързва спектралната широчина на Ян-Телеровите ивици с електричното съпротивление на материала. Моделът описва с много добра точност експерименталните данни при температури над 150 К. Оценено е времето на живот на Ян-Телеровите полярони, което достига 6.7 ps при температурата на преход метал-изолатор. Спектроскопичните данни потвърждават, че под 150 К настъпва потискане на Ян-Телеровите деформации около мангановите йони, което се обяснява с делокализиране на e_g електроните на мангана и преход към метален тип проводимост.

8. Изследвани са нискотемпературните Раманови спектри в хомоложния ред орторомбични манганити $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y}$). Установено е силно спин-фононно. То се изразява в аномално намаляване на честотата на кислородните трептения под температурата на Неел за $R = \text{Pr, Nd, Sm}$, т.е. в съединенията, които търпят преход към А-тип антиферромагнитно подреждане. От съединенията, търпящи преход към несъизмерими магнитни фази, отчетливо омекване на фононите се наблюдава само в DyMnO_3 . Пренормиране на честотите не се наблюдава и при преход към магнитно подреждане от Е-тип.

За да бъдат обяснени експерименталните факти, моделът за спин-фононно взаимодействие, предложен от Granado *et.al.* беше обобщен така, че да отчита приноса на обменните взаимодействия между следващите най-близки съседи. В частност, въз основа на симетриен анализ беше показано, че кислородните трептения модулират само компонентата на обменния интеграл със симетрия от s тип. Фактът, че омекването на фононите започва при температури над T_N е обяснен с наличието на корелирани спинови флуктуации в парамагнитната фаза.

9. За първи път са изследвани поляризационни Раманови спектри на CaMn_2O_4 (марокит). Определени са симетриите на наблюдаваните фонони и типовете атомни отклонения, които им съответстват. Установено е, че при понижаване на температурата три от модите търпят аномално омекване под температурата на Неел. DFT пресмятанията на динамиката на кристалната решетка показват, че тези трептения са свързани с кислородни трептения в Mn-O-Mn равнините. Наблюдаваните аномалии са обяснени количествено чрез квантовомеханични пресмятания на обменните интеграли и техните производни по атомните отмествания по модела на димерни молекулни орбитали.

Публикации, включени в дисертацията

Публикации в научна периодика

- D1. **V.G. Ivanov**, M.N. Iliev, Y.-H. A. Wang, and A. Gupta, “Ferromagnetic spinel CuCr_2Se_4 studied by Raman spectroscopy and lattice dynamics calculations”, *Phys. Rev. B* **81**, 224302 (2010).
- D2. **V. G. Ivanov**, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, J. Meen, and M. I. Aroyo, “Short-Range B-site Ordering in Inverse Spinel Ferrite NiFe_2O_4 ”, *Phys. Rev. B* **82**, 024104 (2010),
- D3. M. N. Iliev, **V. G. Ivanov**, N. D. Todorov, V. Marinova, M. V. Abrashev, R. Petrova, Y.-Q. Wang, and A. P. Litvinchuk, “Lattice dynamics of the α and β phases of LiFe_5O_8 ”, *Phys. Rev. B* **83**, 174111 (2011).
- D4. **V. G. Ivanov**, A. P. Litvinchuk, N. D. Todorov, M. V. Abrashev, and V. Marinova, “Infrared response of α - and β -phases of LiFe_5O_8 ”, *Phys. Rev. B* **84**, 094111 (2011).
- D5. G. B. Hadjichristov, **V.G. Ivanov**, Eric Faulques, “Reflectivity modifications of polymethylmethacrylate by silicon ion implantation”, *Applied Surface Science* **254**, 4820-4827, (2008).
- D6. G. B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanov, Y.G. Marinov, **V.G. Ivanov**, E. Faulques, “Silicon ion implanted PMMA for soft electronics”, *Organic Electronics* **9**, 1051 (2008),
- D7. G. B. Hadjichristov, Tz. E. Ivanov, V. K. Gueorguiev, Y. G. Marinov, I. Stefanov, **V. G. Ivanov**, E. Faulques, “Silicon ion implanted PMMA field-effect structure with electronic memory”, *J. Ovonic Res.* **5** (1) 9-13 (2009).
- D8. **V.G.Ivanov**, G.B. Hadjichristov, and E. Faulques, “Characterization of chemical bonding in ion-implanted polymers by means of mid-infrared reflectivity”, *Appl. Spec* **63** (9), 1022-1026 (2009).
- D9. G.B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanov, Y.G. Marinov, **V.G. Ivanov**, E. Faulques:, “The transconductance of nano-clustered subsurface layer in Si^+ -implanted PMMA”, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11**(9), 1206-1209 (2009).
- D10. G. B. Hadjichristov, I. L. Stefanov, B. I. Florian, G. D. Blaskova, **V. G. Ivanov**, Eric Faulques, “Optical reflectivity study of silicon ion implanted poly(methyl methacrylate).”, *Appl. Surf. Sci.* **256** (3), 779 (2009).
- D11. I. L. Stefanov, **V.G. Ivanov**, and G.B. Hadjichristov, „Laser-induced thermo-lens in ion-implanted optically-transparent polymer”, *Proc. of SPIE* **7501**, 75010Q (2009).

- D12. G.B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanov, Y.G. Marinov, **V.G. Ivanov**, E. Faulques, “Electrical properties of PMMA ion-implanted with low-energy Si⁺ beam”, J. Phys. Conf. Ser. **207** 012022 (2010).
- D13. **V.G. Ivanov** and G.B. Hadjichristov, “Orientation of sp² carbon nanoclusters in ion-implanted polymethylmethacrylate as revealed by polarized Raman spectroscopy”, J. Raman Spec. **42**, 1340 (2011).
- D14. E. Faulques, **V. G. Ivanov**, "Raman Lineshapes from Sputtered Thin Films of Y(Pr)Ba₂Cu₃O_{6+x}: A Study of Fine Structures and Oxygen Ordering", Phys.Rev. B **55**, 3974 (1997).
- D15. E. Faulques, **V. G. Ivanov**, C. Meziere, P. Batail, “Phonon-self-energy effects in k-(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br”, Phys. Rev. B **62** (14), R9291 (2000)..
- D16. M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, **V.G. Ivanov**, R. A. Chakalov, and C. Thomsen, "Comparative Study of Optical Phonons in the Rhombohedrally Distorted Perovskites LaAlO₃ and LaMnO₃", Phys. Rev. B **59** (6), 4146 (1999).
- D17. M. V. Abrashev, **V. G. Ivanov**, M. N. Iliev, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, and C. Thomsen, "Raman Study of the Variations of the Jahn-Teller Distortions through the Metal-Insulator Transition in Magnetoresistive La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Thin Films", Phys. Stat. Sol. (b) **215** 631 – 636 (1999).
- D18. M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, **V. G. Ivanov**, H. G. Lee, W. H. McCarroll, M. Greenblatt, R. L. Meng, and C. W. Chu, "Raman Monitoring of Dynamical Jahn-Teller Distortions in Rhombohedral Antiferromagnetic LaMnO₃ and Ferromagnetic Magnetoresistive La_{0.93} Mn_{0.98} O₃ ", Physica C **341-348** (2000) 2257 - 2258.
- D19. S. Laverdiere, S. Jandl, A.A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, **V.G. Ivanov**, and M.N. Iliev, “Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO₃ (R= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd Tb, Dy, Ho, Y): A Raman Study”, Phys. Rev. B **73**, 214301 (2006).
- D20. **V. G. Ivanov**, V. G. Hadjiev, A. P. Litvinchuk, D. Z. Dimitrov, B. L. Shivachev, M. V. Abrashev, B. Lorenz, and M. N. Iliev, “Lattice dynamics and spin-phonon coupling in CaMn₂O₄: A Raman study”, Phys. Rev. B **89**, 184307 (2014).

Публикации в книги и сборници от конференции

- B1. M. Iliev, G. Bogachev, M. Abrashev, **V. G. Ivanov**, E. Liarokapis, and N. Poulakis, “*Conductivity-Independent Fano Effect of the Ba (Ag) Phonon in R_{0.5}Pr_{0.5}Ba₂Cu₃O₇.*”, in “Anharmonic Properties of High-Tc Cuprates”, World Scientific, Singapore, 1995, pp.271.

Устни и постерни доклади на конференции

C1. M. Iliev, G. Bogachev, M. Abrashev, **V. G. Ivanov**, E. Liarokapis, and N. Poulakis, постер: “*Conductivity-Independent Fano Effect of the Ba (Ag) Phonon in $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$* .”, International Workshop on “Anharmonic Properties of High-Tc Cuprates”, Sept. 1-6, 1994, Bled, Slovenia (пълен текст в B1).

C2. **V. G. Ivanov**, E. Faulques, постер и устен доклад: “*Nonadiabatic Interactions Between Ba and Plane Cu vibrations in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: A Raman Study*”, NATO Advanced Study Institute on “High-Tc Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery”, Delphi, Greece, 19-31 August 1996.

C3. M. V. Abrashev, **V. G. Ivanov**, M. N. Iliev, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, and C. Thomsen, постер: “*Raman Study of the Variations of the Jahn-Teller Distortions through the Metal-Insulator Transition in Magnetoresistive $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ Thin Films*”, Proc. of the International Conference on Solid State Spectroscopy (ICSSS), Schwabisch Gmund, Germany, September 5-7, 1999 (пълен текст в D17).

C4. G.B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanov, Y.G. Marinov, **V.G. Ivanov**, E. Faulques: постер: “*The transconductance of nano-clustered subsurface layer in Si^+ -implanted PMMA*”, 15th International School on Condensed Matter Physics: Interfaces, Thin Solid Films and Biomolecular Layers, ISCMP XV, Aug 31st – Sep 5th, 2008 Varna, Bulgaria.

C5. G.B. Hadjichristov, V.K. Gueorguiev, Tz.E. Ivanov, Y.G. Marinov, **V.G. Ivanov**, E. Faulques, постер: “*Electrical properties of PMMA ion-implanted with low-energy Si^+ beam*”, Third International Workshop and Summer School on Plasma Physics, IWSSPP, June 30 - July 5, 2008, Kiten, Bulgaria.

C6. I.L. Stefanov, **V.G. Ivanov**, G.B. Hadjichristov, постер: “*Laser-induced thermo-lens in ion-implanted optically-transparent polymer*”, Conference on Ultrafast and Nonlinear Optics, UFNO’2009, Sep 14 – 18, 2009, Burgas, Bulgaria (пълен текст D11).

C7. **V. G. Ivanov**, поканена лекция: “*Structural characterization of Si-ion implanted polymethylmetacrilate by means of Raman and mid-infrared spectroscopy*”, 1-st National Workshop on Advanced Materials, 27 – 29 September 2008, Gulechica, Rila, Bulgaria.

Благодарности

Благодаря на съпругата ми Мариета за безрезервната подкрепа и търпението по време на работата над тази дисертация.

Написването на тази дисертация беше възможно благодарение на дългогодишната съвместна работа и морална подкрепа на проф. Милко Илиев.

Бих желал да благодаря на колегите от Institut des Materiaux Jean Rouxel в град Нант и по-специално на Eric Faulques за ползотворното научно сътрудничество и гостоприемство.

Специални благодарности изказвам на проф. Мирослав Абрашев и гл. ас. Нено Тодоров за ползотворните дискусии и за техните неуморни усилия да поддържат Лабораторията по спектроскопия на кристали към Физическия факултет.

Голяма част от изследванията в дисертацията бяха възможни благодарение на съвместната работа с проф. Марин Господинов и доц. Георги Хаджихристов от ИФТТ–БАН.

Изказвам благодарности и на всички останали свои съавтори, с които не съм имал пряк контакт, но са допринесли със своя висок професионализъм за успешното завършване на изследванията.

Благодаря на доц. Димитър Мърваков за отличната подготовка по физика на магнитните системи, която ми беше особено полезна за написването на Глава 5. на дисертацията.

Включените в дисертацията изследвания са финансирани от множество проекти, като:

- Двустранен договор за научно сътрудничество с Франция ПАИ–РИЛА 2/5;
- Договори с Университетския фонд за научни изследвания към СУ: № 65/2005, № 05/2007, № 075/2008, № 92/2009, № 98/2010, № 25/2011, № 67/2012, № 30/2013 и № 85/2014;
- Проект INERA (GA316309) към 7-ма Рамкова програма на ЕС.

Цитирана литература

- [1] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, New York: Dover, 1980.
- [2] P. Bruesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [3] B. G. Dick and A.W. Overhauser, *Phys. Rev.*, vol. 112, p. 90, 1958.
- [4] J.D. Gale and A.L. Rohl, *Mol. Simul.*, vol. 29, p. 291, 2003.
- [5] J. D. Gale, "GULP," [Online]. Available: <https://projects.ivec.org/gulp/>.
- [6] P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 395502, 2009.
- [7] W. Jones, N. March, *Theoretical solid state physics, Volume 2*, New Yourk: Dover Publications Inc., 1973.
- [8] R. Wallis, M. Balkanski, *Many -body aspects of solid-state spectroscopy*, Amsterdam: North-Holland, 1986.
- [9] Richard L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, 2000.
- [10] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *J. Raman Spec.*, vol. 10, p. 253, 1981.
- [11] E. Kroumova, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev H. Wondratschek, *Phase Trans.*, vol. 76, p. 155, 2003.
- [12] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Phys. Rev.*, vol. 142, p. 570, 1966.
- [13] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B*, vol. 28, p. 1928, 1983.
- [14] U. Fano, *Phys. Rev.*, vol. 124, p. 1866, 1961.
- [15] J. B. Goodenough, *Solid State Commun.*, vol. 5, p. 577, 1967.
- [16] K. G. Nikiforov, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 39, p. 1, 1999.
- [17] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature (London)*, vol. 386, p. 156, 1997.
- [18] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V.Tsurkan, and A. Loidl, *Nature (London)*, vol. 434, p. 364, 2005.
- [19] S. Shanthi, P. Mahadevan, and D. D. Sarma . 155, 198, *J. Solid State Chem*, vol. 155, p. 198, 200.
- [20] Y.-H. A. Wang, A. Gupta, M. Chshiev, and W. H. Butler, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 062515, 2009.
- [21] M. Iliev, G. Güntherodt, and H. Pink, *Solid State Commun.*, vol. 27, p. 863, 1978.
- [22] M. Iliev, E. Anastassakis, and T. Arai, *Phys. Status Solidi B*, vol. 86, p. 717, 1978.
- [23] W.Lee,S.Watauchi,V.Miller,R.Cava, and N.Ong, *Science*, vol. 303, p. 1647, 2004.
- [24] Y.Wang,A.Gupta,M.Chshiev,ьxa W.Butler, *Appl.Phys.Lett*, vol. 92, p. 062507, 2008.
- [25] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, and A. Corrias,

J. Phys. Chem. C, vol. 113, p. 8606, 2009.

- [26] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd edition, New Jersey: IEEE Press & Wiley, 2009.
- [27] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, 2nd Ed., Pittsburgh: Springer, 2006.
- [28] C. Haas, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, p. 1225, 1965.
- [29] G. O. White and C. E. Patton, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 9, p. 299, 1978.
- [30] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Berlin: Springer, 2006.
- [31] R. Aroca, M. Nazri, T. Lemma, A. Rougier, and G. A. Nazri, "Materials for Lithium-Ion Batteries," *NATO Science Series*, vol. 3/85, 2000.
- [32] H. M. Widatallah, C. Johnson, F. J. Berry, and M. Pekala, *Solid State Commun.*, vol. 120, p. 171, 2001.
- [33] P. B. Braun,, *Nature (London)*, vol. 170, p. 1123, 1952.
- [34] A. I. Smolentsev, B. Meshalkin, N. V. Podbereskaya, and B. Kaplun, *J. Struct. Chem.*, vol. 49, p. 953, 2008.
- [35] C. M. Julien, F. Gendron, A. Amdouni, and M. Massot, *Mater. Sci. Eng.*, vol. 130, p. 41, 2006.
- [36] W. Cook and M. Manley, *J. Solid State Chem.*, vol. 183, p. 322, 2010.
- [37] K. Masumoto and I. Nakatani, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 17, p. 519, 1976.
- [38] K. Wakamura, T. Arai, and K. Kudo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 40, p. 1118, 1976.
- [39] G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, *J. Phys. C*, vol. 18, p. 1149, 1985.
- [40] F. Ogata, T. Hamajima, T. Kambarat, and K. I. Gondaira, *J. Phys. C*, vol. 15, p. 3483, 1982.
- [41] V. N. Antonov, V. P. Antropov, B. N. Harmon, A. N. Yaresko, and A. Ya. Perlov, *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 14552, 1999.
- [42] K. Ohgushi, Y. Okimoto, T. Ogasawara, S. Miyasaka, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 77, p. 034713, 2008.
- [43] K. N. Subramanyam, *J. Phys. C*, vol. 4, p. 2266, 1971.
- [44] P. R. Graves, C. Johnston, and J. J. Campaniello, *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, p. 1651, 1988.
- [45] Z. H. Zhou, J. M. Xue, J. Wang, H. S. O. Chan, T. Yu, and Z. X. Shen, *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 6015, 2002.
- [46] M. A. Laguna-Bercero, M. L. Sanjuàn, and R. I. Merino, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, p. 186217, 2007.
- [47] E. Wolska, P. Piszora, W. Nowicki, and J. Darul, *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, p. 503, 2001.
- [48] D. V. Sviridov, V. B. Odzhaev, and I. P. Kozlov, in *Electrical and Optical Polymer Systems – Fundamentals, Methods and Applications*, D. L. Wise,, G. E. Wnek, D. J.

- Trantolo, T. M. Cooper and J. D. Gresser, Eds., New York, Marcel Dekker, 1998, p. 387.
- [49] D. Fink, *Fundamentals of Ion Irradiated Polymers*, Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [50] D. V. Sviridov, "Ion Implantation in Polymers: Chemical Aspects," in *Chemical Problems of the Development of New Materials and Technologies*, Minsk, 2003, p. 88.
- [51] Y. Q. Wang, R. E. Giedd, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 79, p. 659, 1993.
- [52] G.R. Rao, E.H. Lee, and L.K. Mansur, *Wear*, Vols. 162-164, no. Part B, p. 739, 1993.
- [53] G.R. Rao, K. Monar, E.H. Lee, and J.R. Treglio, *Surface and Coatings Technology*, vol. 64, p. 69, 1994.
- [54] Václav Švorčík, Vladimír Rybka, Vladimír Hnatowicz, Lucie Bačáková, Věrá Lisá and and František Kocourek, *J. Mat. Chem.*, vol. 5, p. 27, 1995.
- [55] V.N. Popok, I. A. Karpovich, V. B. Odzhaev, and D. V. Sviridov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 148, p. 1106, 1999.
- [56] R. E. Giedd, M. G. Moss, J. Kaufmann, and Y. Q. Wang, in *Electrical and Optical Polymer Systems – Fundamentals, Methods and Applications*, D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper and J. D. Gresser, Eds., New Yourk, Marcel Dekker, 1998, p. 1011.
- [57] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaró, *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, p. 11, 2001.
- [58] C.D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, vol. 14, p. 99, 2002.
- [59] P. D. Townsend, P.J. Chandler, and L. Zhang, *Optical Effects of Ion Implantation*, Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [60] J.R. Kulisch, H. Franke, R. Irmischer, and Ch. Buchal, *J. Appl. Phys.*, vol. 71, p. 3123, 1992.
- [61] B.G. Hoover, C.K. McMichael, L.T. Wood, Z. Zhang, J.R. Liu and ,W.K. Chu., *Proc. SPIE*, vol. 5897, p. 589706, 2005.
- [62] P. Cottin, R.A. Lessard, E.J. Knystautas, and S. Roorda, *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 151, p. 97, 1999.
- [63] B. Wasserman, *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 1926, 1986.
- [64] J. Davenas, P. Thevenard, G. Boiteux, M. Fallovier, and X. L. Lu, *Nucl. nstrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 46, p. 317, 1990.
- [65] A. Das, S. Dhara, and A. Patnaik, *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 11 069, 1999.
- [66] G. Du, V. N. Prigodin, A. Burns, J. Joo, C. S. Wang, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 4485, 1998.
- [67] G. Du, A. Burns, V. N. Prigodin, C. S. Wang, J. Joo, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 10 142, 2000.
- [68] A. P. Micolich¹, E. Tavenner, B. J. Powell, A. R. Hamilton, M. T. Curry, R. E. Gied and P.

- Meredith, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 152503, 2006.
- [69] S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, T. Kodzasa, T. Kamata, *Thin Solid Films*, vol. 438, p. 378, 2003.
- [70] C.A. Lee, S.H. Jin, K.D. Jung, J.D. Lee, B.G. Park, *Solid-State Electron.*, vol. 50, p. 1216, 2006.
- [71] X. Liu, Y. Bai, W.Q. Zhu, X.Y. Jing, Z.L. Zhang, *Optoelectron. Lett*, vol. 3, p. 435, 2007.
- [72] J.R. Kulish, H. Franke, A. Singh, R.A. Lessard, E.J. Knystautas, *J. Appl. Phys.*, vol. 63, p. 2517, 1988.
- [73] J.P. Biersack and R. Kallweit, *Nucl. Instrum. Methods B*, vol. 46, p. 309, 1990.
- [74] D.M. Ruck, S. Brunner, W. Frank, J. Kulisch, H. Franke, *Surf. Coating Technol.*, vol. 51, p. 1992, 318.
- [75] R. Beyer, E. Beyreuther, J. von Borany, and J. Weber, *Thin Solid Films*, vol. 513, p. 159, 2006.
- [76] T. S. Kalkur, N. Cramer, E. Philofsky, and L. Kammerdiner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 777, p. T5.7.1, 2003.
- [77] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, New York: Plenum Press, 1974.
- [78] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Oxford: Clarendon Press, 1979.
- [79] S. Bhattacharyya, S.V. Subramanyam, in *Electrical and Optical Polymer Systems - Fundamentals, Methods and Applications*, D. Wise, G. Wnek, D. Trantolo, T. Cooper and J. Gresser, Eds., New York, Marcel Dekker, 1997, pp. 201-296.
- [80] P. Koidl, P. Oelhafen, *Amorphous Hydrogenated Carbon Films*, Paris: Les Editions de Physique, 1987.
- [81] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 085401, 2005.
- [82] J. Robertson, E.P. O'Reilly, *Phys. Rev. B*, vol. 35, p. 2946, 1987.
- [83] I. Lipschitz, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 19, p. 53, 1982.
- [84] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 14 095., 2000.
- [85] A. C. Ferrari, *Solid State Commun*, vol. 143, p. 47, 2007.
- [86] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, New York: Academic, 1991.
- [87] C. Thomsen and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 5214, 2000.
- [88] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 075414, 2001.
- [89] P.K. Chu and L. Li, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 96, p. 253, 2006.
- [90] P. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, vol. 53, p. 1126, 1970.
- [91] G. Gouadec, Ph. Colomban, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, p. 1, 2007.

- [92] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, vol. 53, p. 1126, 1970.
- [93] M. Vanecek, A. Poruba, in *Properties and Applications of Amorphous Materials*, M. Thorpe and L. Tichy, Eds., Dordrecht, Kluwer, 2001, p. 401–433.
- [94] E. H. Lee, D. M. Hembree Jr, G. R. Rao, and L. K. Mansur, *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 15 540, 1993.
- [95] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh, *J. Appl. Phys.*, vol. 75, p. 7779, 1994.
- [96] P.K. Singh and S.T. Lakshmikumar, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, p. 1123, 2002.
- [97] H. W. Choi, H. J. Woo, W. Hong, J. K. Kim, S. K. Lee, and C. H. Eum, *Appl. Surf. Sci.*, Vols. 169-170, p. 433, 2001.
- [98] R. Barillon, M. From, R. Katz, and A. Chambaudet, *Rad. Prot. Dosim.*, vol. 99, p. 359, 2002.
- [99] J. D. E. McIntyre and D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, vol. 24, p. 417, 1971.
- [100] P. Chiarada and R. Del Sole, *Surf. Rev. Lett.*, vol. 6, p. 517, 1999.
- [101] Y. Borensztein, *Surf. Rev. Lett.*, vol. 7, p. 399, 2000.
- [102] Y. Borensztein, *Phys. A*, vol. 207, p. 293, 1994.
- [103] R. Nitsche and T. Fritz, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 195432, 2004.
- [104] H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche, and Torsten Fritz, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, pp. 097403-1, 2004.
- [105] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo, and T. Fritz, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 165207, 2005.
- [106] A. Licciardello, M. E. Fragala, G. Foti, G. Compagnini, and O. Puglisi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, vol. 116, p. 168, 1996.
- [107] D. J. Li and F. Z. Cui, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 21, p. 445, 1998.
- [108] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko, *Nature Nanotechnology*, vol. 8, p. 235, 2013.
- [109] C. Thomsen and S. Reich, "Raman Scattering in Carbon Nanotubes," in *Light Scattering in Solids IX, Topics Appl. Physics*, vol. 108, M. Cardona and R. Merlin, Eds., Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2007, pp. 115-232.
- [110] M. Yoshikawa, N. Nagai, M. Matsuki, H. Fukuda, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and N. Nagai, *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 169., 1992.
- [111] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, p. 908, 1987.
- [112] R.M. Hazen, "Crystal Structures of High-temperature Superconductors," in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D. Ginsberg, Ed., Singapore, World Scientific, 1990, p. 121.

- [113] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 1863, 1990.
- [114] C. Thomsen and G. Kaczmarczyk, "Vibrational Raman Spectroscopy of High-temperature," in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Eds., Chichester, John Wiley & Sons, 2002.
- [115] E. T. Heyen, J. Kircher, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 3037, 1992.
- [116] D. Kirillov, J. P. Kollman, J. T. McDevitt, G. T. Yee, M. J. Holcomb, and J. Bozovic, *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 3660, 1988.
- [117] M. Balkanski, K.P. Jain, R. Besserman, and M. Jouanne, *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 4328, 1975.
- [118] M. V. Klein, "Electronic Raman Scattering," in *Topics in Applied Physics*, vol. 68, M. Cardona, Ed., Berlin, Springer-Verlag, 1975.
- [119] C. Thomsen, M. Cardona, B. Gegenheimer, R. Liu, and A. Simon, *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 9860, 1988.
- [120] S.L. Cooper, M.V. Klein, B.G. Pazol, J.P. Rice, and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 5920, 1988.
- [121] X.K. Chen, E. Altendorf, J.C. Irwin, R. Liang, and W.N. Hardy, *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 10 530, 1993.
- [122] M. Cardona and C. Thomsen, in *High-Tc Superconductors: Electronic Structure*, A. Bianconi and A. Marcelli, Eds., Oxford, Pergamon, 1989, p. 79.
- [123] C. Thomsen, R. Liu, M. Cardona, U. Amador, and E. Morain, *Solid State Commun.*, vol. 67, p. 271, 1988.
- [124] S. L. Cooper, F. Slakey, M.V. Klein, J.P. Rice, E.D. Bukowski, and D.M. Ginsberg, *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 11934, 1988.
- [125] B. Friedl, C. Thomsen, and M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 915, 1990.
- [126] G. Bogachev, M.V. Abrashev, M.N. Iliev, N. Poulakis, E. Liarokapis, C. Mitros, A. Koufoudakis, and V. Psyharis, *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 12151, 1994.
- [127] G. Garz, T. Schild, N. Bouadma, F.R. Ladan, P. Gabelotaud, and C. Gonzalez, *Physica C*, Vols. 235-240, p. 3061, 1994.
- [128] A. Nitzan, *Mol. Phys.*, vol. 25, p. 65, 1974.
- [129] I. I. Mazin, O. Jepsen, A. I. Liechtenstein, O. K. Andersen, S. N. Rashkeev, and Y. A. Uspenski, *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 5103, 1992.
- [130] I. I. Mazin, S. N. Rashkeev, A. I. Liechtenstein, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 11232, 1992.
- [131] J. M. Valles, Jr., R. C. Dynes, A. M. Gucolo, M. Gurvitch, L. F. Schneemeyer, J. P. Garno, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 11 986, 1991.

- [132] K. Tamasaku, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 1455, 1992.
- [133] J. P. Lu, *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 6, p. 547, 1992.
- [134] C. Gros, *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 931, 1989.
- [135] P. Monthoux, A. V. Balatsky, and D. Pines, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, p. 3448, 1991.
- [136] H. Monien and A. Zawadowski, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, p. 911, 1989.
- [137] C.H. Pennington and C.P. Slichter, "Nuclear Resonance Studies of YBa₂Cu₃O_{7-d}," in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, D. Ginsberg, Ed., Singapore, World Scientific, 1990, p. 269.
- [138] D. Brinkmann, *Physica C*, vol. 153–155, p. 75, 1988.
- [139] M. Gurvitch, J.M. Valles, A.M. Cucolo, R.C. Dynes, J.P. Garno, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, p. 1008, 1989.
- [140] H. Keller, "Unconventional Isotope Effects in Cuprate Superconductors," in *Superconductivity in Complex Systems*, Berlin Heidelberg, Springer, 2005, pp. 143-169.
- [141] R. Zeyher and G. Zwicknagl, *Solid State Commun.*, vol. 66, p. 219, 1988.
- [142] E. J. Nicol et al., *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 8205, 1993.
- [143] C. Thomsen, M. Cardona, B. Friedl, C.O. Rodriguez, I.I. Mazin and O.K. Andersen, *Solid State Commun.*, vol. 75, p. 219, 1990.
- [144] W. Little, *Phys. Rev.*, vol. 134, p. A1416, 1964.
- [145] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, vol. 41, p. 195, 1980.
- [146] S.E. Brown, *Physica C*, vol. 514, p. 279, 2015.
- [147] J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz, and M.-H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 35, p. 51, 1981.
- [148] J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. E. Reed, L. J. Azevedo, and J. E. Schirber, *Inorg. Chem.*, vol. 23, p. 1790, 1984.
- [149] J. E. Schirber, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, E. L. Venturini, P. C. W. Leung, M. A. Beno, H. H. Wang, and J. M. Williams, *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 1987, 1986.
- [150] S. E. Brown, *Physica C*, vol. 514, p. 279, 2015.
- [151] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka, *Chem. Lett.*, vol. 55, 1988.
- [152] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, *Inorg. Chem.*, vol. 29, p. 2555, 1990.
- [153] G. Saito, A. Otsuka, and A. A. Zakhidov, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 284, p. 3, 1996.
- [154] G.Saito,H.Yamochi,T.Nakamura,T.Komatsu,N.Matsukawa,T.Inoue., *Synth.Met.*, Vols. 55-57, p. 2883, 1993.

- [155] J.E.Schirber,D.L.Overmyer,K.D.Carlson,J.M.Williams,
A.M.Kini,H.H.Wang,H.A.Charlier,B.J.Love,D.M.Watkins, and G.A.Yaconi, *Phys. Rev. B*,
vol. 44, p. 4666, 1991.
- [156] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Nakamura, H. Yamochi, G. Saito, H. Ito, ьха T. Ishigur,
Phos.Sulfur,Silicon, vol. 62, p. 295, 1992.
- [157] A. Graja et.al., *Synth. Met.*, Vols. 55-57, p. 2477, 1993.
- [158] L. Pintschovius et.al., *Europhys. Lett.*, vol. 37, p. 627, 1997.
- [159] D. Pedron et.al., *Synth. Met.*, vol. 103, p. 2220, 1999.
- [160] D. Pedron et.al., *Physica C*, vol. 276, p. 1, 1997.
- [161] L. W. McMillan, *Phys. Rev.* , vol. 167, p. 331, 1968.
- [162] A. Nowack et al., *Solid State Commun.*, vol. 60, p. 199, 1986.
- [163] H. Elsinger et.al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 6098, 2000.
- [164] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes, *Physica B*, vol. 155,
p. 362, 1989.
- [165] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, vol. 71, p. 2331,
1993.
- [166] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh,and L. H. Chen, *Science*,
vol. 64, p. 413, 1994.
- [167] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N.
Furukawa, *Science*, vol. 63, p. 3931, 1994.
- [168] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A. P. Ramirez, and Y. Tokura , *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p.
257201, 2004.
- [169] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 247202, 2006.
- [170] T. Goto, Y. Yamasaki, H. Watanabe, T. Kimura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, vol. 72, p.
220403(R), 2005.
- [171] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, T. Goto, H. Sagayama, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*,
vol. 76, p. 184418, 2007.
- [172] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett*, vol. 74, p. 5144, 1995.
- [173] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blascow, J.
Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature*, vol. 386, p. 256, 1997.
- [174] G. H. Jonker and J. H. van Santen, *Physica*, vol. 16, p. 337, 1950.
- [175] J. H. van Santen and G. H. Jonker, *Physica*, vol. 16, p. 599.
- [176] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 3336,
1995.
- [177] C. Zener, *Phys. Rev.*, vol. 82, p. 403, 1951.

- [178] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, vol. 100, p. 675, 1995.
- [179] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.*, vol. 118, p. 141, 1960.
- [180] G. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Nature*, vol. 381, p. 676, 1996.
- [181] M. Jaime et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, p. 1576, 1996.
- [182] S. J. L. Billinge et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 715, 1996.
- [183] D. Louca et al., *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. R8475, 1997.
- [184] 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*, vol. 57, p. 2872, 1998.
- [185] P. Norby, I. G. Krogh Andersen, and E. Krogh Andersen, *J. Solid State Chem.*, vol. 119, p. 191, 1995.
- [186] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 14 987, 1997.
- [187] V. N. Popov, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 7, p. 1625, 1995.
- [188] V. B. Podobedov, A. Weber, D. B. Romero, J. P. Rice, and H. D. Drew, *Solid State Commun.*, vol. 105, p. 589, 1998.
- [189] A. J. Millis, *Nature*, vol. 392, p. 147, 1998.
- [190] E. S. Vlahov, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, K. A. Nenkov, K. DoÈrr, A. Handstein, and K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, p. 2152, 1998.
- [191] W. H. McCarroll, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, and F. Cosandey, *J. Solid State Chem.*, vol. 136, p. 322, 1998.
- [192] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 087206, 2005.
- [193] R. Feyerherm, E. Dudzik, N. Aliouane, and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 180401(R), 2006.
- [194] I. A. Sergienko, C. Şen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 227204, 2006.
- [195] S. Picozzi, K. Yamauchi, B. Sanyal, I. A. Sergienko, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 227201, 2007.
- [196] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 060403(R), 2003.
- [197] Masahito Mochizuki and Nobuo Furukawa, *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 134416, 2009.
- [198] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 060403(R), 2003.
- [199] E. Granado, N. O. Moreno, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S. W. Cheong, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 11435, 1998.

- [200] E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. Sánchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 11879, 1999.
- [201] M. N. Iliev and M. V. Abrashev, *J. raman. Spec.*, vol. 32, p. 805, 2001.
- [202] S. Jandl, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, A. A. Mukhin, V. Yu.Ivanov, and A. M. Balbashov, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 264, p. 36, 2003.
- [203] A. M. Balbashov, S. G. Karabashev, Y. A. M. Mukovskii, and S.A. Zverkov, *J. Cryst. Growth*, vol. 167, p. 365, 1996.
- [204] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, Y.-Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Physica B*, vol. 358, p. 138, 2005.
- [205] 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*, vol. 57, p. 2872, 1998.
- [206] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, S. Jandl, M. M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, and Y. Y. Sun, *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 064302, 2006.
- [207] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, J. L. García-Munoz, and M. T. Fernández-Díaz, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 12, p. 1361, 2000.
- [208] V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. S. Prokhorov, and A. M. Balbashov, *Phys. Status Solidi B*, vol. 236, p. 445, 2003.
- [209] D. K. Kim, P. Muralidharan, H.-W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C. K. Chan, H. Peng, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nano Lett.*, vol. 8, p. 3948, 2008.
- [210] H. G. Geisber, W. T. Pennington, and J.W. Kolis, *Acta Cryst. C*, vol. 57, p. 329, 2001.
- [211] C. D. Ling, J. J. Neumeier, and D. N. Argyriou, *J. Solid State Chem.*, vol. 160, p. 167, 2001.
- [212] S. Zouari, L. Ranno, A. Cheikh-Rouhou, O. Isnard, M. Pernet, P. Wolfers, and P. Strobel, *J. Alloys Compounds*, vol. 353, p. 5, 2003.
- [213] B. D.White, C. A. M. dos Santos, J. A. Souza, K. J. McClellan, and J. J. Neumeier, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, p. 3325, 2008.
- [214] B. D. White, J. A. Souza, C. Chiorescu, J. J. Neumeier, and J. L. Cohn, *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 104427, 2009.
- [215] X.-W.Wu, H.-X. Zhang, X.-J. Liu, and X.-G. Zhang, *Chin. Phys. Lett.*, vol. 28, p. 107101, 2011.
- [216] Z.Wang, S. K. Saxena, and J. J. Neumeier, *J. Solid State Chem.*, vol. 170, p. 382, 2003.
- [217] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, D. Dai, and D. Jung, *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 5575, 2002.