# НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР імені Б. І. ВЄРКІНА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## ГЛАМАЗДА ОЛЕКСАНДР ЮРІЙОВИЧ

УДК 539.196.3; 538.911; 535.375.54

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

НИЗЬКОРОЗМІРНІ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНІ КРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ: ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НА ВЗАЄМОДІЮ МІЖ ФОНОННОЮ, ЕЛЕКТРОННОЮ ТА МАГНІТНОЮ ПІДСИСТЕМАМИ

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Гламазда О.Ю.

Науковий консультант: Карачевцев Віктор Олексійович, членкореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор

### АНОТАЦІЯ

Гламазда О.Ю. Низькорозмірні мультифункціональні кристалічні матеріали: вплив структурних особливостей на взаємодію між фононною, електронною та магнітною підсистемами – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07-фізика твердого тіла-Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Вєркіна НАН України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фізичних процесів та явищ, протікають мультифункціональних нанорозмірних матеріалах В шо особливостей пов'язаних встановлення 3 кореляцією між фононною, електронною та магнітною підсистемами. Глибоке розуміння цих процесів є необхідним при моделюванні нових мультифункціональних матеріалів з заданими фізичними властивостями.

У вступі обґрунтовується актуальність теми досліджень, викладено мету та задачі роботи, сформульовано основні результати, які винесено на захист, розглянута їх наукова та практична цінність, вказано дані о структурі та обсязі дисертації. Повідомлено про апробацію результатів наведених у дисертаційній роботі на наукових конференціях та симпозіумах. Вказано основні положення, що виносяться на захист, а також визначений особистий внесок дисертанта.

Перший розділі «Оптичні та фізичні властивості фулеренових плівок» присвячено дослідженню оптичних та мембранних властивостей фулеренових плівок. Практичне використання таких плівок може бути пов'язано із створенням комірок, на їх основі, для зберігання газів, мембран фільтрів для селекції різних газів та інше. Внаслідок полімеризації фулеренової плівки окремими зв'язок між формується хімічний фулеренами, створюючи розгалужену сітку. Ця полімерна сітка може мати одно-, дво- та тривимірний результати характер. B розділі обговорюються дослідження впливу

фотополімеризації плівок фулерени на їх люмінесцентні властивості та раманівські спектри. В спектрі люмінесценції фулеренових плівок при 5 К виявлено високоенергетичну смугу поблизу 14434 см<sup>-1</sup> (1.786 еВ), що зникає при полімеризації та може слугувати якісним показником полімеризації плівки.. В розділі приведено результати дослідження мембранних властивостей композитних фулеренових плівок щодо селективної проникності різних газів: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> і He.

Другий розділ «Вплив оточення на оптичні властивості вуглецевих одностінних нанотрубок» присвячено дослідженню впливу температури та рН на фізичні властивості одномірних кристалічних структур - одностінних вуглецевих нанотрубок (ВОНТ). При синтезі, вуглецеві нанотрубки утворюють джгути, що нівелюють фізичні особливості окремих нанотрубок, оскільки джгути містять нанотрубки з різними діаметрами та провідності. Тому існує задача розділення джгутів на окремі нанотрубки, що не призводить до зміни їх фізичних властивостей. Одним із таких напрямків роботи є нековалентна функціоналізація нанотрубок водорозчинними полімерами та/або поверхневоактивними речовинами, що проводиться при обробці водних суспензій ультразвуком. Такі адсорбенти можуть мати складну комбіновану роль агрегації запобігаючи не тільки нанотрубок, a утворювати також мультифункціональні групи, що можуть значно розширювати практичне використання таких наногібридів. В розділі наведено результати дослідження впливу температури та рН на оптичні властивості вуглецевих нанотрубок в оточенні полімерів або поверхнево-активних речовин. Виявлено, що при осадженні водної суспензії ВОНТ:ДНК та формуванні плівки відбувається значне розширення смуг люмінесценції ВОНТ (майже в 2 рази) і зміщення їх максимумів область. Трансформація В низькоенергетичну В спектрі, найімовірніше, пов'язана зі зростанням механічної напруги в нанотрубках, створюваної полімером в плівці. В раманівських спектрах плівок наногібридів ВОНТ:ДНК виявлено різну температурну поведінку коливальних нанотрубок напівпровідникової низькочастотних 3 металевої та МОД

провідністю, що обумовлено різною електрон-фононної взаємодію. Проведена температурного оцінка коефіцієнту  $\Delta \omega/T$ , який визначається ПО температурному зрушенню смуги високочастотної G<sup>+</sup> смуги в плівки ВОНТ:ДНК, що дорівнює 0.01 см<sup>-1</sup>/К та має близьке значення (0.0083 см<sup>-1</sup>/К) для ВОНТ в джгутах. Відповідна поведінка обумовлена значною механічною напругою, що здійснює полімер. Проведено порівняльний аналіз абсорбційних і емісійних спектрів ВОНТ в водних суспензіях з різними аніонними поверхневоактивними речовинами (SDBS та SDS) і полімером ДНК. Показано значну стабільність наногібридів ВОНТ з SDBS та ДНК за рахунок *п*-*п*-стекінг взаємодії.

Третій розділ «Наногібриди одностінних вуглецевих нанотрубок» присвячено дослідженню наногібридів ВОНТ поєднаних у зв'язані агрегати. В цьому контексті упорядкування нанотрубок у заданому напрямку, чи створення просторової сітки зв'язаних між собою нанотрубок сприятиме збільшенню ефективності переносу енергії/заряду між сусідніми нанотрубками. Результати наших досліджень мають як практичну цінність та можуть бути використанні у побутових, науково-прикладних цілях так і в наукових з дослідження механізмів Упорядкованість перенесення енергії або заряду. може здійснюватись декількома способами, та механічне розтягнення полімерних плівок для створення виділеного напрямку є, на даний час, найбільш простим та ефективним методом. Для того, щоб нанотрубки не злипались та утворювали сітку, об'єм між ними повинен заповнюватись діелектричним наповнювачем. В розділ наведено результати дослідження ефективності впорядкування ізольованих вуглецевих одностінних нанотрубок в полімерних органічних матрицях та встановлено суттєвий вплив впорядкування нанотрубок на їх електропровідні та оптичні властивості. Вперше показана ефективність самозбірки ізольованих вуглецевих нанотрубок за допомогою біоорганічних молекул адсорбованих на їх поверхні, що сприяють екситонному перенесенню електронного збудження між нанотрубками.

Четвертий розділ «Мультифункціональні матеріали з корельованими електронними підсистемами» присвячено висвітленню результатів дослідження електронних та магнітних властивостей в низці мультифункціональних матеріалів з різним ступенем корельованості електронних підсистем. В цих системах енергія кулоновскої взаємодії електронів є одного порядку або сильніше, ніж енергія вільних електронів. Значна кількість фізичних явищ обумовлена саме корельованістю електронної підсистеми (антиферомагнетизм, феримагнетизм, надпровідність, перехід метал-діелектрик та інше). Взагалі, в таких системах, спостерігається комплексна взаємодія електронної, магнітної та фононної підсистем, що генерує появу низку ефектів. Саме об'єктам з корельованими електронними системами буде посвячено три наступні розділи. В четвертому розділі представлено результати дослідження шаруватого антиферомагнетика PdCrO<sub>2</sub> з трикутною кристалічною граткою. З аналізу раманівських спектрів PdCrO<sub>2</sub> виявлено зменшення швидкості розсіювання електронів і експоненціальне збільшення інтенсивності фононних ліній, внаслідок зменшення температури і наближення до T<sub>N</sub>, що може бути пояснено з точки зору появи когерентності міжплощинних стрибків уздовж осі стекінгу шарів і придушення спінових флуктуацій.

дослідження мультифероїку Проведено шаруватого  $LuFe_2O_4$ , шо складається з двох трикутних слабозв'язаних Fe шарів, розділених LuO шаром. Іони Fe<sup>2+</sup> (S=2) і Fe<sup>3+</sup> (S=5/2) займають еквівалентні сайти у вершинах трикутників. Виникнення електричної поляризації в LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обумовлено електронною кореляцією та геометричною фрустрацією зарядів в області температур між 500 і 320 К, що призводить до двовимірного зарядового впорядкування, а при температурі нижче 320 К - до тривимірного зарядового Виявлено вплив магнітних, упорядкування. структурних i зарядових упорядкувань на фононну підсистему та відкриття зарядової щілини з шириною  $\Delta = 790 \text{ cm}^{-1}$ .

З докладного аналізу раманівських спектрів мультифероїку СиО було виявлено температуру кросоверу Т\*= 140-150 К, при переході через яку, динаміка кристалічної гратки помітно змінюється. Це пояснюється конкуренцією полярних і неполярних спотворень гратки, що призводять до флуктуацій кристалічної решітки.

Проведений аналіз температурної еволюції оптичних фононів в раманівських спектрах шаруватих IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (з x=0 і 0.45) виявив появу п'яти смуг в області 128 см<sup>-1</sup> моди внаслідок мультиплікації кристалічної гратки, пов'язаної з коливаннями Те атомів в (*ab*)-площині і шести смуг для 165 см<sup>-1</sup> моди в низькотемпературній фазі. Ця особливість відіграє роль доказу присутності 1/6 співмірної зарядної модуляції на додаток до 1/5 модуляції для обох систем. Легування кристалів атомами Se, в основному, послаблює міжшарові Те-Те взаємодії при одночасному збільшенні внутрішньошарових зв'язків Те-Те (Se), що призводить до посилення електронної анізотропії та анізотропії зв'язків. Як наслідок, легування забезпечує структурну нестійкість.

В розділі обговорюються результати дослідження шаруватого кристалу халькогеніду заліза FeSe ( $T_C=8$  K), що є винятковим прикладом надпровідників на основі Fe і дозволяє досліджувати інтригуючу взаємодію між електронною нематичністю і надпровідністю. Вивчено температурну еволюцію раманівської моди 207 см<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) в FeSe, яка обумовлена позаплощинними коливаннями Fe іонів. В наслідок зниження температури виявлено значний зсув даної моди на 14 см<sup>-1</sup> в високочастотну область за рахунок орбітально-фононної взаємодії. Показано, що 531 см<sup>-1</sup> ( $B_{2g}$ ) смуга може бути обумовлена гібридною природою магнітних збуджень та орбітальних флуктуацій. Підсумовуючи результати проведених досліджень, ми вважаємо, що нематичний фазовий перехід в FeSe може бути обумовлено реструктуризацією магнітної та електронної підсистем.

П'ятий розділ «Особливості шаруватих перовскітних структур та вплив дефектів на їх фізичні властивості» присвячено дослідженню перовскітів, що володіють схожістю квадратичної структури та характеризуються наявністю октаедрів в вершинах яких знаходяться атоми кисню. Перовскітам притаманні різноманітні електричні, магнітні і оптичні властивості за рахунок заміщення атомів в центрі октаедрів та їх оточення. В розділі наведено результати дослідження хімічно легованого домішками  $\operatorname{Ru}_x(x=0-0.2)$  перовскіту  $\operatorname{Sr}_2\operatorname{Ir}_1$ . " $\operatorname{Ru}_x\operatorname{O}_4$ , що є моттовським діелектриком. Інтерес до нього визвано структурною схожістю до купритів, що володіють високотемпературною провідністю. Дослідження  $\operatorname{Sr}_2\operatorname{Ir}_{1-x}\operatorname{Ru}_x\operatorname{O}_4$  мають на меті сприяти розумінню надпровідності та виявленню нових фізичних явищ. За допомогою раманівських досліджень показано, що легування призвело до швидкого ослаблення магнітних та граткових збуджень, що свідчить про тісний зв'язок магнітних, структурних і електронних підсистем. Виявлено в  $\operatorname{Sr}_2\operatorname{Ir}_{1-x}\operatorname{Ru}_x\operatorname{O}_4$  (*x*=0-0.2) співіснування фононних мод, пов'язаних з коливаннями октаедрів  $\operatorname{Ir}(\operatorname{Ru})\operatorname{O}_6$  в досліджуваному діапазоні легування. Виникнення двох конкуруючих спотворень гратки означає, що  $\operatorname{Sr}_2\operatorname{Ir}_{1-x}\operatorname{Ru}_x\operatorname{O}_4$  має неоднорідне магнітний, структурний і електронний стани.

Кисень-дефіцитні перовскітоподібні структури SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) містять одновимірні канали кисневих вакансій та володіють низкою унікальних фізичних властивостей при температурі навколишнього середовища. Ці дві сполуки демонструють високу провідність іонів кисню при кімнатній температурі. За допомогою зворотного окислення, змінюючи кисневу стехіометрію, можливо отримати дві стабільні структури: браунмілерит SrMO<sub>2.5</sub> або перовскіт SrMO<sub>3</sub>. Ми, переважно, акцентували наші дослідження на плівках браунмілеритів SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe), які мають значно більші перспективи практичного використання для створення гнучких електродів, акумуляторів, сонячних панелей та інше. Вперше, за допомогою коливальної спектроскопії досліджено тонкі епітаксіальні плівки браунмілеритів SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) та показано ключову роль одновимірних тетраедричних ланцюгів у визначенні структурних і електронних властивостей.

Для сегнетоелектричних перовскітних матеріалів характерна спонтанна поява електричного поля та поляризації. Гібридні невласні сегнетоелектрики представляють новий клас сегнетоелектричних матеріалів, оскільки в них можливо реалізувати керування появи електричного поля та поляризації завдяки таких параметрів неполярного порядку, як обертання чи нахил октаедрів. В рамках п'ятого розділу наведено результати дослідження Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, що належить до сімейства гібридних невласних сегнетоелектриків. Вперше, за допомогою комбінування раманівської спектроскопії та розрахунку динаміки кристалічної гратки виявлено співіснування набору конкуруючих м'яких мод обертання і нахилу октаедрів (MnO<sub>6</sub>) в Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, що належать до сегнетоелектричної фази. Висновком даної роботи є те, що слід придушувати моди нахилу та обертання MnO<sub>6</sub>, що належать до параелектричної фази для досягнення сегнетоелектричних властивостей при кімнатній температурі.

Квантові спінові драбини є винятковими модельними низькорозмірними системи, в яких можуть бути виявленні нові стани матерії і складні фазові діаграми. В п'ятому розділі представлено результати комплексного дослідження Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>, магнітна модель якої складається 3 ЛВОХ направляючих, які формують так звану спінову драбину. За допомогою резонансних методик ZF-µSR та ЕПР виявлено послідовну еволюцію спінових кореляцій в Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>, що обумовлено наявністю декількох різних магнітних енергетичних шкал. В раманівських спектрах Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> виявлено двомагнонну смугу, що обумовлена наявністю короткочасних спінових кореляцій, яка температурно-лінійному підпорядковується закону зміни положення, інтенсивності та на півширини смуги. Така поведінка означає, що локальні спінові кореляції підпорядковані конкуренції між тепловими і квантовими флуктуаціями і що Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> є близьким до квантово-критичної точки з упорядкованого боку.

Шостий розділ «Геометрично фрустровані спінові системи» присвячено дослідженню та виявленню особливостей в кристалічних матеріалах, в яких було виявлено новий квантовий стан - спінова рідина. Вона характеризується тим, що при зниженні температури не відбувається впорядкування спінів через сильні флуктуації та короткодіючі магнітні кореляції. На основі таких матеріалів можуть бути розроблені так звані топологічні квантові комп'ютери, в яких математичні операції базуються на значенні спінів електронів. Окрім великої обчислювальної потужності, топологічний квантовий комп'ютер характеризується високою стійкістю до відмов. Однак поки що було виявлено лише кілька квантових спінових рідин, придатних для топологічних квантових комп'ютерів. Пошук матеріалів, в яких може бути виявлена спін-рідинна фаза, є однією з перспективних завдань сучасної фізики. В розділі наведено порівняльний аналіз раманівських спектрів низки сполук 6H-типу Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co i Cu) в сукупності з теоретичними розрахунками раман-активних фононних мод. Нещодавно була висловлена ідея, що в фрустрованому Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> може бути реалізовано спін-рідинний стан за рахунок просторового розупорядкування Cu та Sb атомів в кристалічній гратці. На відміну від немагнітного з'єднання Ba<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, магнітні аналоги Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Co i Cu) показують аномалії решітки при температурах нижче 100 K і появу сильнокорельованного магнітного стану нижче 50 K.

В розділі проводиться обговорення результатів дослідження так званих китаєвських матеріалів для яких може бути використана модель (А. Kitaev, 2006) для опису основного стану спінової рідини. Важливим висновком даної моделі є фракціоналізація магнітних спінів в таких специфічних матеріалах на квазічастинок колективізованих набір особливих i локалізованих майоранівських ферміонів. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії α-RuCl<sub>3</sub> спостерігається було винайдено, ЩО В двовимірна природа майоранівських ферміонів, а в тривимірних ( $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>) китаєвських матеріалах виявлена фракціоналізація спінових збуджень.

**Ключові слова:** раманівська спектроскопія, люмінесценція, вуглецеві нанотрубки, фулерени, перовскіти, фрустрація, фазові переходи, фононна підсистема, електронна підсистема, магнітна підсистема.

### ABSTRACT

Glamazda O.Yu. Low-dimensional multifunctional crystalline materials: the influence of structural features on the interaction between phonon, electron and magnetic subsystems. – Manuscript.

Thesis for a Doctor's degree of in physics and mathematics on specialty 01.04.07-solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of physical processes and phenomena occurring in multifunctional nanoscale materials and to the establishment of features related to the correlation between phonon, electron and magnetic subsystems. A deep understanding of these processes is necessary when modeling new multifunctional materials with specified physical properties.

The **introduction** substantiates the relevance of the research topic, sets out the purpose and objectives of the work, formulates the main results, which are submitted for defense, considers their scientific and practical value, provides data on the structure and scope of the dissertation. The approbation of the results presented in the dissertation work at scientific conferences and symposiums is reported. The main provisions submitted for defense are indicated, as well as the personal contribution of the dissertation is determined.

The **first section** "Optical and physical properties of fullerene films" is devoted to the study of optical and membrane properties of fullerene films. The practical use of such films can be associated with the creation of cells, based on them, for gas storage, filter membranes for the selection of various gases and more. Due to the polymerization of the fullerene film, a chemical bond is formed between the individual fullerenes, creating a branched network. This polymer mesh can be one-, two- and three-dimensional. The section discusses the results of the study of the effect of photopolymerization of fullerene films on their luminescent properties and Raman spectra. In the luminescence spectrum of fullerene films at 5 K, a high-energy band near 14434 cm<sup>-1</sup> (1.786 eV) was detected, which disappears during

polymerization and can serve as a qualitative indicator of film polymerization.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  and He.

The second section "Influence of the environment on the optical properties of single-walled carbon nanotubes" is devoted to the study of the effect of temperature and pH on the physical properties of one-dimensional crystalline structures-singlewalled carbon nanotubes (SWNT). In synthesis, carbon nanotubes form bundles that level the physical characteristics of individual nanotubes, because the bundles contain nanotubes with different diameters and conductivities. Therefore, there is a problem of separating the harnesses into separate nanotubes, which does not change their physical properties. One of these areas of work is the non-covalent functionalization of nanotubes with water-soluble polymers and / or surfactants, which is carried out during the treatment of aqueous suspensions by ultrasound. Such adsorbents can have a complex combined role by preventing not only the aggregation of nanotubes, but also to form multifunctional groups that can significantly expand the practical use of such nanohybrids. The section presents the results of the study of the effect of temperature and pH on the optical properties of carbon nanotubes surrounded by polymers or surfactants. It was found that during the deposition of the aqueous suspension of SWNT:DNA and the formation of the film there is a significant expansion of the luminescence bands of SWNT (almost 2 times) and the shift of their maxima in the low-energy region. The transformation in the spectrum is most likely associated with an increase in the mechanical stress in the nanotubes created by the polymer in the film. In the Raman spectra of films of SWNT:DNA nanohybrids, different temperature behavior of oscillating low-frequency modes of nanotubes with metallic and semiconductor conductivity was revealed, which is due to different electron-phonon interactions. An estimate of the temperature coefficient  $\Delta \omega/T$ , which is determined by the temperature shift of the high-frequency G+ band in the films of SWNT:DNA, equal to 0.01 cm<sup>-1</sup>/K and having a close value (0.0083 cm<sup>-1</sup>/K) for SWNT in bundles. The corresponding behavior is due to the significant mechanical stress exerted by the polymer. A comparative analysis of the absorption and emission spectra of SWNT in aqueous suspensions with different anionic surfactants (SDBS

and SDS) and DNA polymer. Significant stability of SWNT nanohybrids with SDBS and DNA due to  $\pi$ - $\pi$ -stacking interaction is shown.

The third section, Nanohybrids of Single-Carbon Carbon Nanotubes, is devoted to the study of SWNT nanohybrids combined into bound aggregates. In this context, arranging nanotubes in a given direction or creating a spatial grid of interconnected nanotubes will increase the energy / charge transfer efficiency between adjacent nanotubes. The results of our research have both practical value and can be used for domestic, scientific and applied purposes and in scientific research on the mechanisms of energy or charge transfer. Ordering can be done in several ways, and mechanical stretching of polymer films to create a selected direction is currently the simplest and most effective method. To ensure that the nanotubes do not stick together and form a grid, the volume between them must be filled with a dielectric filler. The section presents the results of the study of the ordering efficiency of isolated carbon single-walled nanotubes in polymeric organic matrices and establishes the significant influence of nanotubes ordering on their electrically conductive and optical properties. For the first time, the efficiency of self-assembly of isolated carbon nanotubes by means of bioorganic molecules adsorbed on their surface, which promote exciton transfer of electronic excitation between nanotubes, has been shown.

The **fourth section** "Multifunctional materials with correlated electronic subsystems" is devoted to the coverage of the results of the study of electronic and magnetic properties in a number of multifunctional materials with different degrees of correlation of electronic subsystems. In these systems, the energy of the Coulomb interaction of electrons is of the same order or stronger than the energy of free electronic subsystem (antiferromagnetism, ferrimagnetism, superconductivity, metal-dielectric transition, etc.). In general, in such systems, there is a complex interaction of electronic subsystems which generates a number of effects. The following three sections will be devoted to objects with correlated electronic systems. The fourth section presents the results of the study of the layered

antiferromagnet  $PdCrO_2$  with a triangular crystal lattice. The analysis of Raman spectra of  $PdCrO_2$  revealed a decrease in the electron scattering rate and an exponential increase in the intensity of phonon lines due to a decrease in temperature and approach to  $T_N$ , which can be explained in terms of interplanar jumps along the stacking axis and spin flux suppression.

A layered multiferoic LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> consisting of two triangular weakly bound Fe layers separated by a LuO layer was studied. Fe<sup>2+</sup> (S=2) and Fe<sup>3+</sup> (S=5/2) ions occupy equivalent sites at the vertices of triangles. The occurrence of electric polarization in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is due to electronic correlation and geometric frustration of charges in the temperature range between 500 and 320 K, which leads to two-dimensional charge ordering, and at temperatures below 320 K - to three-dimensional charge ordering. The influence of magnetic, structural and charge orders on the phonon subsystem and the opening of the charge slit with width  $\Delta$ =790 cm<sup>-1</sup> is revealed.

From a detailed analysis of the Raman spectra of the CuO multiferroic, the crossover temperature  $T^*=140-150$  K was revealed, during the transition through which the dynamics of the crystal lattice changes markedly. This is due to the competition of polar and non-polar distortions of the lattice, which lead to fluctuations of the crystal lattice.

The analysis of the temperature evolution of optical phonons in the Raman spectra of layered  $IrTe_{2-x}Se_x$  (with x=0 and 0.45) revealed the appearance of five bands in the region of 128 cm<sup>-1</sup> mode due to the multiplication of the crystal lattice associated with oscillations of Te atoms in (*ab*)-plane and six strips for 165 cm<sup>-1</sup> fashion in the low temperature phase. This feature plays the role of proving the presence of 1/6 of the proportional charge modulation in addition to 1/5 of the modulation for both systems. Doping of crystals with Se atoms mainly weakens the interlayer Te-Te interactions while increasing the in-plane Te-Te (Se) bonds, which leads to increased electron anisotropy and bond anisotropy. As a result, doping provides structural instability.

The section discusses the results of the study of a layered crystal - iron chalcogenide FeSe ( $T_C=8$  K), which is an exceptional example of Fe-based

superconductors and allows us to investigate the intriguing interaction between electron nematicity and superconductivity. The temperature evolution of the Raman mode of 207 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) in FeSe, which is due to out-of-plane oscillations of Fe ions, has been studied. As a result of the decrease in temperature, a significant shift of this mode by 14 cm<sup>-1</sup> into the high-frequency region was revealed due to the orbital-phonon interaction. It is shown that the 531 cm<sup>-1</sup> ( $B_{2g}$ ) band may be due to the hybrid nature of magnetic excitations and orbital fluctuations. Summarizing the results of the research, we believe that the nematic phase transition to FeSe may be due to the restructuring of the magnetic and electronic subsystems.

The fifth section "Peculiarities of layered perovskite structures and the influence of defects on their physical properties" is devoted to the study of perovskites, which have a similarity of quadratic structure and are characterized by the presence of octahedra with apexes of oxygen atoms. Perovskites have a variety of electrical, magnetic and optical properties due to the substitution of atoms in the center of octahedra and their surroundings. The section presents the results of the study of the chemically doped with  $Ru_x$  impurities (x=0-0.2) perovskite  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$ , which is a Mott dielectric. Interest in it is caused by structural similarity to cuprits possessing high-temperature conductivity. Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O4 studies aim to help understand superconductivity and detect new physical phenomena. Raman studies have shown that doping has led to a rapid weakening of magnetic and lattice excitations, which indicates a close connection between magnetic, structural and electronic subsystems. The coexistence of phonon modes associated with the oscillations of Ir(Ru)O<sub>6</sub> octahedra in the investigated doping range was detected in  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  (x=0-0.2). The occurrence of two competing lattice distortions means that  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  has a heterogeneous magnetic, structural, and electronic state.

Oxygen-deficient perovskite-like structures  $SrMO_{2.5}$  (M=Co, Fe) contain onedimensional channels of oxygen vacancies and have a number of unique physical properties at ambient temperature. These two compounds show high conductivity of oxygen ions at room temperature. By reverse oxidation, changing the oxygen stoichiometry, it is possible to obtain two stable structures: brownmillerite  $SrMO_{2.5}$  or perovskite SrMO<sub>3</sub>. We mainly focused our research on SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) brown miller films, which have much greater prospects for practical use for creating flexible electrodes, batteries, solar panels and more. For the first time, thin epitaxial films of brownmillerites SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) were investigated by means of vibrational spectroscopy and the key role of one-dimensional tetrahedral chains in determining structural and electronic properties was shown.

For ferroelectric perovskite materials is characterized by the spontaneous appearance of an electric field and polarization. Hybrid non-proprietary ferroelectrics represent a new class of ferroelectric materials, because in them it is possible to control the appearance of the electric field and polarization due to such parameters of non-polar order as rotation or tilt of octahedra. The fifth section presents the results of the study Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, which belongs to the family of hybrid non-native ferroelectrics. For the first time, the combination of Raman spectroscopy and calculation of the crystal lattice dynamics revealed the coexistence of a set of competing soft modes of rotation and tilt of octahedra (MnO<sub>6</sub>) in Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> belonging to the paraelectric and ferroelectric phases. The conclusion of this work is that the tilt and rotation modes of MnO<sub>6</sub> belonging to the paraelectric phase should be suppressed to achieve ferroelectric properties at room temperature.

Quantum spin ladders are exceptional model low-dimensional systems in which new states of matter and complex phase diagrams can be detected. The fifth section presents the results of a comprehensive study of Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>, the magnetic model of which consists of two guides that form the so-called spin ladder. Using resonant techniques ZF- $\mu$ SR and ESR revealed a consistent evolution of spin correlations in Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>, due to the presence of several different magnetic energy scales. A twomagnon band was detected in the Raman spectra of Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> due to the presence of short-term spin correlations, which obeys the temperature-linear law of change of position, intensity, and half-width of the band. This behavior means that local spin correlations are subject to competition between thermal and quantum fluctuations and that Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> is close to the quantum critical point on the ordered side.

The sixth section "Geometrically frustrated spin systems" is devoted to the study and identification of features in crystalline materials in which a new quantum state - spin fluid - was discovered. It is characterized by the fact that when the temperature decreases, there is no ordering of the spins due to strong fluctuations and short-term magnetic correlations. Based on such materials, so-called topological quantum computers can be developed, in which mathematical operations are based on the value of electron spins. In addition to high computing power, the topological quantum computer is characterized by high resistance to failures. However, so far only a few quantum spin fluids suitable for topological quantum computers have been identified. The search for materials in which the spin-liquid phase can be detected is one of the promising tasks of modern physics. The section presents a comparative analysis of the Raman spectra of a number of 6H-type compounds Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co and Cu) in conjunction with theoretical calculations of Raman-active phonon modes. It has recently been suggested that a spin-liquid state can be realized in a frustrated Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> due to the spatial disordering of Cu and Sb atoms in the crystal lattice. In contrast to the nonmagnetic compound Ba<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, magnetic analogues of Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Co and Cu) show lattice anomalies at temperatures below 100 K and the appearance of a highly correlated magnetic state below 50 K.

The section discusses the results of the study of so-called Chinese materials for which a model can be used (A. Kitaev, 2006) to describe the ground state of spin fluid. An important conclusion of this model is the fractionalization of magnetic spins in such specific materials into a set of special quasiparticles - collectivized and localized Majorana fermions. For the first time, using Raman spectroscopy, it was found that the two-dimensional nature of Majorana fermions is observed in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>, and the fractionalization of spin excitations is derived from three-dimensional ( $\beta$ - and  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>) Kitaev materials.

**Key words:** Raman spectroscopy, luminescence, carbon nanotubes, fullerenes, perovskites, frustration, phase transitions, phonon subsystem, electronic subsystem, magnetic subsystem.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

#### Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

 Karachevtsev V.A. Luminescence and Raman scattering of nonpolymerized and photopolymerized fullerene films at 297 and 5 K / V.A. Karachevtsev,
 A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanski, A.M. Plokhotnichenko,
 V.I. Fomin // Low Temp. Phys.-2007.-Vol. 33, № 8.-P. 923-930.

2. Karachevtsev V.A. Permeability of  $C_{60}$  films deposited on polycarbonatesyloxane to  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , and He gases / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, **A.Yu. Glamazda**, O.M. Vovk, A.M. Rao // Appl. Surf. Sci.-2007.-Vol. 253, No 6.-P. 3062-3065.

3. Glamazda A.Yu. Luminescent studies of carbon nanotube hybrids with DNA in water suspension and film at 5-290 K / **A.Yu. Glamazda**, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // Low Temp. Phys.-2008.-Vol.34, № 12.-P. 1313-1318.

4. Karachevtsev V.A. Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films at 295 and 5 K / V.A. Karachevtsev and **A.Yu. Glamazda** // Low Temp. Phys.-2010.-Vol. 36, №. 5.-P. 373-381.

5. Karachevtsev V.A. Comparative study on protection properties of anionic surfactants (SDS, SDBS) and DNA covering of single-walled carbon nanotubes against pH influence: luminescence and absorption spectroscopy study / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, A.S. Linnik // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.-2011.-Vol.42, № 1.-P. 41-46.

Bogorosh A. Influence of pH on intensity of luminescence of one layer carbon nanotubes in water environment / A. Bogorosh, S. Voronov, V. Karachevtsev,
A. Glamazda, A. Bubulis // J. Vibroeng.-2010.-Vol.12, №. 1.-P. 113-118.

7. Glamazda A.Yu. DNA-wrapped carbon nanotubes aligned in stretched gelatin films: polarized resonance Raman and absorption spectroscopy study /

A.Yu. Glamazda, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // Physica E.-2017.-Vol. 93.-P. 92-96.

 Glamazda A.Y. Achieving High Mid-IR Bolometric Responsivity for Anisotropic Composite Materials from Carbon Nanotubes and Polymers / A.Y. Glamazda, V.A. Karachevtsev, W.B. Euler, I.A. Levitsky // Adv. Funct. Mater.-2012.-Vol.22.-P. 2177-2186.

9. Karachevtsev V.A. Excitonic energy transfer in polymer wrapped carbon nanotubes in gradually grown nanoassemblies / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, **A.Y. Glamazda**, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky // Phys. Chem. Chem. Phys.-2014.-Vol. 16.-P. 10914-10922.

 Karachevtsev V.A. Glucose sensing based on NIR fluorescence of DNAwrapped single-walled carbon nanotubes / V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda,
 V.S. Leontiev, O.S. Lytvyn, U. Dettlaff-Weglikowska // Chem. Phys. Lett.-2007.-Vol. 435, № 1-3.-P. 104-108.

Glamazda A. Charge gap and charge-phonon coupling in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /
 A. Glamazda, K.-Y. Choi, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Park, S.-W. Cheong //
 Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 87.-P. 144416(6).

Choi K.-Y. Competing lattice fluctuations and magnetic excitations in CuO / K.-Y. Choi, W.-J. Lee, A. Glamazda, P. Lemmens, D. Wulferding, Y. Sekio, T. Kimura // Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 87, P. 184407(5).

13. Glamazda A. Proximity to a commensurate charge modulation in IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0 and 0.45) revealed by Raman spectroscopy / A. Glamazda, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J.J. Yang, S.-W. Cheong // New J. Phys.-2014.-Vol. 16.-P. 093061(12).

14. Glamazda A. Collective excitations in the metallic triangular antiferromagnet
PdCrO<sub>2</sub> / A. Glamazda, W.-J. Lee, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J. van Tol,
J. Jeong, H.-J. Noh // Phys. Rev. B.-2014.-Vol. 90.-P. 045122(6).

Glamazda A. Dichotomic nature of spin and electronic fluctuations in FeSe /
 A. Glamazda, P. Lemmens, J. M. Ok, J. S. Kim, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2019. Vol. 99.- P. 075142(7).

16. Glamazda A. Effects of hole doping on magnetic and lattice excitations in  $Sr_2Ir_{(1-x)}Ru_xO_4$  (x=0-0.2) / A. Glamazda, W.-J. Lee, K.-Y. Choi, P. Lemmens, H.Y. Choi, N. Lee, Y.J. Choi // Phys. Rev. B.-2014.-Vol. 89.-P. 104406(7).

17. Glamazda A. Quantum criticality in the coupled two-leg spin ladder Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> / A. Glamazda, Y.S. Choi, S.-H. Do, S. Lee, P. Lemmens, A.N. Ponomaryov, S.A. Zvyagin, J. Wosnitza, Dita Puspita Sari, I. Watanabe, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2017.-Vol. 95.-P. 184430(9).

 Glamazda A. Soft tilt and rotational modes in the hybrid improper ferroelectric Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / A. Glamazda, D. Wulferding, P. Lemmens, B. Gao, S.-W. Cheong, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 094104(9).

19. Glamazda A. Structural instability of the CoO<sub>4</sub> tetrahedral chain in SrCoO<sub>3- $\delta$ </sub> thin films / **A. Glamazda**, K.-Y. Choi, P. Lemmens, W.S. Choi, H. Jeen, T. Meyer, H.N. Lee // J. Appl. Phys.-2015.-Vol. 118.-P. 085313(7).

20. Roh S. Oxygen vacancy induced structural evolution of SrFeO<sub>3-x</sub> epitaxial thin film from brownmillerite to perovskite / S. Roh, S. Lee, M. Lee, Y.S. Seo, A. Khare, T. Yoo, S. Woo, W.S. Choi, J. Hwang, **A. Glamazda**, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 075104(8).

21. Glamazda A. Comparative Raman scattering study of Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co and Cu) / A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, K.-Y. Choi // Low Temp. Phys.-2017.-Vol.43.-P. 543-550.

22. Glamazda A. Relation between Kitaev magnetism and structure in α-RuCl<sub>3</sub> /
A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Kwon, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.2017.-Vol. 95.-P. 174429(10).

23. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in the hyperhoneycomb iridates  $\beta$ - and  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Choi, K.Y. Choi // Nat. Commun.-2016.-Vol.7.-P.12286(7).

24. Glamazda A.Yu. Luminescence of carbon nanotubes: from discovery to application / **A.Yu. Glamazda** // 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists "Low Temperature Physics", June 6-10 2011 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2011-P. 34.

25. Glamazda A.Yu. Effect of pH on spectral properties of single-walled carbon nanotube aqueous suspension in polymer of surfactant environment / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // "Nanobiophysics: fundamental and applied aspects", October 5-8 2009 book of abstracts.-Ukraine, Kharkov, 2009-P. 10.

26. Glamazda A. The pH effect on spectral characteristics of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution / **A. Glamazda**, V. Karachevtsev, A. Plokhotnichenko, V. Leontiev // XIX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", September 20-27 2009 book of abstracts.-Ukraine, Crimea, Beregove, 2009-P. 193.

27. Glamazda A.Yu. Low-temperature Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films / **A.Yu. Glamazda**, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // "20 ISSSMC", September 20-27 2011 book of abstracts.-Ukraine, Beregove, 2011-C.195.

28. Glamazda A.Yu. Spectroscopic studies of aligned DNA-wrapped carbon nanotubes embedded in gelatin film / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // "ICPYS-LTP 2017", May 29-June 2 2017 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2017-P. 161.

29. **Glamazda A.Yu.** Photoluminescence and energy transfer in poly(rC)wrapped carbon nanotube aggregates induced by cationic porphyrins / **A.Yu. Glamazda,** A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky, V.A. Karachevtsev // "NanoBioPhys-2013", October 4-10 2013 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2013-P.37. 30. Glamazda A.Yu. Nanohybrids of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles: spectroscopy and modeling study / A.Yu. Glamazda, N.V. Kutsevol, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev // "NANO-2017", August 23-26 2017 book of abstracts.-Ukraine, Chernivtsi, 2017-P.-37.

31. Glamazda A.Yu. Modeling and spectroscopic studies of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Chumachenko, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev, N.V. Kutsevol// "NBP-2017", October 2-5 2017 book of abstracts.-Ukraine, Kharkov, 2017-P.72.

32. Lemmens P. Effect of symmetry and local distortions on fractionalized excitations in Kitaev Systems / P. Lemmens, V. Gnezdilov, **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, A. Möller, F. Freund, P. Gegenwart // "DFG Spring Meeting", March 19-24 2017 book of abstracts.-Germany, Dresden, 2017-P.TT42.11(1).

33. Wulferding D. Shining a light on fractional excitations / D. Wulferding, P. Lemmens, **A. Glamazda**, V. Gnezdilov, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake, S.-H. Do, Y.-S. Choi, V. Kurnosov, B. Lobbenmeier, K.-Y. Choi // "DFG spring meeting 2018", March 11-16 2018 book of abstracts.-Germany, Berlin, 2018-P.TT76.5(1).

34. Choi K.-Y. Raman spectroscopy as a probe of fermionic excitations in Kitaev candidate materials / K.-Y. Choi, **A. Glamazda**, Y.S. Choi, S.-H. Do, K. Kim, H. Cheong, D. Wulferding, P. Lemmens // "The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018)", August 26-31 2018 book of abstracts.-Republic of Korea, JeJu, 2018 – P91.

35. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> / **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens // "DFG spring meeting 2016", March 6-11 2016 book of abstracts.-Germany, Regensburg, 2016-P.TT59.13(1).

36. Glamazda A. Yu. Characterixation of SWNT-GO nanohybrids / A. Yu. Glamazda, S. G. Stepanian, M. V. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko,

V.A. Karachevtsev // X International Conference for Professionals and Young Scientists LTP-2019, June 3-7 2019 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2019, P.126.

<b>3MICT</b>

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	28
ВСТУП	29
РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
ФУЛЕРЕНОВИХ ПЛІВОК	40
1.1. Вступ	40
1.2. Оптичні властивості фулеренових плівок	42
1.3. Мембранні властивості плівок С <sub>60</sub>	51
1.3.1. Раманівська спектроскопія полімерних плівок фулеренів	53
1.3.2. Проникність фулеренових плівок	54
1.4. Висновки до Розділу 1	58
РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ОТОЧЕННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
BOHT	60
2.1. Вступ	60
2.2. Дослідження люмінесцентних властивостей ВОНТ в оточенні	
ДНК	63
2.3. Вплив температури на фононну підсистему плівок ВОНТ з ДНК	
при 295 та 5 К	69
2.3.1 Деталі експерименту	71
2.3.2. Раманівські спектри плівок ВОНТ та ВОНТ:ДНК при 295 К	72
2.3.3. Раманівські спектри плівок ВОНТ та ВОНТ:ДНК при 5 К	83
2.4. Дослідження впливу оточення (pH) на оптичні властивості ВОНТ	89
2.4.1. Люмінесценція наногібридів ВОНТ при pH=3-11	90
2.4.2. Спектроскопія поглинання наногібридів ВОНТ при рН=3-11	95
2.5. Висновки до Розділу 2	98
РОЗДІЛ З. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОГІБРИДІВ,	
УТВОРЕНИХ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК	100
3.1. Вступ	100
3.2. Спектральні дослідження наногібридів вуглецевих одностінних	
нанотрубок з полімером ДНК в желатиновій плівці	101

3.3. Дослідження впливу упорядкованості ВОНТ на балометрічні	
характеристики плівок ВОНТ в полімерній матриці	109
3.3.1. Розрахунок теплових характеристик композитної плівки	
ВОНТ з експоненціальним розподілом	110
3.3.2. Фотовідгук ізотропних плівок ВОНТ і ВОНТ-полістирол	111
3.3.3. Градієнтній розподіл ВОНТ в полімерній матриці	114
3.3.4. Характеристика градієнту упорядкованих ВОНТ-полістирол	
композитів	116
3.3.5. Спектральні дослідження	117
3.3.6. Фотовідгук впорядкованої градієнтної плівки ВОНТ-	
полістирол	119
3.4. Дослідження «самозбірки» окремих ВОНТ	126
3.4.1. Люмінесцентні властивості комплексів ВОНТ-полі(Ц) в	
водній суспензії: залежність від концентрації ТМРуР4	130
3.4.2. Моделювання формування агрегатів	135
3.4.3. Розрахунок інтенсивності люмінесценції ВОНТ	139
3.5. Спектральні дослідження ферментативної активності глюкози	
оксидази адсорбованої на ВОНТ:ДНК наногібридах	143
3.5.1. Мікроскопія плівок ВОНТ:ДНК	146
3.5.2. Дослідження впливу оточення на люмінесцентні властивості	
комплексів ВОНТ:ДНК	149
3.6. Висновки до Розділу 3	151
РОЗДІЛ 4. МУЛЬТИФУНКЦІАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ З	
КОРЕЛЬОВАНИМИ ЕЛЕКТРОННИМИ ПІДСИСТЕМАМИ	153
4.1. Вступ	153
4.2. Особливості раманівських фононних спектрів LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	153
4.3. Структурні і магнітні особливості в CuO	164
4.3.1. Раманівські спектри фононної підсистеми	165
4.3.2. Магнітні збудження	170
4.4. Фазові переходи в IrTe <sub>2-x</sub> Se <sub>x</sub> (x=0 і 0.45)	174

4.4.1. Виявлення зарядової модуляції в IrTe <sub>2</sub>	176
4.4.2. Раманівська спектроскопія IrTe <sub>2-x</sub> Se <sub>x</sub> (x=0.45)	184
4.5. Колективні збудження в металічному трикутному	
антиферомагнетику PdCrO <sub>2</sub>	188
4.5.1. Порівняльний аналіз експериментально-винайдених раман-	
активних фононних мод з теоретичними розрахунками	191
4.5.2. Електронне раманівські розсіяння	195
4.5.3. ЕПР спектроскопія PdCrO <sub>2</sub>	197
4.6. Дихотомічна природа спінових та електронних флуктуацій в	
FeSe	200
4.6.1. Раманівські спектри фонононної підсистеми FeSe	202
4.6.2. Раманівські спектри магнітної підсистеми	206
4.7. Висновки до Розділу 4	214
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ШАРУВАТИХ ПЕРОВСКІТНИХ	
СТРУКТУР ТА ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА ЇХ ФІЗИЧНІ	
ВЛАСТИВОСТІ	216
5.1. Вступ	216
5.2. Структурні особливості заміщених Sr <sub>2</sub> Ir <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (x=0-0.2)	216
5.2.1. Аналіз низькочастотного раманівського спектру $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$	
( <i>x</i> =0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1 i 0.2)	219
5.2.2. Дослідження впливу легування на раманівські спектри	
магнітних збуджень	222
5.2.3. Температурна залежність позаплощинних фононних мод при	
<i>x</i> =0	225
5.2.4. Температурна залежність фононних мод при <i>x</i> =0.05 та <i>x</i> =0.2	227
5.3. Спінова драбина в Ва <sub>2</sub> СиТеО <sub>6</sub>	230
5.3.1. Статична магнітна сприятливість	232
5.3.2. Мюонна спектроскопія обертання/релаксація (ZF-μSR)	233
5.3.3. Електронний спіновий резонанс	235
5.3.4. Магнітне раманівське розсіювання	238

5.4. Гібридний сегнетоелектрик Ca <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	247
5.4.1. Розрахунок фононних мод	249
5.4.2. Раманівські фононні спектри першого порядку	250
5.4.3. Раманівські фононні спектри другого порядку	257
5.4.4. Резонансне раманівське розсіяння	260
5.4.5. Двомагнонне раманівське розсіяння	261
5.4.6. М'які моди	263
5.5. Структурна нестійкість тетраедричних ланцюгів CoO <sub>4</sub> в тонких	
плівках SrCoO <sub>3-х</sub>	266
5.5.1. Розрахунок раман-активних мод	268
5.5.2. Температурна еволюція раманівських спектрів SrCoO <sub>2.5</sub>	269
5.6. Структурна еволюція браунмілерита SrFeO <sub>3-х</sub> в перовскітну	
структуру	278
5.6.1. Оптичні вимірювання	281
5.7. Висновки до Розділу 5	292
РОЗДІЛ 6. ГЕОМЕТРИЧНО ФРУСТРОВАНІ СПІНОВІ СИСТЕМИ	293
6.1. Вступ	293
6.2. Дослідження сімейства перовскітів Ва <sub>3</sub> MA <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (M=Zn, Co та Cu)	295
6.2.1. Раманівські дослідження Ва <sub>3</sub> MSb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (М=Си, Zn та Co)	297
6.3. Двовимірний китаєвський матеріал α-RuCl <sub>3</sub>	308
6.3.1. Раманівські дослідження CrCl <sub>3</sub>	311
6.3.2. Раманівські фононні спектри α-RuCl <sub>3</sub>	315
6.3.3. Магнітні збудження в α-RuCl <sub>3</sub>	320
6.4. Раманівські дослідження фракціоналізованих магнітних	
збуджень в стільникових іридатах $\beta$ - і $\gamma$ -Li <sub>2</sub> IrO <sub>3</sub>	326
6.4.1. Поляризаційно-залежні раманівські спектри	327
6.4.2. Виявлення низькочастотних магнітних збуджень	334
6.4.3. Виявлення Фано-резонанса в раманівських спектрах	337
6.5. Висновки до Розділу 6	340
ВИСНОВКИ	341

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	. 343
ДОДАТОК А	. 377

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

BOHT	Одностінна вуглецева нанотрубка
ДНК	Дезоксирибонуклеї́нова кислота́
SDBS	Додецилбензолсульфонат натрію
SDS	Додецилсульфат натрію
BWF	Функція Брейта-Вігнера-Фано
ІЧ	Інфра-червоний діапазон
ACM	Атомно-силова мікроскопія
ЕПР	Електронний парамагнітний резонанс
STM	Скануюча тунельна мікроскопія

#### ВСТУП

Актуальність теми. На протязі останніх років дослідження фізичних властивостей нових мультифункціональних низькорозмірних структур є однією з найактуальніших тем сучасної фізики твердого тіла. Низькорозмірність досліджуваних мультифункціональних матеріалів фізичні визначає ïχ властивості та перспективність використання у проектуванні та виробництві високотехнологічних приладів. Їх унікальність полягає у наявності в них нових обумовлених властивостей, проявом квантових явищ. Актуальність y дослідженні мультифункціональних матеріалів пов'язана цих ЯК 3 встановленням нових фізичних явищ або закономірностей, так і з практичною цінністю будівельних блоків ïχ застосування як нанорозмірних високотехнологічних пристроїв для електроніки, оптики, медицини та інше.

Серед сучасних мультифункціональних структур вуглецеві наноматеріали притягують значну увагу дослідників завдяки їх незвичайним фізичним властивостям. Ці властивості, в значній мірі, пов'язані з їх структурними особливостями. Вони охоплюють широкий спектр структур різної розмірності, від так званої нульвимірної (0D, наприклад, фулерени), одновимірної (1D, нанотрубки), двовимірної (2D, графен) і до тривимірних структур (3D, алмаз, фулерити). Така різноманітність обумовлена здатністю вуглецю до різних типів гібридизації. В рамках дисертаційної роботи значна увага була приділена дослідженням властивостей фулеренів та нанотрубок, які є низькорозмірними кристалічними наноструктурами. Один із шляхів практичного використання фулеренів пов'язують з їх полімеризацією. Фулерени при полімеризації можуть об'єднуватися у поліморфні одновимірні, двовимірні та тривимірні структури за рахунок утворення хімічного зв'язку між сусідніми фулеренами. Така різноманітність їх структур потребує детального вивчення їх фізичних властивостей використанні сучасних методів ïχ при контролю y полімеризованих об'єктах. Такі полімеризовані структури можливо отримати у

вигляді пористих плівок, які можуть виконувати роль ємності для зберігання газів або фільтруючих мембран, наприклад, для селекції газів. Вуглецеві одностінні нанотрубки, як 1D наноструктури, набувають інші унікальні властивості, які суттєво відрізняються від властивостей фулеренів. Це механічні, оптичні та електронні властивості, які значно розширюють сферу їх використання від створення надміцних структур, унікальних електронних приладів, сенсорів до наномедицини. Їх практичне застосування неможливе без функціоналізації нанотрубок різноманітними органічними та біологічними сполуками, завдяки яким відбувається розділення джгутів нанотрубок, що отримують при об'ємному синтезі, на окремі нанотрубки. За допомогою адсорбованих на поверхні нанотрубок сполук з'являється можливість інженерних маніпуляцій з такими нанорозмірними об'єктами, проявляється селективність у сенсорних приладах, та взагалі, вони сприяють отриманню нових наноматеріалів з заданими властивостями. Тому дослідження існуючих механізмів міжмолекулярної взаємодії між вуглецевими наноструктурами та різноманітними біоорганічними молекулами є актуальним на даний час та може суттєво розширити область використання наноструктур.

Завдяки успіхам, що були досягнуті в сфері синтезу неорганічних кристалів, стало можливим створення хімічно-чистих матеріалів з мінімальним вмістом домішок та структурних дефектів. Це розпочало розвиток напрямку по створенню матеріалів з заданими фізичними властивостями. Певний інтерес існує до низькорозмірних систем, в яких спостерігається анізотропія фізичних властивостей. Так, в концептуальному плані, низькорозмірний магнетизм в металооксидних сполуках створює окрему область в фізиці твердого тіла. Коло проблем, що розглядаються в цій галузі, включає дослідження різноманітних механізмів спінового, зарядового і орбітального впорядкування, а також взаємодію цих ступенів свободи з кристалічною граткою. Особливістю низькорозмірного магнетизму є особливо важлива роль багаточасткових кореляційних ефектів, які часто призводять до формування незвичних квантових основних станів, відділених спіновою щілиною від континууму збуджених станів. Особливий інтерес в фізиці низькорозмірного магнетизму формування сумірних і несумірних з становить параметром ґратки гелікоїдальних магнітних структур і пов'язані з цим мультифероелектричні ефекти. В останні роки пошук низькорозмірних магнетиків привів до відкриття цілої низки нових фізичних явищ, таких, наприклад, як формування спінової щілини за рахунок зарядового впорядкування в NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, орбітального впорядкування в NaTiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Варіація вмісту води в цеолітах Na<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O) відкрила можливість регулювання спінової щілини. Фрустрація міжланцюжкових взаємодій в ізінговському магнетику Na<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(H<sub>2</sub>O) супроводжувалась квантуванням намагніченість цієї речовини. Кожне з цих спостережень суттєво збагатило картину квантових кооперативних явищ в твердих тілах при низьких температурах. В цілому, з фундаментальної точки зору, вивчення низькорозмірного магнетизму важливо в плані побудови єдиної фізичної картини кооперативних явищ.

Накопичення експериментального матеріалу при дослідженні, насамперед, кристалів з сублімацією різноманітних фізичних властивостей у низькорозмірних проекціях має подальші перспективи у розвитку теорії з синтезу комбінованих кристалічних систем з заздалегідь прогнозованими фізичними властивостями.

Таким чином, **актуальність** дисертаційної роботи обумовлена важливістю проблеми встановлення механізмів, що відповідають за унікальні фізичні властивості мультифункціональних матеріалів та нагальністю експериментальної перевірки нових ідей і концепцій, що пов'язані з фізикою таких систем.

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано у відділі молекулярної біофізики Фізикотехнічного інституту низьких температур імені Б.І. Вєркіна НАН України в межах тематичних планів інституту та згідно з відомчими тематичними програмами Міністерства освіти та науки України та Національної академії наук України: "Дослідження взаємодії між біополімерами, біологічно активними речовинами та вуглецевими нанотрубками як функціональними складовими біосенсорів" (номер державної реєстрації 0106U002560, термін виконання 2006-2010 рр.);

"Дослідження структури і визначення енергетичних характеристик нанобіогібридів, сформованих біополімерами та їх компонентами з вуглецевими нанотрубками, хромофорами та іонами металів" (номер державної реєстрації 0110U007895, термін виконання 2011-2013 рр.);

"3D наноструктурні форми графену: створення, дослідження фізичних властивостей та шляхів їх практичного використання" (номер державної реєстрації 15/17-Н НАН України, термін виконання 2015-2019 рр.);

"3D гібридні наноструктури на основі 2D наноматеріалів (оксид графену, MoS<sub>2</sub>): створення, характеризація та використання у сенсорних пристроях" (номер державної реєстрації 4/H-2018 та 1/H-2019, термін виконання 2018-2019 рр.) в рамках проектів за грантами НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямами розвитку науки і техніки;

та в рамках проектів:

"Розробка біосенсорів на основі сітки польових транзисторів, створених вуглецевими нанотрубками" (STCU № 4950, термін виконання 2009-2011 рр.);

National Research Foundation of Korea (№ 2009-0093817 та 2012-046138).

**Мета і завдання дослідження.** Основною *метою* дисертації є встановлення взаємозв'язку між структурними особливостями мультифункціональних низькорозмірних матеріалів та їх впливом на фононну, електронну та магнітну підсистеми.

Мета роботи та стан проблеми, що вивчається, визначили наступні конкретні завдання дослідження:

• Вивчити вплив фотополімеризації на люмінесцентні, коливальні та мембранні властивості фулеренових плівок.

• Встановити зв'язок між структурними особливостями магнітних фрустрованих магнетиків та їх фізичними властивостями.

• Дослідити вплив впорядкування ізольованих вуглецевих одностінних нанотрубок (ВОНТ) в плівках органічних сполук на їх електропровідні та оптичні властивості.

• Встановити вплив зовнішнього оточення та температури на люмінесцентні та коливальні властивості ВОНТ.

• Дослідити вплив введення легуючих домішок Ru<sub>x</sub> (*x*=0-0.2) на магнітну та фононну підсистеми в Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>.

• Встановити залежність між структурними особливостями шаруватих мультифероїків та їх коливальними властивостями.

• Дослідити залежність між структурними особливостями браунмілеритів SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) та їх коливальними властивостями.

• Винайти спектральні особливості в магнітній системі Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> типу "спінова драбина" поблизу особливої точки.

Встановити зв'язок між структурними особливостями в китаєвських двовимірних (α-RuCl<sub>3</sub>) та тривимірних (β- і γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>) матеріалах та фракціоналізацією спінових збуджень.

**Об'єктом** дослідження є структурні особливості мультифункціональних низькорозмірних кристалічних матеріалів.

**Предметом** дослідження є вплив структурних особливостей на фононну, електронну та магнітну підсистеми низькорозмірних кристалічних матеріалів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених в дисертаційній роботі завдань було застосовано ряд експериментальних методик та теоретичних розрахунків. Автор, безпосередньо, приймав участь у розробці методик виготовлення зразків, отримував частини результати за допомогою раманівської та люмінесцентної спектроскопії, проводив розрахунки коливальних спектрів кристалів методом парних потенціалів.

Наукова новизна отриманих результатів. Більшість результатів, що наводяться в дисертаційній роботі, є оригінальними й новими і отримані у співавторстві. Основні результати наведено нижче:

 Вперше у спектрі люмінесценції фотополімеризованих фулеренових плівок виявлено смугу, що пов'язана з фотополімеризованою фазою.

2. Вперше отримано композитні плівки, які утворюються при напиленні фулеренів на пористі полімерні підкладки і які демонструють мембранні властивості до деяких газів.

3. Вперше показано ефективність нанорозмірної самозбірки ізольованих вуглецевих одностінних нанотрубок в водній суспензії за допомогою біоорганічних молекул, адсорбованих на їх поверхні.

4. Вперше спостережено екситонне перенесення електронного збудження між окремими нанотрубками різної провідності, утриманих одна від другої на близькій відстані завдяки біоорганічним молекулам.

5. Вперше показано можливість впливу на електропровідні та оптичні властивості ізольованих вуглецевих одностінних нанотрубок при їх впорядкуванні в полімерних органічних матрицях.

6. Вперше виконано низькотемпературні раманівські дослідження плівок окремих вуглецевих одностінних нанотрубок, ізольованих завдяки біополімеру.

7. Вперше виявлено вплив структурного, магнітного та зарядового упорядкування на раман-активні фононні моди в фрустрованому мультифероїку LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

8. Вперше, методом раманівської спектроскопії, виявлено температуру кросоверу поблизу Т\*~140 К в кристалі СuO, що обумовлено конкуренцією між полярними та неполярними ґратковими спотвореннями.

9. Вперше досліджено вплив на фононну та магнітну підсистеми шаруватих монокристалів  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  легуючих домішок  $Ru_x$  (*x*=0-0.2) та виявлено співіснування IrO<sub>6</sub> та RuO<sub>6</sub> октаедрів обох типів.

10. Вперше, за допомогою коливальної спектроскопії, досліджено тонкі епітаксіальні плівки браунмілеритів SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) та показано ключову роль одновимірних тетраедричних ланцюгів у визначенні структурних і електронних властивостей.

11. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії, показано співіснування набору конкуруючих м'яких мод обертання і нахилу октаедрів (MnO<sub>6</sub>) в невласному сегнетоелектрику Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, що належать до параелектричної та до сегнетоелектричної фази.

12. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії, досліджено спінову драбину  $Ba_2CuTeO_6$  поблизу квантової критичної точки, що знаходиться між магнітно-упорядкованою та спін-щільовою фазою. З аналізу температурної поведінки спектру двохмагнонного збудження виявлено, що магнітна система  $Ba_2CuTeO_6$  розташовується поблизу квантової критичної точки зі сторони магнітно-упорядкованого стану.

13. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії, була показана двовимірна природа майоранівських ферміонів в шаруватому кристалі α-RuCl<sub>3</sub>.

14. Вперше в тривимірних китаєвських матеріалах (β- і γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>) виявлено фракціоналізацію спінових збуджень.

Практичне значення одержаних результатів. Фулеренові плівки можуть бути використані як мембрани для сепарації різних газів, біологічних молекул та як ємності для зберігання газів. Отримана інформація про оптичні властивості неполімеризованих та полімеризованих фулеренових плівок може бути використана для аналізу впливу оточення на їх фізичні властивості. Вуглецеві нанотрубки мають 1D-вимірну геометрію. Їх механічні, оптичні та електронні властивості значно розширюють сферу їх використання при створенні надміцних композитних структур, унікальних електронних приладів, сенсорів тощо. Функціоналізація нанотрубок різноманітними хромофорами та біологічними сполуками розширює спектр їх використання для медичних цілей. На основі таких мультифункціональних елементів можливе створення наносенсорів. Упорядкування нанотрубок в виділеному напрямку або формування сітки може бути використано для армування різних металоконструкцій, створення наношарових провідних шлейфів нанодротів, фоточутливих елементів для ближньої ІЧ області.

Мультифероїки (LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) мають широкий спектр практичного використання в електрооптичних приладах, п'єзоелектричних елементах, температурних сенсорах, різних датчиках тиску та інше. Дослідження нових типів шаруватих мультифероїків сприятиме вибірковому синтезу нових нанорозмірних кристалів з відповідними характеристиками. Нанесення нанорозмірних плівок на кристалічні підкладки може значно поліпшити їх фізичні властивості, але в цьому аспекті вкрай важливо, насамперед, дослідити властивості об'ємного кристалу.

Фрустровані магнетики (LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PdCrO<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Cu, Co),  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>,  $\beta$ - та  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>), в яких упорядкування спінів подавляється за рахунок конкурентної обмінної взаємодії між ближніми сусідами або особливостей топології кристалічної ґратки призводять до формування екзотичних магнітних станів (спінова рідина, скірміона фаза та інше). На основі таких матеріалів можуть бути розроблені так звані топологічні квантові комп'ютери, в яких операції базуються на значенні спінів електронів, комірок пам'яті та інше. Окрім великої обчислювальної потужності, топологічний квантовий комп'ютер характеризується високою стійкістю до відмов.

Надпровідні сполуки FeSe та IrTe<sub>2</sub> є надзвичай перспективні матеріали з простою хімічною формулою, що мають шарувату структуру. Для новітніх шаруватих надпровідникових сполук, що містять іони магнітних перехідних і рідкоземельних металів, виявлено високі значення верхніх критичних полів, що робить їх привабливими для технологічних застосувань. Очікується, що дослідження можуть привести до розуміння природи співіснування і взаємовпливу магнетизму і надпровідності, а також можливої ролі електронфононної взаємодії в спарюванні електронів у вказаних сполуках.
Особистий внесок здобувача. Публікації, що складають зміст дисертації, виконані у співавторстві. У всіх наведених роботах [1-36] здобувач брав безпосередню участь у постановці задачі, плануванні та проведенні експериментів, обробці результатів, інтерпретації експериментальних даних та написанні статей.

Всі розрахунки, що були проведені чисельним методом або методом парних потенціалів, результати яких опубліковані в роботах [7-9, 11, 12, 14, 17-21, 23, 27, 28, 34, 35], виконані автором самостійно. Раманівські та люмінесцентні експерименти, результати яких опубліковані в роботах [2-11, 13-19, 21-31, 34-36], виконані автором самостійно. Люмінесцентні експерименти, результати яких опубліковані в роботі [1], виконані автором дисертації спільно з О.В. Пєсчанським. В роботах [5, 6, 9, 10, 24-26, 29] зразки було отримано сумісно з В.С. Леонтьєвим. Зразки, які було досліджено та представлено в [4, 7, 27, 28], були отримані В.С. Леонтьєвим. Фулеренові плівки, досліджені в [1, 2], отримані О.М. Плохотніченко. Спектри поглинання зразків, представлених в [5, 7, 25, 26, 28, 30, 31, 36], отримані О.М. Плохотніченко. Обговорення результатів досліджень проводилося спільно із співавторами робіт.

Автором сформульовано та обґрунтовано висновки, узагальнення та положення всіх розділів дисертації. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

**Апробація результатів роботи.** Результати роботи були представлені на багатьох вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, у тому числі:

• International Conference "Nanobiophysics: fundamental and applied aspects" (Kharkov, Ukraine, October 5-8, 2009);

• XIX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals" (Beregove, Crimea, Ukraine, September 20-27, 2009);

• XX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals" (Beregove, Crimea, Ukraine, September 20-27, 2011);

• 2-nd International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (Харьков, Украина, June 6-10, 2011);

• International Conference "Nanobiophysics: fundamental and applied aspects" (Kharkov, Ukraine, October 4-10, 2013);

• International Conference "DFG spring meeting 2016" (Regensburg, Germany, March 6-11, 2016);

• International Conference "DFG spring meeting 2017" (Dresden, Germany, March 19-24, 2017);

• International Conference "NANO-2017" (Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017);

 International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", (Харьков, Украина, May 29-June 2, 2017);

• International Conference "Nanobiophysics: fundamental and applied aspects" (Kharkov, Ukraine, October 2-5, 2017);

• International Conference "DFG spring meeting 2018" (Berlin, Germany, March 11-16, 2018);

• 26th International Conference on Raman Spectroscopy (JeJu, Republic of Korea, August 26-31, 2018);

• X International Conference for Professionals and Young Scientists "LTP-2019" (Харьков, Украина, June 3-7, 2019).

Результати, викладені в дисертації, доповідалися і обговорювалися на наукових семінарах ФТІНТ імені Б.І. Вєркіна НАН України.

Публікації. Результати досліджень опубліковано у 23 статтях у провідних рецензованих вітчизняних і іноземних журналах [1-23], і в 13 тезах доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях [24-36].

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 285 найменувань. Дисертація містить 160 рисунків и 27 таблиць. Додаток А (список публікацій

здобувача) займає 6 сторінок. Обсяг основної частини – 314 сторінок. Повний обсяг – 382 сторінок.

# РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУЛЕРЕНОВИХ ПЛІВОК

#### 1.1. Вступ

У 1985 році була відкрита ще одна алотропна, нульмірна (0D) форма вуглецю - фулерени. Це пустотілі замкнуті кластери, сформовані за допомогою п'ятикутників та шестикутників. Молекули фулерену люмінесціюють у твердому стані в спектральному діапазоні 680-1100 нм (1.8-1.12 eB) [37-39]. Незважаючи на досить численні дослідження світіння фулерену [37-41], питання про спектральне віднесення смуг та фізичну модель, яка змогла б пояснити походження люмінесценції досі залишаються відкритими. Як відомо, спектри люмінесценції окремих кристалів С<sub>60</sub> залежать не тільки від експериментальних умов, таких як температура, тиск але і від способу отримання зразків, просторового розташування світлової сфокусованої плями на кристалах, «передісторії» експериментів і т.д. Крім того, на люмінесценцію впливають такі фактори як залишкові домішки (наприклад, С<sub>70</sub>), поверхневі стани, які залежать від наявності ковалентно-зв'язаних атомів кисню, а також фотополімеризація [37,41]. Спектр люмінесценції фулерену при кімнатній температурі характеризується наявністю широкосмугового світіння. Також, в спектрі може бути виявлено високоенергетичну смугу поблизу 734 нм (1.69 еВ), що зобов'язана об'ємному світінню фулерену. При зниженні температури, в спектрі світіння було виявлено низку високоенергетичних низькоінтенсивних смуг, як передбачається, що обумовлені пастковим світінням (Х-пастки), поява яких обумовлена порушенням трансляційної симетрії в решітці за рахунок дефектів хімічного або фізичного походження [37, 39,41].

При зниженні температури нижче 15 К в спектрі світіння проявляються досить вузькі структуровані смуги, які накладаються на широкосмугове світіння. Спектр низькотемпературної люмінесценції, що складається зі структурованих смуг, починається на 684 нм (1.81 еВ). Передбачається, що об'ємна люмінесценція кристалів С<sub>60</sub> при низьких температурах є накладенням двох видів люмінесценції, А та В типів [40]. Люмінесценція типу А може бути пов'язана з неоднорідно розширеними переходами з «глибокої X пастки», яка, найімовірніше, є збудженим екситоном Френкеля зі зниженою симетрією, делокалізованим між двома сусідніми молекулами, які розташовані поруч з вакансією в кристалі або поруч з якимось іншим розупорядкування в решітці кристалу. Люмінесценцію типу В (вузькі структуровані смуги) пов'язують з низькоенергетичним синглетним самим мономолекулярним екситоном Френкеля, який, найімовірніше, є поляроном малого радіусу з невеликою енергією активації (близько 4.5 меВ), що дозволяє йому мігрувати по кристалу. Відзначимо, що в деяких кристалах фулерену, при гелієвих температурах, люмінесценція не спостерігається. Причина такої поведінки, можливо, криється в різному ступені досконалості кристалів.

Дослідження фулеренів останнім часом перейшли В площину ïχ практичного використання, яка може бути істотно розширена за рахунок його полімеризації – ковалентного зв'язування фулеренів. Полімеризація фулеренів відбувається при високому тиску і високих температурах [42-45], а також при опроміненні УФ-світлом (фотополімеризація) [39, 42]. При полімеризації відбувається формування кристалічних наноструктур - одновимірної, орторомбічної фази (О-фаза) і двовимірних: тетрагональної (Т-фаза) і ромбоедричної (*R*-фаза) фази [42-45]. У зразку може співіснувати одна або кілька фаз В залежності від умов проведення полімеризації. При фотополімеризації фулерену відбувається формування всіх полімерних фаз [46]. В якості методу контролю за процесом полімеризації фулерену досить успішно застосовується раманівська спектроскопія [42,46,47].

Люмінесценція необробленого і полімеризованого  $C_{60}$  вивчалася раніше в температурному діапазоні 300-15 К [41]. При полімеризації відбувається структуризація та зміщення спектрів світіння в червону область у порівнянні зі світінням необробленого зразка. При кімнатній температурі в діапазоні полімеризованого зразка, що містить ромбоедричну фазу, було виявлено пік

люмінесценції поблизу 1.75 eВ. Інтенсивність світіння цього піку зменшується при зниженні температури і світіння практично зникає нижче 100 К, в же той час інші смуги залишаються в спектрі. В інших полімерних фазах, а також в спектрі світіння фотополімеризованого зразка цей пік не спостерігається.

Традиційна фотополімеризація плівок/кристалів має істотний недолік, пов'язаний з тим, що полімеризація в такому випадку відбувається, в основному, поблизу опромінюваної поверхні, внаслідок досить сильного коефіцієнту поглинання світла фулереном. Нещодавно було запропоновано новий підхід, пов'язаний з опроміненням плівки світлом під час її напилювання [46]. Люмінесцентні властивості таких об'ємно фотополімеризованих плівок до теперішнього часу не вивчалися.

В Підрозділі 1.2 наводиться порівняльний аналіз фотополімеризованих плівок з різним ступенем полімеризації). Практичне використання таких плівок може бути направлено на зберігання газів та в якості фільтра, де пропускна здатність, відносно неполімеризованої плівки, демонструє залежність до типу газу. Такі плівки можуть бути використані в якості фільтраційної мембрани для селекції N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> та He (Підрозділ 1.3).

# 1.2. Оптичні властивості фулеренових плівок

Плівки фулерену були отримані шляхом термічного випаровування з 450-500<sup>°</sup>C. комірки Кнудсена при температурі В експерименті фулереновий порошок (99.5% чистоти) виробництво використовувався компанії Fullerene Technology Со (Санкт-Петербург, Росія) без додаткового очищення. Перед напилюванням порошок попередньо було дегазовано протягом 3-4 годин у високому вакуумі (6\*10<sup>-7</sup> тор) при температурі 200<sup>0</sup>С. Швидкість випаровування С<sub>60</sub> варіювалася в діапазоні 1-5 нм/хв. Температура підкладки (кремній) контролювалася допомогою термопари i за не перевищувала 50°С. Товщина плівки визначалася за допомогою кварцових мікротерезів.

Полімеризовані фулеренові плівки було отримано при одночасному напилені і опроміненні світлом у вакуумній камері. Як джерело світла використовувалася ртутна лампа потужністю 1000 Вт. Спеціально приготовлені фільтри виділяли світло тільки в спектральному діапазоні 280-420 нм. Оскільки всі плівки фулерену були приблизно однакової товщини (0.5 мкм), то необхідна світлового опромінення одержуваної плівки варіювалася доза часом напилювання/опромінення. Так були отримані плівки з 45 і 85% ступенем полімеризації. Ступінь полімеризації фулеренових плівок визначалася як відношення інтегральної інтенсивності смуги на частоті 1468 см<sup>-1</sup> (A<sub>o</sub>(2) коливальна мода) в раманівському спектрі до сумарної інтегральної інтенсивності додаткових смуг (на частотах 1460, 1452, 1445, 1434 та 1395 см<sup>-1</sup>), які з'являються в спектрі при фотополімеризації і відповідають різним полімерним фазам [49].

Спектри люмінесценції плівок в спектральному діапазоні (15-11)\*10<sup>3</sup> см<sup>-1</sup> виходили при збуджені Ar<sup>+</sup> лазером з довжиною хвилі випромінювання 488 нм. Реєстрація спектра проводилася допомогою охолоджуваного 3a фотопомножувача, що працює в режимі рахунку окремих фотонів. Разом зі спектром люмінесценції записувався раманівських спектр плівки фулерену, де інтенсивність лінії на частоті 1424 см<sup>-1</sup> слугувала репером при нормуванні ∐я інтенсивності спектрів різних плівок. лінія властива як ЛЛЯ неполімеризованої, так і фотополімеризованої фаз і незначно змінює свої параметри в залежності від ступеня полімеризації [46]. В якості оптичного приладу для виділення спектрів використовувався подвійний монохроматор ("Ramanor U-1000", Jobin Yvon). Промінь лазеру фокусувався в смужку розміром ~0.3\*1 мм<sup>2</sup>, при цьому щільність потужності не перевищувала 4 Вт/см<sup>2</sup>. Використання такої малої щільності потужності збуджуючого світла дозволило уникнути впливу лазерного випромінювання на фотополімеризацію під час вимірювання. Низькотемпературні дослідження проводилися в оптичному кріостаті, в якому зразок знаходився в парах гелію при температурі Люмінесценція фулеренових плівок при кімнатній температурі складається з двох широких безструктурних смуг: високочастотна смуга (діапазон (14.5-12.5)\* $10^3$  см<sup>-1</sup>) відповідає флуоресценції, а низькочастотна - фосфоресценції С<sub>60</sub> (діапазон (12.5-11)\* $10^3$  см<sup>-1</sup> [48]). Співвідношення інтенсивностей цих смуг змінюється при полімеризації (Рис. 1.1) [1]. Спектр світіння неполімеризованої плівки стає структурованим при низькій температурі. На Рис. 1.2(а) наведені спектри люмінесценції неполімеризованої плівки фулерену при 297 та 5 К [1]. Нами була виконана апроксимація експериментального низькотемпературного спектра сумою 9 окремих смуг, описуваних функцією Гауса. Результати апроксимації наведені



Рис. 1.1. Спектри люмінесценції плівок фулерену з різним ступенем полімеризації: 1неполімеризована плівка, 2 та 3-полімеризовані плівки (45% та 85% ступінь полімеризації , відповідно) на Si підкладці при 297 К (збудження Ar+ лазером з довжиною хвилі 488 нм).

в Таблиці 1.1. Аналогічна процедура апроксимації експериментальних спектрів розрахунковими кривими виконана і для спектрів полімеризованих плівок (Рис.1.2 (б), (в); Табл.1.1). При низькій температурі для неполімеризованої

плівки в спектрі випромінювання не спостерігаються вузькі лінії, які проявляються в спектрі кристалів деяких авторів [40]. Можливо, це пов'язано зі структурними особливостями наших плівок, які є досить неоднорідними за складом, з вкрапленням невеликих кристаликів з лінійним розміром, що не перевищує 60 нм [46]. Такі плівки отримуються в результаті осадження фулерену на холодну підкладку (температура підкладки в наших експериментах  $50^{\circ}$ C), контролювалася і не перевищувала підігрів підкладки (який супроводжується більш високою кристалічністю плівки) був заборонений в наших експериментах через руйнування полімеризації при більш високих температурах.

Поруч з кожним спектром люмінесценції (Рис.1.2) наведено фрагмент (1400-1500 см<sup>-1</sup>) раманівського спектру, отриманий одночасно при реєстрації спектра люмінесценції для тієї ж ділянки плівки фулерену. Одночасна реєстрація спектрів люмінесценції і раманівських спектрів дозволяє спостерігати спектри випромінювання ділянки плівки з конкретним ступенем полімеризації. У цьому діапазоні раманівського спектру для неполімеризованої плівки (297 К) спостерігається 2 смуги на частотах 1424 і 1468 см<sup>-1</sup>, остання з яких чутлива до полімеризації фулерену [42]. З полімеризацією інтенсивність смуги на 1468 см<sup>-1</sup> зменшується і в спектрі з'являються додаткові смуги в більш низькочастотному діапазоні.

Низькотемпературний раманівських спектр зсувається на 2-3 см<sup>-1</sup> в високочастотну область у порівнянні зі спектром зразка, отриманого при 297 К. Порівняння низькотемпературних раманівських спектрів фулеренових плівок з різним ступенем полімеризації (область  $A_g(2)$  і  $H_g(7)$  коливальних мод) наведено на Рис. 1.3. При низькій температурі для полімеризованих плівок, внаслідок зменшення ширини ліній, нам вдалося спектрально розділити смуги на частотах 1461 см<sup>-1</sup>



Рис. 1.2. Спектри люмінесценції (праворуч) і раманівські спектри (ліворуч) неполімеризованої (а) та полімеризованих (з 45 % (б) і 85 % (с) ступенем полімеризації) плівок фулерену на кремнієвій підкладці при 297 (штрих-пунктирна лінія) і 5 К (суцільні криві). Спектри збудженні  $Ar^+$ отримані при (довжина лазером хвилі випромінювання 488 нм). Низькотемпературний спектр люмінесценції апроксимовано сумою кривих, 9 описуваних функцією Гауса (штриховані криві).

і 1466 см<sup>-1</sup> (Рис.1.2), які відповідають смузі на 1459 см<sup>-1</sup> (коливання ланцюжків) і 1464 см<sup>-1</sup> (коливання димерів), спектрально-нероздільних при кімнатній температурі (Рис. 1.1). Як випливає з аналізу спектру (Рис. 1.3), для зразка з частковою полімеризацією, внесок димерів є найбільшим, в той час як для більш полімеризованої плівки частка димерів зменшується і переважає кількість ланцюжкових утворень.

Таблиця 1.1. Положення в спектрі (v, см<sup>-1</sup>), ширина (на половині висоти) ( $\Delta\Gamma$ , см<sup>-1</sup>) та площина смуг (S) в спектрі люмінесценції неполімеризованої та полімеризованих (45 % (б) і 85 % (с) ступінь полімеризації) плівок фулерену при 5 К. Інтенсивність смуг люмінесценції нормовано на інтенсивність смуги з піком на 1424 см<sup>-1</sup> в раманівському спектрі відповідної плівки.

Неполімеризована			Поліме	ризована	і плівка	Полімеризована плівка			
плівка С <sub>60</sub>				C <sub>60</sub> (45%)	)	C <sub>60</sub> (85%)			
ν, cm <sup>-1</sup>	ΔГ, см <sup>-1</sup>	S	v, см <sup>-1</sup>	ΔГ, см <sup>-1</sup>	S	ν, cm <sup>-1</sup>	ΔГ, см <sup>-1</sup>	S	
10905	1087	72.1	10799	1168.9	83.7	10694	1091	136.2	
11353	466	6.7	11285	374	7	11263	375	13.1	
11942	793	76.7	11787	731	105.6	11724	728	193.2	
12211	325	34.1	12124	406	45.2	12526	606	63.9	
12640	530	29.6	12571	546	40.8	12471	411	48.5	
12971	291	29.1	12893	431	53.5	12840	388	60.2	
13386	478	89.7	13323	481	151.9	13246	445	186.6	
13682	237	88.3	13602	309	90.7	13530	318	80.4	
14434	196	1.1	14339	146	0.5				

Оскільки в експерименти одночасно відбувалась реєстрація спектрів люмінесценції і раманівського розсіювання, то інтенсивність смуги з піком на 1424 см<sup>-1</sup> в раманівському спектрі була використана для нормування інтенсивності смуг люмінесценції полімеризованих і неполімеризованих плівок низькотемпературний фулеренів (Рис.1.1). При полімеризації плівок структурований спектр світіння. спостерігається спектрі ШО В неполімеризованого фулерену, замивається.



Рис. 1.3. Раманівські спектри неполімеризованої (а) і полімеризованих (з 45 (б) і 85 (с) % ступенем полімеризації) плівок фулерену при 5 К. Спектри отримані при збудженні Ar<sup>+</sup> лазером (довжина хвилі випромінювання - 488 нм) і апроксимовані сумою кривих, описуваних функцією Лоренца (штриховані криві). Спектральне розділення дорівнює 3 см<sup>-1</sup>.

На Рис.1.4, для порівняння, показані низькотемпературні спектри люмінесценції плівок фулеренів з різним ступенем полімеризації. Як випливає з цього рисунку, при полімеризації відбувається зсув смуг люмінесценції в низькоенергетичну область, розширення смуг і перерозподіл їх інтенсивностей, в результаті якого зростає інтенсивність світіння низькочастотних смуг (Табл.1.1). Аналіз спектрів показує, що зсув смуг знаходиться в діапазоні 104-240 см<sup>-1</sup> (13-30 меВ).



Рис. 1.4. Спектри люмінесценції плівок фулерену з різним ступенем полімеризації: 1-неполімеризована плівка, 2 і 3 - полімеризовані плівки (з 45 і 85 % ступенем полімеризації, відповідно). Спектри отримано при 5 К та збудженні Ar<sup>+</sup> лазером з λ<sub>ехс</sub>=488 нм.

При 5 К була виявлена короткохвильова смуга на частоті 14434 см<sup>-1</sup> (1.786 eB) в спектрі світіння неполімеризованої фулеренової плівки. При кімнатній температурі ця смуга не спостерігається на тлі високочастотного крила широкої інтенсивної СМУГИ. Високочастотна ділянка спектру люмінесценції фулеренових плівок з різним ступенем полімеризації, зареєстрована при 5 К показана на Рис. 1.5. Спектральна смуга отримана в результаті віднімання низькочастотного крила смуги з максимумом на 13682 см<sup>-1</sup> для неполімеризованої плівки або 13602 см<sup>-1</sup> для плівки з 45% ступенем полімеризації. При полімеризації плівки інтенсивність короткохвильової смуги падає, і її максимум зсувається в довгохвильову область. Так при 45% ступенем полімеризації відбувається зменшення інтенсивності, приблизно, в два рази в порівнянні з неполімеризованим зразком, максимум цієї смуги розташовано на частоті 14339 см<sup>-1</sup>. У зразку з 85% ступенем полімеризації ця смуга не детектується. Таким чином, наявність або відсутність в спектрі люмінесценції цієї лінії є якісним показником полімеризації плівки.

Згідно з літературними даними, для кристалів фулерени, смуга, що обумовлена 0-0 електронним переходом, знаходиться на частоті 14665 см<sup>-1</sup>

(1.815 еВ) при 5 К [40], що на 231 см<sup>-1</sup> (29 меВ) вище за енергією найбільш короткохвильової смугу, яка спостерігається в низькотемпературних спектрах світіння неполімеризованої плівки фулерену. Цей факт вказує на те, що короткохвильове світіння на частоті 14434 см<sup>-1</sup> має пасткове походження. При полімеризації енергетичний рівень цієї пастки знижується, оскільки в результаті полімеризації відбувається зниження симетрії кристала, і електронні рівні розташовуються нижче за енергією [39,50,51]. Крім того, при полімеризації плівки, довгохвильовий діапазон спектру випромінювання зростає за інтенсивністю, що вказують або на збільшення кількості глибоких пасток або на зростання квантового виходу триплетного світіння.



Рис 1.5. Високочастотна ділянка спектра люмінесценції неполімеризованої (1)i полімеризованої (з 45% (2) і 85% (3) ступенем полімеризації) плівок фулерену при 5 К. Спектральні смуги отримані в результаті вирахування низькочастотного крила смуги 3 CM<sup>-1</sup> 13682 максимумом на (неполімеризована плівка) і 13602 см 45% (плівка 3 ступенем полімеризації).

При фотополімеризації кристалічного фулерену зростає дефектність кристалу, оскільки при полімеризації відбувається ковалентне зв'язування молекул фулерену в невеликі блоки, що складаються в основному з димерів, тримерів, коротких ланцюжків [52]. Відстань між молекулами в полімеризованому блоці менша за цю відстань в неполімеризованому стані, це призводить до зниження їх енергетичних рівнів. Таким чином, полімеризація

призводить до розкиду енергетичних рівнів фулерену в плівці/кристалі [39,50,51]. Таке розташування рівнів один відносно іншого, при низьких температурах, супроводжується локалізацією електронних збуджень на низькорозташованих рівнях.

#### 1.3. Мембранні властивості плівок С<sub>60</sub>

У цьому підрозділі ми повідомляємо про газопроникність неполімеризованих та полімеризованих плівок фулеренів (товщина близько 0.5 мм), напилених на полімерній підкладці з полікарбонатілоксану (PCS). Фотополімеризовані плівки  $C_{60}$  були отримані методом одночасного осадження тонкої плівки і ультрафіолетового опромінення, про який повідомлялося раніше [46]. Рамананівська спектроскопія показала, що 90% молекул  $C_{60}$  ковалентно зв'язані з сусідніми молекулами  $C_{60}$  в фотополімеризованій плівці. Фулеренові плівки були отримані після 20 ч осадження/опромінення плівки.

Фулеренові плівки мають квазікристалічну структуру і високу щільністю пор, розміри яких підходять для поділу газів [53-59]. Через великі параметри елементарної комірки (з гранецентрованою (ГЦК) граткою просторової симетрії *Fm*3*m* і постійної гратки а=14.17 Å) в плівках фулеренів розмір кристалографічних пор великий (ефективний ван-дер-ваальсовий радіус тетраедричних і октаедричних порожнин дорівнює, відповідно, 1.13 і 2.07 Å), і формується повна упорядкованість цих пор в плівці. Ця підсистема може використовуватися в якості мембрани з високою щільністю для розділення газових сумішей на окремі компоненти. Нами була вивчена адсорбція газу кристалічним С<sub>60</sub> і продемонстровані різні швидкості поглинання для інертних (He, Ne) [53] і деяких молекулярних газів (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) [54,55]. Незважаючи на чисельні дослідження фізичних і хімічних властивостей плівок фулеренів, їх мембранні властивості не були ретельно досліджені [56-59]. В роботі [56] наводяться результати отримання фулеренових мембран на кремнієвих підкладках за допомогою модифікованого механічного процесу. Отримані мембрани мали середню товщину 200-600 нм, та були гладкі, плоскі і механічно

міцні. Автори не вивчали проникність або селективність по газовим властивостям цих мембран, однак було запропоновано використання таких фулеренових мембран для різних застосувань [56].

У літературі повідомлялося про газопроникність декількох композитних (на різних полімерних підкладках) фулеренових мембран [57-59]. Автори [58,59] досліджували мембранні властивості фулеренових мембран, отриманих з (1) 10 % розчину полістиролу, що містить 1% фулерену, і (2) з 10% розчину полі(1-триметілсиліл-1-пропіну) що містить 0.5 мас.% фулерену. Було виявлено, що коефіцієнти проникності чистого N2, O2, CO2, C2H4 і C2H6 зростають в композитних фулеренових мембранах в порівнянні з коефіцієнтами для чистих полістирольних мембран, хоча коефіцієнти поділу для O2-N2 і C2H4-С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> в фулеренових мембранах були трохи менше, ніж коефіцієнти поділу в полістирольних мембранах. Інші автори [59] також досліджували полістиролфулеренові композити, що містять до 3% фулеренів. Їх робота встановила, що додавання фулерену до полістиролу впливає на перенесення малих молекул через полімерні плівки [59]. Проникність газу через композитні плівки є більш повільна в порівнянні з плівками з чистого полістиролу, але селективні властивості поділу газу (O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>) композитів вище. Автори [60] досліджували ефективні властивостей поділу газів модифікованими матричними мембранами Matrimid/C<sub>60</sub>. Проникність He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> та CO<sub>2</sub> мала монотонне зменшення зі збільшенням присутності в матриці модифікованого бензиламінами С<sub>60</sub>. Однак збільшення селективності Не:N<sub>2</sub> повідомлялося в роботі [60].

Для наших досліджень фулеренові плівки (товщина 0.5 мкм) були напилені на пористих підкладках PCS (товщина ~ 20-80 мкм) з використанням методу осадження у високому вакуумі (6\*10<sup>-7</sup> тор) [46]. Підкладки PCS отримували шляхом розчинення полімерних гранул в тетрагидрофурані. Порошок фулерену (чистота 99.5 %, Fullerene Technology Co, Санкт-Петербург, Росія) випаровували з комірки Кнудсена, підтримуваної при 450-500°С. Швидкість випаровування становила від 1 до 5 нм/хв, а товщина плівки контролювалася за допомогою кварцових мікроваг. Фотополімеризовані плівки С<sub>60</sub> були отримані

на підкладках PCS шляхом опромінення плівки ртутною лампою 1000 Вт одночасно з осадженням плівки [46].

Після росту фотополімеризованих плівок  $C_{60}$  на підкладках PCS використовувалася раманівська спектроскопія для оцінки ступеня полімеризації плівок. Раманівські спектри було реєстровано з використанням лазерної лінії 488 нм в конфігурації зворотного розсіювання. Щільність потужності лазера обмежувалася 200 Вт/см<sup>2</sup>, а раманівські спектри реєструвалися за допомогою подвійного монохроматора ДФС-52 (ЛОМО, Росія).

Проникність фулеренових мембран для різних газів (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He) визначалася шляхом вимірювання потоку газу через мембрану [2]. Селективність фулеренових мембран для різних пар газів визначалася як відношення індивідуальної газопроникності.

# 1.3.1. Раманівська спектроскопія полімерних плівок фулеренів

Інтенсивність  $A_g(2)$  «пентагональної пінч» моди, яка з'являється поблизу 1468 см<sup>-1</sup> в раманівських спектрах розсіювання плівки  $C_{60}$ , є чутливим індикатором наявності полімеризованих фулеренових фаз в зразку [42]. Добре відомо, що новий пік починає з'являтися поблизу 1460 см<sup>-1</sup>, коли фулеренова плівка опромінюється в вакуумі ультрафіолетовим випромінюванням. Крім того, при постійному опроміненні пік 1460 см<sup>-1</sup> поступово зростає за інтенсивністю, а інтенсивність піку 1468 см<sup>-1</sup> зменшується (Рис. 1.6) [2]. Ці зміни в раманівському спектрі фулеренової плівки означають перетворення зв'язаних за допомогою ван-дер-ваальсової сили мономерів  $C_{60}$  в ковалентнопов'язану полімерну форму  $C_{60}$ .

Щоб оцінити ступінь фотополімеризації плівок фулеренів, ми порівняли площі піків 1460 і 1468 см<sup>-1</sup> з піком 1424 см<sup>-1</sup>. Інтенсивність піка 1424 см<sup>-1</sup>, яка спостерігається в обох раманівських спектрах, залишається незмінною до і після фотополімеризації [46]. Ґрунтуючись на порівнянні площ піку 1468 см<sup>-1</sup> до і після фотополімеризації, ми прийшли до висновку, що фулеренової плівки полімеризується на 90 %.



# 1.3.2. Проникність фулеренових плівок

На фотографії (Рис. 1.7) показана мембранна пластина/блок, на поверхні якої осаджена С<sub>60</sub>. Діаметр внутрішнього кола (робоча частина мембранної пластини) становить 14 мм. Тримач фіксувався в пристосуванні і розташовувався в потоці фулерену під час процесу осадження. Білі плями, видимі на тримачі, показують місце, де плівка фіксувалася під час осадження плівки.

Досліджено проникність плівок PCS, покритих  $C_{60}$ , а також чистих плівок PCS до газів  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  і He [2]. Отримані результати підсумовано в Таблиці 1.2. Чисті плівки PCS володіють деякою селективністю до пар газів  $O_2$ - $N_2$  і He-CH<sub>4</sub> з відносною проникністю ~2.0 і 0.4, відповідно (Табл. 1.2). В цілому ми виявляємо, що коефіцієнти проникності плівок PCS, покритих  $C_{60}$  для газів, які використовуються в цьому дослідженні, складають приблизно половину для чистих PCS (Табл. 1.2). Проникність мембрани з покриттям із фулеренів не змінювалася при подвоєнні товщини плівки фулерену. Крім того, в одному із зразків після декількох циклів вимірювань проникності, спостерігалося відлущування фулеренової плівки, отриманої на підкладці РСЅ. Цікаво, що це відлущування не вплинуло на проникність складовою мембрани. Це спостереження також має на увазі, що ефективна проникність композитної мембрани в значній мірі залежить від шару  $C_{60}$ , який знаходиться в контакті з поверхнею PCS, і пояснюється включенням мономерів  $C_{60}$  в поверхню PCS, що згодом призводить до більш низької газопроникності для композиту. Тонкий шар композитної (PCS+фулерен) мембрани, швидше за все, утворюється через нагрівання зразка під час процесу осадження плівки.



Рис. 1.7. Фотографія покритої фулеренової плівки нанесеною на мембрані, зафіксованої на металевому тримачі.

Навпаки, проникність композитних мембран для всіх газів, досліджених в дослідженні, істотно не змінюється (<15%) осадженням цьому 3 фотополімеризованих плівок фулеренів на підкладки PCS (Табл. 1.2). Ці експериментальні результати можна пояснити структурними відмінностями в композитних мембранах з деформованими і фотополімеризованими плівками фулерену. Окремі молекули С<sub>60</sub> можуть бути легко включені в поверхневий шар підкладки PCS в порівнянні з відносно великим димером/тримером C<sub>60</sub> (який присутній в полімеризованій плівці). Chung et al. [60] також припускав, що молекули С<sub>60</sub> (або полімерна ланцюг, як в нашому випадку) служать непроникними і жорсткими елементами в полімерній матриці. Селективність PCS+неполімеризований мембран, складаються 3  $C_{60}$ i для шо PCS+фотополімеризований  $C_{60}$ , істотно не змінюється для пар газів  $O_2: N_2$  та He: СН<sub>4</sub> (Табл. 1.2).

	Прон	икність д	Салактиријати				
Зразок		см <sup>3</sup> /(см	Селективність				
	$N_2$	O <sub>2</sub>	$\mathrm{CH}_4$	He	O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>	He:CH <sub>4</sub>	
PCS плівка 1	2.9	6.5	9.06	4.02	2.2	0.4	
Композитна мембрана 1							
з неполімеризованою	1.9	3.8	6.0	2.5	2	0.4	
фулереновою плівкою							
Композитна мембрана 1	0.07	0.25	0.19	1.4	3.6	7.4	
з неполімеризованою							
фулереновою плівкою							
(після двох місяців)							
РСЅ плівка 2	3.3	6.2	10.2	4.5	1.9	0.4	
Композитна мембрана 2							
з полімеризованою	3.2	7.2	9.5	4.3	2.3	0.5	
фулереновою плівкою							
Композитна мембрана 2							
з полімеризованою	0.28	0.96	0.78	2.3	3.4	3.0	
фулереновою плівкою							
(після двох місяців)							

Таблиця 1.2. Проникність фулеренової мембрани осадженої на 70 мкм плівці PCS для N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> та He, а також їх селективність до O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> та He:CH<sub>4</sub>.

<sup>а</sup> Розраховано для нормальних умов

Залежність проникності плівки від старіння досліджувалася протягом 2 місяців. Ми виявили, що проникність мембрани сильно залежить від віку мембрани. Проникність для мембран з неопроміненою фулереновою плівкою (як і з фотополімеризованою фулереновою плівкою) для усіх досліджуваних газів зменшилася протягом 2 місяців, але швидкість зниження цієї проникності для кожного газу різна (Табл. 1.2). В результаті стара мембрана демонструє

відносно високу селективність по відношенню до пари O<sub>2</sub> і Не в порівнянні до пари N<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>, відповідно. Було виявлено, що селективність композитної мембрани (PCS+неопромінена плівка C<sub>60</sub>) в газовій парі O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> становить 3.6 (значення 2.0 спостерігалося до старіння) і значно зростає до 7.4 в парі Не:СН<sub>4</sub> (значення 0.4 спостерігалося до старіння) (Табл. 1.2). Слід зазначити, що незначні зміни в селективності для газів спостерігалися після 30-35 днів старіння мембран. Одна з можливих причин зміни проникності мембрани з часом може бути пов'язана з структурними змінами, викликаними повільним випаровуванням залишкового розчинника (тетрагидрофурана) з плівки PCS. Як видно з Таблиці 1.2, структурні зміни, викликані старінням, призводять до зменшення проникності більших молекул газу, в більшій мірі, ніж атомний газ Не з малим радіусом. Це призводить до збільшення селективності He:CH<sub>4</sub> для композитної мембрани PCS+неопроміненої плівки С<sub>60</sub>, тоді як селективність для пари газів O2:N2 незначно змінюється з часом. Слід зазначити, що газова селективність композитної мембрани PCS+полімеризована плівка С<sub>60</sub> слабо змінюється протягом 2-місячного старіння.

У контрольному експерименті ми досліджували ефект старіння чистих плівок PCS на проникність  $O_2$  і  $N_2$ . Було відзначено, що проникність тільки що приготовлених плівок PCS знижувалася до 60% від початкових значень протягом перших 3-4 днів. Після цього періоду проникність плівок PCS не змінилася. Слід зазначити, що осадження фулеренів проводили на підкладках PCS, які витримувалися протягом 1 тижня в звичайних умовах навколишнього середовища.

Щоб перевірити вплив розчинника на мембранні властивості композитних мембран, ми провели експерименти по проникності з використанням плівок PCS, які після приготування зберігали у вакуумі при температурі  $200^{\circ}$ C протягом 2 днів. Ми не спостерігали зміни проникності композитної мембрани (PCS+неопромінена плівка C<sub>60</sub>), коли в наших експериментах використовувалися підкладки PCS.

#### 1.4. Висновки до Розділу 1

1. Досліджено вплив фотополімеризації плівок фулерени на їх люмінесцентні властивості. В спектрі люмінесценції фулеренових плівок при 5 К виявлено високоенергетичну смугу поблизу 14434 см<sup>-1</sup> (1.786 еВ), що зникає при полімеризації. Таким чином, наявність цієї смуги в спектрі люмінесценції є якісним показником полімеризації плівки.

2. При зниженні температури спостерігається зсув люмінесцентних смуг фотополімеризованої плівки в низькоенергетичну область, збільшення ширини смуг та перерозподіл їх інтенсивності, в результаті якого збільшується інтенсивність світіння найбільш низькочастотних смуг. Таким чином, зниження симетрії при полімеризації призводить до зниження енергії не тільки власних електронних рівнів фулеренових нанокристалічних структур, а і його локальних (дефектних) станів з яких спостерігається випромінювання. Зникнення частоті 14434  $\mathrm{CM}^{-1}$ короткохвильового світіння з максимумом на B полімеризованій плівці, можливо, зв'язано с переходом дрібних пасток в категорію більш глибоких пасток за рахунок полімеризації. Іншими словами, при полімеризації фулерени зростає дефектність кристалу, і по величині зсуву найбільш інтенсивних смуг світіння в високоенергетичну область можливо судити о ступені полімеризації.

3. Крім цього, низькотемпературні дослідження при 5 К полімеризованих фулеренових плівок дозволили спектрально розділити смуги в раманівському спектрі, розташованих на частотах 1461 см<sup>-1</sup> (коливання ланцюжків) та 1466 см<sup>-1</sup> (коливання димерів). Встановлено, що для зразка с частковою полімеризацією вклад димерів є найбільший, в той же час як для плівки з 85 % ступенем полімеризації внесок димерів зменшується та переважає внесок ланцюжкових утворень.

4. Виявлено, що проникність композитних мембран (PCS+фулеренова плівка) до газів  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  і Не зменшується після осадження фулеренів на підкладку з PCS. Більш драматичне зниження проникності до газів було виявлено в композитній мембрані з неполімеризованим  $C_{60}$  на відміну від

мембрани з фотополімеризованим  $C_{60}$ . Крім того, проникність мембранного газу зменшувалася при старінні мембрани, але спостерігалася селективність мембрани для пар газів  $O_2:N_2$  і He:CH<sub>4</sub>. Ми вважаємо, що всі зміни властивостей мембрани обумовлені властивістю тонкого контактного шару, утвореного між фулеренами і підкладкою PCS. Повільне випаровування залишкового розчинника з композитних мембран призводить до погіршення властивостей проникність для пари С<sub>2</sub>:He в порівнянні до пар N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>, відповідно.

#### РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ОТОЧЕННЯ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОНТ

#### 2.1. Вступ

Розділ присвячено дослідженню впливу температури та рН на фізичні властивості одномірних кристалічних структур – одностінних вуглецевих нанотрубок (ВОНТ), які представляють собою новий клас матеріалів, що володіють унікальними властивостями і великими потенційними можливостями в нанотехнології. В останні роки з'явився значний інтерес до використання цього наноматеріалу в біології та медицині. Унікальні фізичні властивості нанотрубок в поєднанні зі здібностями біомолекул розпізнавати можуть привести до створення мініатюрних біологічних пристроїв на основі нанотрубок.

В залежності від діаметру ВОНТ мають властивості металу або напівпровідника. Відкрита в 2002 році, люмінесценція напівпровідникових нанотрубок, в ближньому інфрачервоному діапазоні, стала однією з інформативних методик дослідження ВОНТ [61]. В силу граничних умов, які накладаються на хвильову функцію в радіальному напрямку, щільність станів ВОНТ являє собою набір гострих піків, так званих сингулярностей ван Хова, розташованих в валентній зоні та зоні провідності. Дозволені електронні переходи відбуваються між дзеркально розташованими сингулярностями відносно рівня Фермі. Енергія випромінюваного фотона дорівнює ширині забороненої зони напівпровідникових ВОНТ ( $E_1^s$ ) [24].

У звичайних умовах синтезу, нанотрубки формують джгути завдяки сильній ван-дер-ваальсовій взаємодії між окремими нанотрубками. У джгутах нанотрубки металевого типу провідності гасять світіння напівпровідникових BOHT. вдається Джгути розщепити водному середовищі при V ультразвуковому диспергуванні в присутності поверхнево-активних речовин, наночастинок або водорозчинних полімерів, наприклад, ДНК. Цей полімер накручується на ВОНТ, роблячи її поверхню гідрофільною завдяки

зарядженому цукрово-фосфатному остову. Полімер перешкоджає повторної агрегації нанотрубок в джгути після завершення ультразвукового впливу. Люмінесценція нанотрубок в водній суспензії дуже сильно схильна до впливу зовнішнього оточення, зміни типу поверхнево-активної речовини так і властивостей розчину (рН, іонної сили і т.д.). При осадженні суспензії на підкладку виникає проблема утримання нанотрубок від злипання в джгути. ДНК досить успішно справляється з цим завданням. Цей полімер залишається на нанотрубці при осадженні, виконуючи роль прошарку між окремими нанотрубками. Про це свідчить люмінесценція нанотрубок в плівці, яка вказує на відсутність агрегації металевих і напівпровідникових нанотрубок. Спектр люмінесценції ВОНТ характеризується рядом піків, обумовлених світінню нанотрубок різної хіральності (діаметра), деякий набір яких завжди виходить при синтезі нанотрубок. Смуги в спектрі світіння, використовуючи відповідну таблицю [62], можна ідентифікувати з ВОНТ, якій відповідає певні індекси хіральності (n,m), а також визначити параметр q, що дорівнює залишку від ділення (n-m)/3 (при q=0 нанотрубка має металевий тип провідності).

Одним з важливих зовнішніх параметрів, що впливають на люмінесцентні властивості нанотрубок є температура. Оскільки використання полімеру або поверхнево-активної речовини обмежує застосування високих температур, то найбільш перспективним є застосування низьких температур. Її вплив на нанотрубки носить двоякий характер: по-перше, за рахунок температурного розширення (стиснення) змінюються властивості самих нанотрубок, а по-друге, температура змінює характеристики зовнішнього оточення нанотрубок, яке змінює величину свого впливу на ВОНТ.

В перших низькотемпературних дослідженнях по дослідженню люмінесценції нанотрубок проводилось швидке заморожування водних суспензій нанотрубок з поверхнево-активними речовинами [63,64]. У цих дослідженнях, в діапазоні температур від 300 до 1.5 К, спостерігався зсув смуг світіння нанотрубок як в високо, так і низькоенергетичну область до 20 меВ в залежності від хіральності нанотрубок. Напрямок зміщення залежав від

значення q, при q=1 смуги зсувалися в низькоенергетичну область, а при q=2 смуги зміщувалися в протилежну область.

Таку залежність напрямку зсуву смуг і зміни ширини забороненої зони від температури і хіральності нанотрубок пояснює теорія модуляції ширини забороненої зони під малим механічним напругою, розроблена Янгом і Хеном [65]. Суттєвою проблемою в цих дослідженнях була наявність у зразку льоду, який може сильно змінювати величину механічного впливу на нанотрубку. Зсув смуг в спектрах свічення ВОНТ при низьких температурах, які спостерігалося в дослідженнях [63] може бути викликано саме комбінацією торсіонних і осьових механічних напружень створюваних льодом на нанотрубки, оскільки коефіцієнт температурного розширення льоду більше ніж у нанотрубок.

Ряд труднощів з впливом зовнішнього оточення на емісійні властивості ВОНТ вдається уникнути при вирощуванні окремих нанотрубок на підкладках [66, 67], на яких ефект оточення мінімізований. В спектрах свічення таких ВОНТ спостерігалося зміщення смуг тільки в високоенергетичний діапазон, а також зменшення їх напівширину при зниженні температури з 300 до 10 К.

Слід зазначити, що на даний час існує мала кількість публікацій, присвячених впливу низьких температур на люмінесцентні властивості нанотрубок, які знаходяться в оточенні поверхнево-активних речовин, полімерів або вільних нанотрубок. У зв'язку з цим, існує гостра необхідність в розширенні спектра подібного типу досліджень, оскільки саме люмінесценція є надчутливий метод та може розроблена система с ВОНТ може слугувати елементом сенсору. Дослідження впливу низьких температур на люмінесценцію нанотрубок, які перебувають на підкладці в полімерному оточенні у відсутності води до теперішнього часу не проводилося. У даній роботі наведено попередні результати вивчення впливу низьких температур на спектри плівок ВОНТ, отриманих при осадженні та висушуванні нанотрубок з водної суспензії з ДНК на підкладці.

#### 2.2. Дослідження люмінесцентних властивостей ВОНТ в оточенні ДНК

В даному підрозділі обговорюються результати досліджень, в яких використовували BOHT синтезовані методом HiPCO (Carbon Nanotechnologies, Х'юстон, США) і очищені від домішок (~ 99% зміст ВОНТ) [68]. Водна суспензія ВОНТ була отримана після ультразвукової обробки (7-10 хв), до якої додавали однониткову ДНК, а потім центрифугували з кутовим прискоренням 120000 д протягом 40 хв. Однонитковий полімер ДНК отримували з двониткового полімеру, екстрагованого з еритроцитів курчат (Reanal, Будапешт, Угорщина) методом повного плавлення з подальшим охолодженням. Електрофорез фрагментів ДНК показав, що їх середня довжина становила 200-500 пар основ. Співвідношення концентрації ДНК до ВОНТ становило 5:1. Концентрація нанотрубок в розчині коливалася в діапазоні 0.05-0.08 мг/мл. Плівки ВОНТ отримували осадженням водних суспензій на кремнієву підкладку з наступним сушінням в струмені теплого повітря.

люмінесценції Спектри BOHT було отримано 3i збудженням напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі випромінювання 532 нм (~2.33 еВ). Люмінесценція ВОНТ в спектральному діапазоні 1.15-1.45 еВ в ІЧдіапазонах була виявлена за допомогою ФЕП-83, що працює в режимі рахунку фотонів. Для реєстрації спектру випромінювання одностінних нанотрубок використовувався спектрометр ДФС-12 зі зворотною лінійною дисперсією 0.5 нм/мм. Лазерний промінь фокусувався в пляму с діаметром близько 100 мкм; щільність потужності не перевищувала 25 Вт/см<sup>2</sup>. Така мала щільність потужності збуджуючого світлового потоку не дозволяла лазерному випромінюванню на властивості зразка. Низькотемпературні впливати дослідження проводилися в оптичному кріостаті в парах гелію.

На Рис. 2.1 (а) приведена високоенергетична частина спектра світіння напівпровідникових ВОНТ в водній суспензії з ДНК в діапазоні 2.15-2.5 еВ при збудженні спектрів світіння лазером з довжиною хвилі  $\lambda_{exc}$ =532 нм (2.33 еВ) [3]. Спектральна прив'язка здійснювалася по лінії збудження, що виявляється в другому спектральному порядку спектрометру. В спектрах ця лінія позначена

як (\*). Смуги спектрів люмінесценції були розкладені на складові симетричні лінії, що було описано функцією Лоренца. Параметри лоренціанів: спектральне положення максимумів ( $E_{11}^{s}$ ), напівширина ( $\Delta\Gamma$ ) ліній, відносна інтегральна інтенсивність смуг (S) наведено в Таблиці 2.1. На підставі отриманих значень піків смуг і таблиці значень хіральності нанотрубок в залежності від енергії переходу [62] визначена хіральність нанотрубок (n,m), світіння яких спостерігається в спектрі. Положення піків для всіх смуг люмінесценції ВОНТ в суспензії з ДНК зміщені, в середньому, в низькоенергетичну область на 25 меВ щодо їх положення в спектрі нанотрубок, що спостерігається в водній суспензії з поверхнево-активною речовиною додецилсульфат натрію (SDS) [67]. Цей факт може бути пов'язаний як з величиною взаємодії нанотрубки і полімеру, а також з тим, що полімер може не повністю вкривати поверхню нанотрубки, на відміну від поверхнево-активної речовини, де на ній залишаються ділянки поверхні трубки, які взаємодіють з водним оточенням. Контакт поверхні нанотрубки з водою якраз і може призводити до зсуву рівнів в низькоенергетичну область за рахунок зміни діелектричного оточення нанотрубки. Як випливає з Таблиці 2.1, напівширина смуг ( $\Delta\Gamma$ ) в спектрі світіння ВОНТ в суспензії становить менше 35 меВ.

Після осадження водної суспензії нанотрубок з ДНК на підкладку нам вдалося зареєструвати світіння ВОНТ, що знаходяться в отриманій плівці (Рис. 2.1 б). Для апроксимації спектру світіння ВОНТ в плівці з ДНК ми використовували, як і для водних суспензій, суму п'яти лоренціанів. Результати апроксимації також наведено в Таблиці 2.1. В спектрі світіння плівки ВОНТ з ДНК спостерігається збільшення півширини смуг приблизно в 2 рази, і їх зміщення в низькоенергетичну область на 4-15 меВ щодо максимумів смуг, що спостерігаються в спектрі світіння ВОНТ в водній суспензії. Зміщення смуг може бути обумовлено виникненням механічної напруги на нанотрубці, створюваного полімером, і поява якого в плівці відбувається при висиханні суспензії. Це припущення підтверджує зрушення смуги тангенціальної моди в високочастотний діапазон в спектрі резонансного раманівського розсіювання нанотрубок в плівці в порівнянні з водною суспензією (рисунок не приведено в цій роботі).



Рис. 2.1. Спектри світіння ВОНТ в водній суспензії (а) і в плівці (б) з ДНК, зареєстровані Т=290 К. Апроксимація при люмінесценції спектрів була сумою проведена п'яти лоренціанів. (\*)-лінія збудження, що виявляється в спектрометрі другому В спектральному порядку.

При зниженні температури плівки, відбувається зменшення ширини спектральних смуг в спектрах (Рис. 2.2), отриманих при кімнатній і низьких температурах (92 і 5 К). Це підтверджує апроксимація експериментальних спектрів, згідно з якою відбувається зменшення ширини смуг і їх зсув незалежно від хіральності ВОНТ в високоенергетичну область. Величина зсуву для кожної смуги різна і варіюється від 4 до 14 меВ (Таблиця 2.1). Значення зсуву смуг світіння при зниженні від кімнатної температури до гелієвої є невеликим, в кілька разів менше ніж це спостерігалося раніше для вільних нанотрубок [69]. Зменшення зсуву смуг світіння нанотрубок з пониженням температури пов'язують з діелектричним екрануванням зовнішнім оточенням нанотрубок [67].

Таблиця 2.1 Спектральне положення максимумів ( $E_{11}^{S}$ , eB), напівширина ( $\Delta\Gamma$ , меB), виміряна на половині лінії та відносна інтегральна інтенсивність лоренціанів (*S*), що були використані для апроксимації спектру світіння напівпровідникових ВОНТ з ДНК в водній суспензії та плівки. (*n*,*m*) - індекси хіральності ВОНТ та параметр *q* [62].

( <i>n</i> , <i>m</i> )	q	ВОНТ+ДНК		BOH	Т+ДН	К	ВОНТ+ДНК			BOH	ВОНТ+ДНК			
		(суспензія)			(плівк	a, 290	K)	(плівн	ka, 92	K)	(плів	(плівка, 5 К)		
		$E_{11}^{S}$ ,	ΔΓ,	, <u>s</u>	$E_{11}^{S}$ ,	ΔΓ,	S	$E_{11}^{S}$ ,	ΔΓ,	S	$E_{11}^{S}$ ,	ΔΓ,	S	
		eB	меВ	Ň	eB	меВ	~	eB	меВ	~	eB	меВ	2	
(7,5)	2	1.183	34	61	1.177	59	66	1.181	51	69	1.182	45	63	
(6,5)	1	1.244	37	29	1.229	58	28	1.238	46	26	1.240	43	27	
(8,3)	2	1.274	25	6	1.270	51	3	1.284	31	2	1.283	40	5	
(9,1)	2	1.336	23	1	1.330	55	1	1.343	39	1	1.335	33	1	
(6,4)	2	1.395	35	3	1.385	58	2	1.394	36	2	1.397	50	4	

Зсув смуг в спектрах світіння нанотрубок, яке відбувається при зниженні температури, може бути обумовлено таким загальним фактором як зменшення електрон-фононної взаємодії. При наявності зовнішнього оточення на зсув смуг впливає різні параметри температурного розширення (стиснення) нанотрубки і оточення, що викликає в трубці механічні напруги різного типу [69,70]. Теоретичні розрахунки вказують, що в першому випадку буде відбуватися монотонний зсув



Рис. 2.2. Спектри світіння плівок ВОНТ з ДНК зареєстровані при 290, 92 і 5 К. Апроксимація спектрів люмінесценції була проведена п'ятьма лоренціанамі.

смуг в високоенергетичну область при зниженні температури незалежно від  $q_{i}$ однак поблизу гелієвих температур буде проявлятися слабка залежність від Люмінесцентні дослідження нанотрубок, параметра [69,70]. цього які перебували в оточенні льоду показали що, при зниженні температури простежується залежність напрямку зсуву смуг світіння ВОНТ від величини q, що, в основному, обумовлено температурним розширенням льоду. У нашому спектрі є одна смуга свічення з q=1, а інші чотири смуги з q=2, але відзначимо, що зсув для всіх 5 смуг відбувається в високоенергетичну область. Хоча це досить малий набір ВОНТ різного типу і будь-які висновки, пов'язані з хіральністю нанотрубок слід робити з обережністю, ми, тим не менш, вважаємо, що відсутність води в наших плівках може послабити вплив термічного розширення оточення на нанотрубку і основним фактором, що впливає на температурний зсув смуг в спектрі, швидше за все, пов'язаний зі

зміною електрон-фононної взаємодії в нанотрубках.

Ширина смуги також залежить від величини електрон-фононної взаємодії в нанотрубці і від величини зовнішньої механічної напруги, створюваної оточенням. Досить сильне зменшення ширини смуг світіння при зниженні температури (Таблиця 2.1), швидше за все, вказує на зменшення механічної напруги, створюваної полімером при зниженні температури.

Нами була отримана температурна залежність світіння найбільш інтенсивної смуги в спектрі, розташованої на 2.246 еВ і обумовленої світінням нанотрубок з хіральністю (6,5) (Рис.2.3). При зниженні температури до 5 К спостерігається зростання інтенсивності світіння ВОНТ більш ніж в 2.5 рази. Відзначимо, що найбільший приріст інтенсивності світіння доводиться в температурному діапазоні 60-5 К. Схожа температурна поведінка інтенсивності була продемонстрована раніше для швидко заморожених розчинів нанотрубок з SDS [63], і, швидше за все, це пов'язано зі зменшенням безвипромінювальних процесів при зниженні температури.



Рис. 2.3. Залежність інтенсивності світіння ВОНТ (6,5) від температури.

# 2.3. Вплив температури на фононну підсистему плівок ВОНТ з ДНК при 295 та 5 К

Незважаючи на досить жорсткий механічний каркас ВОНТ, зовнішнє оточення робить істотний вплив на їх фізичні властивості. Тому вивчення цього питання в даний час є актуальною і важливою задачею.

У звичайних умовах об'ємного синтезу вуглецеві нанотрубки завдяки сильної ван-дер-ваальсової взаємодії утворюють джгути, розщепити які і утримати потім їх від злипання виявилося не таким простим завданням. Дослідження в цьому напрямку показали, що розділити джгути вдається в водній суспензії при ультразвуковому диспергуванні, а фіксація на їх поверхні різних органічних молекул (поверхнево-активних речовин (ПАР)) або водорозчинних полімерів дозволяє отримувати стійкі водні суспензії окремих нанотрубок [71]. Осадження окремих нанотрубок з водних суспензій на підкладку веде до їх повторного злипання, оскільки ПАР як правило залишають нанотрубки при висиханні. Більш перспективним в цьому плані є полімери, деякі з яких можуть накручуватись на трубку і міцно утримуватися на ній і при осадженні наногібриду ВОНТ-полімер на підкладці. Найбільш активно в цьому напрямку вивчається і застосовується ДНК, яка завдяки своїй спіралевидній структурі накручується навколо нанотрубки [72]. Причому цей процес відбувається не тільки при ультразвуковій обробці, а й після його впливу, проявляючи самоорганізуючий характер, при якому полімер у водному середовищі знаходить оптимальне енергетичне розташування на нанотрубці.

ДНК, накручуючись в воді на ВОНТ, утримується на її поверхні за рахунок так званого  $\pi$ - $\pi$  стекінг, який відбувається завдяки  $\pi$ - $\pi$ -електронної взаємодії азотистих основ полімеру з електронною системою поверхні нанотрубки [71,72]. При цьому слід пам'ятати, що ДНК є негативно зарядженим полімером і заряджені групи також впливають на його взаємодію з нанотрубкою. При отриманні плівок нанотрубок з водної суспензії з ДНК, відбувається утворення композиту, в якому окремі нанотрубки розділені полімером (див.Підрозділ 2.2). Проявом їх індивідуальності є спостереження люмінесценції напівпровідникових нанотрубок в такій плівці, оскільки в звичайних джгутах нанотрубки металевого типу провідності гасять світіння напівпровідникових ВОНТ.

Серед методів, які контролюють властивості нанотрубок, раманівська спектроскопія займає лідируюче положення, оскільки для цього наноматеріалу можуть реалізуватися резонансні умови для електронних переходів, які мають енергію близьку до енергії лазерного випромінювання [4, 73]. Це дозволяє значного підвищити інтенсивність коливального спектра і в результаті, чутливість цього інформативного методу (наприклад, отримання інформації о коливальних, електронних і структурних властивостях) зростає настільки, що вдається спостерігати спектр одиночних нанотрубок [74]. Цей, порівняно доступний метод, дозволяє досліджувати нанотрубки, визначати їх діаметр, хіральність, тип провідності, вплив зовнішнього оточення.

Взаємодія нанотрубок з зовнішнім оточенням може спостерігатися в резонансних раманівських спектрах. В результаті чого, інтенсивність смуг, пов'язаних з одним типом нанотрубок, може слабшати або смуги можуть навіть зникати, а для інших, навпаки, інтенсивність може посилюватися. Таким чином, навіть слабкий вплив оточення може супроводжуватися не тільки зсувом смуг, але і досить сильною трансформацією інтенсивності спектра, оскільки апріорі змінюється не тільки такий важливий фактор як фононна складова, але й електронна підсистема. Зміна електронної підсистеми призводить до зміни резонансних умов. Відомо, що ширина так званого резонансного вікна тобто, діапазону енергій, всередині якого можна вважати виконання резонансних умов для раманівського розсіювання, при яких відбувається посилення інтенсивності спектра за рахунок електронних переходів, залежить від того, досліджуються окремі нанотрубки або вони знаходяться в джгутах, в яких ця величина зростає.

Раманівські спектри нанотрубок в джгутах [75,76] або окремо [77] вивчалися раніше при низьких температурах з метою отримання інформації про температурні характеристики цього наноматеріалу і вивчення впливу низьких температур на його структурні характеристики. Залежність коливальних частот

від температури в нанотрубках визначається в основному ангармонічним членом в потенційної енергії.

У даному підрозідлі наведені результати експериментального дослідження з вивчення впливу низьких температур на раманівські спектри плівок ВОНТ в оточенні ДНК, а також нанотрубок в джгутах в діапазоні радіально-дихальної (180-320 см<sup>-1</sup>) і тангенціальної (1520-1620 см<sup>-1</sup>) мод.

#### 2.3.1 Деталі експерименту

ВОНТ були отримані методом HiPCO (Carbon Nanotechnologies, Houston, USA) і очищені (близько 99% чистоти) методом, докладно описаному в статті [68]. Водна суспензія ВОНТ з дезоксирибонуклеїновою кислотою (ДНК), була отримана в результаті обробки ультразвуком (30 хвилин) нанотрубок у воді з додаванням однонитковою ДНК і подальшим центрифугуванням з кутовим прискоренням 120 000g. Однониткових ДНК була отримана з двониткового полімеру (екстрагованої з еритроцитів курчат, Reanal, Будапешт, Угорщина) методом повного розплавлення і подальшого охолодження. Електрофорез фрагментів ДНК, отриманих після ультразвукового впливу, показав, що їх середня довжина становить 200-300 пар основ. Співвідношення концентрацій ДНК до ВОНТ склало 2:1. Концентрація нанотрубок в розчині варіювалася в межах 0.05-0.08 мг/мл. Плівки ВОНТ були отримані осадженням водних суспензій на кварцову підкладку з наступним сушінням під струменем теплого повітря.

Попередні дослідження показали, що при осадженні з водної суспензії окремих нанотрубок покритих ДНК відбувається їх агрегація. Однак ця агрегація відрізняється від звичайних джгутів без полімеру, в яких нанотрубки розташовуються щільно одна до одної, утворюючи джгути. При агрегації нанотрубок в оточенні ДНК, вони розміщуються на підкладці довільним чином, швидше за все, завдяки зв'язуванню ниток полімеру, адсорбованих на різних нанотрубках. При цьому зберігається їх індивідуальність, яка проявляється в люмінесценції напівпровідникових нанотрубок в агрегатах, що вказує на наявність окремих нанотрубок в такому композиті. У звичайному джгуті відбувається гасіння люмінесценції напівпровідникових нанотрубок металевими BOHT (здійснюється так зване металеве гасіння).

Раманівські спектри ВОНТ були отримані за допомогою Не-Ne лазера з довжиною хвилі випромінювання 632.8 нм (1.96 eB). Реєстрація спектрів проводилася за допомогою охолоджувальної ПЗЗ камери. Виділення раманівського спектру забезпечувалося спектрометром ДФС-52 зі зворотною лінійною дисперсією 0.39 нм/мм. Промінь лазеру фокусувався в смужку розміром ~0.3мм\*1мм, при цьому щільність потужності не перевищувала 20 Вт/см<sup>2</sup>. Низькотемпературні дослідження проводилися в оптичному кріостаті (ФТІНТ, Україна) в парах гелію при температурі 5 К. Точність визначення положення ліній в спектрі була краще, ніж 0.5 см<sup>-1</sup>, що була обумовлена завдяки нормуванню на плазмові лінії лазеру.

# 2.3.2. Раманівські спектри плівок ВОНТ та ВОНТ:ДНК при 295 К

На Рис. 2.4 показані два найбільш інформативних фрагменти раманівського спектра ВОНТ в джгутах і плівці в оточенні ДНК (ВОНТ:ДНК), яка отримана при осадженні водної суспензії на підкладку (Т=295 К) [4]. У низькочастотному діапазоні коливань спостерігаються смуги (Рис.2.4 (а)), відповідні радіальної дихальної моді (РДМ) нанотрубок, а в високочастотному діапазоні (Рис.2.4 (b)) проявляються смуги, пов'язані з тангенціальною модою (G мода).

При збудженні раманівських спектрів нанотрубок отриманих методом НІРСО проявляється кілька інтенсивних смуг, дві низькочастотні відносяться до нанотрубок з металевою провідністю (діапазон 170-240 см<sup>-1</sup>), а в більш високочастотному інтервалі спостерігаються смуги, пов'язані з напівпровідниковими нанотрубками (250-320 см<sup>-1</sup>). Наведений раманівський


Рис. 2.4. Фрагменти раманівського спектру плівок джгутів ВОНТ і ВОНТ:ДНК 295 К діапазоні при В відповідних коливань, радіальній дихальній моді (а) (РДМ-мода) і тангенціальній моді (b) (G мода). Пунктирними лініями показані апроксимуючі лінії ДЛЯ ВОНТ:ДНК. Спектри отримані при збудженні Не-Ne лазером з енергією 1.96 еВ, плазмові лінії якого позначені як (\*).

спектр на Рис. 2.4 (а) було апроксимовано 9 лоренціанами, параметри яких наведені в Таблиці 2.2. Раманівські спектри ВОНТ, отриманих методом НІРСО, досить добре вивчені, тому кожна смуга може бути співвіднесена з нанотрубками певної хіральності і провідності. В Таблиці 2.2 наведені значення частот коливань ( $\omega$ ) і енергії електронних переходів нанотрубок з металевою і напівпровідникової провідності, величини яких близька до енергії лазера (1.96 еВ). Електронний перехід між першою парою піків щільності станів в зоні провідності і валентній зоні в металевих та перехід між другою парою піків для напівпровідникових ВОНТ знаходяться в резонансних умовах до 1.96 еВ [78]. Нанотрубки при зближенні утворюють джгути за рахунок досить сильної взаємодії ван-дер-Ваальса між ними. Ця взаємодія призводить до зниження

енергії електронних переходів на 70-150 меВ, в залежності від хіральності нанотрубок. Таким чином, значення електронних переходів нанотрубок в джгутах мають в середньому на 80 меВ меншу енергію ніж та, яка приведена в Таблиці 2.2.

Інтегральна інтенсивність кожної смуги, представлена в Таблиці 2.2, була нормована на інтегральну інтенсивність самої інтенсивної смуги в спектрі, обумовленої тангенціальною модою. Оскільки ширина смуг, відповідних нанотрубкам з металевою провідністю з максимумами на частотах 198.9 і 221.0 см<sup>-1</sup> досить значна, то під контуром даних смуг перебувають лінії, які можуть бути віднесені до нанотрубок різної хіральності. В Таблиці 2.2, в рядку проти кожної зазначеної смуги представлені можливі енергії електронних переходів в нанотрубках і їх відносні інтенсивності, значення яких взяті зі статті. Відзначимо, що значення електронних переходів нанотрубок в джгутах мають меншу енергію, ніж та, яка приведена в Таблиці 2.2, що, природно, відбивається на резонансних умовах з енергією лазерної лінії. Контур смуги з максимумом на частоті 198.9 см-1 був описаний двома функціями Лоренца з піками на 195.2 і 202.6 см<sup>-1</sup>, кожна з яких може відноситися до декількох нанотрубок з різною хіральністю. Так для лінії з максимумом на частоті 195.2 см<sup>-1</sup> характерний внесок найбільш інтенсивної лінії, обумовленої ВОНТ з хіральністю (14,2). У цій нанорубці електронний перехід розташовано поблизу 1.934 еВ, енергія якого має значення менше ніж енергія лазера (1.96 eB). В інтенсивності цієї лінії слід враховувати і внесок двох інших нанотрубок з хіральністю (13,4) і (9,9), перша з яких має меншу енергію переходу, а друга більшу, в порівнянні з лазерною енергією (див. Таблицю 2.2). Лінію з піком на 202.6 см<sup>-1</sup> можна пов'язати з двома нанотрубками з хіральністю (15,0) та (10,7), електронний перехід для яких розташовано, відповідно, нижче і вище енергії 1.96 еВ (Таблиця 2.2).

Смуга з максимумом 221 см<sup>-1</sup> була апроксимована двома лоренціанами з піками поблизу 216 і 222.5 см<sup>-1</sup>, які відповідають двом нанотрубок з металевою

провідністю (12,3) і (13,1), відповідно. Електронний перехід  $E_s^{22}$  для цих нанотрубок (Таблиця 2.2) розташовується трохи вище, ніж енергія лазеру.

Таблиця 2.2. Частоти ( $\omega$ , см<sup>-1</sup>) смуг і їх відносна площа ( $S_{PДM}/S_{G^+}$ ), нормована на площу смуги, що відповідає G<sup>+</sup> моді, нанотрубок в джгутах (BOHT) і в плівках ВОНТ:ДНК; відповідна енергія електронного переходу металевих ( $E_M^{11}$ ) і напівпровідникових ( $E_S^{22}$ ) ВОНТ, що знаходяться в резонансні з енергією Не-Ne лазеру (1.96 еВ) на підставі аналізу ізольованих нанотрубок в водної суспензії з ПАР, їх хіральність і діаметр.

BOHT	ВОНТ:ДНК			
(295 K)	(295 K)	$E_{M}^{11}, \ E_{S}^{\ 22}$ ,	(n m)	dнм
<i>ω</i> , см <sup>-1</sup>	$\omega, cm^{-1}$	eB	(11,111)	<i>a</i> , IIW
$(S_{\rm PДM}/S_{\rm G^+})$	$(S_{\rm PДM}/S_{\rm G^+})$			
		2.93(2.5)	(13,4)	2.206
195.2(4.3)	194.5(3.6)	2.02(0.5)	(9,9)	2.221
		2.94(3.6)	(14,2)	2.183
202.6(4.3)	200.9(4.6)	1.91(0.7)	(15,0)	2.175
		2.07(0.9)	(10,7)	2.159
216.0(2.5)	215.8(0.4)	2.08(2.6)	(12,3)	1.077
222.5(6.2)	222.4(6.2)	2.06(2.5)	(13,1)	1.06
253.8(2)	254.3(6.2)	1.95(3.6)	(10,3)	0.924
258.8(6.3)	258.9(2.7)	2.03(9.8)	(11,1)	0.903
266.0(0.4)	266.5(1.0)	1.91(2.6)	(7,6)	0.883
285.4(2.8)	285.5(2.8)	1.92(18.3)	(7,5)	0.818
299.7(0.2)	299.8(0.2)	1.86(36)	(8,3)	0.772

Для смуг, пов'язаних з ВОНТ напівпровідникового типу провідності, ситуація з віднесенням до певної хіральності більш однозначна, ніж для нанотрубок з металевою провідністю (Таблиця 2.2). Відзначимо, що серед них є тільки одна смуга (розташована поблизу 258.8 см<sup>-1</sup>), що відповідає ВОНТ (11,1), у якій електронний перехід розташований вище по енергії, ніж енергія лазера, а у інших ВОНТ енергія електронного переходу нижче цього значення.

Енергії електронних переходів для ізольованих ВОНТ в водній суспензії з ДНК приблизно на 10-80 меВ менше, ніж для ВОНТ в оточенні ПАР [79]. Це відбувається або за рахунок більш сильної взаємодії полімеру з поверхнею ВОНТ, або завдяки неповного покриття поверхні ВОНТ полімером. В результаті частина її поверхні контактує з молекулами води, а це, в свою чергу, знижує величину електронного переходу. У плівці ВОНТ:ДНК відбувається подальше зниження величини електронного переходу нанотрубок приблизно на 10-20 меВ щодо водної суспензії. Таке зниження енергії, очевидно, пов'язано зі зростанням енергії взаємодії між полімером і нанотрубками в плівці, а також за рахунок утворення джгутів, в яких, проте, ВОНТ відокремлені одна від іншої полімером. Відзначимо, що це зниження енергії значно менше, ніж при утворенні джгутів. При цьому також слід враховувати взаємодію нанотрубок з підкладкою, яка буде зменшувати енергію переходу. Таким чином, електронні рівні нанотрубок в плівці з ДНК знаходяться вище по енергії, ніж в джгутах приблизно на 50-100 меВ. Резонансні умови також залежать від ширини, так званого резонансного вікна [80]. Відомо, що цей діапазон ширше для нанотрубок в джгутах, ніж для ізольованих нанотрубок [80].

Низькочастотний фрагмент раманівського спектра плівок ВОНТ в оточенні ДНК має загальну схожість зі спектром ВОНТ, що знаходяться в джгутах (Рис. 2.4 (а)). При цьому можна відзначити приблизно 25% збільшення інтенсивності напівпровідникових нанотрубок в порівнянні з металевими ВОНТ, так в джгутах співвідношення металеві:напівпровідникові становить M:S=2.52, а для ВОНТ:ДНК M:S=2.15. Такий приріст може бути пов'язаний як зі зміною резонансних умов, так і певної селективність ДНК взаємодіяти, переважно, з нанотрубками певного діаметру [81]. Серед металевих нанотрубок інтенсивність смуги з максимумом поблизу 199 см<sup>-1</sup> збільшилась в порівнянні з інтенсивністю смуги на частоті 222 см<sup>-1</sup>. Для напівпровідникових нанотрубок відзначається значне зростання інтенсивності смуги 254 см<sup>-1</sup>, а також ослаблення інтенсивності смуги з максимумом на частоті 259 см<sup>-1</sup>. Такий перерозподіл інтенсивності смуг можна пояснити зміною резонансних умов для різних нанотрубок. Представлення про зміну цих умов можна отримати з Рис. 2.5, на якому показана енергетична схема розташування енергетичних контурів нанотрубок в різному оточенні щодо лазерної енергії (2.96 eB). На Рис. 2.5 вертикальною лінією позначена енергія лазера і контури резонансного вікна для ізольованих нанотрубок (жирна лінія), в оточенні ДНК (штрихованої лінія) і в джгутах (тонка лінія). Для наочності були обрані дві напівпровідникові нанотрубки (10,3) i (11,1), з РДМ частотами - 251 i 256 см<sup>-1</sup>, відповідно. Ці нанотрубки мають енергії ( $E_s^{22}$ ), які менше (1.95 eB) (Рис. 2.5 (a)) і більше (2.03 eB) (Рис. 2.5 (b)) енергії лазеру, відповідно. У джгутах для цих ВОНТ енергії електронних переходів мають менші значення (в середньому на 80 меВ), у такому випадку інтенсивність лінії на частоті 251 см<sup>-1</sup> для нанотрубок в джгутах повинна мати менше значення, ніж для ізольованих ВОНТ, оскільки нанотрубки цієї хіральності виходять з резонансу. Інтенсивність лінії на частоті 256 см<sup>-1</sup> при утворенні джгутів буде зростати, так як для нанотрубок, пов'язаних з цією лінією, пік контуру, що описує резонансне вікно, знаходиться поблизу лазерної енергії (Рис. 2.5 (b)). При переході до спектрів ВОНТ в оточенні ДНК відбувається зсув енергетичних рівнів (*E*<sup>22</sup><sub>S</sub>) в високоенергетичну область, при цьому можна відзначити, що для нанотрубок з хіральністю (10,3) резонансні умови покращилися, а для нанотрубок з хіральністю (11,1), очевидно, резонансні умови стали гірше, ніж для цих нанотрубок в джгутах. В результаті співвідношення інтенсивності ВОНТ:ДНК, що володіють РДМ з частотами 251 і 256 см<sup>-1</sup> буде змінюватися на протилежне щодо їх інтенсивностей в джгутах. Саме така картина і спостерігається в експериментальних спектрах.

Таким чином, порівнюючи резонансні умови для різних нанотрубок при переході від джгутів до нанотрубок в оточенні ДНК, можна зробити такий висновок для напівпровідникових нанотрубок: інтенсивність смуги 254 см<sup>-1</sup> буде зростати, а інтенсивність смуги 259 см<sup>-1</sup> знижуватися. Крім того, буде рости інтенсивність смуг на 266, 285 і 300 см<sup>-1</sup>. Ця картина повністю проявляється в спектрах нанотрубок, представлених на Рис. 2.4 (a). З металевими нанотрубками ситуація складніша, тому що контур кожної смуги описується двома лініями, кожна з яких може бути співвіднесена з 2-3 нанотрубками різної хіральності. В експериментальних спектрах раманівського розсіяння світла в джгутах металевих нанотрубок співвідношення інтегральних інтенсивностей низькочастотної і високочастотної смуг дорівнює 1:1.05, а для плівок ВОНТ:ДНК це співвідношення складає 1:2.24. Аналізуючи інтегральні інтенсивності апроксимуючих лоренціанів, представлених в Таблиці 2.2, видно, що наведене співвідношення отримано в результаті зменшення інтенсивності більш високочастотної смуги. Оскільки електронні рівні нанотрубок, що відповідають цій смузі, знаходяться вище енергії лазера, то таке ослаблення інтенсивності є очікуваним, згідно з наведеними вище міркувань для напівпровідникових нанотрубок. Інтенсивність смуги з максимумом на 199 см<sup>-1</sup> для плівок ВОНТ:ДНК також трохи ослабла відносно джгутів, хоча основний внесок в інтенсивність повинні вносити трубки з хіральністю (14,2) з меншим значенням енергії електронного переходу, ніж енергія лазерного збудження і можна було б очікувати зростання інтенсивності. Однак цього не сталося. З усього видно, що потрібно враховувати внесок інших нанотрубок в інтегральну інтенсивність цієї смуги, а також, вплив взаємодії металевих нанотрубок з полімером.

Була оцінена різниця між положенням піків лоренціанів, що описують РДМ нанотрубок в джгутах і в плівці з ДНК. В цілому, спектральний зсув виявився невеликим (його величина не перевищує 0.7 см<sup>-1</sup>). Відзначимо, що для металевих нанотрубок в плівці з ДНК цей невеликий зсув відбувається в бік

менших частот, а для напівпровідникових нанотрубок в протилежну сторону або майже не змінюється.



Рис. 2.5. Схема розташування енергетичних контурів напівпровідникових нанотрубок з хіральністю (10,3) (а) та (11,1) (b), що описують резонансне вікно раманівського для розсіювання, в різному оточенні: ізольовані нанотрубки (суцільна товста лінія), в оточенні ДНК (штрихована лінія ) і в джгутах (суцільна тонка лінія), енергії лазерної лінії (2.96)eB) (вертикальна лінія). Для опису контуру резонансного вікна була обрана функція Лоренца.

У літературі раніше зазначалося, що при утворенні джгутів нанотрубок максимум смуг пов'язаних з РДМ може зсуватися в низькочастотну область на кілька зворотних сантиметрів [82]. Цей зсув відбувається в основному за рахунок зниження електронного рівня та його розширення в результаті міжтрубкової взаємодії. У водній суспензії ізольованих нанотрубок з адсорбованою ДНК відбувається зниження частоти РДМ відносно частотного положення раманівських смуг джгутів ВОНТ, а в плівках ВОНТ:ДНК спостерігається зміщення піків в зворотну сторону. Спостережувані невеликі боки зрушення В різні піків лоренціанів, що описують смуги напівпровідникових і металевих нанотрубок в плівці з ДНК вказує на те, що взаємодія ДНК з ВОНТ різного типу провідності різне.

Чи можна всі спостережувані зміни інтенсивності раманівських спектрів нанотрубок пояснити, залучаючи тільки зміни резонансних умов? Розглянемо зміни інтенсивності смуги РДМ з максимумом на частоті 222.4 см<sup>-1</sup>, контур якої було описано двома апроксимуючими функціями, що дозволило співвіднести цю смугу з двома металевими нанотрубками з енергіями ( $E_M^{11}$ ) рівним 2.06 і 2.08 еВ. Загальне зменшення інтегральної інтенсивності цієї смуги при переході від джгутів нанотрубок до плівки ВОНТ:ДНК склало 14%, в той час як інтенсивність смуги 258.8 см<sup>-1</sup>, віднесена до напівпровідникової ВОНТ з енергією  $E_s^{22}$  =2.03 еВ, при переході від джгутів нанотрубок до плівки зменшилася на 57%. Частково, таку велику різницю в зміні інтенсивності можна пояснити різним резонансним вікном, величина якого змінюється для трубок різної хіральності [80]. Однак, ми вважаємо, що справжня причина знаходиться у взаємодії ДНК з ВОНТ, яка різниться для нанотрубок різної провідності, а серед одного типу провідності це взаємодія залежить від також від діаметра/хіральності [81].

В діапазоні частот 1500-1620 см<sup>-1</sup> (Рис. 2.4 (b)) розташовані дві смуги, що пов'язані з так званою тангенціальною коливальною модою нанотрубок, яка складається з низькочастотної (G<sup>-</sup>) і високочастотної (G<sup>+</sup>) компонент. Ці дві смуги пов'язані з С-С коливанням вздовж осі нанотрубки (LO-фонон) і з коливанням атомів вуглецю в тангенціальному напрямку відносно осі трубки (TO-фонон). Високочастотна компонента G<sup>+</sup> (1550-1620 см<sup>-1</sup>) спостерігається не тільки в спектрі ВОНТ, але і в раманівських спектрах багатостінних вуглецевих нанотрубок, а також в графіті, графені [36]. Наявність в спектрі низькочастотної компоненти G<sup>-</sup> (1500-1550 см<sup>-1</sup>) характерна тільки для одностінних нанотрубок.

У разі, коли енергія лазерного збудження знаходиться в резонансних умовах для джгутів нанотрубок, серед яких є нанотрубки з металевою провідністю, то смуга G<sup>-</sup> набуває асиметричний характер, що описується функцією Брейт-Вигнер-Фано (BWF):  $I(\omega)=I_0(1+(\omega-\omega_0)/q\Gamma)^2/(1+[(\omega-\omega_0)/\Gamma]^2))$ , де

 $I_0, \omega_0, \Gamma$  та  $q \in$  інтенсивність, частота максимуму цієї смуги, її ширина і параметр асиметричності, відповідно [83]. Ця асиметрична смуга має слабку інтенсивність в спектрах ізольованих ВОНТ [84], і, практично, відсутня в суспензіях ВОНТ:ДНК після ультрацентрифугування. водних Раніше передбачалося, що її інтенсивність сильно зростає в джгутах за рахунок сильної взаємодії фононів з плазмонами в металевих нанотрубках. Проте в недавніх теоретичних дослідженнях прийшли до іншого пояснення, а саме, було показано, що за рахунок взаємодії фононів (LO-фонони) з електрон-діркової парою [84] відбувається зниження частоти фонона за рахунок аномалії Кона в дисперсії фононів металевих нанотрубок. Ця аномалія в дисперсії обумовлена екрануванням коливань атомів електронами, розташованими поблизу рівня Фермі. Оскільки електрон-фононна взаємодія велика для LO-фононів і вважається слабкою для ТО фононів, то частота перших фононів в металевих нанотрубках виявляється нижче, ніж других. У напівпровідникових нанотрубках ситуація протилежна, частота для LO-фононів (G+) вище ніж для TO фононів (G<sup>-</sup>). Це знайшло підтвердження в експериментальних дослідженнях. Згідно золотому правилу Фермі: при взаємодії з електронами відбувається збільшення часу життя фононів і отже напівширина смуг в металевих нанотрубках, що відповідають LO-фононам (G<sup>-</sup>), збільшується.

Для двох досліджуваних зразків низькочастотна компонента G-моди була апроксимована однією функцією BWF і одним лоренціаном. У плівці BOHT:ДНК, на відміну від водних розчинів BOHT:ДНК, смуга, що описується функцією BWF, знову посилюється, однак її інтенсивність менше ніж смуги BOHT в джгутах. Друга смуга низькочастотної компоненти, що описується функцією Лоренца, пов'язана з напівпровідниковими нанотрубками з максимумом 1557 см<sup>-1</sup> змістилась в більш високочастотний регіон на 2.6 см<sup>-1</sup>.

Подібним же чином поводиться і високочастотна смуга G<sup>+</sup>, максимум якої також зміщується в високочастотну область приблизно на 4.3 см<sup>-1</sup>. Ця смуга була апроксимована двома лініями, що описуються функцією Лоренца, с максимумами цих ліній, розташованих на частотах 1588 і 1592 см<sup>-1</sup>,

низькочастотна лінія відноситься до нанотрубок з металевою провідністю, а більш високочастотна до напівпровідникових ВОНТ [85]. Інтегральна інтенсивність кожної смуги, представлена на Рис.2.4 (b), була унормована на інтегральну інтенсивність всіх смуг G моди, яка приймалася за 100%. Відзначимо також, що ширина смуги G<sup>+</sup> збільшилася в плівках ВОНТ:ДНК. Можлива причина такого збільшення, швидше за все, криється у взаємодії нанотрубок з полімером, в структурі, якої входить заряджена група.

Важливим параметром, що характеризує формування джгутів є співвідношення інтегральних інтенсивностей високочастотної і низькочастотної компонент G моди. Встановлено, що при розщепленні джгутів нанотрубок величина цього співвідношення зростає [84]. Це ж спостерігається і для наших зразків, так в плівці ВОНТ:ДНК інтегральна інтенсивність смуги, що описується функцією BWF, падає, приблизно, на 30%.

Однією з причин, що призводять до зсуву смуги  $G^+$ , може бути пов'язана з перенесенням заряду між нанотрубки і адсорбованою молекулою. При частковому переході електрона від нанотрубки до адсорбованої молекули відбувається зсув смуги  $G^+$  в високочастотну область, а при зворотному перенесення електрона відбувається зменшення частоти цієї смуги [83]. При взаємодії ДНК та нанотрубки у водному середовищі відбувається адсорбція азотистих основ на її поверхні, а негативно заряджений фосфатний остов спрямований до води та забезпечує тим самим гідрофільність гібрида [71]. Передбачається, що в плівці ВОНТ:ДНК таке розташування полімеру відносно нанотрубки зберігається, тому перенесення електрона від трубки може йти на азотисті основи. Однак, як показали недавні теоретичні та експериментальні дослідження, взаємодії азотистих основ з поверхнею нанотрубки в плівках, невеликий перенос електрона походить від азотистих основ до нанотрубки і це супроводжується зниженням частоти  $G^+$  [86].

Інша можлива причина зсуву G<sup>+</sup> смуги в високочастотну область, в плівці ВОНТ:ДНК, може бути пов'язана з появою тиску на нанотрубку з боку полімеру. Така ситуація цілком можлива, оскільки полімер накручується на

нанотрубку і міцно утримується на ній як в воді так і в плівці. Відповідно, щодо раніше проведених досліджень [87] з вивчення впливу зовнішнього тиску на раманівські спектри вуглецевих нанотрубок, зсув G<sup>+</sup> в високочастотну область, відбувається внаслідок тиску на нанотрубку.

### 2.3.3. Раманівські спектри плівок ВОНТ та ВОНТ:ДНК при 5 К

На Рис. 2.6 (а)-(b) наведено спектри джгутів нанотрубок при кімнатній та гелієвій температурі. Раманівські спектри були апроксимовані сумою лоренціанів, а для низькочастотної компоненти тангенціальною моди (G<sup>-</sup>) була застосована також і функція BWF [4].



Рис 2.6 Фрагменти раманівських спектрів джгутів ВОНТ при 5К в діапазоні частот коливань, відповідних РДМ (а) і Gмоді (b). Для порівняння на рисунку показано раманівські спектр нанотрубок, які перебувають при 295 К. Пунктирними лініями показані апроксимуючі лінії для спектра при 5 К. Спектри отримані при збудженні Не-Ne лазером, плазмові лінії (\*).

В раманівських спектрах ВОНТ в джгутах при T=5 K, в діапазоні РДМ, спостерігаються такі зміни: зменшилася інтенсивність смуг металевих ВОНТ в порівнянні зі смугами, віднесеними до ВОНТ з напівпровідниковою провідністю, співвідношення металеві:напівпровідникові нанотрубки склало M:S=0.6, а при 295 K це співвідношення було 2.52. При цьому інтенсивність смуги металевих нанотрубок з максимумом 222 см<sup>-1</sup> зменшилась значніше, ніж це сталося зі смугою 199 см<sup>-1</sup>, так що відношення інтегральних інтенсивностей низькочастотної і високочастотної смуги з 1.05 при 295 K збільшилася до 2.55 при 5 K (Таблиця 2.3).

Таблиця 2.3. Частоти ( $\omega$ , см<sup>-1</sup>) смуг в раманівських спектрах ВОНТ в джгутах і в плівках ВОНТ:ДНК, що описуються за допомогою функцій Лоренца та їх відносна площина ( $S_{PДM}/S_{G^+}$ ). Різниця (см<sup>-1</sup>) між положенням піків лоренціанів, при 295 та 5 К для обох зразків нанотрубок в таблиці наведено як  $\Delta$ (295-5 К).

BOHT (5 K)		ВОНТ:ДНК (5 К)		
<i>ω</i> , см <sup>-1</sup> ( <i>S</i> <sub>РДМ</sub> / <i>S</i> <sub>G+</sub> )	Δ(295-5 К), см <sup>-1</sup>	<i>ω</i> , см <sup>-1</sup> ( <i>S</i> <sub>РДМ</sub> / <i>S</i> <sub>G+</sub> )	Δ(295-5 К), см <sup>-1</sup>	
197.8(2.4)	-2.6	197.6(0.5)	-3.1	
202.7(2)	-2.1	202.6(0.7)	-2.7	
219.5(2.1)	-3,5	217.6(0.1)	-2.8	
224.2(2.1)	-2.7	223.8(0.5)	-2.4	
254.6(2.3)	-0.8	255.1(3.0)	-0.8	
259.8(4.3)	-1.0	259.9(0.5)	-1.0	
266.7(0.6)	-0.7	266.9(0.8)	-0.4	
285.9(2)	-0.5	286.1(2.1)	-0.6	
300.1(0.2)	-0.4	300.8(0.1)	-1.0	

Оскільки при зниженні температури відбувається зменшення термічного заселення фононних станів в нанотрубках, то це призводить до збільшення енергії електронних переходів [69]. Це збільшення відбувається на 10-20 меВ, причому величина цього зміщення різниться для нанотрубок з металевою і напівпровідниковою провідністю. Такі енергетичні трансформації, природно, змінюють і резонансні умови для нанотрубок. Так ВОНТ з енергіями електронних переходів більше ніж енергія лазерного випромінювання будуть виходити з резонансного вікна і інтенсивність смуг РДМ, відповідних таким нанотрубок, буде слабшати, а інтенсивність смуг РДМ нанотрубок з енергіями електронних переходів менших ніж енергія лазеру, буде навпаки, посилюватися.

Зниження температури призводить до високочастотного зсуву смуг РДМ, причому для металевих нанотрубок величина зсуву досягає 2.1-3.5 см<sup>-1</sup>, а для нанотрубок з напівпровідникової провідністю зсув менше (його величина менше 1 см<sup>-1</sup>). Відзначимо, що подібні зсуви смуг спостерігалися при зниженні температури і для ізольованих нанотрубок [77]. При 5 К зменшилася ширина смуг РДМ нанотрубок, для деяких смуг вона досягла значення 3 см<sup>-1</sup> (Таблиця 2.3).

Зниження температури від кімнатної до гелієвої також призводить до трансформації раманівського спектру нанотрубок в джгутах в області тангенціальної моди. Ми спостерігаємо зсув двох ліній, що описують  $G^+$ , в високочастотну область, приблизно, на 2.5 і 2 см<sup>-1</sup>, (для низько і високочастотної смуги, відповідно). У той час як зсув BWF не перевищує 3.6 см<sup>-1</sup>. При 5 К зменшується ширина смуг. Значно зменшується також і інтегральна інтенсивність низькочастотної компоненти G<sup>--</sup>, що описується функцією BWF (Рис. 2.7).

Температурний коефіцієнт  $\Delta \omega/T$ , який визначається по температурному зсуву смуги G<sup>+</sup> і характеризує температурні зміни силової константи C-C зв'язку, для нанотрубок в джгутах дорівнює -0.0083 см<sup>-1</sup>/К (діапазон 5-295 К). Ця величина близька до температурного коефіцієнту в ізольованих нанотрубках

[77], який був оцінений як -0.011 см<sup>-1</sup>/К. Відзначимо, що цей коефіцієнт для графена має в 2 рази більше значення [77].

Вплив температури на фононний спектр пов'язано з ангармонічним членом в потенційній енергії решітки нанотрубок, викликаним її температурним розширенням при зростанні температури. Таким чином, підвищення температури призводить до ослаблення силової константи С-С зв'язку і частота коливання буде знижуватися [88]. Ця проблема може виникнути для смуг РДМ, а також для смуг, віднесених до G моди нанотрубок, однак поведінка цих смуг різна і визначається типом провідності.

Для G<sup>-</sup> металевих нанотрубок, в температурну еволюції максимуму, крім ангармонічного члена, слід враховувати і вплив взаємодії фононів з електронами. Заповнення цих електронних станів залежить від температури за рахунок розподілу Фермі-Дірака, який визначає форму аномалії Кона. При підвищенні температури слабшає роль аномалії. Це повинно приводити до підвищення частоти LO фонона при зростанні температури, в протилежному напрямку щодо спектрального зсуву, викликаного ангармонічним членом. Ця різниця повинна знизити динаміку зсуву смуги BWF при підвищенні температури. Таким чином, зміна температури призведе до модифікації електронного екранування, а, отже, і змінить частоту LO фонона і це проявиться в раманівському спектрі.

Вплив низьких температур на раманівські спектри плівок ВОНТ:ДНК, в принципі, схожий на поведінку нанотрубок в джгутах (Рис. 2.7). Так при T=5 К для РДМ смуг металевих нанотрубок інтенсивність смуг зменшилася, в порівнянні зі смугами, віднесеними до нанотрубок з напівпровідникової провідністю. Співвідношення М:S склало 0.28. У той час як при 295 К ВОНТ:ДНК це співвідношення дорівнювало 2.15. При цьому співвідношення інтегральних інтенсивностей низькочастотної і високочастотної смуги РДМ металевих нанотрубок з 2.24 (при 295 К) збільшилася до 2.0. Ці цифри вказують на більш сильну трансформацію раманівського спектру ВОНТ:ДНК в області РДМ, ніж це спостерігалося для нанотрубок в джгутах.



Рис. 2.7. Фрагменти раманівських спектрів плівки ВОНТ:ДНК при 5 К в діапазоні частот коливань, відповідних РДМ (a) і G моді (b). Для порівняння на рисунку показано спектр ВОНТ:ДНК, зареєстрований 295 К. при Пунктирними лініями показані апроксимуючі лінії для спектра при 5 К.

Для смуг, розташованих в області тангенціальної моди в раманівських спектрах плівок ВОНТ:ДНК, зниження температури від кімнатної до гелієвої також призводить до високочастотного зсуву ВWF смуги на 2.5 см<sup>-1</sup>, а для іншої компоненти смуги G<sup>--</sup> він дорівнює 3.2 см<sup>-1</sup>. Максимуми ліній (описуваних лоренціанами), що використовувалися при апроксимації смуги G<sup>+</sup>, показують зсув ~2.5 і 4 см<sup>-1</sup>. Інтегральна інтенсивність BWF смуги зменшується при 5 К. У порівнянні з кімнатною температурою при 5 К зменшується ширина усіх смуг тангенціальної моди. Відзначимо, що високочастотний спектральний зсув смуг G-моди нанотрубок в оточенні ДНК відносно нанотрубок в джгутах,

який спостерігається при 295 К, відстежується і при гелієвій температурі (Рис. 2.8).



Рис. 2.8. Фрагменти раманівського спектра плівки ВОНТ:ДНК та джгутів нанотрубок при 5 К в діапазоні частот коливань, що відповідають РДМ (а) та Gмоді (b).

Температурний зсув смуги G<sup>+</sup> для плівки ВОНТ:ДНК дозволив визначити температурний коефіцієнт  $\Delta \omega/T$ , який дорівнює 0.01 см<sup>-1</sup>/К (5-295 К).

На Рис. 2.8. порівнюються раманівські спектри плівки ВОНТ:ДНК і джгутів нанотрубок при 5 К. З цього рисунку ми маємо відмітити, що при низьких температурах зберігається загальна спектральна картина, що була отримана при переході від джгутів нанотрубок до плівки ВОНТ:ДНК при 295 К (Рис. 2.4). Це частково пов'язано з тим, що заміна сильної міжтрубкової взаємодії на досить сильну взаємодію нанотрубки з полімером не привело до кардинальних змін в раманівському спектрі нанотрубок.

#### 2.4. Дослідження впливу оточення (рН) на оптичні властивості ВОНТ

Через істотну ван-дер-ваальсову взаємодію між нанотрубками, ΪX стримується, а унікальні властивості одиночних застосування значно нанотрубок нівелюються. Диспергування ВОНТ в водній суспензії за допомогою поверхнево-активної речовини є одним з можливих методів, що використовується для отримання стабільної дисперсії окремих нанотрубок. Характеристикою окремих ВОНТ є люмінесценція напівпровідникових нанотрубок в ближньому інфрачервоному діапазоні. Спектральні властивості ВОНТ залежать від властивостей зовнішнього оточення, типу поверхневоактивної речовини, рН водної суспензії і т.д.. Завдяки багатообіцяючим ВОНТ, особливо перспективам застосування в біологічних системах, включаючи доставку ліків, біосенсорики, біомедичні пристрої і клітинну біологію, необхідно знати їх спектральні властивості в різних середовищах.

Аніонні поверхнево-активні речовини найбільш широко використовуються для диспергування ВОНТ в воді. SDBS і SDS є найбільш популярними аніонними поверхнево-активними речовинами, але, як правило, кращим є перший. Було показано, що зміни рН водної суспензії впливають на фотолюмінесценцію ВОНТ і можуть навіть дестабілізувати суспензію і викликати флокуляцію [25,89]. Вплив pH на електронні властивості ВОНТ раніше вивчалося O'Connell зі співавторами [89], які спостерігали залежність люмінесценції і спектрів поглинання ВОНТ в суспензії з SDS від pH. Strano зі співавторами [90] припустили, що навколишні молекули кисню О<sub>2</sub> каталізували взаємодію Н<sup>+</sup> з бічною стінкою нанотрубки або ШЛЯХОМ зниження енергетичного бар'єру для протікання реакції, або безпосереднього шляхом участі в утворення комплексу з нанотрубками. Пізніше Dukovic зі співавторами [91] припустили, що розчинений кисень фактично утворює 1,4-ендопероксід над ароматичним кільцем в стільникового структурі вуглецевих нанотрубок.

При зниженні pH і переході в кислотний стан, 1,4-ендопероксіди можуть бути протоновані, що призводить до відкриття ендопероксідного кільця і утворення гідропероксид карбкатиона, що вводить дірку в валентну зону ВОНТ. Вони стверджували також, що ця делокалізована дірка відповідальна за гасіння люмінесценції за рахунок безвипромінювального процесу оже-рекомбінації. Вибір поверхнево-активної речовини може посилювати чи послаблювати вплив pH на спектральні властивості ВОНТ [92].

Іншим можливим способом отримання водної суспензії окремих нанотрубок є використання гідрофільних полімерів, які можуть обгортатися навколо трубки, приводячи тим самим до стабільної водної суспензії. Серед них ДНК є одним з перспективних полімерів. Передбачається, що гідрофобні азотисті основи адсорбуються на поверхні нанотрубок за допомогою взаємодії  $\pi$ - $\pi$ -стекінг, а гідрофільний цукрово-фосфатний кістяк спрямований в воду [93]. Як було показано, ДНК обгортають навколо нанотрубки під ультразвуком і забезпечують стабільну водну суспензію [93]. Вплив рН на напівпровідникові нанотрубки, загорнуті ДНК, ще недостатньо вивчено.

У цьому підрозділі представлено результати порівняльного аналізу впливу pH на оптичні властивості напівпровідникових вуглецевих нанотрубок, покритих SDS, SDBS і ДНК, з використанням люмінесценції і абсорбційної спектроскопії.

#### 2.4.1. Люмінесценція наногібридів ВОНТ при рН=3-11

На Рис. 2.9 (а) наведені спектри світіння ВОНТ:SDBS у водній суспензії при різних рН з лазерним збудженням  $\lambda_{exc}$ =532 nm в області 0.80-2.45 eB. ВОНТ були синтезовані методом CoMoCAT [94]. Найбільш інтенсивна смуга в спектрі випромінювання належить ВОНТ з хіральністю (6,5). Експериментальний спектр був розкладений на складові контури. Нами було використано 11 лоренціанів з напівшириною 30-40 меВ [5,26]. Положення лоренціанів і хіральність (n,m) відповідних ВОНТ, представлені при рН10 в Таблиці 2.4.

Спектральні особливості пов'язані з індивідуальними напівпровідниковими ВОНТ певного діаметру в яких міжзонні переходи відбуваються між першою парою сингулярностей ван Хова ( $E_s^{11}$ ). Отримані люмінесцентні спектри є підтвердженням присутності індивідуальних нанотрубок в суспензії з SDBS. Деякі смуги не можуть бути пов'язані з нанотрубками певної хіральністю тому що є суперпозицією смуг пов'язаних з різними нанотрубками з близькими діаметрами.

Як це видно на Рис. 2.9, зі зменшенням pH (в області між 11 і 9) інтенсивність випромінювання збільшується на 17% в той час як зменшення pH (від 9 до 4) призводить до невеликих змін інтенсивності. Нижче pH4 інтенсивність зменшується швидше, але це не перевищує 35% від максимальної величини. Також спостерігається спектральний зсув смуг (до 2 меВ) в область низьких енергій зі зменшенням pH.

На Рис. 2.9 (b) наведено спектри люмінесценції напівпровідникових ВОНТ в водній суспензії з SDS при різних рН. Інтенсивність зменшується значно при низьких pH (pH3.1) при яких інтенсивність падає до 5% відносно максимуму інтенсивності при рН11. Варто було помітити, що гасіння випромінювання відбувається безпосередньо зі зменшенням рН, починаючи з 11. Невеликий зсув (не більше 1 меВ) смуг в високоенергетичну область спостерігалося зі зменшенням pH. Порівнюючи Рис. 2.9 (a) і 2.9 (b), ми можемо відзначити, що гасіння випромінювання при зменшенні pH для суспензії ВОНТ з SDS більш драматичне в порівнянні з SDBS. Імовірно, що відмінність в такій емісійній поведінці обумовлено різною стабільністю структури міцел до кислотного впливу. У нашому випадку стабільність структури міцел залежить від взаємодії поверхнево-активної речовини з поверхнею вуглецевої нанотрубки. Обидві поверхнево-активних речовини мають схожий алкільний ланцюг, але SDBS також має бензольне кільце, яке істотно збільшує зчеплення мономера SDBS з поверхнею ВОНТ за рахунок  $\pi$ - $\pi$  взаємодії між бензольним кільцем і поверхнею вуглецевої нанотрубки [6, 95,96].



Рис 2.9. Спектри випромінювання напівпровідникових нанотрубок в водній суспензії з SDBS (a), SDS (b) і ДНК (c) при різних значеннях pH, отриманих при порушенні зеленим лазером з  $\lambda_{exc}$ =532 нм. Пунктирні лінії позначають лоренцеві криві, які використовувалися для обробки експериментального спектра.

Основна причина гасіння світіння нанотрубок, покритих поверхневоактивними речовинами, може бути пов'язана з руйнуванням міцел і з появою можливості доступу молекул води до поверхні нанотрубок, і, таким чином, поверхня може бути протонована, а такі структурні вузли гасять світіння. Згідно з попередніми дослідженнями формування міцел SDS на поверхні [97]. було SDS нанотрубок показано, ЩО молекули утворюють неструктурований адсорбований шар поверхнево-активної речовини на поверхні ВОНТ, в якому алкільний ланцюг, а також група зарядів поверхневоактивних речовин взаємодіють з поверхнею нанотрубки. На відміну від цього типу міцел, молекули SDBS досить міцно прикріплюються до поверхні ВОНТ і більш ефективно захищають їх від впливу навколишнього середовища в порівнянні з SDS.

Спектр водної суспензії ВОНТ:ДНК представлено на Рис. 2.9 (с). Що стосується спектрів ВОНТ в оточенні SDBS і SDS, то цей спектр було апроксимовано сумою 11 лоренціанів, положення яких представлені в Таблиці 2.4. У порівнянні з положенням максимумів в спектрах BOHT:SDBS, спостерігається зсув електронних смуг в низькоенергетичний діапазон на 20-30 меВ, що може бути пов'язано з протонуванням, який проявляється в результаті часткового покриття поверхні нанотрубки і, в результаті поверхня нанотрубки, що не покрита полімерною оболонкою, контактує з водою. Трансформація інтенсивності випромінювання ВОНТ, покритих ДНК при різних рН, показана на Рис. 2.9 (в). Так само, як і для вищевказаних поверхнево-активних речовин, цей наногібрид демонструє також зменшення інтенсивності світіння при зниження рН. Таким чином, інтенсивність випромінювання ВОНТ гаситься при рНЗ до 30% від максимального значення. У порівнянні з попередніми спостереженнями в суспензії ВОНТ:ДНК положення найбільш інтенсивної смуги (хіральність (6,5)) приблизно на 4 меВ зсувається в низькоенергетичну область при зниженні рН суспензії з 11 до 3. Щоб порівняти зміни в спектрах світіння ВОНТ, покритих різними поверхнево-активними речовинами і полімером, ми побудували залежність інтенсивності найбільш інтенсивної смуги (хіральність (6,5)) від pH (Рис. 2.10), нормуючи інтенсивність випромінювання кожного гібрида на максимальну інтенсивність в спектрі. Згідно з цим наведеними даними, мінімальне перетворення зі зміною pH відбувається в спектрі світіння BOHT:SDBS, і максимальне зменшення інтенсивності при низькому pH спостерігається в спектрах випромінювання BOHT:SDS. Залежність інтенсивності BOHT оберненої ДНК від pH займає проміжне положення серед досліджуваних поверхнево-активних речовин.

Таблиця 2.4. Розташування піків (Е, еВ) лоренціанів, використовуваних для апроксимації спектрів випромінювання напівпровідникових нанотрубок з SDBS і спектральним зсувом  $\Delta E$ (еВ) між піками в спектрах свічення BOHT:SDBS і BOHT:SDS або BOHT:ДНК. У таблиці наведено дані при рH10. (n,m) позначає хіральність нанотрубок [98].

№ лінії	BOHT:SDBS,	BOHT:SDBS-	BOHT:SDBS-	(n,m)
	E (eB)	BOHT:SDS,	ВОНТ:ДНК,	
		$\Delta E (eB)$	$\Delta E (eB)$	
1	0.931±0.001	0.021	-0.019	(9,7)
2	0.992±0.001	0.006	-0.031	(10,3), (9,5)
3	1.046±0.001	-0.003	-0.014	(11,3)
4	1.077±0.001	-0.002	-0.014	(8,6)
5	1.107±0.0005	0.002	-0.015	(8,4), (7,9)
6	1.165±0.0005	0.004	-0.018	(10,2)
7	1.204±0.0002	-0.001	-0.018	(7,5)
8	1.255±0.0002	-0.009	-0.016	(6,5)
9	1.296±0.0005	0	-0.021	(8,3)
10	1.366±0.002	-0.005	-0.031	(9,1)
11	1.407±0.001	-0.007	-0.020	(6,4)



Рис. 2.10. Залежність нормованої інтенсивності випромінювання напівпровідникових нанотрубок з SDBS (--■--), SDS (—•—) та ДНК (··▲··) від рН водної суспензії.

#### 2.4.2. Спектроскопія поглинання наногібридів ВОНТ при рН=3-11

Зміна інтенсивності випромінювання під впливом зовнішніх факторів може бути викликано змінами в заселеності збуджених станів і/або появою центрів гасіння. Інформація про заселеність збуджених станів може бути отримана за допомогою абсорбційної спектроскопії. Таким чином, вивчення впливу рН на спектральні властивості ВОНТ не може бути завершено в повній мірі без спектрів поглинання. Спектри поглинання світла в ближньому ІЧ діапазоні ВОНТ в водній суспензії з SDBS, SDS, ДНК були зареєстровані при рH=3-11 [5]. На Рис. 2.11 показані фрагменти (частини) цих спектрів в діапазоні 1.1-1.6 еВ, які характеризують головним чином перший електронний перехід ( $E_s^{(1)}$ ) в напівпровідникових ВОНТ з хіральністю (6,5), що переважає в наших зразках [25,26]. Поглинання світла в високоенергетичній частині спектру, викликане поглинанням  $\pi$ -плазмонів, було вилучено з використанням

ступеневого закону (~ $A\lambda^{-b}$ ), де A і b - параметри, які були отримані при апроксимації спектру [99]. В спектрі поглинання нанотрубок СоМоСаt поблизу інтенсивної смуги, що належить ВОНТ з хіральністю (6,5), спостерігаються кілька смуг, які відповідають ВОНТ з різними діаметрами і хіральністю. Як видно з Рис.2.11 (а) і Рис. 2.11 (с), інтенсивність смуг поглинання ВОНТ:SDBS і ВОНТ:ДНК поблизу переходу  $E_s^{11}$  змінюється незначно (менше 20%) з пониженням рН. Навпаки, інтенсивність випромінювання суспензії ВОНТ:SDS зменшується з пониженням рН, в той час як смуги, що відповідають  $E_s^{22}$ переходу, розташованого на 2.2-2.3 еВ, практично не змінюються. Цей результат показує, що в суспензії ВОНТ:SDS відбувається виснаження населеності валентної зони нанотрубок, яка забезпечує інтенсивність першого електронного переходу. Очевидно, що відбувається часткове руйнування структури міцел, і, таким чином, протони досягають поверхні трубки, рекомбінуючи з електронами, а валентна зона частково спустошується.

Що стосується залежності інтенсивності світіння смуги (6,5) (Рис. 2.10), ми побудували залежність інтенсивності поглинання найбільш інтенсивної 1.25 еВ смуги від рН (Рис. 2.12) для трьох водних суспензій ВОНТ. З аналізу цього рисунку видно, що інтенсивність смуг суспензій ВОНТ:SDBS і ВОНТ:ДНК в області  $E_s^{11}$  становить менше 20% при зменшенні рН, тоді як інтенсивність смуги в суспензії ВОНТ:SDS падає до 25% від максимального значення. Той факт, що інтенсивність випромінювання ВОНТ:SDS гаситься до 5% від максимального значення, вказує на те, що це сильне гасіння обумовлено зменшенням заселеності електронних рівнів, а також появою на поверхні трубки центрів гасіння. Це спостереження підтверджується висновками, зробленими на основі аналізу спектрів світіння нанотрубок, що базується на тому, що низький рівень рН руйнує міцели, утворені SDS навколо нанотрубок, однак молекули SDBS в міцелі демонструють вищі захисні властивості проти впливу рН. Як добре відомо [93], полімер, обгорнутий навколо ВОНТ, взаємодіє з поверхнею трубки через  $\pi$ - $\pi$ -38'язування азотистих основ з  $\pi$ -

електронною системою нанотрубок. Полімерне покриття навколо нанотрубки демонструє також високу стабільність і стійкість до зовнішнього впливу.



Рис. 2.11. Спектри поглинання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні водних суспензій: BOHT:SDBS (a), BOHT:SDS (b) і BOHT:ДНК (c). Кожен спектр було зсунуто на адитивну величину уздовж осі ординат.



Рис. 2.12. Залежність нормованої інтенсивності поглинання напівпровідникових нанотрубок з SDBS (--■--), SDS (—•—) та ДНК (··▲··) від рН водної суспензії.

#### 2.5. Висновки до Розділу 2

1. Виявлено, що при осадженні водної суспензії ВОНТ:ДНК відбувається значне розширення смуг люмінесценції ВОНТ (майже в 2 рази) і зміщення спектрів в низькоенергетичну область. Трансформація в спектрі, найімовірніше, пов'язана зі зростанням механічної напруги в нанотрубках, створюваної полімером в плівці.

2. Вперше досліджено температурна еволюція спектрів світіння ВОНТ в плівках з ДНК та виявлено зсув смуг в високоенергетичну область при зниженні температури, що обумовлено зменшенням механічної напруги, створюваною полімером.

3. Низькотемпературні раманівські дослідження плівок ВОНТ:ДНК окремих вуглецевих нанотрубок, ізольованих завдяки біополімеру, дозволили виявити різну температурну поведінку радіальної коливальної моди нанотрубок з металевої та напівпровідникової провідністю, що, скоріш за все, пов'язано з їх різною електрон-фононної взаємодію. 4. Виявлено температурний коефіцієнт  $\Delta \omega/T$ , який визначається по температурному зрушенню смуги G<sup>+</sup> в плівки ВОНТ:ДНК та дорівнює 0.01 см<sup>-1</sup>/К і має близьке значення (0.0083 см<sup>-1</sup>/К) для нанотрубок в джгутах. Відповідна поведінка обумовлена значною механічною напругою, що здійснює полімер.

5. Порівняльний аналіз абсорбційних і емісійних спектрів водної суспензії ВОНТ з різними аніонними поверхнево-активними речовинами (SDBS та SDS) і полімером ДНК показує, що аніонна поверхнево-активна речовина SDBS демонструє високу стабільність міцел при різних рН, на відміну від іншої аніонної поверхнево-активної речовини SDS. ДНК займає проміжне місце серед вивчених поверхнево-активних речовин. При низьких значеннях рН в суспензії BOHT:SDS відбувається руйнування структури міцел, і протони (з води) можуть досягати поверхні трубки, рекомбінувати з електронами і, як наслідок, виснажувати валентну 30HV. Відзначимо шо випромінювання також. напівпровідникових ВОНТ призводить до більш різких змін при зниженні рН, оскільки на додаток до часткового виснаження валентної зони на поверхні трубки утворюються центри гасіння при низькому рН.

# РОЗДІЛ З. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОГІБРИДІВ, УТВОРЕНИХ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

## 3.1. Вступ

У розділі наведено результати дослідження наногібридів вуглецевих одностінних нанотрубок, які формувались у зв'язані конгломерати в водних суспензіях. Але перспективність, натомість, полягає саме в отриманні плівки таких зв'язаних нанотрубок. Перехід від водної суспензії до плівки обумовлено практичністю використання плівок у побутових, науково-прикладних та інших цілях. В цьому контексті упорядкування нанотрубок у заданому напрямку сприятиме збільшенню ефективності передачі заряду/енергії між сусідніми нанотрубкам, створюючи провідникову сітку. Упорядкованість може здійснюватись декількома способами, та механічне розтягнення полімерних плівок для створення виділеного напрямку є найбільш простим та ефективним методом. Для того, щоб нанотрубки не злипались та утворили сітку, об'єм між ними повинен заповнюватись діелектричним заповнювачем де дистанція між нанотрубками можна контролювати. Додавання порфірину у суспензію вуглецевих нанотрубок, загорнутих ДНК, призводить до утворення V специфічних комплексів наногібридів зв'язаних порфіринами. В цих комплексах спостерігається переніс заряду між порфірином та нанотрубкою. Такі мультифункціональні комплекси можуть бути використані як фоточутливі мікроелектроніці. Упорядкованість елементи v нанотрубок збільшує ефективність переносу заряду між сусідніми нанотрубками. У розділі також наводиться порівняння ефективності переносу енергії між порфірином та нанотрубками у водному середовищі та у желатиновій плівці.

# **3.2.** Спектральні дослідження наногібридів вуглецевих одностінних нанотрубок з полімером ДНК в желатиновій плівці

У цьому підрозділі наведено результати дослідження комплексів ВОНТ з полімером ДНК, які були поміщені в желатинову плівку і впорядковані вздовж одного напрямку за рахунок механічного витягування плівки [7,28]. Нами були задіяні найбільш інформативні оптичні методики, що успішно застосовуються для паспортизації ВОНТ і аналізу впливу зовнішнього оточення на окремі нанотрубки. Полімер ДНК, обвиваючись навколо окремих нанотрубок в результаті обробки ультразвуком, перешкоджав повторній агрегації нанотрубок в джгути та створював перспективи створення на основі біомодифікованих ВОНТ сенсорних приладів [27,28].

В роботі, представленої в цьому підрозділі, нами були використані ВОНТ синтезовані CoMoCat методом (тип партії SWeNT® SG 65, SouthWest NanoTechnologies, USA). Особливістю даної партії є те, що більш ніж 90% нанотрубок мають напівпровідниковий тип провідності і зокрема більше >50% це ВОНТ з хіральністю (6,5). Середній діаметр партії нанотрубок дорівнює близько 0.8±0.1 нм.

Водна суспензія ВОНТ з ДНК була отримана в буфері (10<sup>-3</sup> NaCl i какоділат натрію при рН7) після обробки ультразвуком протягом 60-70 хв (1 Вт, 44 kHz) і центрифугування з кутовим прискоренням 70 000 g протягом 40 хв. Однониткова ДНК була отримана з двониткового полімеру (екстрагованого 3 еритроцитів курчат, Reanal, Budapest, Hungary) методом повного розплавлення при 90°С і подальшого охолодження. Електрофорез фрагментів ДНК показав, що їх середня довжина становить близько 300 пар основ. Концентрація нанотрубок склала 0.2 мг/мл і співвідношення ВОНТ:ДНК склала 1:1. Суспензії були отримані в дистильованій воді з електричним опором 18 МОм.

В водну суспензію ВОНТ:ДНК було додано желатин (Sigma-Aldrich, Europe) в співвідношенні 1:5. Отримана суспензія була оброблена ультразвуком протягом 40 хв. Отримана желатинова суміш була осаджена на підкладку. В

процесі висушування плівка була витягнута в 2.5 рази. Товщина плівки дорівнювала близько 0.1 мм. Схема отримання желатинової плівки з наногібридами ВОНТ:ДНК наведено на Рис. 3.1.



Рис. 3.1. Процес отримання витягнутої желатинової плівки з ВОНТ:ДНК [7].

Спектри оптичного поглинання отриманої плівки були записані за допомогою подвійного спектрофотометру (Ніtachi M 356, Japan) в області 400-1100 нм. Поляризовані раманівські спектри були записані за допомогою He-Ne лазера з довжиною хвилі випромінювання 632.8 нм (1.96 eB) в 90<sup>0</sup> поляризаційній конфігурації при кімнатній температурі. Щільність лазерного світла становила менш ніж 0.7 мВт/мм<sup>2</sup>. В спектральних дослідженнях точність визначення G<sup>+</sup> смуги в раманівських спектрах нанотрубок не перевищувала ±0.2 см<sup>-1</sup>. Така точність була можлива при спектральній прив'язці до плазмових лініях в спектрі випромінювання He-Ne лазера. Раманівське розсіяння реєструвалося за допомогою ПЗЗ в VV поляризаційний геометрії (поляризація розсіяного і збудливого випромінювання збігаються) в частотному діапазоні 1500-1650 см<sup>-1</sup>. Поляризаційні раманівські спектри були записані при різних кутах (θ) між поляризацією падаючого випромінювання і напрямком витягування плівки. Оптична схема поляризаційного раманівського експерименту в геометрії VV представлена на Рис. 3.2.



Рис. 3.2. Схема раманівського експерименту з поляризаційною геометрією VV. Поляризація лазерного випромінювання паралельна осі Z. OA - напрям витягування плівки; OB напрям між вибраною орієнтацією композитів нанотрубок та OA.

На Рис. 3.3 наведено спектри поглинання желатинової ВОНТ:ДНК плівки в спектральному діапазоні 400-1150 нм. Високоенергетична інтенсивна частина спектра, обумовлена поглинанням π-плазмонів була віднята для спрощення ідентифікації смуг, пов'язаних з електронними переходами в нанотрубках. Отримані спектри були розкладені на складові контури, що описувались функцією Гауса. Кожен пік був пов'язаний нами з ВОНТ певної хіральності. Спостереження спектрально-розв'язаних електронних полос обумовлено тим, ДНК запобігає повній полімер агрегації нанотрубок ШО V джгути. Ідентифіковані смуги належать до нанотрубок напівпровідникового типу провідності. У діапазоні 800-1150 нм знаходяться смуги, обумовлені електронними переходами між першою парою сингулярностей Ван Хова ( $E_{11}^{s}$ ). Смуги, розташовані в діапазоні 500-800 нм пов'язані з переходами між другою парою (E<sub>22</sub>). Електронні смуги, представлені в діапазоні 400-500 нм відповідають електронним переходам в металевих нанотрубках (Е11). Внаслідок  $90^{0}$ відносно плівки на направлення витягування повороту плівки спостерігається значне зменшення інтенсивності смуг в спектрах поглинання плівки [100]. Поляризаційна залежність спектрів поглинання від кута (0) між вектором електричного поля і напрямком витягування плівки обумовлена значною відмінністю в поляризованості нанотрубок для світла поляризованого вздовж і перпендикулярно до осі нанотрубки [101].



Рис. 3.3. Спектри поглинання світла в желатиновій плівці ВОНТ:ДНК. Пунктирними лініями показані апроксимуючі контури. У дужках показані хіральності ВОНТ з якими асоціюються смуги поглинання.

На Рис.3.4 показані раманівські спектри желатинової плівки ВОНТ:ДНК у частотному діапазоні 1520-1650 см<sup>-1</sup> при різних кутах між вектором електричного поля збуджуючого випромінювання і напрямом розтягнення плівки. Найбільш інтенсивна смуга поблизу 1590 см<sup>-1</sup> асоціюється з так званою G<sup>+</sup>-модою і структурована смуга з максимумом поблизу 1550 см<sup>-1</sup> з G<sup>-</sup>-модою. G<sup>+</sup> і G<sup>-</sup> вироджуються з  $E_{2g}$  смуги в графіті через періодичні граничні умови уздовж окружності нанотрубки. G<sup>+</sup> може бути асоційована або з повздовжним коливанням (LO) удовж напівпровідникових нанотрубок та поперечним коливанням (TO), що спостерігається уздовж окружності в металевих нанотрубках з  $\omega_{S,LO} > \omega_{M,TO}$  [102]. Під контуром G<sup>-</sup> спостерігається перегравання частотного положення та  $\omega_{S,TO} > \omega_{M, LO}$ . Відповідно до теорії груп: шість раманівських смуг можуть бути виявлені в області G-смуги - дві  $A_{1g}$ , дві  $E_{1g}$ , і дві  $E_{2g}$  моди для ахіральних («зигзаг» і «крісло») і дві A, дві  $E_1$ , і дві  $E_2$  фононні

хіральних нанотрубок [103]. Аналіз спектрів поглинання моди для досліджуваної плівки виявив, що в резонансі з енергією лазерного випромінювання можуть перебувати переважно хіральні нанотрубки (10,3), (11,1), (7,6), (7,5) і (8,3) [104]. Таким чином, представлений спектр на Рис. 3.4, може бути суперпозицією декількох мод які належать, переважно, до хіральних нанотрубок з близькими значеннями діаметрів. Виходячи з цього, А моди можуть з'являтися в zz i xx-поляризованих раманівських спектрах, де вісь z спрямована уздовж осі нанотрубки. Двічі вироджені Е<sub>1</sub> моди можуть бути виявлені в xz і zx-поляризаційних конфігураціях і E<sub>2</sub> моди в xx-геометрії [98]. Відомо, що положення  $G^+$  для металевих та напівпровідникових нанотрубок демонструє слабу залежність від діаметру на відміну від  $G^{-}$  [103]. Це означає, що А, Е<sub>1</sub> та Е<sub>2</sub> моди нанотрубок з близькими значеннями діаметрів мають близькі частотні положення.

Аналіз G-моди в раманівських спектрах ВОНТ: ДНК, зареєстрованих при  $\theta = 0^{0}$ , показують, що низькочастотна смуга 1540 см<sup>-1</sup> має симетричну форму. Відомо, що в тих випадках, коли ця смуга має асиметричну форму з затягнутим фронтом в низькочастотну область та вдало апроксимується функцією BWF, вона може бути асоційована з наявністю металевих нанотрубок. Таким чином, експерименту можна результати пояснити тим фактом, ЩО більше напівпровідникових нанотрубок, ніж металевих, знаходиться в резонансі з лазерним збудженням 632.8 нм (1.96 eV) [104]. Це дозволяє нам використовувати мінімально допустиму кількість симетричних функцій Фойгту, для апроксимації тангенціальної смуги, які є згортками функцій Лоренца і Гауса. Функція Лоренца враховує час життя фононів та функція Гауса описує уширення, що обумовлено спектральною роздільною здатністю спектрометру. Вставка на Рис. 3.4 показує апроксимацію G-моди, проведеної при  $\theta = 0^0$ . У зразку, що містять нанотрубки обох видів провідності, низькочастотна лінія G+-смуги раніше була віднесена до нанотрубок з металевою провідністю, а лінія з більш високою частотою пов'язана з напівпровідниковими ВОНТ [85]. Смуги, ЩО використовуються ДЛЯ

апроксимації, не можна однозначно асоціювати з металевими (низькочастотна лінія) або з напівпровідниковими ВОНТ (високочастотна лінія) відповідно, оскільки інтенсивність першої смуги переважає над інтенсивністю другої, тоді як вміст металевих нанотрубок у зразку істотно нижче, ніж напівпровідникових. Тому ми зв'язали дві лінії в смузі G+ поблизу 1591.7 та 1595.1 см<sup>-1</sup> з A та  $E_1$  модами, відповідно.

Обертання зразка на кут в відносно вектору електричного поля лазерного випромінювання призводить до значного зменшення інтенсивності G<sup>+</sup>-моди і досягає свого мінімуму при  $\theta = 90^{\circ}$  (Рис. 3.4). Це пояснюється так званим ефектом, поляризація лазерного випромінювання антенним коли перпендикулярна осі нанотрубки [105]. Аналіз спектрів виявив, що в спектрах з  $\theta > 60^{\circ}$  з'являється додаткова смуга поблизу 1606 см<sup>-1</sup>, яка може бути пов'язана з  $E_2$  модою. На Рис. 3.5 приведена залежність інтенсивності A і  $E_1$  мод при різних значеннях кута між вектором електричного поля і напрямом розтягнення плівки. Ідентифікація А, Е<sub>1</sub> та Е<sub>2</sub> мод у раманівських спектрах ізольованих нанотрубок, вбудованих в матрицю желатину, відповідає поляризованим раманівським спектрам індивідуальних ВОНТ [105]. Інтенсивність G<sup>-</sup>моди досить слабка, що ускладнює її аналіз і не розглядається в рамках цієї роботи.

На Рис. 3.6 приведена залежність інтенсивності G<sup>+</sup>-смуги від  $\theta$ , що показано на Рис. 3.4. Інтенсивність G<sup>+</sup>-смуги демонструє максимум при  $\theta \approx 0^{0}$  коли  $\vec{E}$  направлено паралельно до осі нанотрубки та напрямку розтягнення плівки та поступово зменшується при 90<sup>0</sup> при перпендикулярному напрямку  $\vec{E}$ . Така поведінка може бути описано конволюцією двох функцій [106]:

$$I_{VV}(\theta) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} f(\varphi) \cos^4(\theta - \varphi) d\varphi + A_{VV}$$
(3.1)

, де  $f(\varphi)$ -функція Гауса,  $\varphi$ -кут між напрямком витягування плівки і віссю нанотрубки,  $A_{VV}$  кутовий параметр (Рис. 3.2). Апроксимація еволюції інтенсивності G<sup>+</sup> за допомогою (3.1) наведено на Рис. 3.6. Чисельне рішення інтегралу (3.1) дозволило виявити, що близько 62% нанотрубок спрямовані в діапазоні ±15° відносно напрямку витягування плівки.



Рис. 3.4. Раманівські ВОНТ:ДНК плівки при значеннях кута θ. На вставці показано G-смуги розкладання на складові Вузькі лінії, помічені контури. зірочками, є плазмовими лініями Не-Ne-лазера і використовувалися нами для частотної прив'язки спектрів.



Рис. 3.6. Інтенсивність G<sup>+</sup>-смуги зареєстрованої в раманівських спектрах плівки ВОНТ:ДНК в залежності від значення кута *θ*. Червона пунктирна лінія описується Рівнянням (3.1).



спектри Рис. 3.5. Залежність інтенсивності A і різних  $E_1$  мод від кута  $\theta$ .



G<sup>+</sup>-смуги Рис. 3.7. Кутова залежність положення анівських G+-смуги у раманівських спектрах ДНК в ВОНТ:ДНК. Червоні штрихові лінії кута θ. можуть добре описуватись cos<sup>2</sup>(θ).

Представлені раманівські спектри нанотрубок, інтегрованих в желатинову матрицю на Рис. 3.4, демонструють помітний зсув G+-смуги як функції  $\theta$ . Кутова залежність позиції G+ показана на Рис. 3.7. Зміщення G+ у високочастотну область дорівнює приблизно 3 см<sup>-1</sup> при обертанні композитних плівок нанотрубок від  $0^0$  до  $90^0$ .

Як було показано на Рис. 3.4, G+ смуга може бути апроксимована трьома модами A,  $E_1$  та  $E_2$ . Ці моди можуть мати різну кутову залежність [107]. На Рис. 3.5 представлена кутова залежність інтенсивності найбільш виражених A та  $E_1$ мод в раманівських спектрах ВОНТ:ДНК. Мода A демонструє більшу інтенсивність поблизу  $\theta \approx 0^0$  на відміну від  $E_1$ , яка має мінімальне значення і описує протилежну поляризаційну поведінку. Інтенсивність моди A поступово зменшується зі збільшенням  $\theta$  до мінімуму приблизно при 90<sup>0</sup>. Значні зміни інтенсивності пояснюються значним упорядкуванням нанотрубок, вбудованих в желатиновій плівці. Низька інтенсивність смуги  $E_2$  дає досить високу похибку при  $\theta > \sim 60^0$ , що не дозволяє провести аналіз її кутової залежності.

На закінчення ми представили аналіз поляризаційних раманівських спектрів желатинових плівок, що містять відокремлені упорядковані ВОНТ оповиті полімером ДНК. Виявлено сильну залежність положення G+ від кута поляризації, що обумовлено вираженим упорядкуванням окремих ВОНТ у плівці. Виконана кількісна оцінка орієнтованих нанотрубок показала, що приблизно 62% ізольованих ВОНТ оповитих ДНК в желатиновій плівці упорядковані в діапазоні  $\pm 15^0$  до напрямку розтягування. Аналіз G+-моди виявив три компоненти, що можуть бути пов'язані з A,  $E_1$  та  $E_2$  в межах її контуру. Кутова залежність більш виражених A та  $E_1$  мод має протилежну динаміку, коли максимальна інтенсивність моди A корелює з мінімальною інтенсивністю  $E_1$  при  $\theta \approx 0^0$ . Проведені дослідження ВОНТ:ДНК композитів в желатиновій матриці показують простий метод для отримання упорядкованих біофункціоналізованих вуглецевих нанотрубок всередині гнучкої полімерної матриці. Він також може використовуватися для виготовлення величезних гнучких напівпрозорих плівок з вбудованими наноелектродами.
### 3.3. Дослідження впливу упорядкованості ВОНТ на балометрічні характеристики плівок ВОНТ в полімерній матриці

За останнє десятиліття фотопровідність вуглецевих нанотрубок (ВНТ) викликала великий інтерес із-за можливого застосування їх унікальних оптоелектронних властивостей розробки фоточутливих для нових наноматеріалів для фотогальваніки, фотоприймачів і болометрів. Більшість цих досліджень були пов'язані з фотопровідниковими властивостями ВНТ під впливом видимого та ближнього інфрачервоного світла окремих вуглецевих нанотрубок, джгутів або плівок [108, 109], ВОНТ-полімерні композити [110] і ВНТ/напівпровідникові інтерфейси [109]. Піонерська робота [108] і більш пізні дослідження [111] показали, що основний внесок в фотовідгук плівки ВНТ обумовлено поглинанням світла. Фотопровідність ВНТ за рахунок дисоціації екситонів на вільні носії є незначним ефектом, який зазвичай спостерігається в наносекундному часовому масштабі. Показник добротності болометричного матеріалу включає високе значення температурного коефіцієнту опору (ТКО), низьку теплоємність і відмінну ізоляцію від навколишнього середовища, щоб максимізувати чутливість і мінімізувати час відгуку. Проведені дослідження матеріалів на основі ВОНТ для застосування для температурного зондування можна розділити на дві основні групи: і) окремі ВОНТ або джгути, отримані хімічним осадженням з газової фази (CVD) або методом вакуумної фільтрації [108] та іі) ВОНТ-полімерні композитні плівки, де ВОНТ рівномірно розташовані в полімерній матриці [111]. Itkis et al. проінформував о досягнення ТКО≈1% К-1 при кімнатній температурі [108] для тонкої плівки ВОНТ, розміщеної в вакуумі, що дорівнює ТКО болометрів оксиду ванадія. Lu et al. [112] продемонструвала чутливість 250 ВВт<sup>-1</sup> для ВОНТ розміщених в кремнієвих мікроканалах. Chen et al. [113] та Алієв [111] досліджували фотовідгук композитів ВОНТ-полімер, що демонстрували значні зміни питомого опору під впливом світла у видимому та ближньому червоному діапазоні у порівнянні з плівками ВОНТ. Дивлячись на ці вражаючі результати, як і раніше залишаються проблеми. Наприклад, спектральний відгук ВНТ

болометрів вивчався в основному в діапазоні 400-2000 нм (видимий та ближній ІЧ діапазон), і дуже мало було повідомлено для середнього ІЧ діапазону (2500-20000 нм). Крім того, рівна залежність фотовідгуку у всьому спектральному діапазоні є важливою умовою для функціонування болометру. Інша проблема пов'язана з новими підходами, які можуть допомогти отримати високі значення ТКО, що дорівнюватимуть або перевищуватимуть значення для сучасних зразків стандартних болометричних матеріалів. Як було запропоновано [111], це може бути досягнуто шляхом відпалу плівки ВОНТ і зменшенням товщини плівки. Однак така процедура приводить до отримання плівки з товщиною, що дорівнює менш ніж 100 нм та яка є дуже тендітна, і її використання, в недоцільно. Змішування BOHT конструкції пристрою, 3 полімерами забезпечило отримання стійких тонких шарів, але значення ТКО були досить низькими (0.1-0.3% К<sup>-1</sup>) [111]. Нарешті, до теперішнього часу нічого не повідомлялося про ІЧ-поляриметрію заснованої на анізотропії ВОНТ у плівці або композиту ВОНТ-полімеру, що дозволяє аналізувати тепловий відгук в поляризованому світлі.

В цьому розділі ми наводимо результати дослідження нового композитного болометричного матеріалу з розширеними ІЧ-характеристиками [8]. Зразки були виготовлені шляхом розпилювання диспергованих в розчиннику напівпровідникових ВОНТ на тонку полістирольну мембрану, таким чином, що полістирол частково розчинявся розчинником. В результаті ВОНТ інтегрувались в полімерну матрицю з поступовим зменшенням їх концентрації зверху до нижньої частини плівки. Композит, що складався з анізотропноупорядкованих ВОНТ для болометричних цілей, було досліджено в середньому ІЧ діапазоні (2.5-20 мкм).

## 3.3.1. Розрахунок теплових характеристик композитної плівки ВОНТ з експоненціальним розподілом

Зміна температури при ІЧ-освітленні може бути виражено за допомогою рівняння:

$$\Delta T = \int_{0}^{d} \Delta T(z) dz = \int_{0}^{d} \frac{\varepsilon(z)W}{G(z)} dz$$
(3.2)

, де *W*-потужність падаючого світла,  $\varepsilon(z)$  и G(z)-коефіцієнти поглинання світла і теплопровідності на глибині *z* від поверхні плівки. Композитна теплопровідність G(z) дорівнює:

$$G(z) = m_{NT}(z) \frac{G_{NT}}{m_{NT}(z) + m_{P}(z)} + m_{P} \frac{G_{P}}{m_{NT}(z) + m_{P}(z)}$$
(3.3)

, де  $m_P(z) = \frac{M_P}{d}$ ,  $M_P$ -загальна полімерна маса ( $M_P \gg M_{NT}$ ),  $G_{NT}$  і  $G_P$ -температурна провідність ВОНТ і полімеру,  $m_{NT}(z) = Be^{-kz}$ , де константа  $B = M_{NT} \frac{k}{1 - e^{-kd}}$ ,  $M_{NT}$ загальна маса ВОНТ, d-товщина плівки, k-експоненціальний параметр. Беручи до уваги, що  $\varepsilon(z) = \varepsilon m_{NT}(z) \frac{d}{M_P}$ , вважаючи, що W=1 і заміщаючи (3.3) в (3.2), рівняння для  $\Delta T$ :

$$\Delta T = \int_{0}^{d} \frac{\varepsilon (1 + De^{-kz})}{(G_{NT} + \frac{G_P}{D}e^{kz})} dz$$
(3.4)

, де  $D = d \frac{B}{M_p}$ . Рівняння (3.4) може бути використано для чисельного розрахунку зміни температури для композитної плівки з експоненціальним розподілом щільності BOHT і для оцінки чутливості *Rv* відповідно до рівняння (3.4) якщо

R(Z) та  $\alpha(z)$  відомі.

### 3.3.2. Фотовідгук ізотропних плівок ВОНТ і ВОНТ-полістирол

На Рис. 3.8 (а), (б) показана залежність фотовідгуку (при постійному зміщенні струму) в ізотропній плівці ВОНТ і ВОНТ-полістирол. Болометричне походження фотовідгуку підтверджується наступними фактами: і) для виявлення ІЧ-фотовідгуку ми використовували глобар для інфрачервоного

світла з максимумом поблизу 6.6 мкм [8]. Застосування широкосмугового ІЧфільтру (довжина хвилі відсічення 2 мкм) пропорційно зменшувало амплітуду сигналу без зміни часу відгуку. Оскільки ВОНТ не мають міжзонних електронних переходів в цьому спектральному діапазоні (2-20 мкм), це спостереження свідчить про незначний внесок фотопровідності вільних носіїв в загальний фотовідгук в ближньому інфрачервоному та видимому діапазоні світла. Це перше спостереження фотовідгуку ВОНТ, в якому механізм фотопровідності вільних носіїв, що пов'язаний з дисоціацією екситонів, може бути повністю виключений. В інших роботах [113] з використанням джерела ближнього ІЧ/білого світла було заявлено: що фотопровідність обумовлена вільними носіями та співіснує з тепловим фотовідгуком, оскільки міжзонні переходи  $E_{11}^{s}$  і  $E_{22}^{s}$  (розташовані на довжинах хвиль менше  $\approx 1600$  нм для напівпровідникових ВОНТ з діаметром 0.8-1.2 нм) можуть привести до генерації фото носіїв; відносно тривалий час відгуку (30-50 мс для ВОНТ і 150-500 мс для плівок ВОНТ-полістирол); залежність чутливості і часу відгуку від питомого опору плівки, теплопровідності і значень ТКО, які є типовими параметрами, котрі характеризують болометричний відгук.



Рис. 3.8. Часова еволюція відгуку як функція часу ІЧ-опромінення (0.19 мВт мм<sup>-2</sup>) (а) плівка ВОНТ має чутливість 2 ВВт<sup>-1</sup> і час відгуку 30 мс і (b) плівка ВОНТ-полістирол, що має чутливість 21.5 ВВт<sup>-1</sup> і час відгуку 180 мс. Стрілки показують початок і кінець опромінення ІЧ джерелом.

Важливою характеристикою болометричного матеріалу є площинність електричного фотовідгуку в широкому спектральному діапазоні. Повідомлялося, що плівка з багатошарових нанотрубок (ВБНТ), нанесеної як теплопоглинач на поверхню піроелектричного кристалу LiTaO3, забезпечує отримання, відносно, плоскої залежності фотовідгуку в діапазоні 1-14 мкм [114]. Однак чутливість ВОНТ в цьому спектральному діапазоні показує суттєве відхилення від площинності [115]. На Рис. 3.9(а) показано спектр поглинання ВОНТ в діапазоні 2.5-20 мкм. Примітно, що фотовідгук в тому ж спектральному діапазоні (Рис. 3.9 (б), (с)) має, майже, постійний характер для плівок ВОНТ і ВОНТ-полімер.



Рис. 3.9. (а) Спектр поглинання ВОНТ в середньому ІЧ діапазоні. Залежність фотоструму плівок (b) ВОНТ та (c) ВОНТ-полістирол нормованих на спектральні характеристики глобара.

Чутливість до зміни напруги ( $R_V$ ) для композиту значно вище, ніж для чистої плівки ВОНТ, що відповідає попереднім дослідженням [111,113]. З деякими обмеженнями, в нашому випадку, без урахування джоулевого нагрівання і градієнту концентрації ВОНТ з плівці з полістиролу  $R_V$  може бути виражена як:

$$R_V = \frac{IR\alpha\varepsilon}{G}$$
(3.5)

, де *I*-струм, *R*-опір плівки, α-тепловий коефіцієнт опору (ТКО), *ε*-коефіцієнт ІЧпоглинання, а *G*-теплопровідність композитної плівки ВОНТ-полістирол. Значно більша висока теплопровідність ВОНТ, у порівнянні з полістиролом (20 Вт/мК проти 0.08 Вт/мК, відповідно), може легко пояснити низьку чутливість та більш короткий час відгуку плівки ВОНТ у порівнянні з композитними плівками. Крім того, ТКО для композитних зразків перевищує ТКО для ВОНТ, що узгоджується з попередніми дослідженнями [111] і нашими результатами (Таблиця 3.1).

#### 3.3.3. Градієнтній розподіл ВОНТ в полімерній матриці

Відмінною особливістю композиту ВОНТ-полістирол є градієнтний, нерівномірний розподіл ВОНТ всередині полімерної матриці. Причиною цього є використання дихлорбензолу в якості розчинника при розпиленні, який частково розчиняє плівку з полістиролу. Таким чином, джгути ВОНТ міцно вбудовуються в полімерну матрицю, і їх концентрація характеризується градієнтним розподілом уздовж глибини плівки від поверхні до зворотної сторони плівки. Таке розташування ВОНТ може сприяти наявності теплової та електричної провідності, відмінних від властивостей типових композиційних матеріалів з рівномірно розподілом ВОНТ, які вивчались для болометричних і фотодетектуючих застосувань [111,113].

Для оцінки того, як концентрація ВОНТ розподіляється в полістирольної матриці, ми використовували рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS). На Рис. 3.10 (а) показана різниця у положенні піків C<sub>1s</sub> у плівці з полістиролу і плівки ВОНТ. Спектральний зсув більш виражений для других похідних (Рис. 3.10 (б)). Таким чином, ми використовували значення спектрального положення другої похідної піку C<sub>1s</sub> для контролю відносної концентрації ВОНТ шляхом застосування послідовного травлення (починаючи з поверхні) для композитної плівки ВОНТ-полістирол. Після кожного циклу травлення (глибина травлення становила  $\approx 20$  нм) реєструвались спектри і визначалось спектральне положення мінімуму другої похідної як функції глибини травлення (Рис. 3.10 (с)). Наші спостереження ясно показують, що концентрація ВОНТ розподілена з градієнтом в полімерній матриці від

поверхні впродовж всієї товщини, а функція розподілу може бути приблизно апроксимована експонентою  $exp(-z/\lambda)$  з параметром  $\lambda=155$  нм, що відповідає максимальній глибині занурення ВОНТ (суцільна лінія на Рис. 3.10 (с)).

Таблиця 3.1. Мембранні, оптичні та болометричні характеристики композитів ВОНТ і ВОНТ-полімер з різними структурами і анізотропією.

	R <sub>S</sub>	Поглинання		Раман	ТКО	$\mathbf{F}^{c)}$	$\tau^{d)}$
Зразок	[Ом/ см <sup>2</sup> ]	$E_{11}^{S\parallel} / E_{11}^{S}$	$E_{22}^{S\parallel}/E_{22}^{S\perp}$	$I_G^{\parallel} / I_G^{\perp^{b)}}$	[%* K <sup>-1</sup> ]	[BT <sup>-1</sup> ]	[MC]
BOHT	20-40	1	1	1	0.17	< 0.5	30-50
Градієнтна ВОНТ-ПС (ізотропний розподіл)	(2-3) *10 <sup>3</sup>	1	1	1	0.24	7.8	150- 200
Градієнтна ВОНТ-ПС (впорядкований розподіл, вимір паралельно упорядкування)	(30- 45) *10 <sup>3</sup>	1.74	0.5	13	0.53	32	150- 200
Градієнтна ВОНТ-ПС (впорядкований розподіл, вимір перпендикул. до упорядкування)	(90- 130)* 10 <sup>3</sup>	1.74	0.5	13	0.82	48	150- 200
Невпорядковано розташування ВОНТ-ПС (1%)	(150- 170)* 10 <sup>3</sup>	1	1	1	0.41	4.5	400- 500

<sup>a)</sup>  $E_{11}^{s}$  и  $E_{22}^{s}$ -інтенсивності першого та другого міжзонних переходів в спектрі поглинання (Рис. 3.12 (a)); <sup>6)</sup>  $I_{G}$ -інтенсивність G-смуги в раманівському спектрі (Рис. 3.12 (b)). Символи || та  $\perp$  позначають вимірювання, виконані в паралельному та перпендикулярному напрямку до розтягування плівки, відповідно; <sup>с)</sup> F-добротність; <sup>d)</sup>  $\tau$ -час відгуку.



Рис. 3.10. (а) Спектри XPS в області енергії зв'язку С<sub>1s</sub> полістиролу (пунктирна лінія з крапкою) та ВОНТ (суцільна лінія). (b) Другі похідні відповідних спектрів полістиролу (пунктирна лінія з крапкою) та ВОНТ (суцільна лінія). (c) Спектральне положення піку приведеному на (b) як функція глибини травлення плівки ВОНТ-полістирол (кола) і аналогічних залежностей для плівок з полістиролу (трикутники) і ВОНТ (квадрати).

# 3.3.4. Характеристика градієнту упорядкованих ВОНТ-полістирол композитів

На Рис. 3.11 показані зображення, що було отримано за допомогою СЕМ, впорядкованої мережі ВОНТ у верхній частині полістирольної плівки після розтягування. СЕМ-зображення дають чітке свідчення того, що джгути ВОНТ впорядковані вздовж напрямку розтягування в матриці полістиролу.

Анізотропія опору може бути охарактеризована співвідношенням  $R^{\perp}/R^{\parallel} \sim 2-3$ , де  $R^{\parallel}$ -опір поверхні уздовж напрямку упорядкування ( $R^{\parallel}=30-45$  кОм/см<sup>2</sup>), а  $R^{\perp}$ -поверхневий опір в перпендикулярному напрямку до упорядкування ( $R^{\perp}=90-130$  кОм/см<sup>2</sup>).  $R^{\parallel}$  и  $R^{\perp}$  значно збільшуються у порівнянні з ізотропною (не розтягнутою) плівкою ( $R\approx2-3$  кОм/см<sup>2</sup>, див. Таблицю 3.1).



Рис. 3.11. СЕМ-зображення термічно розтягнутої плівки ВОНТ-полістирол при а) помірному збільшенні і b) збільшення з високою роздільною здатністю. Стрілки показують напрямок упорядкування плівки.

#### 3.3.5. Спектральні дослідження

Спектр поглинання у видимому і ближньому ІЧ діапазоні, записаний в поляризованому світлі (паралельний і перпендикулярний ДО напрямку вирівнювання), показує цікаві особливості інтенсивності міжзонних переходів  $E_{11}^{s}$  і  $E_{22}^{s}$  (Рис. 3.12(а)). Інтенсивність смуги  $E_{11}^{s}$  більш виражена (а  $E_{22}^{s}$  менш виражена), коли світло поляризовано вздовж напрямку вирівнювання. Навпаки, спостерігається зміна сили їх осцилятора (E<sup>s</sup><sub>11</sub> менше і S<sub>22</sub> більше) для поляризації, вектор електричної напруженості перпендикулярний напрямку ВОНТ (Таблиця 3.1). Ці результати впорядкування можна пояснити теоретичними розрахунками оптичного поляризованого поглинання для пучків ВОНТ [100]. З [100] для напівпровідникових ВОНТ випливає, що дві смуги  $(E_{11}^{S\parallel}, E_{22}^{S\parallel})$  існують, коли електричний вектор паралельний осі нанотрубки, в той час як для нормальної орієнтації спостерігається тільки одна смуга (E<sub>11</sub><sup>SL</sup>). Діаметр пучка ВОНТ в нашому випадку (основна хіральність дорівнює (6,5), діаметр 0,76 нм) менше, ніж діаметр джгутів в [100], що може вплинути на спектральне положення смуг для паралельної і нормальної поляризації. Крім того, беручи до уваги недосконале вирівнювання джгутів, перекриття між  $E_{11}^{S\parallel}$ ,  $E_{22}^{S\parallel}$ , і смуги  $E_{11}^{S\perp}$  цілком можливо.



Рис. 3.12. (а) Поляризовані спектри поглинання у видимому і ближньому ІЧ діапазоні витягнутої плівки ВОНТ-полістирол (товщина плівки складає 20 мкм). Пунктирні лінії описують π-плазмонний спектр. b) Поляризовані раманівські спектри. На вставці наведена залежність інтенсивності G+-смуги від кута поляризації (кола). Експериментальні дані апроксимовано за допомогою моделі, наведеної в тексті.

Вищевказані два фактори можуть привести до перерозподілу інтенсивності смуг ( $E_{11}^s$  і  $E_{22}^s$ ) в спектрах поглинання для паралельної і нормальної поляризації. Аналогічна тенденція спостерігалася в попередньому дослідженні [116] для упорядкованих джгутів ВОНТ.

Ефект впорядкування більш виражений в спектрах поляризованого раманівського розсіювання в області G-смуги (1593 см<sup>-1</sup>): інтенсивність піку майже пригнічується, коли вектор електромагнітного поля спрямований перпендикулярно до напрямку вирівнювання ВОНТ (Рис. 3.12 (b)). Залежність інтенсивності G-смуги від кута поляризації в геометрії VV (Рис. 3.12 (b), гаусіаном [106]. В вставка) описується результаті апроксимації експериментальної кривої була отримана напівширина гаусіана, ЩО

дорівнювала близько 38°. Це означає, що приблизно 76% джгутів ВОНТ в плівці впорядковані в діапазоні ±19° відносно осі витягування плівки. Методика отримання числових характеристик детально наведена в Розділі 3.2. Експериментальні дані, що відносяться до оптичних характеристик витягнутих плівок та ізотропних зразків, наведені в Таблиці 3.1.

#### 3.3.6. Фотовідгук впорядкованої градієнтної плівки ВОНТ-полістирол

На наш подив було виявлено, що значення ТКО для упорядкованих градієнтних плівок ВОНТ-полістирол значно перевищують значення ТКО для ізотропних градієнтних плівок (Таблиця 3.1). ТКО для упорядкованих зразків, досліджених перпендикулярно до напрямку розтягування плівки (0.82% K<sup>-1</sup>), був вище, ніж для зразків, що вивчаються уздовж розтягування плівки (0.53% K<sup>-1</sup>) і набагато вище, ніж для ізотропних плівок ( 0.24% K<sup>-1</sup>). На Рис. 3.13 показані залежності R(T) в діапазоні 29-70° С.

Щоб зрозуміти це цікаве явище, слід розглянути модель, засновану на флуктуаційно-індукованій тунельній провідності розроблену Шенг і ін. [117]. Відповідно до цієї теорії, складова провідність *о* виражається як:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{T_1}{T + T_0}} \tag{3.6}$$

, де  $kT_1$ -енергія активації,  $T_0$ -температура, яка визначає термічно активаційний механізм, а  $\sigma_0$ -постійна. Як було показано раніше [113], значення  $T_0$  складає  $\approx$ 1-5 К і може бути проігноровано при кімнатній температурі. Таким чином, критичний параметр, що характеризує нахил залежності  $\rho(T)$  ( $\rho = \sigma^{-1}$ ), дорівнює  $T_1$ , який може бути виражений як в [117]:

$$T_1 = \frac{8AV_0^2}{\pi\omega e^2 k}$$
(3.7)

, де *А*-площа переходу між двома джгутами нанотрубок, розділених полімером на відстані  $\omega$ ,  $V_0$ -бар'єрний потенціал в центрі переходу, *е*-заряд електрона. Більш висока величина  $T_1$  забезпечує більш крутий нахил для залежності  $\rho(T)$  і, отже, більш високе значення ТКО.



Рис. 3.13. Залежність опору  $(R/R_0)$ , нормована на 302 К. Суцільні лінії-апроксимація експериментальних даних  $(R/R_0 = exp(T_1/T))$ : ДЛЯ ізотропних плівок BOHTполістирол (верхня частина,  $T_l$ =190 K) і розтягнуті плівки, виміряні паралельно  $T_1 = 434 \text{ K}$ ) (середня, i перпендикулярно (нижня,  $T_1 = 763 \text{ K}$ ) до напрямку витягування. Значення ТКО 302 К при показані над кожною кривою.

З огляду на Рівняння (3.7), ми можемо оцінити, як процес розтягування впливає на  $T_1$ : оскільки розтягнення призводить до розшарування з істотним вирівнюванням, площа з'єднання A повинна збільшуватися з одночасним зменшенням відстані  $\omega$  між пучками (Рис. 3.14 (а)). Таким чином, розтягнення плівки має посилювати енергію активації тунелювання  $kT_1$ , що призводить до більш високого значення ТКО в порівнянні з ізотропної плівкою.

Крім цього, вплив упорядкування може пояснити, чому значення ТКО, що було виміряне перпендикулярно до напрямку розтягнення є більшим, ніж ТКО, виміряне уздовж напрямку розтягнення, що виникає із-за градієнтного характеру покриття ВОНТ. Як показано в Підрозділі 3.3.3, локальна концентрація ВОНТ в підшарі з товщиною  $d_I$ , розташованим на відстані z від поверхні плівки ( $d_I \ll z$ ), зменшується зі збільшенням z. Це означає, що дистанція між джгутами трубок  $\omega$  збільшується з глибиною. В простому

наближенні середню провідність  $\sigma_{AV}$  (і енергію активації  $kT_{IAV}$ ) можна вважати сумою провідності (енергії активації) багатьох провідних підшарів товщини d<sub>1</sub>. При заданій критичній глибині Z<sub>C</sub> провідність підшару стає перколяційною, а потім зникає для глибших підшарів при *z*>Z<sub>C</sub>. У разі упорядкування плівки поріг перколяції повинен бути досягнуто з меншою критичною глибиною  $(z_{c}^{\perp})$ підшару, виміряної провідності перпендикулярно ДО для напрямку розтягування, в порівнянні з критичної глибиною (*z*) для паралельного напрямку ( $Z_{C}^{\perp} < Z_{C}^{\parallel}$ ). Це означає, що провідність підшарів в області ( $Z_{C}^{\parallel} - Z_{C}^{\perp}$ ) XY (Рис. 3.14 (b)) з найбільшою відстанню між джгутами має вклад в середню провідність  $\sigma_{AV}^{\parallel}$  та  $T_{AV}^{\parallel}$  (паралельні вимірювання до розтягнення), поки такий вклад не існує для середнього значення провідності  $\sigma_{\scriptscriptstyle AV}^{\scriptscriptstyle \perp}$ та  $T_{1AV}^{\perp}$ (перпендикулярний напрямок вимірювання до розтягнення). Тоді можна зробити висновок, що  $T_{1AV}^{\perp} > T_{1AV}^{\parallel}$  тому що середня енергія активації (температура) відповідно до Рівняння (3.7) розраховується тільки для провідного середовища. Більш виражену перевагу подальшого використання анізотропної мережі ВОНТ, в порівнянні з ізотропною, було зроблено дивлячись на болометричну чутливість R<sub>V</sub>. Відповідно до Рівняння (3.5), показник добротності для чутливості може бути визначений як при фіксованих значеннях є, І і R. Інтуїтивно можна очікувати найбільшу величину F для плівок ВОНТполістирол для направлення перпендикулярного витягування, не тільки через найвищого ТКО значення α, але також через повільну теплопровідність (Рис. 3.15(a)). На Рис. 3.15 схематично показана анізотропія теплообміну для ізотропної та анізотропної плівки, розрізані паралельно і перпендикулярно до напрямку витягування.



Рис. 3.14. Схеми перехрестя двох нанотрубок: а) характерні параметри з'єднання джгутів ВОНТ відповідно до Рівняння (3.7) для ізотропного упорядкування ( $A_1,\omega_1$ ) та розтягнутої плівки ( $A_2,\omega_2$ ) ВОНТ-полімерного композиту ( $A_2 > A_1, \omega_2 < \omega_1$ ) та b) менша критична глибина  $z_c^{\perp}$  (перпендикулярно до напрямку упорядкування) у порівнянні із критичною глибиною  $z_c^{\parallel}$  (паралельно до напрямку упорядкування).

Для оцінки впливу анізотропії на величину добротності, ми вимірювали чутливість як функцію прикладеного струму *I* та ширини плівки *w*. На Рис. 3.15(b) показано залежність  $\frac{R_v}{R}(I)$  при різних значеннях *w* для зразків, досліджених у перпендикулярному напрямку до розтягнення. З лінійної частини кривих  $\frac{R_v}{R}(I)$ , можливо визначити нахил прямої  $\frac{\varepsilon \alpha}{G}$  відповідно до Рівняння (3.5). Нелінійність вказує на струмовий діапазон, де джоулеве нагрівання починає вносити свій вклад, що призводить до поступового насичення чутливості. На Рис. 3.15(c) показана залежність  $\frac{R_v}{R\varepsilon}(I)$  для досліджених у перпендикулярному/паралельному напрямку до розтягування і ізотропних плівок при *w*=1.2 мм. Ми виявили, що є<sup>II</sup>=є<sup>⊥</sup>=є<sup>iso</sup>/3, оскільки розтягнення плівки приблизно в три рази повинно зменшити масу ВОНТ і відповідний коефіцієнт поглинання світла в порівнянні з ізотропною плівкою.







Рис. 3.15. (а) Схематичне зображення розповсюдження тепловіддачі (чорні стрілки) в плівках, де нанотрубки ізотропно розподілені, уздовж і перпендикулярно до виділеного напрямку. (b)  $\frac{R_V}{R}(I)$  залежність для різних плівок із шириною: w=1.2, 1.5, 2.0 і 3.3 мм (зверху вниз) для зразків, відрізаних нормально до напрямку упорядкування (довжина всіх зразків становить 7 мм). Вставка показує залежність  $R_V(I)$  для плівки з тією ж анізотропією із w=0.8 мм. с) залежність  $\frac{R_V}{c^R}(I)$  для *w*=1.2 мм та відповідні показники добротності  $\left(F = \frac{\alpha}{G}\right)$  для ізотропних і анізотропних плівок.

Відповідні значення *F* наведені в Таблиці 3.1, демонструючи значне поліпшення болометричної чутливості для анізотропних плівок в порівнянні з ізотропним. Для зразків, досліджених перпендикулярно до напрямку

витягування плівки, ми змогли досягти чутливості 500 ВВт<sup>-1</sup> (Рис. 3.15 (b), вставка), яка є найвищою для болометрів на основі ВНТ, зареєстрованих на сьогоднішній день [108, 111].

Цікаво порівняти добротність для плівок з градієнтним розподілом ВОНТ (наш випадок) і з рівномірним розподілом ВОНТ в полімерній матриці, що характерно для досліджень композитів ВНТ-полімер [108,111]. Значення F для рівномірно розповсюджених ВОНТ (1 мас.% в полістиролі), приблизно, в два рази менше, ніж для зразка того ж розміру з градієнтним розподілом ВОНТ (див. Таблицю 3.1), нормованим на поглинену енергію. Крім того, плівка з градієнтом розподілу нанотрубок має більш короткий час відгуку, ніж плівки з рівномірним розподілом нанотрубок. Такі унікальні болометричні характеристики «градієнтного» композиту у порівнянні з традиційною «однорідною» структурою можуть бути пов'язані із залежністю основних факторів, що визначають тепловіддачу (G), поглинання світла ( $\varepsilon$ ), супротив болометра (R) та ТКО ( $\alpha$ ) від параметра z. У цьому випадку чутливість болометра виражається як:

$$R_{V} = I \int_{0}^{d} \frac{R(z)\alpha(z)\varepsilon(z)}{G(z)} dz$$
(3.8)

Однак навіть без детального аналізу відповідно до Рівняння (3.8) і використання простого вираження для  $R_V$ , як в Рівнянні (3.5), структура «градієнту» демонструє очевидну перевагу в болометричній чутливості в порівнянні з композитом з рівномірним розподілом ВОНТ.

Час відгуку для «однорідної» структури -  $\tau \sim \frac{C}{G}$  (С-теплоємкість) має бути замінено більш складним виразом для градієнтного композиту. Щоб оцінити, як розподіл градієнта ВОНТ впливає на  $\tau$ , ми застосували моделювання з використанням нестаціонарного рівняння теплопровідності:

$$C\frac{d\Delta T(z,t)}{dt} = -G(z)\Delta T(z,t) + \varepsilon(z)W(t)$$
(3.9)

, де *С*-теплоємкість, *G*(*z*) та  $\varepsilon$ (*z*)-теплопровідність та коефіцієнти поглинання світла на відстані *z* від поверхні плівки, а *W*(*t*)–потужність IЧ світла (*W*(*t*)=0 при *t*=0, *W*(*t*)=1 при *t*>0). На Рис. 3.16(а) показана залежність *τ* від двох параметрів, *k* та M<sub>NT</sub>, а на Рис. 3.16(b) показано залежності  $\tau$ (*k*,M<sub>NT</sub>) для декількох постійних значень M<sub>NT</sub> (Розділ 3.3.1). Не дивлячись на складну форму функції  $\tau$ (*k*,M<sub>NT</sub>), спостерігається чіткий тренд в скороченні часу відгуку зі збільшенням експоненціального коефіцієнта *k* від нуля (рівномірний розподіл) до градієнтного розподілу. Ці результати добре узгоджуються з експериментом (Таблиця 3.1), коли час відгуку градієнтного покриття приблизно в два рази менше, ніж для однорідного композиту з тієї ж ваговою часткою ВОНТ.



Рис. 3.16. (а) Залежність часу відгуку  $\tau$  від  $M_{NT}$  (вагова частка ВОНТ щодо маси полімеру) і k (експоненціальний параметр розподілу ВОНТ). б) Залежність  $\tau(k)$  для декількох значень  $M_{NT}$ .

Модель флуктуаційно-індукованої тунельної провідності [117] також повинна бути модифікована шляхом включення *z* в Рівняння (3.7) з подальшою інтеграцією по товщині плівки *d*. Це може пояснити таку різку зміну значення ТКО (в 2-3 рази) для градієнтного композиту в порівнянні зі скромним збільшенням ТКО (30-40%) для однорідного композиту після розтягування плівки. Крім того, в разі градієнтної структури більша частина ВОНТ зосереджена в поверхневому шарі, поглинаючи світло більш ефективно, ніж

ВОНТ, рівномірно розподілені по об'єму. Полістирол має кілька інтенсивних смуг в ІЧ-діапазоні (3000 см<sup>-1</sup>, 1500-500 см<sup>-1</sup>). Іншим небажаним фактором є розсіювання світла в шарах, що також може зменшити енергію, поглинену ВОНТ.



Рис. 3.17. Добротність (*F*) плівки ВОНТ і різних типів композитів ВОНТ-полімер. Значення добротності з Таблиці 3.1 були нормовані на значення для однорідного композиту ВОНТ-полімер.

Значення показників добротності з Таблиці 3.1 забезпечує основу для розробки нових матеріалів на основі ВНТ з винятковими болометричними характеристиками. Основними особливостями такого підходу є: і) переваги композиту ВОНТ-полімер над матеріалами, заснованих тільки на ВОНТ; іі) використання композиту з градуйованою концентрацією ВОНТ в полімерній матриці замість композиту з рівномірним розподілом ВОНТ; ііі) перевага анізотропних (витягнутих) плівок над ізотропним плівками; і іv) вирівнювання ВОНТ має бути нормальним до тепловідводів. Гістограма показника добротності (Рис. 3.17) демонструє цю тенденцію, що вказує на чіткий шлях створення нових функціональних композитів, які є перспективними в порівнянні з традиційними болометричними матеріалами на основі ВОНТ.

#### 3.4. Дослідження «самозбірки» окремих ВОНТ

Просування в синтезі, очищенні та отриманні ізольованих одностінних нанотрубок притягують велику увагу до досліджень оптичних властивостей індивідуальних нанотрубок різної хіральності і невеликих джгутів

контрольованого розміру [89]. Один з цікавих ефектів пов'язаних з оптичними характеристиками в вуглецевих нанотрубках є екситонне перенесення енергії індивідуальними нанотрубками, нанотрубками між та молекулярними адсорбентами. Як правило, агрегація нанотрубок призводить до ефективного переносу енергії від напівпровідникових до металевих нанотрубок або до домішок значно зменшуючи квантовий вихід фотолюмінесценції та роблячи спостереження перенесення енергії в плівці проблематичним. Однак для водних суспензій агрегатів ВОНТ невеликого розміру або для агрегатів, що складаються з окремих трубок, обернутих поверхнево-активними речовинами або полімерами, існує інтригуюча можливість досліджувати перенесення енергії за допомогою спектральних методик з часовою роздільною здатністю [118].

На сьогоднішній день відомо, що швидкість переносу енергії між ВОНТ в агрегатах варіюється в широких межах від ~  $10^{10}$  с<sup>-1</sup> [119] до  $10^{14}$  с<sup>-1</sup> [120]. Це може бути пов'язано з багатьма факторами, що впливають на процес перенесення енергії, включаючи: характеристики ВОНТ (хіральність, діаметр, тип провідності), спектральне перекриття смуг поглинання донора і акцептора, відстань між каналами, розмір агрегату, локалізація екситону і його довжину дифузії і т.д. Більшість заявлених значень швидкості перенесення енергії (~ $10^{10}$ - $10^{12}$  с<sup>-1</sup>) [121-123] показують, що класичний механізм Ферстера не дозволяє адекватно описати перенесення енергії між нанотрубками, розділеними на відстані менше 10 нм, як це було показано в [124]. В цій моделі точкове дипольне наближення Ферстера було замінено розширеним наближенням, що дозволяє досягти задовільного згоди з експериментальними даними.

Як правило, дослідження переносу енергії між ВОНТ було проведено для пар ВОНТ [125] або агрегатів нанотрубок без контролю їх розміру [119,121-123], за окремим винятком [126]. Дійсно, дуже складно поступово змінювати розмір агрегату від невеликих джгутів, що складаються з димерів та тримерів, до відносно великих агрегатів, що складаються з декількох десятків нанотрубок. Нещодавно ми спостерігали агрегацію ВОНТ обгорнутих полімером, що складались з молекул цитозину (полі(Ц)), яка була індукована за допомогою катіонного порфірину-мезо-тетракіс (4-N-метілпіріділ) порфірином (ТМРуР4) [131]. Слід зазначити, що вивчені наноструктури не є типовими агрегатами ВОНТ, оскільки молекули ТМРуР4 інтегровані між нанотрубками обгорнутими полімером, проте для простоти ми будемо називати їх агрегатами або агрегатами на основі нанотрубок. Додавання невеликої кількості ТМРуР4 (1 мМ) в водну суспензію з ВОНТ-полі(Ц) ініціює утворення агрегатів з їх подальшим зростанням аж до візуалізації агрегатів при концентраціях вище 10 мМ. Таким чином, розмір агрегату можна контролювати шляхом збільшення концентрації молекул ТМРуР4. Незвичайною особливістю таких комплексів є їх тривала стабільність в водній суспензії без швидкого осадження на відміну від звичайних агрегатів вуглецевих нанотрубок.

У даному розділі ми наводимо результати дослідження переносу енергії між різними напівпровідниковими ВОНТ обгорнутих полімером в агрегатах різного розміру з використанням люмінесценції [9]. Відмінною особливістю цього дослідження є моніторинг гасіння люмінесценції різних типів нанотрубок в широкому діапазоні розмірів наногібрідов від невеликих пучків до великих збірок, що складаються з декількох десятків видів нанотрубок, сформованих в результаті поступового збільшення концентрації ТМРуР4, що працює в якості каталізатора для формування агрегатів. Нами було запропоновано модель утворення агрегатів і перенесення енергії між нанотрубками в кожному агрегаті, для оцінки часу перенесення енергії. Результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними і дозволяють оцінити розподіл перенесення енергії і розподіл нанотрубок (по типу провідності) всередині агрегатів різного розміру для питомої концентрації молекул ТМРуР4.

ВОНТ (CoMoCat, марки SG 65, SouthWest Nano Technologies, Inc.) були використані в даній роботі без додаткового очищення. У зразку переважали напівпровідникові трубки з хиральностью (6,5), а загальний вміст напівпровідникових труб становив понад 95%.

Полімер полі(Ц) (Sigma-Aldrich, USA) був обраний для приготування водної суспензії окремих ВОНТ. Цей полімер має сильне стекінгвпорядкування азотистих основ і демонструє ефективну адсорбцію на поверхні вуглецевої нанотрубки. Полімер було внесено в 0.005 моль\*л<sup>-1</sup> Na<sup>+</sup> какоділатний буфер (pH7) (Serva, Німеччина) з 0.005 моль\*л<sup>-1</sup> NaCl. Стабільну водну суспензію ВОНТ отримували шляхом ультразвукової обробки джгутів ВОНТ з полі(Ц) протягом 60 хв (1 Вт, 44 кГц). Потім суспензію центрифугували з кутовим прискоренням 70000 g протягом 40 хвилин. Після ультрацентрифугування супернатант зціджували і діалізували (діалізну трубку з відсіченням молекулярної маси 13-14 кДа) проти буферного розчину протягом 36 годин для видалення вільних полінуклеотидов, які не були адсорбовані на BOHT. Tetra-p-tosylate salt of meso-tetrakis (4-N-methyl-pyridyl)-porphine (TMPyP4) (Sigma-Aldrich, США) (Рис. 3.18) був використаний для індукування агрегації обгорнутих полі(Ц) ВОНТ в водній суспензії. Концентрацію порфірину в водній суспензії визначали спектрофотометрично з використанням коефіцієнта екстинкції є<sub>424</sub>=226000 М<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup> на максимумі смуги Соре. В експериментах по титруванню, мінімальна порція [ТМРуР4] становила 50 мМ (1 мл), яку додавали до суспензії нанотрубок (400 мл). Спектроскопічні вимірювання проводилися після 15-хвилинної затримки, необхідної для досягнення термодинамічної рівноваги. Після кожного додавання визначали концентрацію порфіринів в суспензії з урахуванням збільшення обсягу води. Концентрація порфірину в суспензії варіювалася від 0.3\*10<sup>-6</sup> до 1.1×\*10<sup>-4</sup> М. Плівка була отримана шляхом осадження суспензії нанотрубок на кварцову підкладку і висушувалася в струмені теплого повітря.



Рис. 3.18. Структурна формула tetrap-tosylate salt of meso-tetrakis (4-Nmethyl-pyridyl)-porphine (ТМРуР4).

Спектр світіння напівпровідникових вуглецевих нанотрубок в ближньому інфрачервоному регіоні реєструвалась за рахунок використання спектрометру, обладнаним охолоджувальним InGaAs фотодіодом (900-1600 нм). Люмінесценція збуджувалась твердотільним зеленим лазером ( $\lambda_{exc}$ =532 нм (2.33 еВ), 30 мВт). Розрахунки було виконано на робочій станції з використанням пакету Borland C++. Для проектування випадкового процесу утворення агрегатів було застосовано генератор псевдовипадкових чисел із стандартної бібліотеки функцій Borland C++ v.6.0.

## 3.4.1. Люмінесцентні властивості комплексів ВОНТ-полі(Ц) в водній суспензії: залежність від концентрації ТМРуР4

На Рис. 3.19 показана залежність спектрів люмінесценції водних суспензій ВОНТ з полі(Ц) від концентрації ТМРуР4, яка змінювалась в діапазоні від 0.3\*10<sup>-6</sup> до 1.1\*10<sup>-4</sup> M [9,29]. В спектрі світіння було виявлено декілька смуг, що пов'язані з ВОНТ, що мали визначені хіральності та діаметри. Збільшення концентрації ТМРуР4 викликає ефективне гасіння світіння, що супроводжувалось червоним зсувом всіх спектральних смуг в діапазоні 0.9-1.4 еВ. Це говорить о тім, що додавання ТМРуР4 призводить до поступового утворення агрегатів. Дійсно, при відносно високих концентраціях ТМРуР4 агрегати можливо побачити у вигляді плаваючих пластівців (Рис. 3.19, вставка). Характерною особливістю агрегатів ВОНТ-полі(Ц)-ТМРуР4 є довгочасна стабільність, що з'являється при їх находженні в суспензії впродовж декількох днів. Всі спектри світіння було апроксимовано сумою лоренціанів, які пов'язані з нанотрубками визначеної хіральності (ми припустили, що напівширина окремих смуг не повинна перевищувати 40 меВ [127]). Найбільш інтенсивна смуга, розташована поблизу E<sub>max</sub>=1.24 eB, була віднесена до світіння напівпровідникових нанотрубок з хіральністю (6,5), що кількісно домінують в нашому зразку [29]. Деякі смуги не можуть однозначно бути пов'язані з ВОНТ відповідної хіральності, оскільки вони спектрально перекриваються з сусідніми смугами. Тому для двох смуг представлені по два можливих набору хіральностей (Рис. 3.18). Відмітимо, що ми не фіксуємо вклад випромінювання ТМРуР4 в сумарному спектрі, оскільки порфірини випромінюють в діапазоні 600-800 нм (2.08-1.55 eB) [128]. Спектральне поглинання світла ТМРуР4 на довжині хвилі збудження ( $\lambda_{exc}$ =532 нм) є доволі слабким - менш ніж 3% відносно поглинання порфірину на довжині хвилі найбільш інтенсивної смуги Соре ( $\lambda$ =422 нм). Наші оцінювання показують, що зменшення енергії збуджуючого світла за рахунок поглинання ТМРуР4 при λ=532 нм складає не більш 8% при концентрації ТМРуР4-2\*10<sup>-5</sup> М і менш 4% при концентраціях 10<sup>-5</sup> М і нижче. Ці поправки залишаються в межах експериментальної похибки, що показана на Рис. 3.20(а).

На Рис. 3.20 (а) показані залежності інтенсивності світіння чотирьох смуг, розташованих поблизу 1.24 еВ (6,5), 1.19 еВ (7,5), 1.088 еВ ((8,4) або (7,6)) і 0.951 eV ((9,5) або (10,3)) від концентрації ТМРуР4. Гасіння світіння смуг, що належать нанотрубкам з великим діаметром (маленька ширина забороненої зони), є менш виражена, порівнюючи з гасінням світіння нанотрубок з меншим діаметром (велика ширина забороненої зони). Крім того, гасіння світіння для всіх типів нанотрубок має немонотонний характер. Така поведінка може бути обумовлена переносом енергії від напівпровідникових нанотрубки з великою забороненою зоною на сусідні напівпровідникові нанотрубки з меншою забороненою зоною або металеві нанотрубки. Зниження енергії збудженого

стану зменшує кількість сусідніх трубок-донорів і збільшує кількість трубокакцепторів в агрегатах, що веде до найбільшого гасіння світіння нанотрубок з найбільшою шириною забороненої зоною (ВОНТ (6,5) в нашому випадку). Як було продемонстровано в теоретичному дослідженні [124], точкове дипольне наближення Ферстера [129] не пояснює перенесення енергії між нанотрубками на відстані до 10 нм і перехідне монопольне наближення (ТМА) має застосовуватися для правильного передбачення електронної взаємодії. Таким чином нанотрубки (6,5) можна розглядати, в основному як донори енергії, (7,5) в якості донора і акцептора, а трубки з положенням смуг 1.088 еВ і 0.951 еВ, в основному, акцептори. Ця тенденція добре видна на Рис. 3.20 (b), де залежності



Рис. 3.19. Спектри світіння напівпровідникових ВОНТ обернути полі(Ц) в водному оточенні, що були отримані при збудженні лазером з  $\lambda_{exc}$ =532 нм. Стрілка показує збільшення концентрації ТМРуР4 в діапазоні 0.3\*10<sup>-6</sup>-

інтенсивності світіння від концентрації порфірина для всіх типів нанотрубок були нормовані на концентраційну залежність для (6,5) нанотрубок з найбільшою енергією першого переходу  $E_{11}$ . Вище  $10^{-5}$  M, ((9,5) або (10,3)) трубки з найменшою енергією першого збудженого стану  $E_{11}$  визначає



Рис 3.20 (a) Залежність нормованої інтенсивності світіння для декількох типів від нанотрубок концентрації TMPyP4; (b) залежність нормованої інтенсивності світіння на інтенсивність ВОНТ (6,5)декількох типів для нанотрубок від концентрації TMPyP4.

максимальне збільшення інтенсивності, слідуючи за ((8,4) або (7,6)) і (7,5) трубками. Ці залежності вказують на каскадний процес перенесення енергії від нанотрубок-донорів (6,5) до інших типів трубок в агрегатах, що складаються з донорно-акцепторних (7,5) і, в основному, акцепторної трубки з хіральностями ((8,4) або (7,6) і (9,5) або (10,3)). Вище  $10^{-5}$ М ці залежності змінюють поведінку, демонструючи зменшення інтенсивності (Рис. 3.20(b)), що може бути пов'язане з домінуванням гасіння люмінесценції, індукованого металевими ВОНТ. Очікується, що ймовірність знаходження металевих нанотрубок в агрегатах зростає зі збільшенням їх розміру, що знаходиться в згоді з раманівськими

спектрами для різних концентрацій ТМРуР4 в водній суспензії і плівці [9]. Таким чином, якісно ми можемо розділити процес з перенесення енергії механізмах: заснований на двох (i) коли перенесення енергії між напівпровідниковими BOHT переважає енергії над перенесення між напівпровідниковими і металевими ВОНТ (нижче концентрації ТМРуР4 3\*10<sup>-</sup> <sup>3</sup>М) і (іі) коли перенесення енергії між напівпровідниковими і металевими ВОНТ (вище концентрації ТМРуР4 3\*10<sup>-5</sup>М) відіграє домінуючу роль. На Рис. 3.21 показана залежність положення (6,5) смуги в спектрі світіння ВОНТполі(Ц)-ТМРуР4 від концентрації порфірину. Слід звернути увагу, що помітний червоний зсув спостерігається при концентрації порфірину вище 10<sup>-5</sup> М. Наприклад, смуга поблизу 1.239 еВ демонструє червоне зміщення ≈35 меВ при 10<sup>-4</sup> М порфірину. Ця залежність вказує на зростаючу взаємодію між ВОНТ в агрегатах при збільшенні концентрації порфірину. Однак максимальне значення цього зсуву істотно нижче, ніж це спостерігалося при звичайному формуванні джгутів нанотрубок, яке коливалося від 70 до 150 меВ [80].

Світіння агрегатів ВОНТ-полі(Ц)-ТМРуР4 також спостерігалось в плівках, отриманих нанесенням крапель водної суспензії (Рис. 3.21). Смуги світіння різних типів агрегованих ВОНТ в плівці ширше на 15-20 меВ у порівнянні зі смугами ВОНТ в водній суспензії і може бути обумовлено більш сильною взаємодією між полімерами та нанотрубками в плівці із-за відсутності екранування водним оточенням.

Оцінювання ефективності процесу переносу енергії в плівці можуть бути зроблено шляхом порівняння інтенсивності низькоенергетичних смуг світіння з високоенергетичною смугою, що належить ВОНТ (6,5) (Рис. 3.21). Ми можемо зробити висновок, що по-перше, перенесення енергії відбувається в плівці і воно більш ефективне, ніж між агрегатами ВОНТ-полі(Ц) в водній суспензії без ТМРуР4 або при низькій концентрації ТМРуР4 (Рис. 3.21), а по-друге: перенесення енергії в плівці менш ефективне, ніж в суспензії при високій концентрації ТМРуР4 (відношення для плівки нижче в порівнянні з суспензією при високій концентрації ТМРуР4). Останній факт досить цікавий і може бути пояснено відсутністю упорядкування нанотрубок в суцільний плівці і нерегулярним включенням металевих нанотрубок на відміну від більш упорядкованих великих агрегатів в суспензії (щільно упаковані двовимірні трикутні грати [130]), що містять щонайменше одну металеву трубку (докладніше див. у наступному підрозділі).



Рис. 3.20. Залежність положення смуги 1.239 еВ в спектрах світіння ВОНТ-полі(Ц)-ТМРуР4 від концентрації ТМРуР4.

положення Рис. 3.21. Спектри світіння ВОНТах світіння полі(Ц)-ТМРуР4 агрегатів: плівка (синя крива), водні суспензії з ТМРуР4 з концентрацією 3\*10<sup>-7</sup>М (червона лінія) та 5\*10<sup>-5</sup>М (чорна лінія). Всі спектри нормовані на інтенсивність смуги ВОНТ (6,5).

#### 3.4.2. Моделювання формування агрегатів

Щоб пояснити зміну інтенсивності світіння ВОНТ з різним типом хіральності в проведених експериментах, нами було запропоновано модель яка включає в себе урахування формування агрегатів і перенесення енергії між окремими нанотрубками, обгорнутими полі(Ц). На відміну від попередніх досліджень по перенесенню енергії між ВОНТ, в нашому випадку молекули ТМРуР4 можна розглядати як каталізатори для поступового зростання агрегатів ВОНТ-полі(Ц)-ТМРуР4 різних розмірів від невеликих (димери, тримери при низькій концентрації ТМРуР4) до великих (що містить 10-20 трубок при високій концентрації ТМРуР4).

Ціллю цього моделювання була спроба відтворити експериментальні залежності  $R_j(C)=I_j(C)/I_{0j}$  (*j*=1, 2, 3, 4, див. Рис. 3.20) для основних чотирьох залежностей хіральність/ширина забороненої зони, представлених в спектрі світіння (тут  $I_j(C)$  і  $I_{0j}$ -інтенсивність світіння з та без ТМРуР4, *C*-концентрація ТМРуР4). Відносна кількість напівпровідникових ВОНТ ( $Z_j$ ) була визначена із спектру світіння, представленого на Рис. 3.19, припускаючи, що присутність металевих ВОНТ ( $Z_0$ ) знаходиться в межах 0.01-0.05 (1-5%):

$$Z_{j} = (1 - Z_{0}) \frac{S_{j}}{\sum_{i=1}^{4} S_{j}}$$
(3.10)

, де  $S_j$ -відносна інтегральна інтенсивність напівпровідникових ВОНТ після деконволюції спектру світіння. В Таблиці 3.2 показані величини  $Z_j$ , розраховані в відповідність до Рівняння 3.10 для  $Z_0$ =0.05 і різних хіральностей ( $E_{11}^j$ -ширина забороненої зони для першого електронного переходу).

Було б розумно припустити, що присутність щонайменше однієї металевої нанотрубки в агрегатах призводить до повного гасіння світіння. Таким чином, агрегати, що складаються тільки з напівпровідникових ВОНТ, роблять внесок в спектр світіння. Алгоритм моделювання може бути розділений на дві основні частини: (i) утворення агрегатів при певній концентрації молекул TMPyP4 i (ii) розрахунок інтенсивності світіння на основі процесу перенесення енергії для чотирьох типів нанотрубок в кожному утвореному агрегаті з подальшим статистичним усередненням.

Як було продемонстровано в експерименті і розрахунках, проведених методом молекулярної динаміки, агрегати різного розміру можуть бути сформовані за допомогою молекул ТМРуР4, що зшивають сусідні комплекси ВОНТ-полі(Ц) («незвичайний агрегат») [131]. Розрахунок, проведений за допомогою молекулярної динаміки продемонстрував, що молекули TMPyP4 працюють в двох способах в процесі зв'язування: (а) порфірини з'єднують гібриди полімер-нанотрубки за допомогою *п*-стекінгу ядра порфірину з азотистими основами або поверхнею нанотрубки, вільної від полімеру, а також електростатичною взаємодією між катіонною групою N-метілпірідільного кільця і негативно зарядженої фосфатної групи полі(Ц) і (b) молекули ТМРуР4 підсилюють полімерне покриття нанотрубок, оскільки порфірини з'єднують сусідні наноагрегати і зменшують їх ковзання один відносно іншого [131]. Такі агрегати можуть бути результатом злиття двох об'єктів: двох окремих ВОНТполі(Ц) (утворюють димер), або один агрегат і один окремий ВОНТ-полі(Ц), або два агрегати меншого розміру. Важливою проблемою в агрегації є визначення критеріїв злиття (КЗ), які можуть бути визначені мінімальним числом молекул TMPyP4 (C<sub>p</sub>), необхідних для злиття двох об'єктів в один (ми нехтуємо ймовірністю одночасного злиття трьох або більше об'єктів у один). Тоді розумно припустити, що:

(i) *C*<sub>p</sub>-пропорційно кількості нанотрубок в меншому об'єкті (це можуть бути окремі трубки або агрегати), злиті з більшим об'єктом;

(ii) формування нового об'єкту контролюється молекулами ТМРуР4, розподіленими по поверхнях двох зв'язаних об'єктів (активних молекул, які беруть участь в процесі зв'язування). Молекули ТМРуР4 в обсязі об'єктів, які вже залучені до зв'язування (неактивні молекули), не враховуються для критеріїв злиття (Рис. 3.22).

Поверхнева щільність ( $\rho$ ) активних ТМРуР4 молекул ( $C_a$ ) для агрегату, що утримує  $n_t$  ВОНТ-полі(Ц) (або  $n_t$ ) може бути визначена наступним чином:

$$\rho = C_a / (\pi \times L \times d \times n_t^{1/2})$$
(3.11)

, де *L*-довжина і *d*-діаметр ВОНТ-полі(Ц) комплексу. Тоді кількість активних молекул *C<sub>c</sub>* в контактній площі (*S<sub>c</sub>*):

$$S_{c} = h \times L = \pi \times d \times H \times n_{t}^{1/2} \times L$$
(3.12)

між великими і маленькими об'єктами:

$$C_{c} = hL(\rho_{1} + \rho_{2}) = \left(\frac{C_{a1}}{\sqrt{n_{t1}}} + \frac{C_{a2}}{\sqrt{n_{t2}}}\right) H\sqrt{n_{t2}}$$
(3.13)

, де  $C_{a1}$  і  $C_{a2}$ -кількість активних молекул,  $n_{t1}$  та  $n_{t2}$ -кількість нанотрубок для більшого і меншого об'єктів, відповідно; *H*-параметр моделі, визначає ширину контактної області  $S_c$  (Рис. 3.22). Нарешті, щоб задовольнити критеріям злиття, умова  $C_c \ge C_p = C_m \times n_{t2}$  повинна виконуватися, де  $C_m$ -параметр моделі (який пропорційний довжині трубки).  $C_m$ -визначає мінімальну кількість молекул ТМРуР4, необхідних для злиття двох окремих комплексів ВОНТ-полі(Ц) в один димер (сукупність, що складається з двох трубок). Оскільки довжина трубки не визначена, параметр  $C_m$  може бути обраний випадковим чином як коефіцієнт масштабування, проте реальним параметром, що впливає на результати обчислення, є співвідношення  $C/C_m$ . Алгоритм моделювання розроблений таким чином, що при кожній події злиття число молекул з області контакту  $C_c$ переходить в неактивний стан, і, отже, кількість активних молекул в новому об'єкті  $C_a$  визначається як  $C_a = C_{a1} + C_{a2} - C_c$ .

За результатами проведених розрахунків було показано, що значний внесок у сумарну інтенсивність світіння ВОНТ при низьких і середніх концентраціях ТМРуР4 на нанотрубку (середнє число молекул ТМРуР4 на нанотрубку (*C*)≤100) забезпечує відносно невеликі агрегати (до 6-8 нанотрубок) без вмісту металевих нанотрубок [9]. Через компактну структуру агрегатів (двовимірні трикутні грати [130]), відстань між будь-якими двома нанотрубками в таких агрегатах можна вважати константою в першому наближенні. Тому при подальшому обчисленні перенесення енергії ми будемо опускати залежність перенесення енергії від відстані між нанотрубками.



Рис. 3.22. Схема формування агрегатів.

#### 3.4.3. Розрахунок інтенсивності люмінесценції ВОНТ

Після утворення всіх агрегатів, наступним кроком є обчислення відносної інтенсивності люмінесценції кожного типу напівпровідникових ВОНТ (j=1, 2, 3, 4, Tаблиця 3.2), з урахуванням швидкості перенесення енергії між ними і повному гасінню світіння для агрегатів, що містять щонайменше одну металеву ВОНТ. Оскільки коефіцієнт  $C_m$  є параметром моделі, а середня довжина нанотрубок не визначена, ми використовували відносну зміну концентрації ТМРуР4, що призводить до гасіння світіння в якості критерію узгодженості модельного експерименту. Обчислювальна формула для  $R_j(C)$  (j=1, 2, 3, 4) може бути представлена як:

$$R_{j}(C) = \frac{1 + V_{d}}{n_{j}} \sum_{j} \left( \frac{1 + \sum_{i>j}^{4} q_{i}G_{ij} + \sum_{i>p>j}^{4} \sum_{p>j}^{4} q_{i}q_{p}G_{ip}G_{pj} + M}{D_{j}} \right)$$
(3.14)

, де 
$$M=q_4 \times q_3 \times q_2 \times G_{43} \times G_{32} \times G_{21}$$
 для  $j=1$  і  $M=0$  для  $j>1$ ;  $D_j = 1 + V_d + \sum_{1}^{i < j} q_i V_{ij}$ ;  $G_{ij} = V_{ij} / D_j$ ;

 $n_{j} = N \times Z_{j}$ , де *N*-загальна кількість нанотрубок всіх типів (в більшості випадків *N*=1000),  $q_{i}$ -кількість нанотрубок *i*-типу  $(i \neq j)$  в кожному агрегаті, а  $\sum_{j}$  підсумовування всіх агрегатів без металевих трубок і що містять нанотрубки типу *j*.  $V_{d} = K^{d}/K^{r} = (1-\eta)/\eta$ , де  $K^{r}$ ,  $K^{d}$ ,  $\eta$ -радіаційні та безвипромінювальні швидкості і квантовий вихід окремого ВОНТ-полі(Ц) комплексу (в подальшому «нанотрубка» або «труба»), відповідно.  $V_{ji} = K_{ji}/K^{r}$ , де  $K_{ji}$ -швидкість переходу енергії від трубки *j* до трубки *i* (*i*<*j*),  $V_{0} = K_{ji}/K^{r}$  (*i*=*j*).

Хіральність	j	$E_{11}^{j}(eB)$	$S_{j}$	$Z_j$
(9,5), (10,3)	1	0.951	0.1	0.049
(8,4), (7,6)	2	1.088	0.35	0.171
(7,5)	3	1.19	0.5	0.243
(6,5)	4	1.24	1.0	0.487

Таблиця 3.2. Параметри моделі, що були отримані з експерименту

Для простоти будемо вважати, що  $\eta$ ,  $K^d$ ,  $K^r$  і  $V_0$ -однакові для нанотрубок всіх типів. Через досить велику міжцентрову відстань між сусідніми нанотрубками, розділеними обгорнутими полі(Ц) і молекулами TMPyP4 (~2.3 нм [131]), що зшивають агрегати, було висловлено припущення, що коефіцієнти переносу енергії ( $V_0$ ,  $V_{ji}$ ) визначаються диполь-дипольною взаємодією. Таким чином, короткодіючий механізм Декстера і тунелювання екситонів [126] можуть бути розумно виключені. Наведені результати у теоретичній роботі [124], що було підтверджено експериментами [121-124], показали, що точкове дипольне наближення значно завищує значення енергії переходу для відстані між трубами, що не перевищує 10 нм, а монопольне наближення (TMA) має бути використано для правильного розрахунку дипольної зв'язку. Крім того, достатній внесок у загальний процес перенесення енергії можна зв'язати не тільки з донор-акцепторними так званими «яскравими» екситонними станами [124], але і з яскравими і темними екситонними станами. В останньому випадку взаємодія може бути скомпенсована спектральним перекриттям, як це було продемонстровано для пари нанотрубок (7,6) [124]. Таким чином, розрахунок коефіцієнтів енергії перенесення в нашій моделі заснований тільки на яскравих станах (фактичне перекриття піків світіння з піками поглинання для всіх типів нанотрубок) не можуть бути цілком правильними. Тому в першому наближенні значення енергії перенесення були встановлені рівними для всіх типів нанотрубок ( $V_0=V_{ji}$ ), опускаючи фактор перекриття. Проте ми спробували вирахувати  $R_j(C)$ з урахуванням спектрального перекриття тільки між яскравими станами і не змогли отримати задовільну згоду з експериментальними даними.

Тоді число змінних в моделі може бути зведене до чотирьох параметрах:  $Z_0$ -відносна кількість металевих трубок, H-параметр, що визначає контакт між двома пов'язаними об'єктами,  $\eta$ -квантовий вихід одиночного комплексу полі(Ц)-нанотрубка, а  $V_0$ -коефіцієнт переходу енергії між будь-якими напівпровідниковими ВОНТ в агрегатах. Більш того, оскільки розрахунок для  $\eta <<1$  показує, значення  $\eta V_0$  стає інваріантним параметром, що додатково зменшує число змінних до  $Z_0$ , H і  $V_0$  при фіксованому  $\eta$ =0.01. Беручи до уваги спрощення в пропонованої моделі, ми зрозуміли, що точний збіг даних розрахунку з експериментом навряд чи можна очікувати. Тому було введено кілька параметрів. Розраховуються  $R_j(C)$  повинні відповідати таким вимогам: (1)  $R_j(C)<1$  при всіх j; (2)  $R_1 > R_2 > R_3 > R_4$  при всіх C; (3)  $C(R_4=0.1)/C(R_4=0.9)\approx70$  і (4)  $C(R_4=0.1)\approx C(R_i=0.5)$ . Для заданого набору параметрів обчислювальний цикл був зупинений, якщо одне з перерахованих вище умов було порушено, і процедура розрахунку починалася для наступного набору параметрів.

Функції  $R_i(C)$ , розраховані для декількох значень  $Z_0$  в діапазоні 0.01> $Z_0$ >0.06,  $\eta$ =0.01 (квантовий вихід 1% для окремої трубки був зазначений в роботі [119], H=0.7 і оптимальні значення  $V_0$  показані на Рис. 3.23 ( $V_0$  був обраний при мінімальному середньому відхиленні від експериментальних даних при кожному фіксованому  $Z_0$ ). Слід зазначити, що розраховане гасіння світіння для всіх типів напівпровідникових нанотрубок демонструє немонотонне зменшення при покроковому збільшенні концентрації ТМРуР4.



Рис. 3.23. Розрахункові функції (лінії)  $R_i(C)$  для H=0.7, змінна  $Z_0$  та оптимальні значення  $V_0$  та їх порівняння з експериментальними даними (точки з помилками).Нижня і верхня шкали відповідають кількості молекул ТМРуР4 на одну трубку та концентрацію суспензії ТМРуР4 у суспензії, відповідно. Кольори кривих відповідають ВОНТ з відповідними хіральностями, наведених на Рис. 3.20.

Ефективну швидкість перенесення енергії можна оцінити методом підгонки з параметрами  $Z_0=0.03$ ,  $V_0=3$ ,  $\eta=0.01$  (Рис. 3.23(с)). При  $\eta=0.01$ ,  $K^r+K^d=2*10^{11}c^{-1}$  [132] і  $V_0=3$ , знаходимо  $K_{ii}=K_0=0.6*10^{10}c^{-1}$ , що на порядок менше, ніж коефіцієнт перенесення енергії  $0.3-5*10^{11}c^{-1}$  між обгорнутими

полімером ДНК нанотрубок з хіральностями (9,1) і (6,5) [133] з відстанню між центрами ~1.66 нм. Більш низька швидкість передачі в нашому випадку може бути пояснена збільшенням відстані між центрами двох сусідніх трубок в агрегатах. Інтуїтивно передбачається, що введення молекул ТМРуР4 між навитими на нанотрубки поліпептидами полі(Ц) повинно призводити до збільшення відстані між нанотрубками щодо нанотрубок обгорнутих ДНК [149] і джгутів ВОНТ [119,120,123].

Крім того, присутність молекул ТМРуР4 між ВОНТ-полі(Ц) в агрегаті повинно не тільки збільшувати проміжок між трубками, але також змінювати характер процесу перенесення енергії із-за градієнта електричної поля і високої поляризованості поблизу іонних молекул ТМРуР4. Дійсно, враховуючи нашу оцінку, при якому на 20 нм довжини трубки припадає одна молекула ТМРуР4 на початку формування димер-тримерів та довжини дифузії екситону 100-200 нм [134,135], можна припустити, що фотогенерований екситон зустрічається кілька разів з сильною поляризаційною сингулярністю, локалізованою поблизу молекул ТМРуР4. В результаті це впливає на швидкість перенесення енергії. Зверніть увагу, що такий сценарій передбачає залежність швидкості перенесення енергії від концентрації ТМРуР4, так як число екситонних зіткнень збільшується зі збільшенням кількості молекул ТМРуР4, розподілених по нанотрубці. Напевно, модель [124] ТМА, яка часто використовується для інтерпретації експериментальних результатів з переносу енергії в агрегатах ВОНТ, не може бути безпосередньо застосована до цього випадку, і потребує додаткової модифікації.

### 3.5. Спектральні дослідження ферментативної активності глюкози оксидази адсорбованої на ВОНТ:ДНК наногібридах

Унікальні фізичні властивості нанотрубок у поєднанні з можливостями розпізнавання біомолекул, прикріплених до трубок, мають тенденційні перспективи використання нанотрубок в біологічній електроніці та біосенсориці. Для реалізації цих можливостей слід вирішити дві основні проблеми: перша з них - біосумісність з нанотрубками [136], це особливо важливо для in vivo застосування імплантації біоелектронних пристроїв; друга біофункціоналізація наноматеріалів для розпізнавання лише одного типу цільової біомолекули в розчині та для відторгнення інших. Ферменти та білки часто використовуються як розпізнавальний елемент у таких пристроях. У цьому напрямку однією з головних проблем, яку слід правильно вирішити, є іммобілізація ферментів на нанотрубці із збереженням її активності. Нещодавно було показано [137], що активність двох ферментів: R-хімотрипсину та соєвої пероксидази суттєво знизилася після їх адсорбції на поверхню ВОНТ. Соєва пероксидаза зберігала до 30% своєї нативної активності при адсорбції, тоді як адсорбований R-хімотрипсин зберіг лише 1% від зазначеної вище активності. Отже, пошук шляхів непрямої фізичної адсорбції ферментів на поверхні нанотрубок зараз дуже актуальний. Функціоналізація нанотрубок - один із можливих способів вирішення цієї проблеми. Нековалентну функціоналізацію зазвичай використовують, коли мають бути збережені електронні властивості окремих нанотрубок. Це дуже важливо для розробки біосенсора, який використовує світіння нанотрубок. Напівпровідникові ВОНТ випромінюють у ближній інфрачервоній області, де тканини людини оптично прозорі, з квантовим виходом достатньо високим, ніж для хромофорів, що випромінюють у цій спектральній області [138]. Біосенсор, що використовує цю перевагу, особливо перспективний для постійного моніторингу рівня дуже важливих особливостей крові (наприклад, глюкози, лактату чи іншого), оскільки такий мініатюрний прилад може бути імплантований у живу тканину.

Наукова група з університету Іллінойсу (США) на чолі з проф. М. Страно запропонувала нещодавно [138] розробити модель інфрачервоного датчика в ближньому ІЧ діапазоні для моніторингу глюкози з використанням модуляції світіння ВОНТ в залежності від концентрації глюкози. Іммобілізацію ферментів на поверхні нанотрубок проводили шляхом заміни навколишніх сурфактанту холата натрію в розчині шляхом діалізу.
У цьому розділі ми представляємо інший підхід до іммобілізації GOX на поверхні нанотрубки, який виконується двома етапами: по-перше, окремі BOHT у водному розчині готували, використовуючи полімер (ДНК), що обмотувався навколо нанотрубки при ультразвуковій обробці з наступним ультрацентрифугуванням, і по-друге, ми додавали фермент у розчин і змішували компоненти [10]. Оскільки пряма адсорбція GOX на поверхні нанотрубок відбувається зі зменшенням активності ферменту, полімерний прошарок між нанотрубкою та ферментом може бути використаний для збереження його активності. Тобто ДНК виконує подвійну роль, роблячи наногибрид BOHT біосумісними та запобігає формуванню джгутів BOHT. Дивлячись на це, термочутливий полі(N-ізопропілакриламід) є перспективним полімером для створення біосумісних наногібридів на основі BOHT. Оскільки такі нанокомпозитні структури можуть бути інтегровані в живий організм та змінюючи оточення можливо дозовано вприскувати наногібриди BOHT в клітину [30,31].

В дослідженнях, опис яких наведено в цьому підрозділі, були використані ВОНТ (НіРСо, Carbon Nanotechnologies Inc., Техас, США). Водний розчин ВОНТ оброблявся ультразвуком з ДНК протягом 30 хв. Одноланцюгову ДНК було отримано з нативної ДНК, екстрагованої з курячих еритроцитів (Реанал, Будапешт, Угорщина) шляхом плавлення при 90°С з подальшим швидким охолодженням до температури льоду. Проведена нами оцінка фрагментації ДНК, після 30 хв ультразвуком, дала середню довжину фрагменту в межах 100-500 пар азотистих основ. Після обробки ультразвуком суспензія була оброблена в ультрацентрифузі (120 000 g, протягом 1 години). Початкова концентрація нанотрубок коливалася в межах 0.05-0.08 мг/мл. Електричний опір води складав 18 МОм.

Водна суспензія оксидази глюкози (GOX) з Aspergillus niger (Sigma-Aldrich, США) додавали в кювету з ДНК:ВОНТ під легким перемішуванням. У наших експериментах з АСМ співвідношення концентрацій ВОНТ:ДНК:GOX змінювалося від 1:7:5 до 1:7:20. Було запропоновано, що при такому співвідношенні концентрацій молекули GOX має точкове розташування на поверхні наногібриду ВОНТ:ДНК, а кількість можливого вільного GOX у розчині, не зв'язаного з поверхнею нанотрубки, мінімальна. У вимірюваннях люмінесценції було обрано ВОНТ:ДНК:GOX масове співвідношення 1:7:20. В усіх оптичних експериментах обсяг досліджуваної водної суспензії нанотрубок у різних середовищах становив 1 мл. Ми використовували фериціанід калію (Рейхем,  $K_3Fe(CN)_6$ (PFC) Росія) В якості окислювально-відновного посередника (концентрація розчину - 1 М). До ВОНТ послідовно додавали дватри мікролітра розчину РГС: водна суспензія ДНК:GOX (у результаті концентрація PFC у суспензії була відповідно 2 мМ та 5 мМ, відповідно). Потім глюкоза додавалась чотири рази (по 1 або 2 мМ) у цю суспензію. Температура суспензії була стабілізована та дорівнювала 36°С.

Зображення АСМ ферментів, адсорбованих на ВОНТ:ДНК, були отримані за допомогою NanoScope III D3000 AFM (Digital Instruments, Санта-Барбара, США). Вимірювання виконували кремнієвими наконечниками (від NT-MDT, Росія) з номінальним радіусом вершини 10 нм. Сім мікролітрів розведеної суспензії ВОНТ:ДНК:GOX композит розміщували на поверхні слюди. Потім зразок сушили на повітрі і аналізували за допомогою АСМ.

Спектри світіння ВОНТ реєстрували за допомогою vis-NIR спектрометру з детектуванням сигналу охолодженим фотодіодом InGaAs (900–1600 нм). Люмінесценція була збуджена твердотільним лазером ( $\lambda_{exc}$ =532 нм, 30 мВт).

Раманівські експерименти проводили в  $90^{0}$  конфігурації розсіювання, використовуючи збудження Не-Ne лазер ( $\lambda_{exc}$ =632.8 нм, 15 мВт). Розсіяне світло аналізували подвійним монохроматором і реєструвалось за допомогою охолодженого фотопомножувача.

#### 3.5.1. Мікроскопія плівок ВОНТ:ДНК

На Рис. 3.24 показано ACM-зображення наногібриду ВОНТ:ДНК на слюдяній підкладці. Аналіз перерізу вздовж нанотрубки показав, що висота нанотрубки без полімеру становить 1.6 нм, а висота нанотрубки, покритої

полімером, коливається в межах від 2.2 до 3.0 нм вздовж нанотрубки. Зміна висоти наногібриду ВОНТ:ДНК, швидше за все, викликана нагортанням декілька шарів полімеру навколо нанотрубки.



Рис.3.24.АСМ-зображеннянаногібридуВОНТ:ДНК(концентраційнеспіввідношенняВОНТ:ДНК становило 1:7).

На Рис. 3.25 представлені АСМ зображення GOX, адсорбованого на ВОНТ:ДНК. Дротяна структура пов'язана з окремими нанотрубками, які було обгорнуті одноланцюговим полімером ДНК (опуклі розтягнуті вздовж нанотрубки), а чіткі кульові структури на ВОНТ є молекули GOX. Аналіз поперечного перерізу АСМ зображення вздовж нанотрубки або ферменту (Рис. 3.25 а)) виявив, що висота кульових структур над ВОНТ коливається від 4.7 до 5.4 нм (А (5.4 нм), В (4.7 нм), С (5.0 нм)) що відповідає молекулярному розміру (діаметром 4.5 нм) димеру GOX [138]. Висота ВОНТ:ДНК:GOX - D (9.5 нм), показані на Рис. 3.25 а), приблизно вдвічі більша, ніж у окремих GOX. Він вказує на агрегацію двох молекул GOX у вертикальному напрямку.

Як показано на Рис. 3.25, молекула GOX може адсорбуватися одночасно на поверхнях деяких нанотрубок і бути фактично центром зв'язку наногібридів. При більш високих концентраціях GOX, відносно концентрацій ВОНТ:ДНК, молекули ферментів адсорбуються ближче одна до одної на поверхні нанотрубок (Рис. 3.25 b). Наприклад, наногібрид помічений «Х», складається з прямолінійних ділянок, які об'єднані молекулами GOX. З аналізу поперечного перерізу прямолінійних перерізів випливає, що висота таких адсорбентів



Рис. 3.25. АСМ-зображення GOX адсорбованого на ВОНТ:ДНК гібридах на слюді: концентраційні співвідношення ВОНТ:ДНК:GOX були 1:7:5 (а) та 1:7:20 (b). На вставці (b) показано поперечний переріз уздовж лінії.

В принципі, при іммобілізації GOX на обернених ВОНТ полімером ДНК слід обговорити дві можливості розташування ферментів на поверхні наногібриду. У першому випадку GOX адсорбується на ДНК, оберненій навколо нанотрубки, а в другому фермент розташовується на ділянці нанотрубки, що не має полімерну обгортку. Відомо, що зовнішня гідрофільна оболонка ферменту складається в основному з аміногруп, які можуть досить ефективно взаємодіяти як з ДНК, так і з поверхнею нанотрубок. Звичайно, реалізація кожного з варіантів буде залежати від концентраційного співвідношення гібридних компонентів. При концентрації ДНК, значно вищої, відносно концентрації нанотрубок, полімер охоплює значну частину поверхні нанотрубки, і молекули GOX будуть адсорбуватися на ДНК, що обернена навколо нанотрубки. Але при більш низьких концентраціях полімеру лише деяка область поверхні нанотрубки буде покрита ДНК, і GOX може бути адсорбований на поверхні, що не містить полімеру, як, наприклад, це відбувається з GOX D (Рис. 3.25 а), нанотрубки розташованої без полімеру з висотою 0.7 нм. Швидше за все, короткий фрагмент ДНК може бути знайдений під цим ферментом глобули, оскільки ВОНТ без полімеру не може плавати у водному розчині після ультрацентрифугування. Можна припустити, що при високих концентраціях GOX в водному розчині ферменти іммобілізуються на поверхнях нанотрубок, покритих і не покритих ДНК (Рис. 3.25 b).

# 3.5.2. Дослідження впливу оточення на люмінесцентні властивості комплексів ВОНТ:ДНК

Спектри люмінесценції наногібридів ВОНТ:ДНК у водному розчині в діапазоні 1000–1400 нм наведені на вставці Рис. 3.26. Спектральні смуги можуть бути пов'язані з ВОНТ відповідного діаметру та хіральності [89]. Всі смуги випромінювання можуть бути віднесені до першого електронного переходу ( $E_{11}^{s}$ ) напівпровідних нанотрубок [3, 10]. Суспензія ВОНТ:ДНК, після додавання GOX, також випромінює в цьому спектральному діапазоні аналогічний спектр. Невеликий зсув (до 5 меВ) в обидві сторони спостерігалися для деяких смуг. Зсув було викликано зміною обсягу поверхні нанотрубок, покритих GOX.

Ми водні суспензії ВОНТ:ДНК [139] та ВОНТ:ДНК:GOX методом раманівської спектроскопії. Інтенсивність та спектральне положення піків найбільш інтенсивних ліній, що відносяться до РДМ мод та G-моди, збігаються практично для обох зразків. Очевидно, що малий зсув електронних рівнів вуглецевих нанотрубок внаслідок адсорбції GOX на нанотрубці оберненої ДНК, не супроводжується порушенням резонансних раманівських умов розсіювання.



Рис. 3.26. Вплив глюкози (G) на світіння ВОНТ:ДНК:GOX з РFС на інтенсивність люмінесценції ВОНТ (9,2), що спостерігається на 1136 нм. Вставка показує спектр люмінесценції водної суспензії напівпровідних нанотрубок. Додавання PFC або G позначено стрілкою.

У фериціанід калію, наших експериментах застосували ΜИ ЯК окислювально-відновлювальний медіатор, який може безповоротно адсорбуватися на поверхні нанотрубки та локалізувати електрони. Редокс медіатори широко застосовуються при розробці біосенсора на основі амперометричного методу [140] або люмінесценції [138]. Адсорбція РFC на поверхні нанотрубок узгоджується з частковим переносом електронів і призводить до зміщення рівнів Фермі у валентну зону, що призводить до гасіння світіння ВОНТ [138]. Після окислення глюкози GOX в розчині з'являється глюконова кислота та перекис водню. Перекис водню відновляє електронну структуру ВОНТ за рахунок виділення електрону. В результаті цієї окислювально-відновлювальної реакції відновлюються світіння ВОНТ.

На Рис. 3.26 показані результати впливу РFC на інтенсивність люмінесценції ВОНТ. Для підвищення чутливості методів, застосованих для виявлення глюкози, ми контролювали інтегральну інтенсивність найбільш інтенсивної смуги в спектрі випромінювання поблизу 1136 нм (див. вставку на Рис. 3.26), що відповідає ВОНТ (9,2). Перша частина окислювальновідновлювального медіатора (2 мМ) суттєво гасить люмінесценцію (до 75%), але друга (3 мМ) пригнічує інтенсивність на 17% від початкового значення.

Після додавання глюкози до ВОНТ:ДНК:GOX:PFC, інтегральна інтенсивність люмінесценції нанотрубок починає відновлюватися (Рис. 3.26). Відновлення люмінесценції є результатом окислення глюкози GOX. Перші дві ін'єкції глюкози (по 1 мМ кожна порція) значно збільшують інтенсивність люмінесценції (Рис. 3.26), але після кожного додавання приріст інтенсивності зменшується таким чином, що після четвертої порції глюкози світіння відновлюються лише незначно. Наступне додавання **ГЛЮКОЗИ** не супроводжується посиленням інтенсивності. Слід зазначити, що наш підхід дає можливість виявити вплив малої концентрації глюкози (діапазон мМ) на люмінесцентні властивості ВОНТ і, таким чином, значно підвищити чутливість виявлення глюкози. Така висока чутливість виявлення глюкози свідчить про те, що фермент зберігає свою природну активність.

Підводячи підсумок, ми продемонстрували новий підхід направлений на збереження ферментативних властивостей глюкози оксидази в модельному сенсорі на основі ВОНТ шляхом використання інтерфейсу-ДНК між ферментом і нанотрубкою. Такий спосіб іммобілізації ферментів на поверхні нанотрубок може бути використаний при проектуванні біосенсорів на основі ВОНТ.

#### 3.6. Висновки до Розділу 3

1. Нами виявлена кутова залежність поляризаційних раманівських спектрів розтягнутої желатинової плівки з наногібридами ВОНТ:ДНК. Аналіз поляризаційної залежності інтенсивності G<sup>+</sup>-полоси виявив, що близько 62% нанотрубок спрямовані в діапазоні  $\pm 15^{\circ}$  відносно направлення витягування плівки. Вперше, поляризаційний аналіз G<sup>+</sup>-полоси виявив три компоненти, які можуть бути пов'язані з A,  $E_1$  і  $E_2$  модами. Виявлена кутова залежність найбільш інтенсивних A і  $E_1$  мод.

2. Ми виявили, що болометричний відгук композиту ВОНТ-полістирол може бути значно посилений шляхом упорядкування і введенням ВОНТ в полімерну матрицю з нерівномірним розподілом від поверхні вглиб об'єму. Ми

змогли досягти чутливості 500 ВВт<sup>-1</sup> плівки ВОНТ-полістирол, який є найвищим серед болометрів на основі ВНТ, про які повідомлялося раніше.

3. Вперше показана можливість створення самозбірки ізольованих вуглецевих нанотрубок у водних суспензіях завдяки взаємодії біоорганічних молекул адсорбованих на їх поверхню; виявлено гасіння світіння напівпровідникових нанотрубок у таких складних наноструктурах завдяки екситонному перенесенню електронного збудження на нанотрубки з металевою провідністю.

4. Проведено оцінку швидкості перенесення енергії між сусідніми нанотрубками в наногібридах ВОНТ:полі(Ц):ТМРуР4 ≈0.6\*10<sup>10</sup> с<sup>-1</sup>.

5. Було створено ВОНТ:ДНК:GOX гібриди, які показали свою високу чутливість до додавання ферменту. Показано, що адсорбований фермент на поверхні ВОНТ:ДНК може слугувати центром формування сітки ВОНТ, обернутих полімером.

# РОЗДІЛ 4. МУЛЬТИФУНКЦІАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ З КОРЕЛЬОВАНИМИ ЕЛЕКТРОННИМИ ПІДСИСТЕМАМИ

#### 4.1. Вступ

Розділ присвячено висвітленню результатів дослідження електронних та магнітних властивостей в ряді мультифункціональних матеріалів з різним ступенем корельованості електронних підсистем. В цих системах енергія кулонівської взаємодії електронів є одного порядку або сильніше, ніж енергія вільних електронів. Значна кількість фізичних явищ обумовлена саме корельованістю електронної підсистеми (антиферомагнетизм, феримагнетизм, надпровідність, перехід метал-діелектрик та інше). Взагалі, в таких системах, спостерігається комплексна взаємодія електронної, магнітної та фононної підсистем, що генерує появу низки нових фізичних ефектів. Тому розгляд систем з різним ступенем електронної корельованості є важливим завданням сучасної фізики конденсованого стану. Саме об'єктам з корельованими електронними системами буде посвячено три наступні розділи. Наведені нижче результати стосуються безпосередньо низькорозмірних кристалічних матеріалів в яких спостерігається анізотропія фізичних властивостей за рахунок відповідного періодичного розташування іонів в одномірній або двовимірній геометричній проекції. Накопичення експериментального матеріалу кристалічних систем з сублімацією різноманітних фізичних властивостей у низьковимірних проекціях має подальші перспективи з розвитку теорії з синтезу комбінованих матеріалів з заздалегідь прогнозованими фізичними властивостями.

#### 4.2. Особливості раманівських фононних спектрів LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Мультифероїки з сильною магнітоелектричною взаємодією викликають величезний інтерес завдяки потенційному застосуванню в області створення елементів пам'яті, фільтрів і ізоляторів. Серед різних мультифероїків LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> привертає значну увагу через появу сегнетоелектричності, що супроводжується зарядовим впорядкуванням (СО). Геометрична фрустрація як в електронній, так і в спіновій підсистемах LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> призводять до складної поведінки фізичних властивостей цього матеріалу.

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> має ромбоедричну структуру с просторовою групою R3m та складається зі слоїв Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та LuO<sub>2</sub>, що чергуються уздовж стекінг-осі с [141-144]. Середня змішана валентність Fe іонів - Fe<sup>2.5+</sup>: іони Fe<sup>2+</sup> (S=2) та Fe<sup>3+</sup> (S=5/2) займають еквівалентні місця в трикутній гратці в площині ab. Тісний взаємозв'язок між геометричною фрустрацією і стекінгом трикутних граток, як ми побачимо, призводить до появи зарядового впорядкування. Відомо, що  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ зарядове двовимірне впорядкування подвійних В шарах спостерігається в області температур між 320 і 500 К, в той час як тривимірне впорядкування зарядів встановлюється при температурах нижче Т<sub>СО</sub>=320 К. При охолодженні  $LuFe_2O_4$ подальшому переходить В феримагнітне впорядкування при T<sub>N</sub>=240 K, а потім спостерігається магнітоструктурний перехід першого роду при T<sub>LT</sub>=175 К [145,146]. Внутрішня динаміка заряду і його роль в магнітопружній взаємодії в LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> залишаються невизначеними. Попередні дослідження LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> проведені за допомогою раманівської і інфрачервоної спектроскопії виявили аномалії фононної підсистеми поблизу електронного та магнітного фазових переходів. Однак, наскільки нам відомо, не було повідомлень про пряме одночасне зондуванні фононних, магнітних та електронних збуджень.

Перед обговоренням раманівських спектрів ми наведемо теоретикогруповий аналіз коливальних збуджень і розрахунок фононних мод. У високотемпературній (НТ) фазі кристалічна структура LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> може бути описана за допомогою ромбоедричної просторовою групи. Згідно факторгруповому аналізу повного незвідного представлення для раманівських коливальних мод:  $\Gamma_{\rm HT}=3A_{1g}(zz)+3E_g(xx,yy,xy)$ . Нижче T<sub>N</sub> кристалічна структура LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> піддається фазовому переходу в моноклінну просторову групу *C*2/*m*. В низькотемпературній (LT) фазі впорядкування заряду призводить до шестикратного збільшення примітивної комірки, що належить до НТ фази, що повинно призводити до появи 60 раманівських мод  $\Gamma_{LT}=32A_g(xx)+28E_g(xy,xz)$ . Однак очікується, що індуковані моди зарядового впорядкування матимуть слабку інтенсивність. Таким чином, ми будемо оцінювати кількість фононних мод без зарядового впорядкування.  $A_{1g}$  моди в НТ корелюють з  $A_g$  модами LT фази і двічі вироджені  $E_g$ -моди з сумою ( $A_g+B_g$ ) мод. Кореляція між НТ і LT кристалічною структурою дає, в цілому, дев'ять раман-активних мод:  $\Gamma_{LT}=6A_g(xx)+3B_g(xy,xz)$ .

Для віднесення експериментально спостережуваних смуг в двох HT і LT фазах ми провели розрахунок частот оптичних фононів з використанням програмного пакету GULP [147]. В оболонковій моделі іон розглядається як сума точкових зарядів ядра - X і безмасової оболонки з валентних електронів -Y. Іонна поляризованість  $\alpha = Y^2/K$  обумовлена взаємодією між ядром і оболонкою, де K-силова константа. Міжіонна взаємодія описуються сумою дальнодіючого кулонівського потенціалу, потенціалу Борна-Майер-Букінгема та «пружинного потенціалу», що описує взаємодію між «ядром» та «оболонкою». Потенціал Борна-Майер-Букінгема записується наступним чином:

$$V_{BM}(r) = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) - C_{ij}/r^{6}$$
(4.1)

, де  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  та  $C_{ij}$  - параметри, область дії яких становила 12 Å, *r*-міжатомна відстань.

В якості початкових параметрів для потенціалу Борна-Майер-Букінгема ми взяли добре задокументовані дані [148-151]. Параметри оболонкової моделі були оптимізовані для забезпечення розумної відповідності між експериментальними і розрахунковими раманівськими частотам. Отримані параметри наведені в Таблиці 4.1. Спостережувані піки раманівських смуг порівнюються з розрахованими в Таблиці 4.2. З огляду на те, що різниця між експериментальними і розрахунковими кристалографічними даними становить менше 6%, згода між положенням ліній та частотами, що було розраховано є, цілком, задовільний. Обчислені НТ раманівські моди, асоційовані зі смугами 213 см<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) і 624 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ), зображені на Рис.4.1. Як видно,  $E_g$  мода включає зміщення двох Fe-O шарів в протилежних напрямках один відносно іншого. Мода  $A_{1g}$  відповідає зсуву LuO і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шарів в протилежних напрямках вздовж осі *с*.

Атом	X(IeI)	Y(lel)	K (eB/Å)	Атомна пара	A (eB)	ρ (Å)	C (eB Å <sup>6</sup> )
Lu	3.284	-0.43	308.91	Lu- O(1)/O(2)	1347.1	0.345	0
Fe	3.0	-0.427	598.6	Fe- O(1)/O(2)	1102.4	0.3299	0
O(1)/O(2)	0.813	-2.813	50.53	O(1)- O(2)	22764.0	0.1490	27.88

T - 11		•
	Параметри	noongyvukip
$1 a 0 \pi \eta \eta \tau$ . 1.	11apamerph	posparyments
	1 1	1 1 2

Таблиця 4.2. Порівняння експериментальних та розрахункових мод.

LT фаза <i>C</i> 2/ <i>m</i>			I			
Експ.	Розр.	Cumernia	Експ.	Розр.	[216]	Симетрія
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	Симетрія	(см <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	Симетрія
197	180	$A_g$	213	180	160	Eg
220	180	Bg				
272	279	Ag	264	278	252	$A_{1g}$
332	335	Ag	357	335	426	$E_g(A_{1g})$
381	362	Bg				
421	461	Ag	437	483	439	Eg
471	483	Bg				
553	569	Ag	561	547	501	$A_{1g}(E_g)$
634	637	Ag	624	661	680	$A_{1g}$



Рис. 4.1. Нормальні коливання атомів пов'язані з 213 см<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) і 624 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) фононними смугами в НТ-фазі. Lu позначені зеленим кольором, Fe - сині і О - червоним.

На Рис. 4.2 ми проводимо порівняльний аналіз раманівських спектрів зареєстрованих в HT і LT фазах. Спектри в HT фазі апроксимовано найменшою кількістю лоренціанів, потрібне яке для повного спектрів. описання Електронний фон був скорегований степеневою функцією (Рис. 4.4). При 300 К було ідентифіковано шість фононних піків, кожен з яких було пов'язано з коливанням певної симетрії. Це знаходиться в відповідності з нашими розрахунками та розрахунками наведеними в [152] (Таблиця 4.2). Крім того, ми відзначаємо, що віднесення 357 та 561 см<sup>-1</sup> мод відрізняється від результатів, наведених в [152].

Раманівські спектри LT фази було апроксимовано дев'ятьма смугами. Швидше за все, основні піки, в значній мірі, належать до моноклінної структури *C2/m* без CO. Надалі ми представимо докладний аналіз інтенсивної

634 см<sup>-1</sup> ( $A_g$ ) моди, зміщення атомів в якій представлений на вставці на Рис. 4.2 [11].



Рис. 4.2. Порівняння НТ та LT раманівських спектрів. Спектри апроксимовано сумою лоренціанів (пунктирні лінії) після віднімання електронного фону. Лінія 482 см<sup>-1</sup>, позначена зірочкою, може бути пов'язана зі смугою, що з'являється в наслідок порушення симетрії. Чорні суцільні лінії описують експериментальні спектри і червона - сума лоренціанів. На вставці представлені нормальні коливання 634 см<sup>-1</sup> ( $A_g$ ) моди в низькотемпературній фазі.

Переріз раманівського розсіювання пропорційний уявній частині функції раманівського відгуку  $\chi''(\omega,T)$ , помноженому на температурний Бозе параметр  $d^2\sigma/d\Omega d\omega \propto [1-\exp(-\hbar\omega/k_BT)]^{-1}\chi''(\omega,T)$ . Щоб отримати уявну частину функції відгуку, ми розділимо раманівські спектри на температурний коефіцієнт Бозе. Отриманий раманівський спектр зображено на Рис. 4.3 в температурному інтервалі T=5-360 К. Тут ми відзначимо, що досліджуваний матеріал дає дуже



низьку інтенсивність спектрів і, таким чином, для поліпшення відношення сигнал/шум було зареєстровано неполяризовані раманівські спектри.

Рис. 4.3. Температурна залежність неполяризованих раманівських спектрів LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. За шкалою ординат відкладена інтенсивність спектрів нормована на Бозе-фактор (Im $\chi$ ). Спектри зміщені вздовж осі ординат. На вставці показано невелика частотна ділянка поблизу моди 634 см<sup>-1</sup>. Ця мода апроксимована сумою двох лоренціанів.

При охолодженні, починаючи з 360 К, проходячи через зарядове і магнітне впорядкування, всі фононні смуги стають вузькі та їх інтенсивність зростає, відповідно до збільшення локалізації зарядів. Зокрема, інтенсивність  $A_g$  моди 634 см<sup>-1</sup> сильно зростає. О чутливості моди 634 см<sup>-1</sup> до СО раніше

повідомлялася в [153]. Проте, автори не змогли провести детальний аналіз спектрів через його низьку інтенсивність. В наших спектрах було ідентифіковано широкий континуум, що може бути обумовлений електронним розсіюванням, пов'язаним з зарядовим впорядкуванням. Можливий внесок люмінесценції може бути виключений, так як раманівські спектри не мають суттєвої різниці і демонструють системну температурну залежність при варіюванні довжини хвилі джерела збудження. Щоб дослідити еволюцію електронного континууму, ми наводимо порівняльний аналіз раманівських спектрів на Рис. 4.4. В якості точки відліку ми приймаємо інтенсивність фону в раманівському спектрі, що знаходиться вище 900 см<sup>-1</sup>. При високих температурах сигнал раманівського розсіювання слабо зростає при  $\omega \rightarrow 0$ . Це пов'язано з дифузним розсіюванням флуктуючих зарядів. Зі зменшенням температури фон розсіювання систематично пригнічується, а при низькій температурі видно виснаження слабкого континууму. Цей ефект більш чітко проявляється, коли з раманівського спектра, отриманого при 5 К віднімається спектр, що спостерігається при 330 K,  $\Delta \chi''(5 \text{ K}) = \chi''(5 \text{ K}) - \chi''(330 \text{ K})$ . Суцільна лінія є орієнтиром для ока. Щілиноподібне придушення континууму свідчить про відкриття енергетичної щілини в електронному спектрі нижче 790 см<sup>-1</sup> (=1136 K).

На вставці, на Рис.4.4, зображена температурна залежність спектральної ваги  $\Delta I(T) = \int_{0}^{\Delta_{CO}} \Delta \chi''(T)$  з  $\Delta_{CO} = 790$  см<sup>-1</sup>. При охолодженні від 300 К, I(T) значно зростає без насичення при найменшій температурі експерименту. Це вказує на те, що не спостерігається повного упорядкування заряду нижче  $T_{CO}$ . З одного боку, це не узгоджується з результатами ІЧ спектроскопії, що свідчить про формування замороженого склоподібного стану [154-156]. З іншого боку, це може бути обумовлено зарядовою рухливістю в зарядовому упорядкованому режимі [221]. Ця розбіжність могла б бути узгоджена, якщо врахувати різні часові вікна задіяних експериментальних методів. Раманівська спектроскопія може зондувати набагато швидші, локалізовані зарядові коливання. Очікується,

(верхня

Температурна

що локальні зарядові коливання зберігаються в зарядовому упорядкованому стані, внаслідок фруструючого упорядкування зарядів та спінів. В роботі [157] показують, що орбіталі Fe<sup>2+</sup> є сильно фрустрованими та невпорядкованими, утворюючи орбітальний скляний стан.



еволюція раманівських спектрів. (нижня панель) Різниця двох спектрів, зареєстрованих при 5 та 300 K:  $\Delta \gamma''(5 \text{ K}) = \gamma''(5 \text{ K})$ *χ*"(330 К). На вставці, на нижньому рисунку, приведена температурна залежність спектральної

Раніше проведені експериментальні та теоретичні дослідження коливань кристалічної гратки показали, що фононні моди дуже чутливі до серії переходів [152,154]. Дійсно, практично всі фононні моди демонструють різкі зміни в широкому діапазоні температур. Зокрема, автори [152] запропонували, що низькоенергетична 213 см<sup>-1</sup> Е<sub>g</sub> мода ефективно взаємодіє з зарядовим упорядкуванням. Через слабку інтенсивність ми дослідити не змогли температурну еволюцію цієї моди. 634 см<sup>-1</sup> мода має структуровану форму з наявними двома смугами з максимумами 622 см<sup>-1</sup> (P1) та 634 см<sup>-1</sup> (P2) (Pис. 4.3). На Рис. 4.5 наведено температурну залежність частотного положення Р1 та Р2, ширини ліній та інтенсивності. Знижуючи температуру, 634 см<sup>-1</sup> мода зсувається в високочастотну область на 15 см<sup>-1</sup>, одночасно демонструючи невеликі аномалії поблизу  $T_N$  та  $T_{LT}$ . Ширина лінії суттєво зменшується між  $T_N$  та  $T_{LT}$ . Інтенсивність розсіювання росте досить монотонно, демонструючи взаємодію з магнетизмом поблизу  $T_N$ . На додаток до основного піка, при температурі нижче  $T_N$  з'являється нова мода з максимумом 622 см<sup>-1</sup>. Вона пов'язана з комбінованим коливанням скручування LuO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, що активується за допомогою зарядового упорядкування. Ця мода також сильно реагує на фазові переходи  $T_N$  і  $T_{LT}$ .

Як правило, збільшення глибини оптичного проникнення за рахунок збільшення питомого електричного опору і зміни забороненої зони може привести до збільшення інтенсивності раманівського розсіювання. Однак, виборче посилення інтенсивності смуг в раманівському спектрі вказує на те, що ці фактори не грають домінуючої ролі. Швидше за все, це пов'язано зі зміною поляризуємості для даної моди. У зв'язку з цим, сильне збільшення моди 634 см<sup>-1</sup> передбачає, що комбіноване коливання LuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> супроводжується зміною поляризуємості через селективну взаємодію i3 зарядовим впорядкуванням. Цей ефект може бути суттєво посилений для антиполярного розташування двошарових Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а не сегнетоелектричного упорядкування. Це пояснюється тим, що два шари LuO<sub>2</sub>, закріплені між двома Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> шарами з насиченим та ненасиченим утриманням заряду, можуть призвести до сильної модуляції силової константи 634 см<sup>-1</sup> моди. Тому аномалії 634 см<sup>-1</sup> моди вказують на формування антиполярного міжшарового зарядового порядку. Перевага антиполярного над сегнетоелектричним упорядкування підтверджується аналізом ІЧ-коливань [154].



Рис.4.5. Температурна залежність частотного положення, півширини та інтенсивності смуги поблизу 634 см<sup>-1</sup> ( $P_2$ , трикутники) та індукованої 622 см<sup>-1</sup> ( $P_1$ , квадрати).

Зазначимо, що подібні фононні аномалії спостерігались в BiFeO<sub>3</sub> і пояснювались взаємодією коливань гратки з полярними деформаціями [158]. Крім того, параметри 634 см<sup>-1</sup> моди не показують заморожування, демонструючи схожу тенденцію з температурною залежністю електронного розсіювання (див. вставку на Рис. 4.4).

На закінчення, нами було проведено аналіз раманівських спектрів LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та виявлено тісний зв'язок між фононною, магнітною та електронною підсистемами. Показано, що 634 см<sup>-1</sup> мода обумовлена комбінованими позаплощинними коливаннями LuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шарів та є надзвичайно чутливою до зарядового упорядкуванню. Винайдення електронного континуума в раманівських спектрах свідчить про відкриття зарядової щілини з шириною  $\Delta$ =790 см<sup>-1</sup>. Його температурна залежність дає підстави вважати, що зарядовий порядок не повністю заморожується при найнижчій температурі нашого експерименту (T=5 K), що сигналізує про значущість локальних зарядових та орбітальних флуктуацій внаслідок узгоджених зарядових та спінових флуктуацій.

#### 4.3. Структурні і магнітні особливості в СиО

Монооксид міді (CuO) є прикладом низьковимірної спінової системи та привертає увагу через його унікальні високотемпературні мультифероїдні і магнітні властивості. Його властивості інтенсивно досліджувалися після відкриття високотемпературних надпровідників в яких можуть бути присутніми як площини CuO, так і одномірні ланцюжки CuO. Оксиди міді становлять інтерес через особисті фотоелектричні і антиферомагнітні властивості і широко застосовуються в різних пристроях: газових сенсорах, літієвих батареях, емітерах, поляризаторах, модуляторах та ін. В силу дешевизни, нетоксичності і широку поширеність в природі вони привабливі для використання в сонячних елементах нового покоління і можуть скласти конкуренцію дорогого кремнію.

Кристалічна структура CuO належить до моноклінної просторової групи C2/c і складається з двох різних зиґзаґоподібних ланцюгів, що йдуть уздовж напрямків [101] і [101] (див. вставку на Рис.4.9). Кут обмінного зв'язку Си-О-Си дорівнює 146° уздовж ланцюжка [101] і 109° уздовж ланцюжка [101]. Таким чином, вздовж напрямку [101] утворюється квазіодномірний антиферомагнітний ланцюжок з константою обмінної взаємодії J=60-100 меВ [159,160,161]. СиО зазнає послідовних магнітних переходів при Т<sub>N1</sub>=213 К і Т<sub>N2</sub>=229.3 К без низькотемпературній супутнього структурного переходу. CuO, В параелектричній фазі (T<T<sub>N1</sub>), має просту колінеарну антиферомагнітноупорядковану структуру з хвильовим вектором  $\left(\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right)$ . Магнітні моменти колінеарно-упорядковані уздовж oci *b*. Вони антиферомагнітноупорядковуються вздовж напрямку [101] і феромагнітно - вздовж напрямку [101]. Між T<sub>N1</sub> і T<sub>N2</sub> в CuO спостерігається несумірна спіральна магнітна структура і сегнетоелектрична поляризація вздовж осі *b* [162-165]. На додаток до раніше відомих магнітних фаз, ультразвукові вимірювання показують існування третього переходу при  $T_{N3}$ =230 К, трохи вище спіральної фази, яка ідентифікується як колінеарна проміжна фаза між парамагнітним і магнітним спіральним станами [166].

Спінонне збудження квазіодномірних купратах В також активно обговорюються в світлі високотемпературних надпровідників. Дійсно, в середньому інфрачервоному діапазоні, в спектрах оптичного поглинання спостерігаються смуги пов'язані зі спінонним і розмірним переходом від одновимірного (1D) до тривимірної магнітної поведінки (3D) в CuO при охолодженні нижче T<sub>N2</sub> [161]. Щоб глибше зрозуміти фізичні процеси в CuO, досліджено шаруваті монокристали було за допомогою раманівської спектроскопії, що є дуже чутливий зонд для виявлення локальних граткових спотворень.

#### 4.3.1. Раманівські спектри фононної підсистеми

На Рисунку 4.6 (а) представлені раманівські спектри СuO, виміряні при T=293 K в (*aa*) і (*bc*) поляризації. В (*aa*) геометрії поляризація падаючого і розсіяного світла паралельна осі *a*, а в конфігурації (*bc*) збудливий (розсіяний) лазерний промінь є поляризованим паралельно осі *b*(*c*) [12]. В спектрі ми спостерігаємо три фононні моди поблизу 300, 346 і 630 см<sup>-1</sup>.

Згідно фактор-груповому аналізу моноклінної C2/c-просторової групи, повне незвідне зображення для раманівських активних мод дається виразом:  $\Gamma = A_g(aa,bb,cc,ac) + 2B_g(ab,bc)$ . В (*aa*) геометрії спостерігається одна  $A_g$  мода і дві  $B_g$  моди в (*bc*) поляризації. Спостережуване число фононних мод в спектрах розсіювання відповідає прогнозованому. Однак мода  $A_g$  також з'являється і в (*bc*) поляризації. Оскільки СиО має моноклінну кристалічну структуру, утворюючи кут 99.54<sup>0</sup> між *a* і *c* осями, неможливо отримати чисту (*bc*) поляризацію. Таким чином, поява моди  $A_{1g}$  обумовлено порушенням правила відбору.



Рис. 4.6. Порівняння (a) раманівських спектрів, зареєстрованих при Т=293 К в (аа) та (bc)поляризаційних конфігураціях. (b) Температурна еволюція 300  $cm^{-1}$ моди *(au)*в поляризації. Зірочкою відзначена активована лінія.

Щоб зв'язати спостережувані фононні лінії з певними коливаннями атомів і типом симетрії, ми провели розрахунки динаміки кристалічної гратки в пакеті GULP [147]. Виходячи з добре документованих даних, параметри оболонкової моделі були оптимізовані для забезпечення розумної відповідності між розрахунковими і експериментальними частотам раманівського розсіювання. Отримані параметри моделі оболонки наведені в Таблиці 4.3.

У Таблиці 4.4 ми наводимо порівняльний аналіз положення смуг, виявлених в раманівських спектрах і отриманих за допомогою проведених нами розрахунків. Нормальні коливання, пов'язані з раман-активними фононними модами зображені на Рис. 4.7. Мода  $A_g$  обумовлена зміщенням атомів кисню вздовж осі *b* відносно один одного. Мода 346 см<sup>-1</sup>  $B_g$  відповідає антифазним рухам атомів кисню в площині *ac*, а мода 630 см<sup>-1</sup> ( $B_g$ ) відповідає несинхронним

Атом	X( e )	Y( e )	K(eB/Å)	Атомна пара	A(eB)	ρ(Å)	C(eBÅ <sup>6</sup> )
Cu	2	0	0	Cu-O	695.36	0.3372	0
0	0.869	-2.869	74.92	0-0	22764.0	0.149	27.88

Таблиця 4.3. Список параметрів оболонкової моделі, які були використані для врахування взаємодії: оболонка-оболонка та ядро-оболонка.

Температурна залежність раманівських спектрів показана на Рис.4.8 (б). Виміри проводилися в (*au*)-поляризації без аналізатора для збільшення інтенсивності розсіяного світла. З ростом температури інтенсивність розсіювання суттєво зменшується, а частоти і ширини фононних ліній збільшуються. Смуга 247 см<sup>-1</sup> (позначена зірочкою) проявляється при температурах нижче 140 К. Покладаючись на проведені розрахунки, ми вважаємо, що ця смуга може бути активованою інфрачервоною модою. Ніяких істотних аномалій, пов'язаних магнітоелектричною 3 взаємодією, не відбувається при охолодженні від кімнатної температури до 5 К.



Рис. 4.7. Коливання мод, пов'язаних зі смугами 300 см<sup>-1</sup> ( $A_g$ ), 346 см<sup>-1</sup> ( $B_g$ ) та 630 см<sup>-1</sup> ( $B_g$ ). Си - окрашені синім кольором, О - червоним.

Відсутність видимих аномалій підтверджує той факт, що в кристалі фазові переходи відбуваються без зміни симетрії. Проте, щоб виявити зміни при переході через сегнетоелектричний фазовий перехід, ретельно була вивчена температурна поведінка 300 см<sup>-1</sup> моди. Ця мода найбільш сприйнятлива до сегнетоелектричного переходу, де електричні диполі спрямовані уздовж осі *b*. На Рис. 4.8 ми наводимо температурну залежність положення лінії, півширини і нормованої інтенсивності півширини і нормованої інтенсивності 300 см<sup>-1</sup> моди.

Таблиця 4.4. Фононні моди, виявлені в експериментальних спектрах та отримані в рамках розрахунку в програмі GULP.

Експ. (см <sup>-1</sup> )	Розр. (см <sup>-1</sup> )	Тип коливання
300	275	A <sub>g</sub> (зсув атомів кисню уздовж <i>у</i> -осі)
346	397	В <sub>g</sub> (зсув атомів кисню в <i>ху</i> -площині)
630	682	В <sub>g</sub> (зсув атомів кисню уздовж <i>z</i> -осі)

При зниженні температури, 300 см<sup>-1</sup> мода піддається невеликому зміщенню в високоенергетичну область на 4 см<sup>-1</sup>. Її ширина монотонно зменшується, а її інтенсивність демонструє експоненціальне збільшення. Відзначимо, що мала величина поляризації, що спостерігається в більшості мультифероїків, не приводить до помітних аномалій в положенні фононних ліній і їх числа.

Температурна залежність частоти описується моделлю, що базується на ангармонічній моделі фонон-фононного процесу затухання [167]:

$$\omega_{ph}(T) = \omega_0 + A \left[ 1 + 2/(e^x - 1) \right]$$
(4.2)

, де  $x = \hbar \omega_0 / 2k_B T$ ,  $\omega_0$  - частотне положення смуги в *T*=0 К, *А*-константа. Ми не можемо описати експериментальні дані у всьому температурному діапазоні за допомогою цієї моделі. З'являється відхилення для температур нижче 140 К.



Рис. 4.8. Температурна залежність частотного півширини i положення, нормованої інтенсивності 300 см 1 Суцільні лінії, моди. ЩО наведені на графіках з частотним положенням смуги і півширини, демонструють ангармонічну Інтенсивність поведінку. описується експоненціальною функцією [12].

Що стосується ширини лінії, ми виявляємо, що її температурна залежність не описується ангармонічного моделлю (див. пунктирна лінія на Рис.4.8). Щоб врахувати збільшення ширини фононних ліній при температурах вище 100 К, ми розширюємо модель ангармонічного взаємодії, включивши активовану поведінку:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[ 1 + 2/(e^x - 1) \right] + A \exp(-U/k_B/T)$$
(4.3)

, де другий член з потенційним бар'єром U=410 К описує флуктуації решітки і  $\Gamma_0$  – півширина смуги в T=0 К, A - постійна. Примітно, що різке збільшення інтенсивності розсіювання також апроксимується функцією:  $I(T) \propto \exp(-T/A)$ 

з *A*=148 К. Експоненціальне зменшення інтенсивності вказує на те, що сильні динамічні зміщення іонів кисню від ліній зв'язку Cu-O-Cu змінюють поляризованість моди при варіюванні температури.

Підсумовуючи все вищезазначене, ми не знайшли помітних аномалій в мультифероїдній фазі між T<sub>N1</sub> і T<sub>N2</sub>. Замість цього ми можемо визначити температуру кросоверу Т\*=140-150 К, виходячи з того, що заборонені раманівські моди активуються нижче Т\*, а температурна залежність фононних мод показує аномалії поблизу Т\*. Це пов'язано з конкуруючими викривленнями кристалічної гратки. Після охолодження та переходу через T<sub>N1</sub>, послідовні спотворення полярної гратки, що включають деформації гратки вздовж осі b, розвиваються до неполярних, що приводить до динамічних коливань гратки. Наші розрахунки показують, що активовані 247 та 551 см<sup>-1</sup> моди пов'язані зі зміщенням іонів міді та кисню в ас-площині (див. Рис. 4.7). Це вказує на те, що непостійні спотворення гратки можуть відбуватися переважно вздовж прямокутної площини. Енергетичний бар'єр між полярними та неполярними спотвореннями гратки приблизно дорівнює: U=410 К, а динамічне зміщення іонів кисню заморожується при температурах нижче Т\*. Зазначимо, що фемтосекундний резонансний рентгенівський дифракційний аналіз показав перехід від колінеарної фази до неспівмірної спіральної структури з використанням інтенсивних оптичних імпульсів при T=207 К [168].

#### 4.3.2. Магнітні збудження

Для того, щоб отримати більш повну інформацію про магнітні збудження, ми адаптуємо наше дослідження до трьох основних осей  $A=[10\bar{1}], b=[010]$  та F=[101], введеними Jung et al. [161]. У площині AF, перпендикулярній до *b*-осі спіни Cu<sup>2+</sup> антиферомагнітно-упорядковані вздовж напрямку A і феромагнітно вздовж напрямку F. На Рисунку 4.9 показані раманівські спектри, зареєстровані в широкому діапазоні частот 180-3000 см<sup>-1</sup> при 293 К. В (AA)-поляризації спостерігається широкий континуум, що тягнеться до 2800 см<sup>-1</sup>, в (bb)- поляризації ми спостерігаємо також континуум з такою ж формою як і в (*AA*), але з більш слабкою інтенсивністю (тут не показано). Відмінна картина від попередніх спектрів спостерігається в (*bc*) поляризації, де відсутній континуум. У поляризації (*FF*) спостерігається континуум з відсічкою вище 1350 см<sup>-1</sup>. Енергетична шкала і поляризаційна залежність континууму дозволяють нам припустити, що його поява може бути пов'язана зі спінонним збудженням.

Раманівський оператор для двомагнонного розсіювання задається наступною формулою  $R = \sum_{i,k} A_k S_i \cdot S_{i+k}$ , де  $A_K$  - константа обмінної взаємодії,  $S_i$  і  $S_{i+k}$  - спінові оператори. У разі одновимірного спінового ланцюжка не існує магнітного розсіювання світла, так як *R* комутує з гамильтоніаном Гейзенберга. Однак, якщо включити компоненти обміну за межами найближчих сусідів, такі як спін-орбітальна і спін-фононна взаємодія, з'являється спінонне розсіювання. У нашому зразку магнітопружня взаємодія і фрустрована взаємодії створюють сприятливі умови для виникнення спінонного розсіювання. Домінуюча інтенсивність раманівського розсіювання в (АА) поляризації пов'язана з тим, що інтенсивність раманівського розсіяння пропорційна квадрату обмінних взаємодій між найближчими сусідами вздовж напрямку поляризації. Та навпаки, для схрещеної поляризації інтенсивність розсіювання буде дорівнювати нулю, оскільки поперечна компонента *R* незначна.

Щоб описати спектральну форму магнітних збуджень, ми скористаємося різницею раманівських спектрів зареєстрованих в (*AA*) і (*FF*) (Рис. 4.9). Там представлено досить широкий континуум, за винятком піку поблизу 1140 см<sup>-1</sup>. В раманівських спектрах ZnCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> з кагоме решіткою було виявлено широкий ферміонний континуум зі схожою спектральною формою [23,169]. При охолодженні, проходячи через  $T_{N2}$ , раманівський спектр нижче 1350 см<sup>-1</sup> підсилюється і залишається незмінним для частот, які знаходяться вище (Рис. 4.9). Аналізуючи поляризаційну і температурну залежність раманівських спектрів, можна зробити висновок, що стійкі високоенергетичні збудження вище 1350 см<sup>-1</sup> відносяться до чисто ферміонного внеску, а реорганізація частини спектра з більш низькою енергією відбувається через магнонні (бозони) збудження, індуковані далекодіючим тривимірним магнітним упорядкуванням.



Рис. 4.9. На верхній панелі наведені спектри, зареєстровані при Т=293 К в (AA), (FF) і (bc) поляризаціях області частотній 180 -B 3000 см<sup>-1</sup>. На середній панелі ми наводимо різницю між (AA) і (FF) спектрами. На нижній панелі ми порівнюємо (АА) спектри при Т=100 і 293 К. На вставці, на нижній панелі, наведені різні направлення, **УЗДОВЖ** яких реєструвалися спектри [12].

Зауважимо, що ми спостерігаємо заборонену моду 551 см<sup>-1</sup>, яка активується локальними спотвореннями гратки. Згідно з нашими розрахунками, вона може бути асоційована з ІЧ активованою модою, що обумовлена зміщенням атомів міді в (*ac*) площині. Мода 1140 см<sup>-1</sup> може бути обертоном моди 551 см<sup>-1</sup>. Зауважимо, що комбінація і множення дозволених раманівських мод не можуть відтворити моду 1140 см<sup>-1</sup>. Магнітне походження даної моди також малоймовірно, оскільки при нагріванні і переході через  $T_{N2}$  вона не згасає. Швидше за все, ця мода належить до багатофононного розсіювання та може бути пов'язана з магнітопружньою взаємодією.

Тепер оцінимо константу обмінної взаємодії з аналізу спостережуваного спінонного континууму. Для 1D гейзенбергівського антиферомагнетика з S=1/2 і з константою обмінної взаємодії *J* елементарні збудження відповідають

континууму спінонів, що обмежуються дісперсіонним співвідношенням Cloizeaux-Pearson:  $\omega_1(k) = \pi J/2 |\sin(k)|$  і  $\omega_2(k) = \pi J/|\sin(k/2)|$  [170]. Інтенсивність раманівського двомагнонного розсіювання записується ЯК  $I(\omega) \propto \sum_{k} f_k \delta(\omega - 2\omega(k))$ . Тут функція  $f_k$  обмежує вклад в першу половину зони Бріллюена. Внаслідок цього спектр магнітного раманівського розсіювання має  $E_{cutoff} = 2\omega_1(k = \pi / 2) = \pi J$ . високоенергетичну точку відсічення Цe  $\mathrm{CM}^{-1}$ співвідношення, разом з експериментально виявленою E<sub>cutoff</sub>=2590 (позначено вертикальною стрілкою на Рис.4.9) дозволяє оцінити константу обмінної взаємодії J=825 см<sup>-1</sup> (=108 меВ). Тут ми беремо енергію відсічення поблизу частотного положення гострого піку, а не верхню межу континууму. Отримане значення знаходиться у відповідності до *J*~95-100 меВ, яка була оцінена на підставі даних отриманих за допомогою оптичних вимірювань проведених в середньому ІЧ діапазоні [161]. Отримане значення слід розглядати як верхню межу через можливі мультиспінонні внески, як це повідомлялося для CuGeO<sub>3</sub> і KCuF<sub>3</sub> [171,172]. Константа обмінної взаємодії в CuO з кутом зв'язку Cu-O-Cu -146<sup>0</sup> складає половину константи в високотемпературних надпровідниках з кутом Cu-O-Cu - 180°.

Таким чином, з аналізу поведінки коливальних мод нами було виявлено температуру кросоверу Т\*=140–150 К, при переході через яку, динаміка кристалічної гратки помітно змінюється. Ми пов'язуємо це конкуренцією полярних і неполярних спотворень гратки, що призводять до флуктуацій решітки. Аналіз магнітного континуума виявив константу обмінної взаємодії J=108 меВ, що знаходиться в згоді з даними отриманими за допомогою інших експериментальних методик. Наше дослідження вказує на те, що проміжна сегнетоелектрична фаза може супроводжуватися характеристичними коливаннями решітки.

## 4.4. Фазові переходи в ІгТе<sub>2-х</sub>Se<sub>x</sub> (х=0 і 0.45)

Прикладом незвичайних надпровідників є шаруваті дихалькогеніди перехідних металів MX<sub>2</sub> (M=Ir, Nb, Ti, Ta, Mo; X=Te, Se S), в яких існує стан типу хвилі зарядової щільності (charge density wave, CDW). Попередні дослідження показали, що інтеркаляція, заміщення, вплив тиску або призводять придушення CDW i електричного поля ДО виникнення надпровідності [173-175]. Крім того, MX<sub>2</sub> характеризується високою жорсткістю в площині, оскільки позитивно заряджена площина атомів М затиснута між двома площинами, що містять негативно заряджені атоми Х. В цьому розділі наведено аналіз раманівських спектрів IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0 i 0.45). IrTe<sub>2</sub> має шарувату структуру та складається з двовимірних потрійних шарів Te-Ir-Te. Paнiшe, в цьому кристалі було виявлено незвичайну CDW, яка обумовлена внутрішньошаровою димеризацією Ir-Ir [176-177]. Внаслідок легування IrTe<sub>2</sub> атомами металів (Rh, Pt) спостерігалось зменшення кількості Іr-Іr димерів та поява низькотемпературної надпровідності (T<sub>C</sub><3 K) [178]. Альтернативним шляхом придушення CDW в IrTe<sub>2</sub> є заміщення Те атомами меншого діаметру -Se. Нами було проведено дослідження кристалів  $IrTe_{2-x}Se_x$  (з x=0 і 0.45) за допомогою раманівської спектроскопії для ідентифікації впливу легування на фононну та електронну підсистему [13].

ІгТе<sub>2</sub> кристалізується в тригональну структуру типу CdI<sub>2</sub> (просторова група  $P\bar{3}m1$ ) при кімнатній температурі. Шаруватий метал утворено октаедрами ІгТе<sub>6</sub> із загальним ребром, які стикуються уздовж *c* осі. Це з'єднання відчуває структурний перехід в триклинну фазу при  $T_C$ ~280 K, що супроводжується появою аномалій в електроопорі і магнітній сприйнятливості [177]. Це пов'язано з утворенням CDW, як і в інших дихалькогенідах [178]. Для температур нижче  $T_C$  структурні модуляції характеризуються надструктурами  $\vec{q} = 1/5(1,0,\bar{1})$ . При легуванні кристала атомами Se,  $T_C$  збільшується до 560 K, а структурна модуляція перетвориться з  $\vec{q} = 1/5(1,0,\bar{1})$  в  $\vec{q} = 1/6(1,0,\bar{1})$  [178].

Спочатку передбачалося, що нестінг поверхні Фермі є рушійною силою модуляції заряду. Однак, фотоемісійна спектроскопія з кутовою роздільною здатністю і оптичні вимірювання показали відсутність щілини притаманній CDW [179,180]. Крім того, структурна модуляція є несинусоїдальною [179]. Це ставить під сумнів актуальність звичайного сценарію CDW в IrTe<sub>2</sub>. Щоб вирішити цю загадку, був запропонований ряд альтернативних механізмів, наприклад, орбітальне виродження станів Ir 5*d* і/або Те 5*p*, зарядові і орбітальні хвилі на Ir-сайтах і деполімеризація-полімеризація міжшарових зв'язків Те [179,180].

Зовсім недавно, дослідження, проведені на монокристалах за допомогою дифракції рентгенівських променів і дифракції нейтронів, STM, поряд з неемпіричними розрахунками [181,182], виявили важливий аспект структурної модуляції. Дані методи показали часткове формування димерів Іг-Іг і Те-Те, а також непропорційне число димерізованних і недимерізованних атомів Іг за сприянням взаємодії Іг 5*d* і Те 5*p* орбіталей. Це має кілька наслідків: (і) перемикання провідних площин від основної площини в високотемпературній тригональній фазі до нахиленої площини, нормально орієнтованої до  $\vec{q}$  в низькотемпературній триклинній фазі, (іі) посилення двомірності, і (ііі) виснаження щільності станів навколо рівня Фермі  $F_E$ .

Крім того, за допомогою вимірювання питомого опору і STM було показано другий фазовий перехід з гістерезисною поведінкою поблизу  $T_{S}$ ~180 К [183]. Це пояснюється частковим плавленням солітонної решітки, що приводить до модуляціям заряду на невеликих відстанях, описуваних рівнянням  $q_n = (3n + 2)^{-1}$  (*n* - натуральне число). З цієї точки зору, 1/5 модуляція відповідає періодичному розташуванню двох типів фундаментальних одиниць, 2а\* солітонна решітка і За\* страйпова структура, де  $a^*=asin 60^0$  –відстань між смугами, *a* - постійна решітки. Незважаючи на те, що періодичні димерні страйпи Іг та Те були визначені як ключові компоненти для структурного фазового переходу, динаміка решітки ще не була досліджена.

Монокристали IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0 і 0.45) були синтезовані з використанням флюсового методу, описаного в [179]. Структурні і транспортні властивості досліджуваних кристалів були досліджені в [183]. Наші кристали показали фазовий перехід другого роду поблизу  $T_s$ , який був відсутній в полікристалічних зразках або кристалах низької якості.

Раманівські дослідження були виконані в квазізворотній геометрії розсіювання з лінією випромінювання твердотільного лазера λ=532 нм (P=5 мВт). Лазерний промінь фокусувався на пляму діаметром з близько 100 мкм на поверхні кристала. Виміри проводилися в вакуумі, в кріостаті із замкнутим циклом в температурному діапазоні Т=7-288 К, а також на стадії нагрівання в діапазоні температур Т=288-530 К. Спектри реєструвалися з потрійного спектрометра DILOR-XY, обладнаного ПЗЗ використанням детектором, охолоджуваним рідким азотом. Для калібрування спектрального положення спектрометра використовувалася Nе-лампа. Зразки розшаровувалися для отримання свіжих поверхонь перед монтуванням в кріостаті. Отримані фрагменти мали дзеркальну поверхню і були паралельні (ab) площині високотемпературної тригональної фази. Щоб уникнути будьяких ефектів, пов'язаних з передісторією нагріву, раманівські дослідження проводилися в одному температурному циклі. Нами були протестовані кілька кристалів, щоб досліджувати зміну структурних і електронних властивостей в зразках.

## 4.4.1. Виявлення зарядової модуляції в IrTe<sub>2</sub>

На Рисунку 4.19 приведені поляризовані раманівські спектри IrTe<sub>2</sub>, зареєстровані при T=7 і 288 К в (*xx*) поляризації. В тригональній фазі при T=288 К спостерігаються два різких пика поблизу 128 і 165 см<sup>-1</sup>. Відповідно до аналізу фактор-групи ( $P\bar{3}m1$ ) можемо отримати відповідні коливальні представлення для двох мод:

$$\Gamma_{Raman}^{HT} = A_{1g}(xx, yy, zz) + E_g(xx, yy, xy, xz, yz)$$

Полоса с максимумом 128 см<sup>-1</sup> може бути асоційована з  $E_g$  модою. Вона може бути викликана валентними коливаннями атомів Те в (*ab*) площині [184]. Смуга 165 см<sup>-1</sup> з  $A_{1g}$  симетрією включає позаплощинні коливання атомів Те, як показано на рисунку 4.20. Ця інтерпретація ґрунтується на розрахунках дисперсії фононів (див. точка  $\Gamma$  на Рис. 6 в [181]). Ми можемо відзначити, що атоми Іг не беруть участі в нормальних коливаннях.



Рис. 4.19. Раманівські спектри IrTe<sub>2</sub>, зареєстрованих при 288 К (a) і 7 К (b) в (xx)-поляризації. області Затінені пов'язані 3 електронним розсіюванням. На вставці, (a) на показана температурна залежність електронного розсіювання. Ha вставці, на (b) показано раманівського розкладання IrTe<sub>2</sub> спектру на складові лоренціани. Індексами *P<sub>i</sub>* (*i*=1-5) позначені моди, які з'являються поблизу високотемпературної 128 см<sup>-1</sup> моди і  $Q_i$  (*i*=1-6) пов'язані з модами, індуковані в області 165 см<sup>-1</sup> моли.

При зниженні температури, нижче  $T_C$ , кожна мода розщеплюється на кілька додаткових складових. Раманівський спектр було апроксимовано сумою лоренціанів (Рис. 4.19 (б)). Ми можемо ідентифікувати п'ять піків поблизу 128 см<sup>-1</sup> і шість - поблизу 165 см<sup>-1</sup>, викликаних згорткою зони, вказуючи на п'ятикратне і шестикратне згортання елементарної комірки, відповідно.

П'ятикратне збільшення комірки, що спостерігається для 128 см<sup>-1</sup> моди, узгоджується з появою 1/5 зарядовою модуляцією. Що стосується шестикратної мультиплікації комірки, в наступному розділі ми обговоримо її появу при порівнянні результатів, отриманих в легованому  $IrTe_{1.55}Se_{0.45}$ . На додаток до інтенсивних гострих піків, ми можемо ідентифікувати смугу поблизу 81 см<sup>-1</sup> при T=7 K.



Рис. 4.20. Кореляційна діаграма. Високотемпературні коливання 128 см<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) і 165 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) в тригональній фазі і коливання в низькотемпературній фазі моноклінній фазі: 81 см<sup>-1</sup> ( $B_g$ ), 128 см<sup>-1</sup> ( $A_g$ ) і 165 см<sup>-1</sup> ( $A_g$ ). Зеленим (синім) кольором відзначені Іг (Те) атоми.

В низькотемпературній фазі, IrTe<sub>2</sub> має моноклінну структуру *C2/m*, де зв'язок Ir-Ir стискається рівномірно уздовж моноклінної *b* осі [177]. Проведені дослідження дозволили описати кристалічну структуру за допомогою триклинної групи з модульованими зв'язками Ir-Ir [180,181]. Для просторової групи *C2/m* повне незвідне представлення для раман-активних мод може бути записано в наступному вигляді:  $\Gamma_{Raman}^{LT} = 2A_g(xx, yy, zz, xz) + B_g(xy, yz)$ . Для просторової групи *P*1, фактор-груповий аналіз дає 21 раманівську моду:  $\Gamma_{Raman}^{LT} = 21A_g(xx, yy, zz, xy, xz, yz)$ . Зіставлення між теорією груп та експериментальними даними дозволяє припустити, що основні моди описуються моноклінною симетрією, тоді як моди утворені в наслідок згортки зони відображають локальні гратчасті модуляції та модуляції зв'язків між атомами. Це спостереження пов'язане з характеристиками раманівської спектроскопії, яка більш чутлива до локальних спотворень гратки, ніж глобальна зміна симетрії [185].

Згідно кореляційній діаграмі, мода  $A_{1g}$  високотемпературної фази корелює з модою  $A_g$ - низькотемпературної фази і двічі вироджена  $E_g$ -мода з сумою  $A_g+B_g$ (Рис. 4.20), відповідно. Таким чином, пік 81 см<sup>-1</sup> може бути  $B_g$  модою, яка заборонена в даній поляризаційній конфігурації. Її слабка інтенсивність обумовлена порушенням правила відбору в конфігурації розсіювання (*xx*).

Тепер ми зосередимося на фоновому сигналі. На відміну від CDW або зарядово-орбітального упорядкованих систем, ми не спостерігаємо ослаблення низькочастотному діапазоні. Замість цього, електронного фону в ΜИ спостерігаємо плаский фон в широкому частотному діапазоні, який зменшується при проходженні через Т<sub>С</sub> (Рис. 4.19). Це узгоджується з відсутністю відкриття щілини на поверхні Фермі [180]. В простих металах розсіювання світла на електронах, зазвичай, не спостерігається В низькоенергетичній області, так як електрони будуть колективно збуджуватися з плазмовою частотою, що дорівнює декілька електрон-вольт. Навпаки, корельовано-електронні системи показують різні електронні збудження і колективні моди в низькочастотному діапазоні [186]. Спостережуваний однорідний фон вказує на те, що електронні кореляції слабкі, що цілком знаходиться у відповідності до попередніх теоретичних розрахунків [182, 187]. Однак, зменшення інтенсивності фону при охолодженні і переході через  $T_{C_1}$ вказує на його чутливість до структурного фазового переходу, який призводить до зміни локальних зв'язків і часткового виснаження щільності станів поблизу  $E_F$ .

Нами була вивчена температурна еволюція електронного фону в інтервалі частот 18-700 см<sup>-1</sup> (Рис. 4.19). Варто зазначити, що інтенсивність електронного фону різко зменшується при зниженні температури і при переході через  $T_C$ . Це корелює з сайт-залежним зменшенням локальної щільності станів поблизу  $E_F$ при переході через  $T_C$  [182, 187]. Таким чином, зменшення електронного фону, може бути обумовлено придушенням розсіювання світла на незв'язаних носіях. Варто відзначити, що фононні моди зберігають симетричну форму ліній, описуваних лоренціанамі, без натяку на зміну і появи асиметрії, яка могла бути описана функцією Фано. Це говорить про те, що електрон-фононний зв'язок малий.

Далі ми розглянемо температурну залежність параметрів фононних смуг, отриманих при нагріванні, після охолодження до 7 К. Піки фононів апроксимовано сумою лоренцевих профілів. Отримані температурні еволюції частоти смуг, півширини, інтегральної інтенсивності 128 і 165 см<sup>-1</sup> мод підсумовано на Рис. 4.21. Всі параметри ліній демонструють різкі зміни поблизу Т<sub>С</sub>, характеризуючи фазовий перехід першого роду. Оскільки відомо, що наші кристали мають другий фазовий перехід при T<sub>S</sub> ~ 180 K [183], ми розглянемо можливу аномалію при відповідній температурі. Тільки невелика зміна параметрів ліній спостерігається при переході через Т<sub>S</sub> (див. пунктирні лінії на Рис. 4.21). Нижче T<sub>C</sub> частоти зміщуються в високочастотну область на 1-2 см<sup>-1</sup>, а ширина фононних ліній ледь змінюється. Температурна еволюція фононних ліній не описується ангармонічною моделлю [167]. Насправді, слід додатково використовувати конкуруючий механізм, заснований на розсіянні фононів електронами. Помітно, що інтегральна інтенсивність демонструє експоненціальний зріст при T→0. Інтенсивність розраховується шляхом інтегрування всіх піків, що з'явилися внаслідок мультиплікації комірки. Ми можемо отримати емпіричний параметр  $\Delta = 51.3 \pm 0.6$  К (42.2 $\pm 0.5$  K) з аналізу поведінки інтенсивності 128 (165) см<sup>-1</sup>, використовуючи співвідношення  $I(T) \sim exp(-k_BT/\Delta)$ . Нагадаємо, що раманівська інтенсивність фононної моди визначається зміною тензора поляризованості. У зв'язку з цим, аномальна
поведінка інтенсивності фононів пояснюється модуляцією зв'язків і вказує на локальну нестійкість, пов'язану з Те 5p станами. Параметр  $\Delta$  визначає енергію необхідну для зміни локальних зв'язків [180, 181].



Рис. 4.21. Температурна залежність положення, напівширини та інтенсивності 128 і 165 см<sup>-1</sup>. Інтенсивність смуг скорегована на температурний Бозе фактор. Червоні лінії демонструють експоненціальну залежність I(T)~exp(- $k_BT/\Delta$ ) з  $\Delta$ =51.3±0.6 К (42.2±0.5 К) для 128 (165) см<sup>-1</sup> моди. Пунктирні лінії проведені для візуалізації температурних еволюцій. Вертикальні лінії відображають фазові переходи.

На Рис. 4.22 (а) і (b) детально аналізуються раманівські спектри поблизу  $T_C$ , отримані при нагріванні та охолодженні. При збільшенні температури, переходячи через  $T_C^h \approx 281 K$ , смуги, що зобов'язані своєю появою мультиплікації елементарної комірки, зникають. При охолодженні і переході через  $T_C^c \approx 277 K$  з'являються додаткові лінії.



Рис. 4.22. Порівняння раманівських спектрів між нагрівом (а) та охолодженням (b) в області фазового переходу  $T_C$ . Вертикальними стрілками відмічені: основний пік (P) та пік, який з'явився в результаті згортки зони (Z). На (c) та (d) показані температурні гістерезисні залежності двох ліній 128 та 165 см<sup>-1</sup>, відповідно. Стрілками показані напрямки зміни температури. На (e) і (f) показані співвідношення інтенсивності двох піків  $I_Z/I_P$  для двох основних піків.

На Рис. 4.22 (c) і (d) ми наводимо температурний аналіз частотного положення смуг і інтегральної інтенсивності при нагріванні і охолодженні. Вони мають температурний гістерезис з шириною ΔT=4 K, що знаходиться у відповідності з гістерезисною поведінкою параметрів решітки, магнітної

сприйнятливості і питомим опором [179, 180]. Переходячи через  $T_c$ ,  $A_{1g}$  мода пом'якшується на 1 см<sup>-1</sup>, а  $E_g$  мода зміщується в високоенергетичну область на 2.5 см<sup>-1</sup>. Відзначимо, що аналогічний зсув частоти був зареєстрований в 1T-TaS<sub>2</sub> [188]. На якісному рівні, напрямок зворотного зсуву смуг, пов'язаних з площинними і позаплощинними коливаннями пояснюється збільшенням міжшарових і внутрішньошарових Te-Te зв'язків, а також посиленням іонного характеру ковалентних Te-Te зв'язків. Це призводить до зміни відповідних силових констант. При охолодженні і переході через  $T_c$  інтенсивність I(T) різко падає. Зменшення I(T) стає більш вираженим для позаплощинної  $A_{1g}$  моди, ніж для  $E_g$  моди обумовленої коливаннями атомів в площині. Пом'якшення і сильне придушення позаплощинної моди нижче  $T_c$  показують, що ослаблення міжшарових Te-Te зв'язків відіграє значну роль в структурному переході. Варто відзначити, що принципово такий же висновок був зроблений на підставі розрахунків [181].

Ретельний аналіз фононних спектрів показує, що вони трохи відрізняються при зміні напрямку зміни температури: охолодження і нагрівання. Усередині Eg моди, пік (Z), індукований мультиплікацією гратки, стає інтенсивніше, ніж основний пік (Р) при охолодженні і при переході через T<sub>C</sub>. Ця ситуація відрізняється при нагріванні (позначено вертикальними стрілками на Рис. 4.22 (a) і (b)). Навпаки, ми не знаходимо істотної зміни в інтенсивності  $A_{1g}$  моди. Селективна чутливість моди, пов'язаної з коливаннями атомів в площині, якісно може бути оцінена зі співвідношення  $I_Z/I_P$  інтенсивності піку Z і P, як показано на Рис. 4.22 (e) і (f). З огляду на те, що площинна мода тісно пов'язана з внутрішньоплощинними міжатомними зв'язками i модуляцією заряду, інтенсивність моди Z перевищує інтенсивність моди P при охолодженні, що цілком узгоджується з припущенням про 1/5 модуляцію. І навпаки, при нагріванні вона дестабілізується, співіснуючи з багаторазовими фракційними модуляціями.

# 4.4.2. Раманівська спектроскопія IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0.45)

Тепер ми розглянемо вплив легування IrTe<sub>2</sub> атомами Se на структурний перехід, фононну та електронну підсистему в IrTe<sub>1.55</sub>Se<sub>0.45</sub> [13]. На Рис. 4.23 показана температурна еволюція поляризованих раманівських спектрів IrTe<sub>1.55</sub>Se<sub>0.45</sub>, отриманих при нагріванні. У високотемпературній фазі, в фононних спектрах присутні дві інтенсивні моди:  $E_g$  і  $A_{1g}$  зі слабкими додатковими бічними смугами (Рис. 4.23 (b)). Остання особливість повністю відсутня в нелегованому IrTe<sub>2</sub> і вказує на наявність фази попередника. У порівнянні з IrTe<sub>2</sub>, максимуми злегка зміщуються в високочастотний діапазон на 1-2 см<sup>-1</sup>. Це сигналізує про сильну силову константу зв'язків Te-Te(Se), оскільки Se має менший іонний радіус і є більш електронегативний, ніж Te.

Для температур нижче T<sub>C</sub>, дві A<sub>g</sub> моди розщеплюються на ряд вузьких смуг. На відміну від IrTe<sub>2</sub>, смуги, обумовлені мультиплікацією комірки, не відокремлюються одна від одної через структурний розлад, викликаний легуванням. Однак ми можемо ідентифікувати їх, як показано на Рис. 4.23 (с). Помітно, що ширина лінії, пов'язаної з позаплощинними коливаннями, стає набагато ширше, ніж лінія, обумовлена коливаннями атомів в площині. Це не відноситься до чистих IrTe<sub>2</sub> (порівняйте вставку на Рис. 4.19 (b) з Рис. 4.23 (c)). Вплив анізотропного розміщення Se атомів на дві фононні моди заснований на тому факті, що розрізнені Те-Se зв'язки частково руйнують ковалентні міжшарові Те-Те зв'язки. Випадковий розподіл Те-Se зв'язків, розташованих разом з Те-Те зв'язками, призводить до появи фононних мод, обумовлених коливаннями, що відбуваються і в площині і поза площиною. Однак мода, обумовлена коливаннями в площині залишається незайманою через вторинні ролі димерів Te-Te(Se) для переходу CDW. Тобто, димеризація Іг атомів призводить до утворення Te-Te(Se) димерів в площині. Наші результати ще раз підтверджують твердження про те, що дестабілізація міжшарових зв'язків Те-Те є передумовою структурного переходу [179].

Ми описуємо фононні спектри, зареєстровані при T=7 K, сумою лоренцевих профілів. Ми можемо чітко виявити шість піків поблизу моди 167

см<sup>-1</sup>, в той час як п'ять ліній досить для опису моди 128 см<sup>-1</sup> (Рис. 4.23 (с)). Примітно, що ми спостерігаємо схожу особливість, що спостерігається внаслідок мультиплікації комірки для зразка з х=0: співіснування модуляції гратки 1/5 і 1/6. Це, мабуть, несумісне з перетворенням надструктури  $1/5(10\bar{1})$  в  $1/6(10\bar{1})$  внаслідок Se легування. Цей результат може бути пов'язано з нечутливістю оптичних фононів до змін суперструктури. При х=0 в дослідженнях, проведених за допомогою STM [183], була показана нестійкість 2a\* солітонної гратки відносно 3a\* страйпової структури в  $1/5(10\bar{1})$  модуляції. Це призводить до співіснування 1/5 модуляції з множинними довгохвильовими модуляціями. В цьому випадку множинні модуляції, виявлені за допомогою оптичних фононів, можуть відповідати 1/6 суперструктурам. Отже, фононні спектри мають супутню характерну рису для 1/5 і 1/6 граткових модуляцій. Це передбачає близькість IrTe<sub>2</sub> до співмірної 1/6 зарядової модуляції.

Перш ніж продовжити, ми хотіли б згадати ще про одну інтерпретацію. Оскільки раманівська спектроскопія є більш чутлива до структури кристала, ніж STM, множинні модуляції, що спостерігаються за допомогою STM, можуть бути пов'язані з поверхневим ефектом. Беручи до уваги дослідження об'ємного монокристалу, модуляція 1/6 стабілізується поряд з співіснуванням 1/5 зарядової модуляції. Для з'ясування цього сценарію необхідні подальші дослідження.

На Рисунку 4.24 (а) приведена температурна еволюція параметрів фононних ліній 128 і 167 см<sup>-1</sup>. При  $T_C$ =491 К чітко спостерігається різка зміна всіх параметрів фононів, що знову підтверджує структурний перехід. Крім того, ми спостерігаємо появу аномалії поблизу  $T_S$ =284 К. На відміну від зразка з х=0. ми виявляємо деякі ознаки аномалії, як видно з помітної зміни ширини лінії при переході через  $T_S$  (Рис. 4.24 (а)). При зниженні температури і, проходячи через  $T_C$ , положення двох мод зміщується в високочастотну область на 4-5 см<sup>-1</sup> після раптового стрибка на 7-8 см<sup>-1</sup>. Нижче  $T_S$  зміщення смуг в високоенергетичний



діапазон добре описується ангармонічною моделлю [167]. Це означає, що низькотемпературна фаза більш стабільна в зразку з x=0.45, ніж з x=0.

Рис. 4.23. Температурно-залежні поляризовані раманівські спектри IrTe<sub>1.55</sub>Se<sub>0.45</sub>, отримані при нагріванні в (*xx*)-поляризації. На (b) і (c) представлені раманівські спектри, отримані при T=526 і 7 K, відповідно. Спектри розкладені на складові лоренціани. Індексами *Pi* (*i*=1-5) позначені п'ять мод, які з'являються в результаті згортки зони в районі високотемпературної 128 см<sup>-1</sup> моди з коливаннями атомів Te(Se), що знаходяться в площині і *Qi* (*i*=1-6) пов'язані з шістьма модами, які з'явилися внаслідок згортки зони в області позаплощинної 167 см<sup>-1</sup>.

На Рисунку 4.24 (b) ми детально аналізуємо гістерезис поблизу  $T_C$ . Ширина гістерезису  $\Delta T$ =25 K і зсув частоти набагато більше, ніж для випадку х=0. Це відповідає збільшенню  $T_C$  при легуванні кристала атомами Se. Як показано на Рис. 4.24 (c), зменшення інтенсивності, при переході через  $T_C$ , має схожу тенденцію з поведінкою інтенсивності смуг в раманівських спектрах х=0. Нижче  $T_s$  інтенсивність фононів демонструє експоненціальне збільшення з  $\Delta = 68.9 \pm 0.4$  К (74.3 $\pm 0.7$  К), пов'язаних з коливаннями атомів в (*ab*) площині (і поза площиною). Параметр стає більше при x=0.45, ніж при x=0. Це означає, що перебудова локального зв'язування за участю Te(Se) 5*p* станів стає сильнішою внаслідок легування зразка атомами Se.



Температурна залежність Рис. 4.24. положення смуги, напівширини i інтенсивності 128 і 167 см<sup>-1</sup> мод. Суцільні лінії на (а) відображають результат апроксимації даних за допомогою ангармонічної моделі [167]. Фононна інтенсивність скоректована Бозе фактор. Суцільна лінія на описує  $I(T) \sim exp(-k_B T/\Delta).$ Ha експоненціальну залежність (b) i (c) показано високотемпературна поведінка положення смуг і інтенсивності для двох мод 128 і 165 см<sup>-1</sup> поблизу *T<sub>C</sub>*. Стрілками показані напрямки зміни температури.

I на завершення, відзначимо кілька протилежних фононних поводжень між зразками з x=0.45 і x=0: (i) зрушення моди  $A_{1g}$  в високоенергетичну область в

зразку з x=0.45 у порівнянні з її зміщенням в низькоенергетичну область в зразку з x=0 і (іі) різкий стрибок ширини смуг при переході через  $T_C$  з x=0.45 проти її зниження в спектрах зразків x=0 (порівняйте середню панель на Рис. 4.21 і Рис. 4.24 (а)). Це підкреслює інтригуючий вплив Se легування на внутрішньошарові і міжшарові зв'язки та електронні властивості.

Наприкінці, підсумовуючи вищезазначене: нами були проведені дослідження IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0 і 0.45) за допомогою раманівської спектроскопії і виявлені фазові переходи першого роду поблизу  $T_C \sim 280$  K для зразка з x=0 і T<sub>C</sub> ~ 491 К для зразка з x=0.45, що обумовлено димеризацією атомів Іг з модуляцією заряду. Аналіз еволюції параметрів фононних ліній показав температурний гістерезис поблизу  $T_C$ . Мода 165 см<sup>-1</sup>  $A_g$ , яка обумовлена позаплощинними коливаннями Те атомів, показує залежність від концентрації Se. На цьому наголошується роль міжшарової Те-Те взаємодії в індукованій структурній нестійкості в кристалі. В температурному діапазоні нижче Т<sub>С</sub>, в спектрах обох зразків x=0 і x=0.45, поблизу моди 128 cm<sup>-1</sup> (Eg), пов'язаної з коливаннями в площині було ідентифіковано п'ять піків, індукованих згорткою зони і шість піків поблизу моди 165 см<sup>-1</sup> (Ag). Наші результати, з одного боку, узгоджуються з 1/5 модуляцією заряду, про яку повідомлялося в попередніх дослідженнях, і, з іншого боку, вказують на те, що основний стан IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> знаходиться в безпосередній близькості до 1/6 зарядової модуляційної фази.

# 4.5. Колективні збудження в металічному трикутному антиферомагнетику PdCrO<sub>2</sub>

Одним з найвідоміших і детально досліджених родин квазідвомірних систем, що базуються на трикутній геометрії та використовується для дослідження так званої геометричної фрустрації, є сімейство делафоссітів. Делафоссіти належать до загального класу шаруватих сполук AMO<sub>2</sub>, структура яких зазвичай формується за рахунок стекінгу октаедрів MO<sub>6</sub> з загальними ребрами в шари, розділених шаром з інтеркальованими моновалентними катіонами A<sup>+</sup>. Елемент M є тривалентний катіон, в той час, як A - лужний або

благородний метал (Ag, Cu, Pd, або Pt). Залежно від характеру цього катіона, концентрації ( $A_xMO_2$ , з x≤1), і методу синтезу в кристалі можуть бути виявлено локальні ділянки з різним ступенем інтеркаляції катіонів A між шарами: октаедричні, тригонально-призматичні, чотиригранні, або лінійні для делафоссітів (O-A-O гантельная конфігурація). Великий інтерес до цієї групи матеріалів обумовлено цілою низкою екзотичних явищ, виявлених в делафоссітах. Зокрема, часто вони проявляють мультифероїдні властивості, співіснування магнітного порядку і сегнетоелектричність, як, наприклад, було виявлено в оксидах ACrO<sub>2</sub> (A=Cu, Ag), AgFeO<sub>2</sub>, CuFeO<sub>2</sub>, CuFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M=Al, Ga) та AgCrS<sub>2</sub>.

РdCrO<sub>2</sub> є магнітним аналогом металевого делафоссіта PdCoO<sub>2</sub>. Його кристалічна структура складається з пласких шарів трикутних граток, що складаються з Pd і Cr та чергуються уздовж осі *с* [189]. Шари Pd з великими *sp*-подібними зонними дисперсіями є джерелом металевої провідності, тоді як іони  $Cr^{3+}$  (S=3/2) в шарі CrO<sub>2</sub> відповідальні за магнітні властивості кристалу [189]. Аналіз транспортних і спектральних даних [190,191] показали, що взаємодія магнітної структури з електронами провідності має вирішальне значення для розуміння аномальних транспортних властивостей в PdCoO<sub>2</sub>. Однак вплив структурних особливостей кристалу на колективні збудження ще не розглядались в літературі. Це спонукало нас провести дослідження впливу взаємодії між локалізованими спіновими і металевими підсистемами на динаміку кристалічної решітки і електронні збудження.

РdCrO<sub>2</sub> піддається антиферомагнітному переходу при  $T_N$ =37.5 К з розташуванням спінів в трикутній гратці [192,193]. Зовсім недавно, два незалежні дослідження, проведені за допомогою фотоемісійної спектроскопії з кутовим дозволом (ARPES) показали помітні особливості електронної структури в антиферомагнітній фазі [190, 194]. Автори [194] не знайшли ніякого натяку на електронну реконструкцію, тоді як в [190] було спостережено смуги, які могли з'явитися в результаті згортки зони. Ці, здавалося б, суперечливі результати, можуть бути обумовлено тим, що в [194], переважно,

зондувався поверхневий стан за допомогою ARPES, в основному з Pd 4*d*, в той час як в [190] було показана чутливість до Cr-орбіталей 3*d*. Реконструкція Фермі-поверхні, додатково, підкріплюється виявленням осциляцій де Гааза-ван Альфена (dHvA) [191]. Ці результати вказують на суттєву гібридизацію між електронами провідності і локалізованими спінами в PdCrO<sub>2</sub>.

Внутрішнє перегравання між спіновою та електронною підсистемами може також пояснювати посилене спін-флуктуаційного розсіяння, а також міжплощинні магнітні взаємодії, розділені іонами Pd [195]. Різке падіння питомого опору з пониженням температури і при переході через  $T_N$  обумовлено придушенням магнітно-флуктуаційних вкладів в електронний транспорт. Крім того, дані, отримані з аналізу магнітної сприйнятливості, не характерні для двовимірних спінових систем: (і) наявність широкого максимуму на кривій магнітної сприятливості поблизу  $T_N$  і (іі) значна температура Кюрі-Вейсса ~500 К [189,195]. Це сигналізує про значимість тривимірних і більш далеких обмінних взаємодій.

Для наших досліджень ми використовували монокристали PdCrO<sub>2</sub>, що вирощували флюсовим методом описаним в літературі [196]. Для раманівських експериментів і ЕПР використовувалися кристали з типовими розмірами 1\*1\*0.1 мм<sup>3</sup>. Зразки були встановлені в кріостат з замкнутим Не-охолодженням в температурному діапазоні T=5-300 К. Раманівські спектри були отримані в (квазі)-зворотній геометрії розсіювання з лінією збудження  $\lambda$ =532 нм Nd:YAG твердотільного лазеру. Раманівські спектри збиралися за допомогою потрійного спектрометру (Dilor-XY-500) і мікрораманівського спектрометру (Jobin Yvon LabRam), оснащених ПЗЗ з охолодженням рідким азотом. Високочастотні ЕПР-експерименти проводилися на частоті 240 ГГц з накладанням магнітного поля (12T).

# 4.5.1. Порівняльний аналіз експериментально-винайдених раманактивних фононних мод з теоретичними розрахунками

Відповідно до групового аналізу просторової ромбоедричної групи, виходить повне незвідне зображення для раман-активних мод для PdCrO<sub>2</sub>:  $\Gamma = A_{1g}(aa,bb,cc) + E_g(aa,bb,ab,bc,ca)$ . На Рис. 4.25 наведена температурна залежність раманівських спектрів [14]. При T=5 К спостерігаються дві фононні моди поблизу 556 і 710 см<sup>-1</sup> в обох (*xx*) і (*xy*)-поляризаціях. Спостережуване число фононних ліній відповідає прогнозованому. Це виключає будь-яке зменшення симетрії кристала, яке може виникнути через спін-граткову взаємодію. Однак слабка  $A_{1g}$  мода з'являється в (*xy*) поляризації, можливо, через порушення правил вибору. Тут ми відзначаємо, що в спорідненому з'єднанні PdCoO<sub>2</sub> було виявлено таке ж саме число фононних піків з подібними енергіями : 520 і 712 см<sup>-1</sup> [197].



Рис. 4.25. Раманівські спектри отримані при T=5 К в (*xx*) та (*xy*)поляризаціях. Піки 710 см<sup>-1</sup> і 556 см<sup>-1</sup> пов'язані з  $E_{\sigma}$ та модами,  $A_{1g}$ відповідно. На вставці показана температурна еволюція 710 см<sup>-1</sup> моди, що була зареєстрована в (хх)-поляризації.

Для того, щоб зв'язати спостережувані смуги в раманівських спектрах, нами були проведені розрахунки коливань кристалічної решітки за допомогою оболонкової моделі, реалізованої в пакеті GULP [147]. Виходячи з добре документованих даних, параметри моделі оптимізовані для досягнення розумної згоди з експериментальними частотами піків в раманівських спектрах (Таблиця 4.5). Ми порівнюємо експериментально винайдені піки з розрахованими в Таблиці 4.6. Ми знаходимо помітну розбіжність між ними. Ми віднесли її до часткової відмови оболонкової моделі для опису метал-метал з'єднань Pd-Pd [195]. Однак, оскільки обидві моди добре розділені по частотах одна від одної, ми можемо ідентифікувати їх власні нормальні коливання без двозначності.

Атом	X( e )	Y( e )	K(eB/Å)	Атомна	A(eB)	ρ(Å)	C (eBÅ)
				пара			
Pd	1	0	0	Pd-O	1217.5	0.28	0
Cr	3	0	0	Cr-O	1717.1	0.2947	0
0	0.813	-2.813	74.92	0-0	22764.0	0.149	27.88

Таблиця 4.5. Список параметрів оболонкової моделі.

Таблиця 4.6. Список фононних мод, що були експериментально винайдені в спектрах та обчисленні поблизу Г-точка для PdCrO<sub>2</sub>.

Експ. (см <sup>-1</sup> )	Роз. (см <sup>-1</sup> )	Призначення
550	409	<i>E<sub>g</sub></i> (коливання атомів всередині <i>аb</i> -площини)
706	653	A <sub>1g</sub> (коливання атомів вздовж <i>c</i> -oci)

На Рис. 4.26 показані розраховані власні вектори двох фононних мод при T=300 К. Мода 550 см<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) відповідає коливанням атомів кисню в площині *ab*. Мода 706 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) включає в себе коливання атомів кисню вздовж осі *c*. В спектрах, отриманих з площини *ab*, мода  $A_{1g}$  демонструє яскраво виражені зміни інтенсивності розсіювання (Рис. 4.25). Через невеликий розмір кристалу, ми не змогли зареєструвати раманівські спектри з бокової площини, паралельної до осі с. І тому, ми не наводимо температурний аналіз параметрів  $E_g$ -моди. Надалі ми зосередимося на температурній залежності  $A_{1g}$  моди (вставка на Рис. 4.25). При зменшенні температури її інтенсивність помітно збільшується, положення лінії зміщується в високочастотну область, а півширина трохи зменшується. Для детального аналізу даної моди, ми апроксимували спектр сумою лоренціанів. Отримані параметри зображені на Рис. 4.27. При зниженні температури, 706 см<sup>-1</sup> мода піддається невеликому зміщенню в високочастотну область на 4 см<sup>-1</sup>. Її півширина монотонно зменшується, а інтенсивність розсіювання демонструє експоненціальне зростання.



Рис. 4.26. Схематичне зображення розрахованих 550 см<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) та 706 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) мод при кімнатній температурі. Зеленим кольором відмічені Pd іони, червоним – О та синім – Сr, відповідно.

Температурна залежність частоти фононної смуги описується ангармонічною моделлю [167] (згідно до Рівняння 4.2):  $\omega_0=717.6\pm0.3$  см<sup>-1</sup>. Наведена крива добре описує експериментальні дані майже у всьому діапазоні температур, за винятком декількох експериментальних значень нижче T<sub>N</sub> (Рис. 4.27 (а)). Для опису температурної поведінки півширини використовувалось Рівняння 4.3:

 $\Gamma(0)=2.18\pm0.05 \text{ cm}^{-1}$ . Ми помітне відхилення між знаходимо експериментальними даними та теоретичною кривою (Рис. 4.27 (b)). Розбіжність між ними перевищує експериментальні помилки. З огляду на те, що спінові флуктуації дають внесок в питомий опір [197], це може бути реалізовано в додатковому розширенні лінії, які виникають через розсіювання фононів магнітними флуктуаціями. Що стосується інтенсивності розсіювання, нормована інтегральна інтенсивність *I*(T) зростає на один порядок при зниженні температури від 300 до 5 К. Як видно з напівлогарифмічного графіка вставиі Рис. 4 2 7 (c). I(T)інтенсивність фононів описується на експоненціальною функцією  $I(T) \propto \exp(-k_B T / \Delta)$  з  $\Delta = 440.7 \pm 0.6$  К.



Рис. 4.27. (а) Температурна залежність положення піка 706 см<sup>-1</sup>. Суцільна лінія описується Рівнянням (4.2). (b) Температурна залежність півширини. Суцільна лінія описується Рівнянням (4.3). (c) Температурна залежність нормованої інтенсивності. На вставці показана нормована інтенсивність в напівлогарифмічному масштабі.

У інтенсивність раманівського розсіювання загальному випадку, визначається зовнішніми і внутрішніми ефектами. Оскільки питомий опір PdCrO<sub>2</sub> демонструє металічну поведінку [197], зміна довжини затухання  $\delta(T)$ (показник зміни інтенсивності до 1/е, та має розмірність довжини) з температурою може бути основним проявом зовнішнього впливу. У цьому випадку інтенсивність розсіяння пропорційна  $I(T) \sim \exp[-r/\delta(T)]$ , де *г*-глибина проникнення променю. Очевидно, лазерного протилежно ЩО це

експоненціальному збільшенню *I*(T) з пониженням температури. Це свідчить пояснення експоненціального збільшення про те, що ДЛЯ *I*(T) слід використовувати внутрішній механізм. Варто відзначити, що в CuO було виявлено аналогічну фононну аномалію [12], де експоненціальна поведінка *I*(T) обговорювалась в термінах конкуренції полярних і неполярних спотворень гратки. Однак досліджуване з'єднання не показує ніяких натяків на аномалії решітки, і тому ми вдаємося до іншого механізму, який змінює діелектричну функцію. Аномальна поведінка I(T) може бути обумовлена реконструкцією електронної структури, що було раніше підтримано аналізом ARPES даних, де було показано, що в антиферомагнітній фазі магнітні стрибки відбуваються на додаток до стрибків (перпендикулярних до площини) між іонами Pd [198]. Оскільки магнітний стрибок відбувається за допомогою електрона провідності в гантелях O-Pd-O, це призводить до появи згорнутих зон. Згідно з нашими розрахунками, зміщення моди A<sub>1g</sub> пов'язано з позаплощинними коливаннями атомів кисню і, отже, внутрішньо-пов'язане з магнітними стрибкоподібними переходами. При наближенні до Т<sub>N</sub> магнітні стрибки стають когерентними уздовж осі с, а електронні смуги складаються. Отже, електронна реконструкція змінює коливання  $A_{1g}$  від некогерентного до когерентного процесу, що призводить до посилення інтенсивності позаплощинної моди.

## 4.5.2. Електронне раманівські розсіяння

Звернемось тепер до електронного раманівського розсіювання, яке тягнеться до 1600 см<sup>-1</sup>. На Рис. 4.28 показано скоригований на температурний Бозе-фактор раманівський спектр  $Im\chi(\omega)=S(\omega)/[1+n(\omega)]$ , де  $S(\omega)$ -це інтенсивність первісного раманівського спектру і  $1+n(\omega)=1/[1-\exp(-\hbar\omega/k_BT)]$ . Спостережуване електронне раманівське розсіювання може бути описано за допомогою релаксаційної моделі. Таке низькочастотне електронне розсіювання з'являється в корельованих металах або легованих напівпровідниках, коли частота електронної релаксації більше, ніж добуток хвильового вектора і швидкості електронів ( $\Gamma_e > q \cdot \upsilon_F$ ), наприклад, із-за непружного електронного

розсіювання на спінах, орбіталях, домішках, фононах і т.п. [199]. Електронне раманівське розсіяння може описуватися за допомогою наступного виразу:

$$\operatorname{Im} \chi(\omega) \propto \frac{B\omega\Gamma_e}{\omega^2 + \Gamma_e^2} \tag{4.4}$$

, де *B* - амплітуда і  $\Gamma_e$ - частота електронної релаксації. Для кількісного аналізу електронного розсіяння, Іт $\chi(\omega)$  апроксимується за допомогою Рівняння (4.4). Як видно з наведеної апроксимації спектрів при T=5, 100 і 240 К, представлених на Рис.4.28, використовувана модель дає розумний опис електронного фону. Невеликі відхилення обумовлені однофононними збудженнями між 500 і 900 см<sup>-1</sup>, а також двофононним збудженням поблизу 1097 см<sup>-1</sup>.  $\Gamma_e(T)$  наведена на вставці на Рис. 4.28.

Для простого металу електронний відгук дає високоенергетичне збудження схоже на збудження плазмонів. Якщо електрони Pd не взаємодіють зі спінами Cr, не очікуємо вираженого низькоенергетичного електронного відгуку. У цьому сенсі зареєстрований інтенсивний електронний відгук вказує, що електрони Pd розсіюються на спінах Cr. Це узгоджується з попередніми вимірюваннями dHvA i ARPES [191], які продемонстрували взаємодію між двома підсистемами.

При зниженні температури положення Іт $\chi(\omega)$  зміщується в бік менших енергій, а його інтенсивність демонструє слабку залежність від температури. Перший параметр пов'язано з частотою електронної релаксації  $\Gamma_e$ , а останній - з амплітудою *B*. Як показано на вставці на Рис. 4.28,  $\Gamma_e(T)$  поступово зменшується зі зниженням температури і потім різко падає при  $T_N$ . Примітно, що ми знаходимо схожість між температурною еволюцією  $\Gamma_e(T)$  та питомим електричним опором внаслідок магнітного розсіювання (порівняйте вставку на Рис. 4.28 (ліва панель) з Рис. 4.28 (права панель) [189]). Тоді температурне зниження  $\Gamma_e(T)$  може бути обумовлено придушенням спінових флуктуацій, в той же час короткодіючі кореляції спінів розвиваються вище  $T_N$ . Температурнонезалежну інтенсивність розсіювання можна пояснити тим, що зменшення Г<sub>е</sub>(Т) значною мірою компенсується збільшенням провідності.



Рис. 4.28. (ліва панель) Раманівські спектри Іт  $\chi(\omega)$  зареєстровані при T=5, 100 і 240 К. Спектри зміщені у вертикальному напрямку для ясності. Суцільні лінії описуються рівнянням (3). На вставці показана температурна залежність  $\Gamma_{e}(T)$ . (права панель) Електричний опір [189].

## 4.5.3. ЕПР спектроскопія PdCrO<sub>2</sub>

Для отримання інформації про розвиток локальних спінових кореляцій ми провели дослідження за допомогою високочастотного ЕПР на частоті v=240 ГГц. На Рис. 4.29 (а) показана температурна залежність ЕПР спектрів для  $H \perp ab$ . При T=220 К спостерігається одна лоренцева лінія, яка обумовлена парамагнітними іонами Cr<sup>3+</sup>. Обмінно-звужена резонансна лінія виникає через швидкі електронні флуктуації, викликані сильною антиферомагнітною  $Cr^{3+}$ . між д-фактор взаємодією співвідношенням визначається  $g_{ab}=hv/\mu_B H_{res}=1.985\pm0.003$ , де  $\mu_B$ -магнетон Бора, а  $H_{res}=8.6376\pm0.0002$  Т резонансне поле.

Зі зменшенням температури спектри стають ширшими і, нарешті, обриваються поблизу  $T_N$ . Помітно, що слабкий пік поблизу  $H_{res}$ =8.5342±0.0007 Т (позначається зірочкою) починає з'являтися при T\*=135 К. Відповідний *g*-фактор додаткового піку виявляється рівним *g*=2.009±0.004 і не

залежить від температури. Таким чином, він приписується дефектам і некорельованим спінам, які чутливі до ЕПР. Щоб кількісно визначити еволюцію спінової динаміки, резонансного поля ( $H_{res}$ ) і ширини лінії ( $\Delta H_{pp}$ ) спектри було апроксимовано за допомогою лоренціанів. На Рис. 4.29 (b) та 4.29 (c), ми представляємо обробку ЕПР сигналу лоренцевим профілем при T=220 і 70 K, відповідно. Результуючі параметри обробки ЕПР спектрів представлені на Рис. 4.30.



Рис. 4.29. (а) Похідна спектрів ЕПР, виміряна при v=240 ГГц для  $H \perp ab$  при різних температурах. Зірочкою відзначений сигнал домішки. На (b) та (c) показана апроксимація спектрів, отриманих при T=220 та 70 K, відповідно.

При збільшенні температури  $H_{res}(T)$  демонструє зменшення. Починаючи зі 150 К,  $H_{res}(T)$  демонструє незмінний характер. Значне збільшення  $H_{res}(T)$  для температур, набагато вищих, ніж  $T_N$ , обумовлено розвитком внутрішнього поля внаслідок короткодіючого упорядкування. Примітно, що спотворений S=3/2 трикутний антиферомагнетик  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> з  $T_N$ =42.6 К та  $\Theta_{CW}$ ~564 К, показує

значне зміщення  $H_{res}(T)$  для температур нижче 100 К [200]. Оскільки PdCrO<sub>2</sub> і  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> мають подібну температуру магнітного впорядкування і температуру Кюрі-Вайсса [201], то спостережуваний зсув  $H_{res}(T)$  є характерною особливістю фрустрованих магнітів.



Рис. 4.30. На верхньому графіку температурна приведена залежність ширини лінії ЕПР  $\Delta H_{pp}(T)$ . Пунктирна лінія відображає степеневий закон. На нижній панелі приведена температурна залежність  $H_{res}(T)$ . резонансного поля Пунктирна лінія проведена на око.

Температурна залежність лінії ширини визначається виразом:  $\Delta H_{\rm pp}(\theta,\infty)$ -ширина  $\Delta H_{\rm pp}(\theta,T) = \alpha(\theta,T) \Delta H_{\rm pp}(\theta,\infty),$ де лінії В некорельованій парамагнітній фазі. Температурно-незалежна ширина лінії характерна для парамагнітного стану. Коли температура знижується з 220 К,  $\Delta H_{pp}(T)$  проявляє критично-подібне збільшення. Це пов'язано з розвитком ближніх спінових кореляцій, що узгоджується з утворенням внутрішнього поля в аналогічному температурному діапазоні. Збереження сильних спінових кореляцій аж до температури Кюрі-Вейсса є відмінною рисою фрустрованих магнітів. Це означає, що наша система не досягає чистого парамагнітного режиму при кімнатній температурі.

Збільшення ширини лінії описується степеневим законом:  $\Delta H_{pp}(T) \propto (T-T_N)^{-p}$ , з показником *p*=0.63±0.05 (див. пунктирна лінія на верхній панелі на Рис.4.30). Виявлено, що отриманий критичний показник знаходиться між значенням *p*=0.7-0.9, отриманим в S=3/2 трикутних антиферомагнетиках ACrO<sub>2</sub>

(A=Li, Na, Cu i Ag), а також  $p\approx 0.39-0.48$  в S=3/2 трикутному антиферомагнетику  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [201-202]. Велика варіація критичного показника серед одного і того ж класу спінових систем, може бути обумовлена наявністю іншого спін-релаксаційного каналу.

Нарешті, нами було представлено комбіноване дослідження PdCrO<sub>2</sub>, що проведено за допомогою раманівського розсіювання, ЕПР та розрахункового методу парних потенціалів фононних ліній. У першому наближенні, висока електронна провідність і магнетизм забезпечуються за рахунок міжатомної Pd-Pd взаємодії та неколінеарного упорядкування спінів Cr, відповідно, в всередині роздільних шарів. Наші результати підтверджують значну взаємодію між пілсистемою локалізованих магнітних моментів та електронами провідності. Зокрема, зменшення швидкості розсіювання електронів і експоненціальне збільшення інтенсивності фононних ліній. внаслідок зменшення температури і наближення до T<sub>N</sub>, може бути пояснено з точки зору появи когерентності міжплощинних стрибків уздовж осі стекінгу шарів і придушення спінових флуктуацій. Крім того, критичне збільшення ширини лінії ЕПР передбачає переважання корельованих спінових коливань V широкому діапазоні температур.

#### 4.6. Дихотомічна природа спінових та електронних флуктуацій в FeSe

Так звана «звичайна» надпровідність може бути описана в рамках стандартної моделі БКШ (запропонована Джоном Бардином, Леоном Купером і Джоном Шриффером), в основі якої лежить концепція куперівської пари: зв'язаний стан двох взаємодіючих, через фонон, електронів. Нетрадиційна надпровідність не може бути цілком описана за допомогою моделі БКШ, оскільки в такому випадку фононний обмін може бути замінено іншим механізмом, наприклад, з включенням спінових або орбітальних флуктуацій. Загальним для всіх незвичайних надпровідників є близькість надпровідного стану до будь-якої іншої впорядкованої фази з порушенням симетрії (антиферомагнітною, зарядовою, страйповою, орбітальною, нематичною тощо). Халькогенід заліза FeSe (T<sub>C</sub>=8 K) є винятковим прикладом надпровідників на основі Fe і дозволяє досліджувати інтригуючу взаємодію між електронною нематичністю і надпровідністю [203,204]. Відомо, що нематичний перехід, що порушує С<sub>4</sub> симетрію решітки, передує антиферомагнітному страйповому порядку в багатьох надпровідниках на основі Fe. Тим не менш, структурні спотворення підсилюється нижче Т<sub>N</sub>, що передбачає зв'язок між структурою і магнетизмом. У цьому спін-нематичному сценарії спінові флуктуації пов'язані зі страйповою фазою та призводять до відмінності двох перпендикулярних напрямків, тим самим викликаючи тетрагонально-орторомбічний перехід [205,206]. Так само, як і в інших системах на основі заліза, FeSe зазнає нематичного переходу поблизу T<sub>S</sub>=90 К при охолодженні, але, на відміну від багатьох інших матеріалів основі Fe, нематичний на порядок не супроводжується появою ( $\pi$ , 0) антиферомагнітного порядку. Це ставить під сумнів переважаючий погляд на магнітне походження нематичності. Тому було запропоновано кілька альтернативних пояснень механізму цього переходу. Існують деякі експериментальні докази на користь кожного сценарію. Це також включає в себе спонтанне орбітальне впорядкування орбіталей  $3d_{xz}$  і  $3d_{yz}$  [207], квадрупольний порядок, що супроводжує нематичний порядок [208], і формування квантового парамагнетика або квантових спінових рідин через сильну фрустрацію [209].

Крім того, комбіновані теоретичні та експериментальні дослідження методом нейтронного розсіяння FeSe свідчать про орбітально-селективний сценарій напівпровідності, шо сигналізує про тісний зв'язок орбітального/нематичного порядку з надпровідністю [210]. Незважаючи на те, ШО FeSe, при нормальному тиску, відсутній магнітний порядок, В спостерігаються значні магнітні флуктуації як навколо хвильового вектора страйпового типу, так і навколо хвильового вектора типу Нееля в широкому діапазоні енергій 0-220 меВ [211]. Поляризована спектроскопія накачування та зондування показує стійкість нематичних і магнітних коливань, принаймні до 200 К [212]. Ці результати, у поєднанні зі збільшенням низькоенергетичних

магнітних флуктуацій в температурному діапазоні нижче T<sub>C</sub> свідчить про зв'язок між магнітними флуктуаціями та електронною структурою [204].

Існує декілька робіт по дослідженню FeSe за допомогою раманівської спектроскопії, які повідомляли про низькоенергетичні нематичні флуктуації заряду, фононні аномалії та магнітні збудження [213, 214]. Незважаючи на це, цілий спектр спінової, зарядової, орбітальної і фононної динаміки залишився недослідженим. Таким чином, одночасне зондування всіх можливих типів колективних збуджень, що охоплюють достатньо широкий діапазон енергії, вимагає більш повного розуміння.

Монокристали FeSe для даної роботи вирощували з використанням методики, як описано в [207]. Для вимірювань раманівських спектрів, нами були використані зразки з типовими розмірами 1\*0.5\*0.2 мм<sup>3</sup>, що були розщеплені паралельно площині (110). Зразок було змонтовано в Непроточному кріостаті з варіюванням температури T=4-300 К. Лазерний пучок ( $\lambda$ =532 нм) був сфокусований до плями з діаметром в кілька мікрометрів на поверхні кристалу, використовуючи об'єктив з 50-кратним збільшенням. Раманівські спектри реєструвались за допомогою мікро-раманівського спектрометру (Jobin Yvon, LabRam), оснащеного ПЗЗ детектором.

# 4.6.1. Раманівські спектри фонононної підсистеми FeSe

Високотемпературна кристалічна структура FeSe може бути описана з використанням тетрагональної просторової групи *P4/nmm*. Внаслідок охолодження та переходу через нематичний фазовий перехід, тетрагональна фаза трансформується в орторомбічну *Cmma*. Орторомбічна одинична комірка розвернута на кут рівний  $45^{0}$  відносно тетрагональної. В цій роботі ми використовуємо *x* та *y* для тетрагональних кристалографічних осей та *a* та *b* для орторомбічних осей що повернуті на кут  $45^{0}$  відносно *x* та *y* осей, відповідно.

Відповідно до фактор-групового аналізу, незвідне представлення для раманівських активних мод для P4/nmm просторової групи (вище T<sub>s</sub>):  $\Gamma = A_{1g}(xx,yy,zz) + B_{1g}(xx,yy) + 2E_g(xz,yz)$ . Для температур нижче T<sub>s</sub>, фактор груповий

аналіз для Стта кристалічної симетрії дає 6 раман-активних мод:  $A_g(aa,bb,cc)+B_{1g}(ab)+2B_{2g}(ac)+2B_{3g}(bc)$ . Для аналізу зарядових флуктуацій та магнітного збудження, ми використовували геометрію, наведену на Рис. 4.31 вибірково досліджувалась  $B_{1\sigma}(B_{2\sigma})$  симетрія/канал використовуючи (a). схрещені поляризатор та аналізатор шляхом повороту (без обертання) елементарної комірки кристалу. Спочатку ми ідентифікуємо ключові фононні особливості при охолоджені та переході через нематичний фазовий перехід. На Рис. 4.31 (с) представлено температурно-залежні раманівські спектри FeSe отримані в *B*<sub>1g</sub> поляризаційній конфігурації. Раманівські спектри скореговані на температурний фактор Бозе [1-exp(-ħ $\omega/k_{\rm B}T$ )] для того, щоб отримати уявну частину раманівського відгуку  $\chi''(\omega)$ . При T=4 К ми спостерігаємо два фононних піка поблизу 183 і 207 см<sup>-1</sup>. Інтенсивний пік поблизу 207 см<sup>-1</sup> може бути пов'язаний з коливаннями B<sub>1g</sub> симетрії. Слабка лінія 183 см<sup>-1</sup> може бути віднесена до симетрійно-забороненої A<sub>g</sub> моди, що з'являється через малу неузгодженість поляризаторів відносно кристалографічних осей. Згідно з кореляційною таблицею, мода  $A_g(B_{1g})$  низькотемпературної орторомбічної фази корелює з модами  $A_{1g}(B_{1g})$  високотемпературної тетрагональної фази.

Зі збільшенням температури фононні моди значно розширюються і зсуваються в область низьких частот. Примітно, що через структурно-фазовий перехід не з'являються нові фононні моди, що свідчить про його тонкий характер. Для деталізації температурної еволюції параметрів фононів, раманівські спектри були апроксимовані сумою ліній, що описуються функцією Фойгта. Ця функція є згорткою функції Гауса та функції Лоренца, де функція Гауса описує спектральну роздільну здатність, а функція Лоренца описує розширення фононної лінії.



Рис. 4.31. (а) Схема FeSe шару в тетрагональній фазі, що складається з одного шару Fe, що знаходиться між двома Se шарами. Квадрати, що відмічені синьою лінією (пунктирна брунатна лінія) асоціюються з одно (та двох)-Fe елементарною коміркою. Стрілками позначено поляризаційні напрямки падаючого та розсіяного світла в  $B_{1g}$  та  $B_{2g}$  поляризаційних конфігураціях. (b) Зображення власних векторів 183 та 207 см<sup>-1</sup> мод разом з  $d_{yz}$  орбіталями. Брунатними (зеленими) кулями представлені Fe(Se) атоми. (c) Температурна еволюція фононних спектрів, зареєстрована в  $B_{1g}$  поляризаційній конфігурації. Фононний спектр, отриманий при T=300 K апроксимовано сумою ліній, що описуються функцією Фойта. Температурна залежність (d) положення піку  $\omega$ (T), (e) напівширини Г(T) та (f) інтегральної інтенсивності *I*(T) 183 см<sup>-1</sup>  $A_{1g}$ моди. (g) Температурна еволюція  $\omega$ (T), (h) Г(T) та (i) *I*(T) 207 см<sup>-1</sup>  $B_{1g}$  моди. Суцільні лінії на (d), (e), (g) та (h) розраховані відповідно до ангармонічної моделі [167].

На Рис. 4.31 (d)-(i) представлені температурні залежності положення максимуму лінії, півширини та нормалізованої інтенсивності 183 і 207 см<sup>-1</sup> мод [15]. При нагріванні від 4 до 300 K, 183 см<sup>-1</sup>  $A_g$ -мода, що включає позаплощинні коливання Se вздовж осі *c*, піддається зсуву в низькочастотну область приблизно на 3.4 см<sup>-1</sup>, що є типовим значенням, що очікується в рамках ангармонічної моделі (Рис. 4.31 (b)). На відміну від цього, 207 см<sup>-1</sup>  $B_{1g}$  мода, що включає позаплощинні коливання Fe, виявляє величезний зсув в

низькочастотну область на 14 см<sup>-1</sup>. Цей ефект знаходиться у відповідності до попередніх раманівських результатів, де було виявлено зсув моди на 13 см<sup>-1</sup> [213].

Значна величина частотного зсуву приписують фонон-орбітальній взаємодії. При охолодженні та переході через нематичний фазовий перехід вироджені  $d_{xz}$  і  $d_{yz}$  орбіталі розщеплюються, що призводить до появи орбітального порядку. Враховуючи симетрію, не існує різниці між фононними модами  $B_{1g}$  та  $A_{1g}$  (що мають подібні атомні зміщення) в їх біквадратичному зв'язку з нематичним порядком. Як показано на Рис. 4.31 (b), мода  $B_{1g}(A_{1g})$  включає тільки коливання заліза. Як наслідок, на  $B_{1g}$  моду сильніше впливає зміна орбіталей Fe, ніж на  $A_{1g}$  моду. Таким чином, спостережуване велике пом'якшення  $B_{1g}$  моди виникає через перенормування фононної енергії через орбітально-фононну взаємодію.

Подальше дослідження аномалії фононів, температурну еволюцію ω(T) і Г(T) описуємо в термінах ангармонічної моделі, що включає кубічні і квадратичні члени рівняння, що описує процес затухання коливань гратки [167]:

$$\omega(T) = \omega_0 + A[1 + 2/(e^x - 1)] + B[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2],$$
(4.5)

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + C[1 + 2/(e^x - 1)] + D[1 + 3/(e^y - 1) + 3/(e^y - 1)^2],$$
(4.6)

, де  $x=\hbar\omega_0/2k_BT$ ,  $y=\hbar\omega_0/3k_BT$ , та *A*, *B*, *C* і *D* - константи, що описують три- та чотирьох-фононні процеси затухання. Тут  $\omega_0$  та  $\Gamma_0$  – частотне положення і на півширина моди при T=0 K, відповідно. Параметри апроксимації наведено в Таблиці 4.7. Ця модель, здається, дає розумний опис експериментальних даних, як показано за допомогою суцільних ліній на Рис. 4.31 (d)-(h). Важливо, що ми знаходимо значний вплив чотирьохфононного процесу на півширину і частоту 207 см<sup>-1</sup> моди, тобто *B*/*A*=0.289 і *D*/*C*=0.321. Навіть у випадку з 183 см<sup>-1</sup> модою, негативне значення C призводить до порушення ангармонічної моделі.

Мода	$\omega_{\rm o}, (\rm cm^{-1})$	A	В	$\Gamma_{\rm o}, (\rm cm^{-1})$	С	D
$A_{1g}$	184.1	-0.837	-0.009	3.8	-2.274	0.475
$B_{1g}$	209.3	-1.325	-0.383	1.7	0.504	0.162

Таблиця 4.7. Список параметрів констант, що були використані в рамках ангармонічної фононної моделі [167].

Далі переходимо температурної залежності нормованої ΜИ ДО інтенсивності I(T). Як показано на Рис. 4.31 (f) і (i), I(T) зменшується, а потім формує широкий максимум поблизу Т<sub>S</sub> зі зниженням температури. У діелектриках *I*(T) визначається зміною діелектричної функції або модифікації електронних зон. Оскільки нематичний перехід супроводжує реконструкцію електронної структури, передбачається, що збільшення I(T) при переході через  $T_{S}$  пов'язаний з реконструкцією забороненої зони. Подібність між I(T) і  $I_{OES}(T)$ [див. Розділ 4.6.2 і Рис. 4.33 (b)], що відображає *d*-хвильову нестабільність Померанчука поверхні Фермі, надає додаткову підтримку цьому висновку [215]. На відміну від I(T), не виявлено помітних змін для  $\omega(T)$  і  $\Gamma(T)$  поблизу  $T_s$ , що свідчить про складну природу реконструкції поверхні Фермі.

## 4.6.2. Раманівські спектри магнітної підсистеми

На Рис. 4.32 проводиться порівняння раманівських спектрів  $\chi''(\omega)$  FeSe отриманих в  $B_{1g}$  та  $B_{2g}$  поляризаційних конфігураціях у широкому частотному діапазоні 60-7000 сm<sup>-1</sup> (~7–868 меВ) при T=4 K разом з раманівським спектром Fe<sub>1.074</sub>Te (T=5 K) і BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (T=50 K) [15]. Нагадаємо, що попередні раманівські дослідження були обмежені енергією нижче 3600 см<sup>-1</sup>. Наші високоенергетичні дані, що поширюються до 7000 см<sup>-1</sup>, містять ключову інформацію про природу різноманітних збуджень.

Як показано на Рис. 4.32 (b) і (c), ми спостерігаємо низькочастотну частину  $\chi''(\omega)$ , що простирається, приблизно, до 3000 см<sup>-1</sup> та має сильну поляризаційну залежність і раманівський спектр в області 3000-7000 см<sup>-1</sup>, що демонструє слабку залежність від зміни поляризації. Високочастотні збудження (відмічені жовто-зеленим кольором), що знаходяться вище 3000 см<sup>-1</sup>, можуть бути пов'язані з електрон-дірковим континуум, судячи з їх слабкої залежності від поляризації та при порівнянні з раманівським спектром BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. В енергетичному діапазоні, в раманівському спектрі отриманому в В2g поляризаційній конфігурації, нижче 3000 см<sup>-1</sup>, ми можемо виявите декілька смуг, що можуть бути пов'язані з різними збудженнями. Massat зі співавторами [215] пов'язують низькоенергетичний квазіупружний відгук (жовтий відтінок) з ферроквадрупольними флуктуаціям *d*-хвильової нестабільності Померанчука і може бути описано за допомогою функції Друде  $\chi''_{OES}(\omega,T) \propto \omega \Gamma/(\omega^2 + \Gamma^2)$ , де  $\Gamma$ час затухання коливання. Асиметрична смуга з максимумом 531 см<sup>-1</sup> (фіолетове затінення) має суперечливу інтерпретацію, та може бути пов'язана зі страйповими квадрупольними флуктуаціями або двомагнонним раманівським розсіянням. Крім того, в інтервалі частот 500-3000 см<sup>-1</sup> є залишкові вклади (синьо-блакитні смуги), які можуть складатися зі слабких електрон-діркових і спінових збуджень або міжзонних електронних збуджень.

Щоб відокремити кожну складову від сумарного спектру, спочатку відокремимо квазіупружний сигнал, що може бути описано функцією Друде в поляризаційному каналі  $B_{1g}$ , де двомагнонний сигнал є незначним (Рис. 4.32 (c)). Далі, заданий квазіупружний внесок у канал  $B_{1g}$  масштабується, щоб отримати гладку спектральну форму двомагнонного розсіювання в каналі  $B_{2g}$ . Оскільки точні функціональні форми спінових збуджень невідомі, низькоенергетичні двомагнонні і високоенергетичні спектри збудження апроксимуються сумою лоренцевих ліній. Отримане розкладання позначемо кольоровими затіненнями на Рис. 4.32 (b) і (c).



Рис. 4.32. (а) Раманівські спектри Fe<sub>1074</sub>Te i BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, отримані в *B*<sub>2g</sub> поляризаційній конфігурації при Т=5 і 50 К, відповідно. Дані взяті з [216] і [217]. (b) Раманівські спектри FeSe отримані в B<sub>2g</sub> поляризаційному каналі при Т=4 К. (с) Раманівські спектри FeSe, отримані в  $B_{1g}$ поляризаційному каналі при T=4 K. Кольорові затінені пов'язані 3 різними ділянки збудженнями, що описуються в тексті.

Хоча Fe(Se,Te) є металом з делокалізованими електронами, існують експериментальні та теоретичні докази того, що в цих кристалах можуть бути присутні низькоенергетичні збудження, що належать локалізованим електронам. В раманівському спектрі Fe<sub>1.074</sub>Te спостерігається широкий максимум поблизу 2300 см<sup>-1</sup> з низькоенергетичним плечем на 860 см<sup>-1</sup>, що поширюється до 6500 см<sup>-1</sup>. Добре визначений пік є типовий для двомагнонного збудження [217]. У порівнянні з Fe<sub>1 074</sub>Te, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> є більш слабокорельованим, ніж Fe<sub>1.074</sub>Te, та в раманівському спектрі спостерігається набагато ширша смуга з низькоенергетичним піком поблизу 900 см<sup>-1</sup> і високоенергетичний максимум 5000 см<sup>-1</sup>, що відповідають формуванню ( $\pi$ ,0) хвилі спінової щільності і електронно-діркового континууму, відповідно.

Загалом, спектральна форма, поляризаційна залежність і пікова енергія магнітних раманівських збуджень залежать від природи магнітних моментів і магнітних обмінних взаємодій системи. У зв'язку з цим, максимум, що спостерігається в BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, пов'язаний з ( $\pi$ ,0) спіновими флуктуаціями з

делокалізованим характером. З огляду на це, уважно розглянемо спектри <sub>χ"(ω)</sub> FeSe. Знаходимо, що його раманівський спектр добре поділяється на низькоенергетичну частину нижче 3000 см<sup>-1</sup> і високоенергетичну частину вище 3000 см<sup>-1</sup>. Примітно, що високоенергетичне збудження нагадує <sub>*χ*"(*ω*)</sub> в раманівському спектрі BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Слабка поляризаційна залежність, крім цього, підтверджує його більш делокалізований характер. Яскраво виражений пік поблизу  $\omega_p = 531 \text{ см}^{-1}$  нагадує двомагнонне збудження в  $Fe_{1.074}Te$  з чітко визначеним піком поблизу  $\omega_p=2300$  см<sup>-1</sup>. Підтримка двомагнонної інтерпретації забезпечується вираженою поляризаційною залежністю каналів B<sub>1g</sub> та B<sub>2g</sub>. Відзначимо також, що добре визначене двомагнонне збудження не обов'язково вимагає виникнення магнітного порядку

на великій відстані, на відміну від одномагнонної моди. Як було показано в легованих високотемпературних T<sub>C</sub> купратах, двомагнонний пік добре зберігається навіть за наявності короткодіючих спінових флуктуацій [218]. Дуальний характер спінових збуджень не є несподіваним, оскільки в FeSe співіснують ( $\pi$ , $\pi$ ) неелівського типу і ( $\pi$ ,0) спінові флуктуації страйпового типу [211]. Конкуруючі спінові флуктуації можуть бути прийняті як характерна риса сильної фрустрації, що призводить до сильного зниження енергії збуджень в FeSe у порівнянні з Fe<sub>1 074</sub>Te [219]. Ми робимо висновок, що два енергетично збудження пов'язані з існуванням більш делокалізованих виразні i локалізованих орбіталей, що відповідають делокалізованим і локалізованим спіновим збудженням.

залежність

В термінах двомагнонної інтерпретації, температурна еволюція низькоенергетичного збудження  $\chi''_{2M}(\omega)$  з піком  $\omega_p=531$  см<sup>-1</sup> ( $B_{2g}$ ) детально описана на Рис. 4.33 (а). Зауважимо, що  $\chi''_{2M}(\omega)$  отримується відніманням  $\chi''_{QES}(\omega)$  та зарядових і електронних внесків в діапазоні частот 60-2000 см<sup>-1</sup>. Багатокомпонентний склад низькоенергетичних збуджень в раманівському спектрі <sub>χ"(ω)</sub> не може повністю виключити деяку невизначеність. Для перехресної перевірки процесу декомпозиції побудуємо інтегральну

інтенсивність  $\chi''_{QES}(\omega)$ ,  $I_{QES}(T)$  на Рис. 4.33 (b). Після охолодження  $I_{QES}(T)$ демонструє стійке зростання, утворюючи його максимальну інтенсивність поблизу T<sub>s</sub>, а потім швидко падає. Оскільки I<sub>OEs</sub>(T) асоціюється з нематичною сприйнятливістю, подібне посилення приблизно в Т<sub>S</sub> підтверджує прийняту процедуру [215]. Низькоенергетична фізика FeSe описується за допомогою моделі Гейзенберга та співвідношення: J<sub>1</sub>-J<sub>2</sub>-J<sub>3</sub>-K, де біквадратичний член К відповідає за настроювання квантових флуктуацій [216,217]. У фазовій діаграмі  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$ -K моделі, FeSe лежить у проміжній області зв'язку ( $J_2/J_1 \approx 0.525 - 0.555$ ), що характеризується сильною фрустрацією. Цей параметр моделі дає пояснення страйповим та неелівським спіновим флуктуаціям. Baum et al. [216] використовували набір магнітних параметрів (J<sub>2</sub>=0.528 J<sub>1</sub>, J<sub>3</sub>=0, K=0.1 J<sub>1</sub>) для обчислення двомагнонного раманівського розсіювання. Враховуючи технічну складність розрахунку двомагнонних збуджень в раманівських спектрах, це виходить за рамки цієї роботи, щоб визначити спіновий гамільтоніан шляхом підгонки наших даних. Замість цього ми порівнюємо наші дані отримані при T=4 К з розрахованим  $\chi''_{2M}(\omega)$  магнітним збудженням (три суцільні лінії на Рис. 4.33 (a)). У цьому випадку вільним параметром є константа обмінного зв'язку  $J_1$ , яку можна оцінити із співвідношенням з енергією піка  $\omega_p \approx 0.3 J_1$  [216]. Ми досягаємо гарної відповідності між теоретичними та експериментальними даними зі значенням  $J_1=221$  меВ. Примітно, що енергетична шкала  $J_1$ порівнянна з високоенергетичним відсіченням спінових збуджень, що спостерігаються за допомогою розсіювання нейтронів [211]. Однак величина  $J_1$ =221 меВ, оцінена за допомогою магнітного раманівського розсіювання, в 1,8 рази більша, ніж J<sub>1</sub>=123 меВ, обчислена з використанням теорії функціоналу густини. Нагадаємо, що пікова енергія задається відношенням  $J_2/J_1$ . Коли  $J_2/J_1$ відхиляється від 0.5, пікова енергія зміщується в високоенергетичну область [219]. Таким чином,  $J_1$ =221 меВ ставить верхню межу для константи обміну між найближчими сусідами.

На відміну від  $\chi''_{2M}(\omega)$  залежності, що була отримана при T=4 K, розбіжність між експериментом і теорією стає значною при високих температурах. На Рис. 4.33 (с) побудовано інтегральну інтенсивність  $\chi''_{2M}(\omega)$ ,  $I_{2M}(T)$  разом з теоретичними даними, взятими з [216]. Зі збільшенням температури, *I*<sub>2M</sub>(T) має тенденцію трохи збільшуватися до  $T_{\rm S}$ , а потім показує помітне зниження. Це різко контрастує з розрахунковими даними, які показують невелику зміну до кімнатної температури (рожеві трикутники на Рис. 4.33 (с)). Враховуючи, що  $J_1$ =221 меВ=2564 К, не дивно, що обчислена  $\chi''_{2M}(\omega)$  не зазнає значного теплового затухання і перенормування магнітних коливань до кімнатної температури. Ця очевидна невідповідність не обов'язково означає провал двомагнонного сценарію. Примітно, що енергія розщеплення 50 меВ між орбіталями  $d_{yz}$  і  $d_{xz}$  порівнянна з піковою енергією  $\omega_p$ =531 см<sup>-1</sup> [220]. Таким чином, орбітальні коливання вище Т<sub>S</sub> забезпечують релаксаційний канал, що призводить до різкого придушення I<sub>2M</sub>(T). Інше пояснення викликається кореляцією між коливаннями спінових і квадрупольних зарядових флуктуацій. У цьому випадку  $\chi''_{2M}(\omega)$  може досягати гібридного характеру збудження спіну і заряду.

Нарешті, ми маємо ближчий погляд на температурну еволюцію  $\chi''(T,\omega)$  во всьому вимірюваному частотному діапазону. Щоб виділити невеликий спектральний перерозподіл, побудуємо диференційні спектри  $\Delta \chi''(T,\omega) = \chi''(T,\omega) - \chi''(300K,\omega)$  на Рис. 4.34 (а) та (b) для  $B_{2g}$  та  $B_{1g}$  каналів, відповідно. В  $B_{2g}$  симетрії, при охолодженні, починаючи з 200 K, помітно зростає  $\Delta \chi''(T,\omega)$  нижче 3600 см<sup>-1</sup>, змінюючи спектральну форму вище 3600 см<sup>-1</sup>. Це контрастує зі спектром, отриманим в  $B_{1g}$  каналі, що показує зниження інтенсивності від 600 до 1200-1400 см<sup>-1</sup> і збільшення вище 1400 см<sup>-1</sup>.



Рис. 4.33. (а) Температурна залежність двомагнонного збудження  $\chi_{2M}^{"}(\omega)$ , отриманого після віднімання електронних і зарядових внесків. Спектри зміщені вертикально для ясності. Накладені суцільні лінії - це розраховані та масштабовані двомагнонні раманівські спектри отримані з [304]. (b) Інтегрована інтенсивність квазіупружного відгуку як функція температури,  $I_{\text{QES}}(T)$ . (c) Температурна еволюція інтегрованої інтенсивності теоретичних (рожевих трикутників) та експериментальних (зелених кіл)  $\chi_{2M}^{"}(\omega)$  даних.

Для кількісного визначення цієї залежності ми представляємо температурну залежність  $\Delta I(T, [\omega_1, \omega_2]) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \Delta \chi''(T, \omega) d\omega$ , у двох різних частотних інтервалах на Рис. 4.34 (с) і (d). У симетрії  $B_{2g}$ ,  $\Delta I(T, [600 \text{ cm}^{-1}\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}])$ демонструє більш швидке зростання, ніж  $\Delta I(T, [3600 \text{ cm}^{-1}\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}])$  зі зниженням температури. У симетрії  $B_{1g}$ ,  $\Delta I(T, [600 \text{ cm}^{-1}\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}])$  демонструє різке збільшення до 100 К, а потім невелике падіння при подальшому охолодженні до 4 К, тоді як  $\Delta I$ (Т, [1400 см<sup>-1</sup>-7000 см<sup>-1</sup>]) демонструє однакову тенденцію з  $\Delta I$ (Т, [600 см<sup>-1</sup>-3600 см<sup>-1</sup>]), отриманою в  $B_{2g}$  каналі. Температурна еволюція інтенсивності в  $B_{1g}$  симетрії вказує на відкриття розриву в деякій частині поверхні Фермі.



Рис. 4.34. Температурна еволюція диференційних спектрів  $\Delta \chi''(T) = \chi''(T) - \chi''(300K) (a)$ в *B*<sub>2g</sub> та (b) в *B*<sub>1g</sub> каналах, відповідно. Спектри вертикально зміщені для ясності. Температурна залежність  $\Delta \chi''(T)$ ДЛЯ різних частотних діапазонів, отриманих (с) в *B*<sub>2g</sub> та (d) в *B*<sub>1g</sub> каналах, відповідно.

Таким чином, за допомогою раманівської спектроскопії виявлено тісний взаємозв'язок між фононною, магнітною, зарядовою та орбітальною системами в FeSe. Важливим моментом цього дослідження є енергетичне розділення раманівських спектрів: поляризаційно-незалежну частину вище 3000 см<sup>-1</sup>, що пов'язана з електронним континуумом та поляризаційно-залежну частину нижче 3000 см<sup>-1</sup>, що має комплексну природу. Нами була досліджена температурна еволюція фононної раманівської моди 207 см<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) FeSe, що обумовлена позаплощинними коливаннями Fe іонів яка зазнає великого червоного зсуву на 14 см<sup>-1</sup> за рахунок орбітально-фононної взаємодії при нагріванні від 5 до 300 К. Виявлена 531 см<sup>-1</sup> (B<sub>2g</sub>) смуга в раманівському спектрі FeSe може бути обумовлена гібридною природою магнітних збуджень

та орбітальних флуктуацій. Ми вважаємо, що нематичний фазовий перехід в FeSe може бути обумовлено реструктуризацією магнітної та електронної підсистем.

### 4.7. Висновки до Розділу 4

З докладного аналізу фононних мод в раманівських спектрах CuO нами 1. було виявлено температуру кросовера Т\*= 140-150 К, при переході через яку, динаміка кристалічної помітно гратки змінюється. Цe пояснюється конкуренцією полярних і неполярних спотворень гратки, що призводять до флуктуацій решітки. Аналіз магнітного континуума виявив константу обмінної зв'язку J = 108 меВ, що знаходиться в згоді з даними отриманими за допомогою інших експериментальних методик. Наше дослідження вказує на те, що проміжна сегнетоелектрична фаза може супроводжуватися характеристичними коливаннями решітки.

2. Нами було виявлено вплив на фононні лінії магнітних, структурних і зарядових упорядкувань. Мода 634 см<sup>-1</sup>, поява якої обумовлена комбінованими позаплощинними коливаннями LuO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шарів, надзвичайно чутлива до зарядового упорядкування. Винайдення електронного континуума В раманівських спектрах свідчить про відкриття зарядової щілини з шириною ∆=790 см<sup>-1</sup>. Його температурна залежність дає підстави вважати, що зарядовий порядок не повністю заморожується при найнижчій температурі нашого експерименту (Т=5 К), що сигналізує про значущість локальних зарядових та орбітальних флуктуацій внаслідок узгоджених зарядових спінових та флуктуацій.

3. Аналіз температурної еволюції оптичних фононів в раманівських спектрах IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (з x=0 і 0.45) виявив появу п'яти смуг в області 128 см<sup>-1</sup> моди внаслідок мультиплікації кристалічної гратки, пов'язаної з коливаннями Те атомів в (*ab*)-площині і шести смуг для 165 см<sup>-1</sup> моди, що є загальним для зразка з x=0 і x=0.45 в низькотемпературній фазі. Ця особливість відіграє роль

доказу присутності 1/6 співмірної зарядної модуляції на додаток до 1/5 модуляції для обох систем. Легування кристалів атомами Se, в основному, послаблює міжшарові Te-Te взаємодії при одночасному збільшенні внутрішньошарових зв'язків Te-Te (Se), що призводить до посилення електронної анізотропії та анізотропії зв'язків. Як наслідок, легування забезпечує структурну нестійкість.

4. З аналізу раманівських спектрів  $PdCrO_2$  виявлено зменшення швидкості розсіювання електронів і експоненціальне збільшення інтенсивності фононних ліній, внаслідок зменшення температури і наближення до  $T_N$ , що може бути пояснено з точки зору появи когерентності міжплощинних стрибків уздовж осі стекінгу шарів і придушення спінових флуктуацій.

5. Досліджена температурна еволюція фононної раманівської моди 207 см<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) FeSe, що обумовлена позаплощинними коливаннями Fe іонів та зазнає великого червоного зсуву на 14 см<sup>-1</sup> за рахунок орбітально-фононної взаємодії при нагріванні від 5 до 300 К.

6. Винайдена 531 см<sup>-1</sup> ( $B_{2g}$ ) смуга в раманівському спектрі FeSe може бути обумовлена гібридною природою магнітних збуджень та орбітальних флуктуацій. Таким чином, ми вважаємо, що нематичний фазовий перехід в FeSe може бути обумовлено реструктуризацією магнітної та електронної підсистем.

# РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ШАРУВАТИХ ПЕРОВСКІТНИХ СТРУКТУР ТА ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА ЇХ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

#### 5.1. Вступ

Розділ присвячено дослідженню перовскітів, що володіють схожістю квадратичної структури та характеризуються наявністю октаедрів в вершинах яких знаходяться атоми кисню. Перовскітам притаманні різноманітні електричні, магнітні і оптичні властивості за рахунок заміщення атомів в центрі октаедрів та їх оточення. В розділі наведені результати дослідження низки перовскітних матеріалів та обговорюється вплив легування на магнітні властивості на прикладі одного з їх представників - Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>.

Порушення кисневої стехіометрії ідеальної структури кубічного перовскіту  $ABO_3$ , призводить до появи різних кристалічних структур з каналами кисневих вакансій. Однією з таких оксідних структур є браунміллерити  $ABO_{2.5}$ . Браунмілерит може бути описаний за допомогою кубічної перовскітної решітки в якій відсутня одна шоста атомів кисню. Структура браунміллериту складається з шарів сітки октаедрів  $BO_6$  які чергуються з шарами тетраедрів  $BO_4$ . У тетраедричних шарах містяться одномірні канали з полегшеною дифузією іонів кисню. Кисневі вакансії упорядковуються в ряди вздовж виділеного напрямку. В даному розділі ми наводимо результати дослідження двох представників  $ABO_{2.5}$  браунмілерит-матеріалів: SrCoO<sub>2.5</sub> i SrFeO<sub>2.5</sub>.

# 5.2. Структурні особливості заміщених Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=0-0.2)

В останні роки спостерігається інтерес до досліджень оксидів перехідних 5*d* металів, в яких спін-орбітальна взаємодія (СОВ) дорівнює енергії кулонівського відштовхування (U) і ширині забороненої зони (W). Сильна СОВ заплутує спінові і орбітальні ступені свободи і, таким чином, призводить до утворення СО пов'язаних вузьких смуг і незвичайних спінових і орбітальних станів. Це стимулює появу нових електронних і магнітних властивостей в шаруватих оксидів іридію.
У цьому підрозділі ми фокусуємось на магнітному шаруватому ізоляторі Мотта Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, який кристалізується в скривлену тетрагональну структуру (*I4*<sub>1</sub>/*acd*) та наведемо результати раманівських досліджень заміщених кристалів Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (*x*=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1 та 0.2) [16]. Іони Іг<sup>4+</sup>, що розташовані всередині квадратної гратки, об'єднані октаедрами IrO<sub>6</sub> із загальним кутом. Октаедри IrO<sub>6</sub> розтягуються вздовж стекінг-осі с і об'єднані в шари в площині ab [221]. Сусідні шари IrO<sub>6</sub> розділені шарами Sr. Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> піддається антиферомагнітному впорядкуванню при Т<sub>N</sub>=240 К з великим феромагнітним моментом [0.208(3)µ<sub>B</sub>/Ir], що лежить в базисній площині. Цей перехід супроводжується обертанням IrO<sub>6</sub> октаедрів в площині *ab*. Дослідження магнітної структури Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> за допомогою резонансного магнітного розсіювання рентгенівських променів (RIXS) показало, що антиферомагнітна складова лежить уздовж осі а, в той час як феромагнітний момент уздовж b осі виникає через відхилення магнітних моментів на 12.2(8)<sup>0</sup> відносно *a* осі. Примітно те, що нахил магнітних моментів Іг відбувається внаслідок обертання октаедрів кисню. Сильний зв'язок між кристалічною і магнітною структурою проявляється при переході через метамагнітний перехід поблизу 110 К, що є наслідком модуляції двогранного кута зв'язку ∠Ir-O-Ir≈157.3 [222].

Низькоенергетична, частково заповнена зона  $t_{2g}$  (S=1/2) розщеплюється на дві підзони: повністю заповнену зону з ефективним моментом  $j_{eff}$ =3/2 і наполовину заповнену зону ( $j_{eff}$ =1/2) поблизу рівня Фермі (Рис. 5.1) [223]. Вузька зона ( $j_{eff}$ =1/2) розщеплюється на підзони в присутності помірного локального кулонівського відштовхування та появи щілини Мотта-Хаббарда. Використовуючи фазову чутливість RIXS, була безпосередньо досліджена схема електронних рівнів Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>. Повідомлялося про спостереження дисперсних CO-збуджень в діапазоні енергій 0.4-0.8 еВ. З ростом температури спостерігалось зменшення і заповнення щілини Мотта-Хаббарда.



Рис. 5.1. а)-b) Кристалічна структура  $Sr_2IrO_4$ . c) Ілюстрація того, як розщеплюється 5*d* орбіталь завдяки впливу кристалічного поля та спін-орбітальній взаємодії [223].

Нещодавно, запропоновані раніше припущення щодо появи щілини в Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> завдяки механізму Мотта було оскаржено. Рентгенівська абсорбційна спектроскопія, оптичні дослідження, скануюча тунельна мікроскопія/спектроскопія підтримують сценарій Слейтера, в якому ізоляційна щілина відкривається завдяки магнітному упорядкуванню [224,225]. Враховуючи це, Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> може бути близьким до границі ізолятора Мотта, тобто *U*~*W*. Ефективним способом настроювання електронних параметрів, наприклад U і W, є хімічне легування. Попередні експериментальні дослідження легованого Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> були проведені на полікристалічних зразках і тонких плівках. Однак недоступність монокристалів ускладнює дослідження усіх характеристик їх фізичних властивостей. Отже, дослідження монокристалічних зразків сприятимуть з'ясуванню еволюції магнітних, електронних та структурних властивостей як функції концентрації *х*.

# 5.2.1. Аналіз низькочастотного раманівського спектру Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1 і 0.2)

Монокристали Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=0-0.2) вирощувались за допомогою методу, описаному в [226]. Зразки з низьким вмістом дірок демонструють напівпровідникову поведінку. При 20% легуванні зразків Ru об'єм кристалічної гратки змінюється менш ніж на 0.5%, а кристалічна симетрія залишається незмінною. Для раманівського розсіяння використовувались монокристали з розміром 1\*0.5\*0.2 мм<sup>3</sup>.

На Рис. 5.2 ми порівнюємо раманівські спектри  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  (*x*=0, 0.03, 0.1 та 0.2), отримані при збудженні лазером з  $\lambda$ =532 нм (P=10 мВт) при T=287 і 7 К в (*xu*)-поляризації, тобто без поляризаційного аналізатора [16]. Така поляризаційна конфігурація має на меті максимізувати інтенсивність розсіювання. Зазначимо, що спектри в (*xu*)-поляризації містять ту саму інформацію про фонони, що й (*xx*)-поляризаційні спектри. Для нелегованого зразка наші результати повністю узгоджуються з попередніми даними нелегованих монокристалів. Ми посилаємось на [227] для повного віднесення фононних мод. Крім того, порівняння показує, що відсутній суттєвий вплив легування Ru на високочастотні фононні моди. Це відрізняється від низькоенергетичних фононних мод, на яких ми зосередимо увагу в наступному підрозділі.

При кімнатній температурі ми спостерігаємо три основних піка 188, 278 і 392 см<sup>-1</sup> в проміжному діапазоні частот. Як показано на вставці на Рис. 5.2. 188 см<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$ ) мода обумовлена валентними коливаннями атомів Sr відносно IrO<sub>6</sub> уздовж осі *с*. Мода 278 см<sup>-1</sup> включає ізгібне коливання Ir-O-Ir зв'язків (обертання двох сполучених октаедрів відносно загальної точки в площині *ab*). Мода 392 см<sup>-1</sup> ( $A_{2g}$ ) зумовлена коливаннями атомів кисню в площині *ab* відносно один одного [228].



Рис. 5.2. Раманівські спектри  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  (x=0, 0.03, 0.1 і 0.2) при Т=7 і T=287 К в (*хи*)-поляризації. Ha вставці, нижній на панелі, наведені нами коливальні моди, що пов'язані з 188, 278 і 392  $\mathrm{CM}^{-1}$ смугами. Sr іони окрашені зеленим кольором, Ir(Ru) – сірим кольором та О – червоним.

При зменшенні температури, інтенсивність трьох фононних лінії збільшується і напівширина зменшується. З ростом *x* фононні моди зміщуються і спостерігається перегравання інтенсивності. Для кількісної оцінки параметрів фононів, раманівські спектри були апроксимовані сумою лоренцевих профілів. Результуючі параметри лоренціанів, в залежності від *x*, зведені на Рис. 5.3.

У досліджуваному діапазоні діркового легування x=0-0.2 спостерігаються інтригуючи зміни параметрів фононних смуг, що пов'язано зі змінами електронної та структурної підсистеми. На Рис. 5.3 (а) ми представили залежність 392 см<sup>-1</sup> від x. Мода 188 см<sup>-1</sup> показує, по суті, таку саму поведінку (не показано тут). З ростом x смуга 392 см<sup>-1</sup> зазнає велике зміщення в низькочастотну область на 8 см<sup>-1</sup>, розширення лінії приблизно в три рази і експоненційне зменшення інтенсивності розсіювання. Помітно, що різкі зміни відбуваються в діапазоні малих концентраціях x=0-0.05. Це вказує на сильний вплив невеликої кількості Ru на електронні та локальні структурні властивості.



Рис. 5.3. Частотне положення, напівширина та інтенсивність двох фононних смуг (а) 392 та (b) 278 см<sup>-1</sup> при різних концентраціях Ru.

Найяскравіша особливість спостерігається в низькочастотному фононному діапазоні поблизу 278 см<sup>-1</sup>. Зі збільшенням *х* мода 278 см<sup>-1</sup> різко пригнічується, а нова мода поблизу 260 см<sup>-1</sup> розвивається в низькочастотному крилі 278 см<sup>-1</sup> (див. нижня панель на Рис. 5.2). Тут ми не будемо обговорювати високочастотну особливість через її слабку інтенсивність. Як показано на Рис. 5.3 (б), 260 см<sup>-1</sup> мода (блакитні трикутники) зміщується в низькоенергетичну область на 20 см<sup>-1</sup>. Основна мода 278 см<sup>-1</sup> (червоні квадрати) показує подібну поведінку до *x*=0.1, в той час як при *x*=0.2 вона схильна до великого зсуву. Що стосується аналізу півширини, обидві моди описують велике розширення в області легування *x*=0-0.05, а потім спостерігається насичення для *x*≥0.1. Інтегральна інтенсивність моди 278 см<sup>-1</sup> швидко зменшується з ростом *x*. Навпаки, мода 260 см<sup>-1</sup> показує квазілінійне збільшення інтенсивності. Ця контрастна поведінка вказує на наявність двох конкуруючих станів при легуванні Ru. Співіснування конкуруючих станів означає, що легування індукує появу електронно-фазового розділеного стану [229].

Нагадаємо, що 278 см<sup>-1</sup> мода безпосередньо відображає модуляцію кута Іг-O-Іг та демонструє значну температурну залежність для нелегованого зразка [227]. Це корелює зі зміною структурних параметрів, які демонструють зменшення кута Іг-O-Іг від 157.28° при кімнатній температурі до 156.56° при T=10 K [230]. Крім того, кут Іг(Ru)-O-Іг(Ru) збільшується від 158° для x=0 до 180° для x=1 [229]. Відповідно, обертання октаедрів ІгO<sub>6</sub> навколо осі *с* зменшується при збільшенні *х*. Для отримання однорідного електронного стану ми очікуємо монотонне зміщення моди 278 см<sup>-1</sup> в низькочастотну область зі збільшенням концентрації Ru. Однак ми спостерігаємо немонотонну залежність частоти даної моди від концентрації Ru (див. відкриті квадрати на Рис. 5.3 (б)). Більш того, невелика кількість Ru індукує нову моду, що вказує на локальну неоднорідність обертання октаедрів Іг(Ru)O<sub>6</sub>. Це означає, що при невеликій кількості Ru, дірки залишаються в значній мірі локалізовані в електроннофазовому розділеному стані. Це може бути пов'язано з тим, що щілина Мотта блокує переніс заряду від іонів Ru<sup>4+</sup> до Іг<sup>4+</sup>.

# 5.2.2. Дослідження впливу легування на раманівські спектри магнітних збуджень

На Рис. 5.12 показані раманівські спектри  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  (x=0, 0.03, 0.1 i 0.2) в (*xx*)-поляризації при 7 К, отримані в широкому діапазоні частот 180-2700 см<sup>-1</sup>. Ми спостерігаємо асиметричний широкий континуум з центром поблизу 1750 см<sup>-1</sup>, який має магнітне походження. Раніше проведені раманівські дослідження нелегованого зразка, при збудженні різними лазерними лініями, виявили незвичайні особливості широкого континууму [227]: (і) різке придушення інтенсивності магнітного розсіювання при  $T > T_N$ , що незвично для діелектриках; затягнутий збудження (ii) фронт двомагнонного В В високоенергетичну область i асиметрична форма лінії; (iii) перехід двомагнонного до некогерентного флуоресцентно-залежного розсіювання з

більш високою енергією збудження. Ці ефекти обговорюються з точки зору співіснування спінових і зарядових збуджень, а також існування екситонного збудження.

При введенні дірок інтенсивність двомагнонного континууму істотно пригнічується і смуга зміщується в низькоенергетичну область. Прояв легування на іридати є більш значним, ніж в високотемпературних купратах. [231]. В купратах легування А-сайту (атоми, що знаходяться між октаедрами BO<sub>6</sub>) призводить до заповнення *d*-смуг на *B*-сайтах (атоми в центрі октаедрів ВО<sub>6</sub>) шляхом впровадження валентних електронів. Введені дірки стають рухливими і руйнують дальнє антиферомагнітне впорядкування. Проте. короткодіючі кореляції зберігаються легуванні. Таким при чином, двомагнонний континуум зберігає свій характерний максимум, пов'язаний зі спіновими кореляціями на кордоні зони. Для Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, заміщення іонів на *В*-сайті, додає дірки на площині IrO<sub>2</sub> вводячи домішки в магнітний спектр. Ru легування викликає багатогранне збурення магнітних збуджень. З одного боку, введення дірок збільшує смугу пропускання, зменшує спін-орбітальну взаємодію і змінює щільність електронних станів. З іншого боку, існування двох різних іонів на В-сайті призводить до утворення електронно-неоднорідної фази. Таким чином, зарядові збудження беруть участь у двомагнонному збудженні іридатів і спінові збудження швидко згасають при Ru легуванні.

На додаток до магнітних збуджень, одно- і двофононне збудження також відображають істотні зміни, пов'язані з концентрацією легуючого матеріалу. На Рис. 5.13 ми наводимо порівняльний аналіз інтегральної інтенсивності однофононного (730 см<sup>-1</sup>) і двофононного (1470 см<sup>-1</sup>) процесу, а також їх співвідношення. Також там наведена залежність інтенсивності смуги, пов'язаної з двомагнонним процесом від концентрації Ru. З ростом *х* вони демонструють монотонне зменшення. Це говорить про те, що як магнітні, так і граткові збудження сильно залежать від наявності навіть невеликої кількості дірок.



Рис 5.12. На верхній панелі приведені раманівські спектри  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  (x=0, 0.03, 0.1 і 0.2), що було отримано в широкому частотному діапазоні при Т=7 К. На нижніх приведені панелях магнітні континууми після віднімання фононних піків.



Рис.	5.13.	Інтенсив	вність
двома	гнонног	о розсі	яння,
одно-с	фононно	ï (	смуги
побли	зу 73	0 см <sup>-1</sup>	$(I_1),$
двофо	нонного	розс	іяння
1470	см <sup>-1</sup>	$(I_2)$	та
співві	дношенн	ня ( <i>I</i> <sub>2</sub> / <i>I</i> <sub>1</sub> )	при
різних	<i>x</i> .		

Зауважимо, що при резонансному раманівському розсіянні інтенсивність однофононного процесу визначається формулою  $I_1 \sim (\omega - \omega_{fi})^{-4}$ , а розсіювання другого порядку  $I_2 \sim (\omega - \omega_{fi})^{-6}$ . Тут  $\omega_{fi}$ -енергія міжзонних переходів. Відношення

інтенсивності  $I_2/I_1 \sim (\omega - \omega_{fi})^{-2}$  змінюється як функція  $\omega_{fi}$ . Отже, залежність  $I_2/I_1$  від *х* підтверджує, що яскраво виражене двофононне розсіювання обумовлене резонансним механізмом. Це переконливо, тому що очікується, що резонансний стан ослабне через зміни електронних станів при легуванні *B*-сайту. Підкреслимо, що як магнітне, так і фононне розсіювання сприйнятливі до змін електронного стану. Це спостереження підтверджує наявність сильних взаємодій між електронними, магнітними і гратковими ступенями свободи в Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub>.

### 5.2.3. Температурна залежність позаплощинних фононних мод при x=0

На Рис. 5.14 ми проводимо порівняльний аналіз раманівських спектрів нелегованого Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, що були зареєстровані в різних поляризаційних конфігураціях. Низькотемпературні спектри помітно відрізняються один від одного. Обидва двомагнонне та двофононне збудження значно пригнічені в (*zz*)-поляризації. Анізотропний магнітний і високочастотні фононні спектри демонструють, що їх походження знаходиться в сильно анізотропних шаруватих електронних станах. Відсутність магнітного сигналу в (*zz*)-поляризації при температурах нижче  $T_N$  характерно для LaSrMnO<sub>4</sub> з типом кристалічної гратки типу K<sub>2</sub>NiFe<sub>4</sub> [232]. В межах наближення обмінного світлового розсіяння, раманівський оператор задається формулою  $R \propto S_i \cdot S_j$ , де *S* - спіновий оператор магнітного іону в позиції *i* або *j* в квадратній гратці. Таким чином, магнітне розсіювання дуже мале в міжплощинній поляризації через слабку міжплощинну взаємодію.

При високих температурах квазіпружне розсіювання стає вираженим в (zz)поляризації, так що спектр, зареєстрований в (zz)-конфігурації нагадує спектр, зареєстрований в (xx)-поляризації, але з меншою інтенсивністю. Квазіупружне розсіювання часто обмежує дослідження магнітного раманівського розсіювання в низьковимірних антиферомагнетиках.



Рис. 5.14. Порівняння раманівських спектрів Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, що були виміряні в (*xx*) та (*zz*)-поляризаціях при T=295 та 5 К.

Що стосується фононів, ми спостерігаємо сильний пік поблизу 563 см<sup>-1</sup>, як показано на Рис. 5.15 (а). Він відноситься до A<sub>1g</sub> моди і обумовлений коливанням апікальних атомів кисню вздовж осі z (див. вставку на Рис. 5.15 (b)) [232]. При зниженні температури до Т=5 К з'являються слабкі смуги, які є частиною дозволених мод в даній поляризаційній конфігурації 4A<sub>1g</sub>+16E<sub>g</sub> [227]. Примітно, що смуга 563 см<sup>-1</sup> сильно змінюється при зміні температури. відміну фононів наведені на Рис. 5.15 (с)-(е). Ha Параметри від низькоенергетичних мод, смуга 563 см<sup>-1</sup> показує помірний зсув частоти. Однак ми не можемо описати температурну поведінку положення максимуму і ширини лінії в рамках ангармонічної фононної моделі [167]. Ми виявляємо помітні аномалії поблизу T<sub>N</sub> і T<sub>M</sub>. У досліджуваній системі сильний магнітопружний зв'язок виникає через те, що магнітні моменти Іг обертаються разом з октаедрами IrO<sub>6</sub>.



Рис. 5.15. (а) Порівняння раманівських спектрів отриманих при T=5 та 300 К в (*zz*)-поляризації. (b) Температурна еволюція 563 см<sup>-1</sup> моди. (c)-(e) Температурна залежність положення смуги, напівширини та інтенсивності 563 см<sup>-1</sup> моди.

Чутливість апікальної кисневої моди до магнітного переходу поблизу  $T_M$ вказує на те, що вона викликана модуляцією октаедру IrO<sub>6</sub>. Це дає додаткові докази того, що магнетизм в Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> контролюється структурними параметрами. Це також пояснює аномально велику зміну інтенсивності при температурах нижче  $T_N$ . Зменшення кута Ir-O-Ir, при зниженні температури, призводить до зміни електронної щільності станів. Це змінює резонансний стан і здатність до поляризації хвильових функцій і, нарешті, інтенсивність фононів в залежності від температури.

#### 5.2.4. Температурна залежність фононних мод при x=0.05 та x=0.2

Перейдемо тепер до температурної залежності спектрів раманівського розсіювання в легованих зразках. Як показано на Рис. 5.16, для кристалів з x=0.05 і x=0.2 всі фононні смуги стають інтенсивними і звужується при охолодженні. Зокрема, моди, пов'язані з кутом зв'язку октаедрів, проявляють

аномальну температурну залежність. Щоб детально описати еволюцію параметрів фононів, спектри було апроксимовано сумою лоренцевих профілів. На Рис. 5.17 ми підсумовуємо температурну залежність положення максимуму, напівширину і інтенсивність моди 278 см<sup>-1</sup>.



Рис. 5.16. Температурна залежність раманівських спектрів зразків з *x*=0.05 та 0.2 в температурному діапазоні T=7-287 К в (*xu*)-поляризації.

Обидва з'єднання демонструють великий зсув 278 см<sup>-1</sup> моди на 14 см<sup>-1</sup> (5%) в низькоенергетичну область. Це пов'язано зі збільшенням кута повороту октаедрів Ir(Ru)O<sub>6</sub> з пониженням температури [230]. При x=0.05 ми можемо ідентифікувати дві аномалії поблизу  $T_N=210$  К і  $T_M=70$  К. Вони відповідають антиферомагнітному і магнітному переходам, відповідно. У порівнянні з нелегованим зразком, фазові температурні точки зміщуються в область більш низьких температур на 30 К, що узгоджується з придушенням магнітного впорядкування. При подальшому збільшенні концентрації Ru до x=0.2положення максимуму та напівширина лінії не виявляють явних аномалій, а інтенсивність різко зростає при  $T_N=90$  К. Ми спробували описати температурну залежність частоти і ширини лінії в рамках ангармонічної моделі (Рис. 5.17) [167]. Що дає задовільний опис даних для температур вище  $T_N$  і з'являються невеликі відхилення для температур нижче  $T_N$ .



Рис. 5.17. Температурна залежність частотного положення смуги, напівширини та інтенсивності смуги 278 см<sup>-1</sup> в зразках з (а) *x*=0.05 та (b) *x*=0.2. Інтенсивність скоректовано на Бозефактор. Суцільні лінії чорні описуються ангармонічною моделлю.

Для кількісної оцінки варіації конкуруючих спотворень решітки з температурою, побудуємо співвідношення інтенсивності двох мод:  $I_{278}/I_{254}(T)$ при x=0.05 i x=0.2 на Рис. 5.18. Для обох сполук, при зменшенні температури, відносна інтенсивність різко зростає з виразними аномаліями поблизу магнітного переходу. Це означає, що мода 278 см<sup>-1</sup> зазнає більш різких змін, ніж мода 254 см<sup>-1</sup> (Рис. 5.16). Крім того, цей результат свідчить про те, що спотворення гратки, що відноситься до моди 278 см<sup>-1</sup>, відіграє вирішальну роль стабілізації ізолюючого стану i. моттовського отже. магнітного В впорядкування.



Рис. 5.18. Температурна залежність відносної інтенсивності ліній 278 см<sup>-1</sup> та 254 см<sup>-1</sup> для x=0.05 та x=0.2.

Таким чином, в цьому розділі показано, що введення легуючих домішок Ru<sub>x</sub> (*x*=0-0.2) в Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> призводить до швидкого ослаблення магнітних та граткових збуджень, що обумовлено тісним зв'язком магнітних, структурних і електронних підсистем. Виявлено в Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (*x*=0-0.2) співіснування фононних мод, пов'язаних з коливаннями октаедрів Ir(Ru)O<sub>6</sub> в досліджуваному діапазоні легування. Виникнення двох конкуруючих спотворень решітки означає, що Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> має неоднорідне магнітний, структурний і електронний стан. Це обумовлено заміною Ir<sup>4+</sup> іонами Ru<sup>4+</sup>, що викликає поділ електронної фази, оскільки перенесення заряду від іонів Ru<sup>4+</sup> до Ir<sup>4+</sup> блокується щілиною Мотта.

#### 5.3. Спінова драбина в Ва<sub>2</sub>СиТеО<sub>6</sub>

Квантова критичність і квантові фазові переходи, обумовлені квантовомеханічними флуктуаціями, є ключовими поняттями сучасної фізики конденсованих середовищ. Квантово-критичні системи демонструють особливу поведінку, що виникає в результаті переплітання температурних ефектів і квантових флуктуацій.

Квантова спінова драбина, що складається з направляючих та константою взаємодії уздовж направляючих -  $J_l$  і рангов або ступенів з константою взаємодії уздовж рангу -  $J_r$ , є платформа для вивчення динаміки спінових збуджень і мають перспективи виявлення нових квантових явищ. Відомо, що

ізольовані драбини складаються з двох направляючих з  $J_l/J_r \neq 0$  та можуть бути описані в рамках моделі короткодіючих резонансних валентних зв'язків (RVB). Елементарні збудження в таких системах задаються або тріплонамі, або парами пов'язаних спінонів та залежать від співвідношення  $J_l/J_r$ . Було висловлено припущення, що квантовий фазовий перехід відбувається з RVB в магнітовпорядкований стан зі зростаючою міждрабинною взаємодією [233]. В впорядкованій фазі низькоенергетичними збудженнями є безщілинні спінові хвилі, що виникають в результаті спонтанного порушення симетрії. Поблизу квантово-критичної точки ряд температурно-збуджених магнонів поступово збільшується з температурою, і, отже, енергія їх взаємодії стає порівнянної з енергією одного магнона, набуваючи квантовий характер квазічасткових збуджень. Експериментально, такий квантово-критичний стан досі залишався невловимим в пов'язаних сходах, що складаються з двох-направляючих через відсутність відповідних матеріалів.

Ва<sub>2</sub>СиТеО<sub>6</sub> є головним кандидатом для вивчення моделі тривимірної спінової драбини. В моноклінній фазі Ва<sub>2</sub>СиТеО<sub>6</sub>, октаедри CuO<sub>6</sub> і TeO<sub>6</sub> чергуються один з одним уздовж осі *с* (Рис. 5.31 (а)) [17]. Іони Cu<sup>2+</sup> S=1/2 пов'язані через складний суперобмінний шлях Cu-O-Te-O-Cu, що призводить до виникнення шести основних обмінних взаємодій  $J_i$  (*i*=1-6). В залежності від значення  $J_2$  і  $J_3$  було запропоновано дві різні драбинні моделі: (і) спінова драбина з двома направляючими з  $J_1=J_1$  і  $J_3=J_r$  [234] і (іі) спінова драбина з двома направляючими  $J_1=J_1$  і  $J_2=J_r$  в площині *bc* [235]. Залишкові міжплощинні і взаємодії всередині площині стабілізують можливе низькотемпературне магнітне впорядкування.

Наявність спін-драбинових кореляцій знаходить своє підтвердження у вияві широкого максимуму  $T_{max}$ =75 К на кривій магнітної сприйнятливості. Спінова щілина  $\Delta$ =50 К була виявлена з аналізу ЯМР спектрів та спін-граткової релаксації 1/T<sub>1</sub> для Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> [234]. При низьких температурах RVB стан витісняється розвитком далекого порядку магнітного впорядкування при T<sub>N</sub>=15-16 K, що виявлено з аналізу магнітній сприйнятливості [234,235]. Однак

магнітний перехід не було виявлено з аналізу даних, отриманих завдяки іншим експериментальним методикам (рентгенівський аналіз та ЯМР). Цей перехід вказує на температурно-керований розмірний перехід від спінової драбини до тривимірного (3D) магнетизму з сильними квантовими флуктуаціями.



Рис. 5.31. (а) (Верхня панель) Кристалічна структура  $Ba_2CuTeO_6$ . Шість обмінних констант позначені  $J_i$  (*i*=1-6). (Нижня панель) схематичний ескіз двосторонньої спінової драбини в площині *bc*. CuO<sub>6</sub> (блакитний) і TeO<sub>6</sub> (бордовий) октаедри укладаються в шари уздовж осі *c*. (b) Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi$ (T) для  $Ba_2CuTeO_6$ , виміряна в зовнішньому полі  $\mu_0H=1$  T, накладеним паралельно і перпендикулярно площині *ab*. Червоні суцільні лінії описують двоступеневу драбинову модель. На вставці показана зворотна сприйнятливість відповідно до закону Кюрі-Вейсса.

#### 5.3.1. Статична магнітна сприятливість

На Рис. 5.31 (б) показана температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi$ (T), виміряна в зовнішньому полі  $\mu_0 H=1$  T, прикладеному паралельно і перпендикулярно до площині *ab*. Наші дані знаходяться в хорошій відповідності до даних, повідомлених раніше [234,235]. При зменшенні температури  $\chi$ (T) спочатку відображає максимум поблизу 75 K з подальшим

падінням, а потім невеликим зламом поблизу  $\approx 15$  К. Широкий максимум поблизу 75 К є спільною рисою низькорозмірних антиферомагнетиків, в яких розвиваються спінові кореляції ближнього порядку. Біфуркація  $\chi(T)$  між двома орієнтаціями при T<15 К разом з перегином пов'язана з появою магнітного впорядкування.

Високотемпературна частина  $\chi \perp_{ab}(T)$  вище 170 К може бути добре описана законом Кюрі-Вейсса, що дає температуру Кюрі-Вейсса Θ<sub>СW</sub>≈-118К і ефективний магнітний момент  $\mu_{eff}=1,94\mu_B/Cu^{2+}$ . Ми аналізували магнітну використанням моделі спінової драбини сприйнятливість 3 3 двома направляючими, реалізованої за допомогою квантового методу Монте-Карло [236]. Після корекції діамагнітного вкладу <sub>діа</sub>=-1.48\*10<sup>-4</sup> е.м.о./моль та опису даних завдяки моделі [236], ми отримали, що  $J_{\text{leg}}/k_{\text{B}} \approx 93$  К,  $J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}} \approx 0.97$ , а спінова щілина  $\Delta/k_{\rm B} \approx 46$  К. Параметри апроксимації для  $\chi_{\parallel ab}(T)$  визначаються як g≈2.23, взаємодія уздовж направляючих  $J_{\text{leg}}/k_{\text{B}}$ ≈94 К,  $J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}}$ ≈0.94 і  $\Delta/k_{\text{B}}$ ≈47 К. Константа обмінної взаємодії добре цілком узгоджується зі значенням J/k<sub>B</sub>=98 К, що була отримано з аналізу раманівських спектрів двомагнонного збудження (див. Розділ 5.3.4).

#### 5.3.2. Мюонна спектроскопія обертання/релаксація (ZF-µSR)

Нами було проведено дослідження Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> за допомогою мюонспінової релаксації/обертання. Вимірювання ZF- $\mu$ SR були проведені на спектрометрі ARGUS в Rutherford Appleton Laboratory (Англія). В експерименті  $\mu$ SR, використовувалися спін-поляризовані позитивні мюони (імпульс 28 MeB/c). Експериментально виміряна величина є функція поляризації спіна мюона  $a_0P(t) = \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)}$ , де  $a_0$  - початкова асиметрія, P(t) – мюонна поляризації,  $\alpha$  - коефіцієнт ефективності переднього і зворотного детекторів,  $N_F(t)$  і  $N_B(t)$  є кількість мюонів виміряна при антипаралельному і паралельному напрямку.  $a_0P(t)$  містить інформацію про величину, статичному розподілі і флуктуації локальних магнітних полів. На Рис. 5.32 (а) показано часова залежність мюонної спінової поляризації P(t) при температурах вище і нижче  $T_N$ . При охолодженні, наближаючись до  $T_N$ , ми спостерігаємо спонтанну прецесію поляризації мюонного спіну P(t) (Рис. 5.32 (б)). Криві поляризації можуть бути добре описані сумою декількох функцій:  $P(t)=a_L\exp(-\lambda_L t)+a_T\exp(-\lambda_T t)\cos(2\pi f_\mu t + \varphi)$ , де  $a_T(a_L)$  і  $\lambda_T(\lambda_L)$  - поперечна (поздовжня) релаксаційна компонента і поперечна (поздовжня) швидкість релаксації, відповідно,  $f_\mu$  - частота прецесії мюонного спіну.



Рис. 5.32. (а) Часове затухання мюонної поляризації виміряної вище і нижче  $T_N$ . b) Температурна залежність поляризаційних даних. Спектри зрушені по вертикалі. (c, d, e) Асиметрія, частота прецесії  $f_{\mu}$  і час поперечної релаксації  $\lambda_T$ . Вертикальна смуга вказує на початок магнітного впорядкування при  $T_N$ =14.1 К. Суцільні лінії описують апроксимацію експериментальних даних.

Температурні залежності асиметрії,  $f_{\mu}$  і  $\lambda_T$  показані на Рис. 5.32 (с)-5.32 (е). Всі  $\mu$ SR параметри показують виразні зміни поблизу  $T_N$ . Початкова асиметрія швидко падає при охолодженні до  $T_N$ . Відсутність асиметрії приписується нерозкладеному прецизійному сигналу в часовому імпульсі мюонного пучку.  $f_{\mu}(T)$  відповідає параметру магнітного порядку та описується феноменологічною формулою:  $f_{\mu}(T)=f_0[1-(T/T_N)]^{\beta}$ , де  $f_0=5.3$  МГц - частота при T=0 K і  $\beta=0.29$  (1). Слід відзначити, що отримане значення ступеню експоненціальної функції має близьке значення до  $\beta=0.365$ , що відповідає тривимірної моделі Гейзенберга.  $T_N=14.1$  К знаходиться трохи нижче, ніж температура переходу 15 К, що була отримана з вимірювання магнітної сприйнятливості.

#### 5.3.3. Електронний спіновий резонанс

Додаткова інформація про еволюцію спінових і структурних кореляцій забезпечується вимірами ЕПР. ЕПР-експерименти проводили з використанням спектрометру Bruker Elexsys E500 в Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Німеччина). На Рис. 5.33 (а) ми порівнюємо спектри ЕПР вивчені при кімнатній температурі для H||c і  $H\perp c$ , які демонструють форму лінії, що описується лоренціаном. При кімнатній температурі *g*-фактори становлять:  $g_c=2.087\pm0.003$  і  $g_{ab}=2.134\pm0.005$ , характерні для іонів Cu<sup>2+</sup> з замороженим орбітальним моментом. Як видно з Рис. 5.33 (b), при охолодженні сигнал ЕПР розвивається немонотонним чином. На додаток до основного сигналу ми спостерігаємо появу слабкого вузького піку поблизу  $H_{res}=329$  мТл (позначений зірочкою). Додатковий пік систематично зростає зі зменшенням температури без зміни  $H_{res}$ . Таким чином, його поява може бути обумовлено невеликою концентрацією дефектів і нескорельованих спінів, до яких ЕПР чутливий.

Для детальної кількісної оцінки спектри ЕПР були апроксимовані похідною лоренцевих профілів. Результуючі температурні залежності резонансного поля  $H_{\rm res}$  і ширини лінії, що виміряна як проміжок між піками  $\Delta H_{pp}$  показані на Рис. 5.33 (c) і 5.33 (d).



Рис. 5.33. (а) Похідна ЕПР спектрів, dP/dH, при кімнатній температурі для H||cта  $H \perp c$ . Суцільні лінії відображають лоренціани. (б) dP/dH спектри при різних температурах і H||c. Для ясності спектри зміщені по вертикалі. Зірочкою відмічено сигнал від домішки. (с) Температурна залежність резонансного поля,  $H_{res}(T)$ , для H||c і  $H \perp c$ . (d) Температурна залежність ширини лінії,  $\Delta H_{pp}(T)$ . Пунктирні лінії є апроксимацією даних, що описуються  $\Delta H_{pp}(T) \approx T^{\alpha}$ . Заштриховані смуги відображають кросовер магнітних кореляцій.

Вражаюче, що  $H_{res}(T)$  і  $\Delta H_{pp}(T)$  показують подібні температурні залежності, що вказує на інтригуючу еволюцію спінових кореляцій, коли резонансне поле зміщується за рахунок наростання внутрішніх полів. Навіть при температурах вище 200 К обидві залежності  $H_{res}(T)$  і  $\Delta H_{pp}(T)$  описують лінійне зростання зі збільшенням температури, що є несумісним з очікуваної температурної незалежністю в високотемпературному парамагнітному режимі. Відхилення від лінійної поведінки при високих температурах обумовлено структурним переходом від моноклінної до триклинної фази при *T<sub>s</sub>*=285 К, що призводить до додаткового каналу релаксації.

При температурах від 75 до 200 К, поведінка  $\Delta H_{pp}(T)$  описується степеневим законом:  $\Delta H_{\rm pp}(T) \propto T^{\alpha}$  з показником  $\alpha$ =-0.81±0.03 (-0.12±0.05) для *H*⊥*с* (*H*||*c*). У поєднанні з супутнім виникненням слабкою температурної залежності  $H_{res}(T)$ , критичне розширення лінії може бути пов'язано з розвитком локальних спінових кореляцій, що представляють корельований парамагнітний При охолодженні нижче 70 К степеневий закон змінюється на стан. квазілінійну залежність  $T^{0.96}(T^{0.82})$  для  $H \perp c$  ( $H \parallel c$ ), в той час як  $H_{res}(T)$  поступово зміщується в бік нижніх полів. На особливу увагу заслуговує спостереження асимптотичної температурно-лінійної поведінки  $\Delta H_{pp}(T)$  в інтервалі температур між 25 і 75 К, де статична сприйнятливість проявляє швидке падіння (див. Рис. 5.31 (b)). Нагадаємо, що універсальна температурно-лінійна поведінка ширини лінії ЕПР є загальним для S=1/2 спінових ланцюгів або спін-драбинових матеріалів і відноситься до одновимірних низькоенергетичних спінових збуджень. Таким чином, температно-лінійне звуження ЕПР лінії підтверджує, що спін-драбинові кореляції залишаються навіть при наявності тримірних внутрішніх драбинових взаємодії [235]. Наші результати ЕПР узгоджуються з запропонованою зв'язаною магнітною системою, що складається з двох піддається направляючих, яка переходу до системи 3 незв'язаними направляючими з псевдощилинною поведінкою при підвищених температурах [234,235].

При наближенні до  $T_N$ ,  $\Delta H_{pp}(T)$  залежність демонструє мінімум поблизу  $T_{min}=25$  К, а потім сильне критичне збільшення  $\Delta H_{pp}(T) \propto T^{3.0}(T^{2.2})$  для  $H \perp c$  (H||c). Нарешті, сигнал ЕПР згладжується трохи вище  $T_N$ . Оскільки значне збільшення  $\Delta H_{pp}(T)$  нижче  $T_{min}$  супроводжується великим зміщенням  $H_{res}(T)$ ,  $T_{min}$  пов'язано з переходом драбинових кореляцій до тривимірних спінових

кореляцій, що призводить до уповільнення спінових флуктуацій. В цьому відношенні T<sub>min</sub>=0.25-0.29 Дж дає середній енергетичний масштаб тривимірних взаємодій.

У антиферомагнітному упорядкованому стані, нижче  $T_N$ , очікувані моди антиферомагнітного резонансу не можуть бути виявлені для використовуваної частоти або через велику щілину в спектрі збудження спінової хвилі, або сильних квантових флуктуацій швидших, ніж 9.4 ГГц. Ми прийшли до висновку, що ряд корельованих режимів розкриває послідовний кросовер від корельованого парамагнетика через спінову драбину до 3D-корельованого стану.

#### 5.3.4. Магнітне раманівське розсіювання

Далі ми звернемося до низькоенергетичних магнітних збуджень, що були досліджені за допомогою поляризаційної раманівської спектроскопії. Дослідження проводились за допомогою лазеру на основі Nd:YAG (алюмоітрієвий лазер з легуванням неодимом) λ=532.1 нм в геометрії квазі-зворотного розсіювання. Раманівські спектри аналізувалися за допомогою потрійного спектрометру DILOR-XY, оснащеним охолоджуваним ПЗЗ. Зразки були змонтовані в вакуумованому кріостаті із замкнутим циклом прокачування Не. Температура варіювалась в діапазоні між 9 і 293 К. Щоб звести до мінімуму ефект лазерного нагріву, ми використовували потужність лазера, що становила 1.5 мВт, фокусуючись на пляму діаметром 0.1 мм на поверхні монокристала. Нагрівання зразка не перевищувало 2 К. Як показано на Рис. 5.34 (а), у всіх виміряних поляризаціях спостерігається двомагнонний (2M) континуум (сіре затінення), що тягнеться від 50 до 350 см<sup>-1</sup> [17]. Ми позначаємо (*aa*), (*bb*), (*cc*) і (ab)-поляризаційні конфігурації. Тут (xx) поляризація позначає поляризацію вхідного і вихідного світла, паралельного кристалографічній осі х. У цих позначеннях (bb) та (cc) позначають, відповідно, напрямок вектору електричної напруженості уздовж направляючої і рангу, за допомогою поляризаційного аналізу (aa) і (ab) було проведено зондування міждрабинної взаємодії. Форма смуг, пов'язаних з магнітними збудженнями, практично, не змінюється в різних поляризаціях на відміну від інтенсивності. З ростом температури магнітний континуум сильно загасає і еволюціонує до квазіупружного розсіювання при високих температурах, як показано на Рис. 5.34 (б).

Відповідно до теорії Фльорі і Лондона [237], ознакою присутності драбини, що складалась з двох направляючих з S=1/2 магнітними іонами може бути двопікова структура магнітного раманівського континууму в ізотропному випадку [238]. Спостережуваний однопіковий континуум означає, що чистої ізольованої сходової моделі недостатньо для опису сильнозв'язаної спінової драбини Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>. Оскільки ізотропні драбини мають домінуючу двовимірну природу локальних спінових флуктуацій, 2М континуум має положення піка поблизу <sub>∞2М</sub>≅2.7 Дж, як у випадку S=1/2 двовимірних антиферомагнетиків. В отриманих нами раманівських спектрах ми виявили магнітне збудження з максимумом  $\omega_{2M}=185$  см<sup>-1</sup>, що дозволяє оцінити спін-обмінну взаємодію  $J/k_{\rm B}$ =98 К. Це значення близько до  $J/k_{\rm B}$ =86 К, що було отримано для драбинної моделі, близької до ізотропної [234], але в два рази більше *J/k*<sub>B</sub>=48.6 К, що було оцінено для модифікованою драбинної моделі [235]. Ця оцінка разом з асимптотичною температурно-лінійної залежністю  $\Delta H_{pp}(T)$  при підвищених температурах дозволяє припустити, що модель спінової драбини дає перше наближення до описання магнітних явищ в Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>.

Інтенсивність магнітного раманівського розсіювання  $I_R \propto \left| \left\langle i \left| \sum_{i,j} S_i \cdot S_j \right| j \right\rangle \right|^2$  пропорційна силі обмінних взаємодій. Співвідношення інтегральної розсіяння інтенсивності рівним виявляється *I*(*aa*):*I*(*bb*):*I*(*cc*):*I*(*ab*)=1:0.91:0.79:0.55. Порівнянна інтенсивність між паралельними поляризаціями підтверджує тривимірну мережеву модель спіральної драбини з  $J_{l} \approx J_{l}$ . На Рис. 5.34 (с) і 5.34 (d) наведені спектри магнітного раманівського розсіювання в двох поляризаціях (bb) та (cc) за винятком фононної частини, відповідно. При збільшенні температури 2М-

континуум зміщується в нізькоенергетичну область і інтенсивність зменшується квазілінійним чином.



Рис. 5.34. (а) Низькочастотні раманівські спектри, зареєстровані при T=9 К в чотирьох різних поляризаціях. Сіре затіненням позначено двомагнонний континуум. (b) Температурна еволюція раманівських спектрів отримана в (*bb*)-поляризації при різних температурах. Спектри вертикально зміщені на постійну величину. (c,d) Контурні діаграми магнітного розсіювання, зареєстровані в (*bb*) та (*cc*)-поляризаціях, відповідно.

Тепер ми приступаємо до аналізу температурної залежності параметрів двомагнонного розсіювання. У загальному випадку температурна залежність положення піка, ширини лінії і інтенсивності дається наступними рівняннями  $\omega_{2M}(T) = \omega_{2M,0} - \Delta \omega_{2M}(T)$ ,  $\Gamma_{2M}(T) = \Gamma_{2M,0} + \Delta \Gamma_{2M}(T)$  і  $I_{2M}(T) = I_{2M,0} - \Delta I_{2M}$ , відповідно. Перші члени  $\omega_{2M,0}$ .  $\Gamma_{2M,0}$  і  $I_{2M,0}$  відповідають енергії, часу життя квазічастинок і інтенсивності двомагнонного розсіювання при T=0 К. Другий член пов'язано з перенормуванням і загасанням теплових та квантових коливань квазічастинок.

Примітно, як показано на Рис. 5.35 (а)-(с) температурно-залежна частина параметрів 2М визначається самою температурою:  $\Delta \hbar \omega_{2M}/k_B T$ ,  $\Delta \hbar \Gamma_{2M}/k_B T$  і  $\Delta I_{2M}/k_B T$  постійні протягом майже двох десятків градусів. Універсальне масштабування  $\Delta \omega_{2M}$ ,  $\Delta \Gamma_{2M}$  і  $\Delta I_{2M}$  передбачає, що магнонні збудження набувають квантового характеру при кінцевих температурах, що вказує на близькість до квантового фазового переходу. Це підтверджується даними ЕПР, що свідчать про переважанні кореляції типу RVB при підвищенні температури.



Рис. 5.35. (a,b,c) Температурно-залежне положення, ширини смуги та інтегральної інтенсивності смуги, що описує двомагнонне розсіювання. Суцільні лінії демонструють апроксимацію експериментальних даних. (d) Фазова діаграма  $Ba_2CuTeO_6$ , що була отримана у відповідності з даними  $\mu$ SR, ЕПР і раманівського розсіяння.

Підкреслимо, що ці характеристики принципово відрізняються від теплової поведінки магнонів і тріплонів. У міру збільшення температури і переходу через T<sub>N</sub> в звичайних антиферомагнетиках магнони швидко гасяться і зміщуються в низькоенергетичну область за рахунок впливу теплових

флуктуацій, а інтегральна інтенсивність сильно зростає в напрямку насичення в високотемпературному парамагнітному стані [232]. У разі спін-щілинних систем пікова енергія і ширина лінії тріплонов практично не змінюються з температурою, а їх інтенсивність поступово пригнічується через температурне виснаження синглетів. В цьому наближенні квазічастинки в Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> не описуються ні магнонами, ні тріплонамі.

Перейдемо до аналізу фононного спектру. Згідно структурному аналізу, моноклінна кристалічна структура C2/m Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> піддається структурному фазовому переходу в триклинну структуру  $\overline{P}$  поблизу 287 К. Фактор-груповий аналіз моноклінної симетрії C2/m кристала дає повне незвідне уявлення для раманівсько-активних мод:  $\Gamma_{\rm R}=16A_g(xx,yy,zz,xz)+11B_g(xy,yz)$ . У низькотемпературній триклінній фазі очікується поява 27 однофононних раманівських мод:  $\Gamma_{\rm R}=27A_g(xx,yy,zz,xy,xz,yz)$ .

На Рис. 5.36 представлена температурна залежність раманівських спектрів  $Ba_2CuTeO_6$ , виміряна в (*cc*) і (*bb*)-поляризаціях в діапазоні частот 17-850 см<sup>-1</sup>. При кімнатній температурі спостерігаються  $15A_g$ -фононних мод і в низькотемпературній фазі  $27A_g$  піків, що добре узгоджується з кількістю мод отриманих з аналізу фактор-групи. Це підтверджує виникнення структурного фазового переходу.

Фононні моди можна розділити на три групи у відповідності з трьома частотними діапазонами: (I) 40-300 см<sup>-1</sup>, (II) 350-500 см<sup>-1</sup> і (III) 550-800 см<sup>-1</sup>. Низькоенергетичні фононні смуги обумовлені коливаннями найважчих атомів Ва і обертанням октаедрів CuO<sub>6</sub> і TeO<sub>6</sub>. Смуги в проміжному діапазоні пов'язані ізгібними коливаннями октаедрів CuO<sub>6</sub> і TeO<sub>6</sub>. Високоенергетичні смуги відповідають дихальним коливанням октаедрів CuO<sub>6</sub> і TeO<sub>6</sub>. При нагріванні ми спостерігали інтригуючу зміну пікового положення і ширини лінії. Щоб кількісно визначити їх еволюцію як функцію температури, апроксимуємо спектри сумою лоренцевих профілів. Температурна залежність отриманих параметрів фононів підсумована на Рис. 5.37 для п'яти піків (a) 69.6,

(b) 82.1, (c) 163.8, (d) 679 i (e) 747.2 см<sup>-1</sup> разом з розрахованими нами нормальними модами.



При нагріванні 69.6 см<sup>-1</sup> мода демонструє гігантське зміщення в низькоенергетичну область на 22.5 см<sup>-1</sup>, що різко контрастує зі слабкою температурної залежністю інших мод. Спостережуваний зсув частоти набагато більше, ніж кілька см<sup>-1</sup>, очікуваних від ангармонізму решітки. Оскільки ця мода включає в себе комбіновані обертові коливання октаедрів CuO<sub>6</sub> навколо осі x і позафазові коливання атомів Ва і Си в площині xz (Рис. 5.37), великий зсув в

низькоенергетичну область обумовлено істотним нахилом і обертанням октаедрів.



Рис. 5.37. Температурна залежність частоти, ширини лінії і нормованої інтенсивності наступних мод: (a) 69.6, (b) 82.1, (c) 163.8, (d) 679 і (e) 747.2 см<sup>-1</sup>, зареєстрованих в (*bb*)-поляризації. На верхній панелі представлені активні раманівські нормальні моди для відповідних фононних ліній. Відносні амплітуди коливань представлені довжиною стрілок. Сині, зелені, пурпурні і червоні кулі позначають атоми Cu, Te, Ba і O, відповідно.

Температурна залежність ширини лінії не може бути описана ангармонічною моделлю в більш широкому температурному діапазоні. Крім нормалізована інтенсивність показує немонотонну варіацію того, 3 вказує на модуляцію електронної поляризованості, температурою, ЩО викликану структурним фазовим переходом. Мода 82 см<sup>-1</sup> включає в себе позафазові коливання атомів Ва і Си в площині *уг.* Примітно, що з підвищенням температури 82 см<sup>-1</sup> смуга демонструє невелике зміщення в високоенергетичну область на 1.7 см<sup>-1</sup> з наступним невеликим зсувом у низькоенергетичну область на 0.5 см<sup>-1</sup> вище 180 К. Ця поведінка протилежна очікуваному зміщенню в високоенергетичну область. Невелика аномалія поблизу 35 К спостерігається в температурній залежності положення смуги, ширини лінії і нормованої інтенсивності.

Мода 163 см<sup>-1</sup> пов'язана з крутильними коливаннями октаедрів CuO<sub>6</sub> і позафазовими рухами атомів Ba(2) уздовж осі x. Мода 679 см<sup>-1</sup> відповідає деформаційним коливанням октаедрів TeO<sub>6</sub>. Для обох мод параметри фононів, в значній мірі, описуються ангармонічною моделлю. Невеликі аномалії, які спостерігаються в температурній поведінці положення смуги, півширини і нормалізованої інтенсивності помітні поблизу 35 К. Мода 747 см<sup>-1</sup>, що включає коливання розтягування шару, що складається з трьох октаедрів, виявляє аналогічну температурну залежність, знайдену для моди 82 см<sup>-1</sup>.

Прямим наслідком фазового переходу другого роду є наявність м'яких мод. Дійсно, ми можемо ідентифікувати щонайменше три м'яких моди 47, 126 і 134 см<sup>-1</sup>, як показано на Рис. 5.38 (а). При наближенні до фазового переходу ці фонони зміщуються в низькоенергетичну область і, нарешті, зникають при близько T<sub>S</sub>=285 К (Рис. 5.38 (а)). Аналіз положення цих смуг зображено на Рис. 5.38 (b)-5.38 (d) в залежності від  $|T-T_S|$ . Апроксимація цієї залежності ступеневим законом:  $\omega(T)=\omega(0 \text{ K})+|T-T_S|^{\beta}$  дає розумний опис експериментальних кривих з  $\beta=1/3\pm0.02$  (Рис. 5.38 (б)-(d)). Що відрізняється від величини отриманої з теорії середнього поля  $\beta=1/2$  для поведінки нормальної моди поблизу фазового переходу.



Рис. 5.38. (a) Температурна еволюція м'яких *(bb)*мод В поляризації. Температурна залежність частот (b) 47, (c) 126 i (c)  $cm^{-1}$ 134 мод. Суцільні лінії– апроксимуючи криві.

Наприкінці, на Рис. 5.35 (d) наведено фазову діаграму Ва<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>. Комбінація методів  $\mu$ SR, ЕПР і раманівського розсіювання розкриває окремий аспект магнітних кореляцій в залежності від частотного (часового) вікна. ZF- $\mu$ SR дозволяє ідентифікувати статичний магнітний порядок при T<sub>N</sub>=14.1 К. Однак тільки 8% очікуваної повної магнітної ентропії відновлюється при магнітному переході через T<sub>N</sub>, що означає, що велика частина ентропії вивільняється вище T<sub>N</sub> [235]. Ступенева залежність ширини ЕПР лінії  $\Delta H_{pp}(T)$  зі змінним показником експоненти свідчить про перехід від парамагнетика через стан схожий до спінової-рідини в тривимірний корельований стан зі зниженням температури. Навпаки, на 2М раманівську смугу, практично, не впливають послідовні переходи, що спостерігаються в  $\mu$ SR і ЕПР. Оскільки положення 2М піку  $\omega_{2M} \cong 2.7$  Дж має набагато більше значення енергії, ніж енергія залишкової тривимірної взаємодії 0.25-0.29 Дж та перевищує короткочасові спінові кореляції. Наразі, частотно-залежна магнітна поведінка може бути спільною особливістю системи, яка знаходиться в околиці переходу до тривимірного антиферомагнітного порядку.

# 5.4. Гібридний сегнетоелектрик Са<sub>3</sub>Мп<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Гібридні незвичайні сегнетоелектрики (ГНС) в даний час становлять великий інтерес, оскільки в них може бути реалізовано управління електричним полем параметрів неполярного порядку, a також ДЛЯ реалізації мультисегнетоелектричності при кімнатній температурі [239-241]. У ГНС поляризація генерується комбінацією повороту  $(X_2^+)$  і нахилу  $(X_2^-)$  кисневих октаедрів (Рис. 5.39) [18]. У цьому випадку параметр первинного порядку задається амплітудою гібридних спотворень, що призводить до появи м'яких мод пов'язаних з обертанням (R) і нахилом (T) октаедрів. Незважаючи на їх технологічне значення, мало що відомо про їхній вплив на динаміку спінової системи, кристалічної гратки і сегнетоелектричність. До ГНС можуть бути віднесені перовскитні матеріали Са<sub>3</sub>(Ті,Мп)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з п=2 Руддлсдена-Поппера [239-241, 242]. Са<sub>3</sub>Мn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> складається з шарів СаО, що чергуються з двома шарами CaMnO<sub>3</sub> уздовж осі с, як показано на Рис. 5.39 (а). Відомо, що кристал Са<sub>3</sub>Мn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> піддається фазовому переходу першого роду з високотемпературної тетрагональної в низькотемпературну орторомбічну фазу через деяку проміжну фазу [242,243]. Раннє дослідження показало, що при кімнатній температурі кристал містить суміш орторомбічної (*Cmc2*<sub>1</sub>) і тетрагональної (*I4/mmm*) фази, яка при низькій температурі перетворюються в Стс2, [243]. Однак, ця структурна модель була поставлена під сумнів більш пізніми структурними дослідженнями [242,243]. При зменшенні температури високотемпературна піддається тетрагональна структура I4/mmm переходу ДО проміжної параелектричної орторомбічної структури (Acaa), а потім до полярної A2<sub>1</sub>am при T<sub>s</sub>=310 К. При подальшому зниженні температури встановлюються антиферомагнітні порядки G-типу при T<sub>N</sub>=115 К без структурних змін [243].

Слід зазначити, що проміжна *Acaa*-симетрія генерується нефазовим обертанням ( $X_1^-$ ) октаедрів MnO<sub>6</sub> від неспотвореної симетрії *I4/mmm*. Навпаки, сегнетоелектрична фаза *A*2<sub>1</sub>*am* нижче кімнатної температури пов'язана з гібридизованими спотвореннями обертання в площині *xy* і октаедричним нахилом  $x_3^-$  в площині *yz*. Перехід від *I4/mmm* через симетрії *Acaa* до *A*2<sub>1</sub>*am* призводить до конкурентного співіснування позафазних і синфазних обертання додаючи нові фізичні явища. Таким чином, відстеження нахилу і обертання MnO<sub>6</sub> при фазових переходах необхідно для глибокого розуміння ГНС Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

У даному підрозділі ми повідомляємо про успішне спостереження м'яких октаедричних нахилів і мод обертання в Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> за допомогою поляризаційної раманівської спектроскопії.



Низькотемпературна кристалічна структура Са<sub>3</sub>Мn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в її спотвореному сегнетоелектричному стані. (cipi) Mn іони оточені октаедрами кисневими (червоні) з вкрапленнями Са іонами Стрілки (зелені). зображують полярні зміщення іонів Ca. (b) Обертання октаедрів  $(X_{2}^{+})$  і коливання кочення октаедрів ( $X_{3}^{-}$ ).

Рис. 5.39. (а)

Монокристали Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> вирощували з використанням флюсового методу [244]. Для раманівських експериментів зразки з розмірами 5\*5\*2 мм<sup>3</sup> були встановлені в кріостаті із замкнутим циклом в діапазоні T=5-360 К. Раманівські спектри було отримано з площини *ab*, а також паралельно осі *c*. Спектри

розсіяння були отримані в (квазі)-зворотній геометрії і аналізувалися за допомогою потрійного спектрометру (Dilor-XY-500) і мікрораманівського спектрометру (Jobin Yvon LabRam), оснащеного ПЗЗ-детектором, що охолоджувався рідким азотом. Невелика потужність лазерного випромінювання становила 8 мВт, щоб запобігти локальному нагріву зразка. Для збудження спектрів резонансного раманівського розсіювання використовувалися як твердотільні лазери, так і іонний Ar-Kr лазер з лініями випромінювання  $\lambda$ =488-647 нм.

# 5.4.1. Розрахунок фононних мод

Для просторової низькотемпературної групи A2<sub>1</sub>am аналіз фактор-групи повне незвідне уявлення активних раманівських дає ДЛЯ мод:  $\Gamma_{\rm R} = 18A_1(xx,yy,zz) + 17A_2(xy) + 16B_1(xz) + 18B_2(yz).$ У цьому дослідженні передбачається, що проміжна фаза має Асаа-симетрію. Повне незвідне уявлення активних раманівських мод для просторової групи Асаа дається виразом:  $\Gamma_{\rm R} = 6A_{\rm g}(xx,yy,zz) + 11B_{1g}(xy) + 11B_{2g}(xz) + 11B_{3g}(yz).$ Для просторової раманівські високотемпературної групи I4/mmm активні моди €:  $\Gamma_{\rm R}=4A_{1o}(xx,yy,zz)+B_{1o}(xx,yy)+5E_{o}(xz,yz).$ 

Розрахунок раман-активних мод було проведено в рамках оболонкової моделі. Параметри для оболонкової моделі, що були отримані для даного зразка наведені в Таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Список параметрів оболонкової моделі для взаємодії оболонкаоболонка і ядро-оболонка.

Атом	X( e )	Y( e )	K(eB/Å)	Атомна пара	A (eB)	ρ(Å)	C(eB Å <sup>6</sup> )
Ca	2	0	0	Ca-O	1090.4	0.3437	0
Mn	4	0	0	Mn-O	1345.15	0.324	0
0	0.862	-2.862	75.92	0-0	22765.3	0.149	27.88

#### 5.4.2. Раманівські фононні спектри першого порядку

На Рис. 5.40 представлені поляризовані раманівські спектри Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, виміряні при T=8 K в п'яти різних конфігураціях ((*xx*), (*xy*), (*x'x'*), (*x'y'*) і (*zz*)). Тут *x* і *y* відповідають напрямкам вздовж зв'язків Mn-O, а *z* відповідає напрямку перпендикулярному площині *xy*. Осі *x'* і *y'* повертаються в площині на 45<sup>0</sup> по відношенню до *x* і *y*. Ці геометрії розсіювання дозволяють зондувати головним чином моди  $A_1$  і  $A_2$  очікувані для орторомбічної просторової групи  $A2_1am$ .



Рис. 5.40. Раманівські спектри  $Ca_3Mn_2O_7$ , отримані за допомогою лазерної довжини хвилі  $\lambda$ =532 нм в (*xx*), (*xy*), (*x'x'*), (*x'y'*) і (*zz*) поляризації при T=8 К. Найбільш інтенсивні піки відмічені індексами «Р».

Нижче 630 см<sup>-1</sup> нам вдалося виявити однофононні моди (15 $A_1$ +4 $A_2$ ), яких менше, ніж 35 активних раманівських мод, передбачених для структури  $A2_1am$  в обраних поляризаціях:  $\Gamma$ =18 $A_1(xx,yy,zz)$ +17 $A_2(xy)$ . Пов'язування експериментально-виявлених раманівських ліній з відповідними коливаннями було проведено за рахунок аналізу поляризаційних спектрів і розрахованих раман-активних коливань. Відсутність мод може бути викликана або низькою інтенсивністю фононів, або їх перекриттю з іншими фононними збудженнями. Крім того, ми спостерігаємо слабкі (5 $B_1$ +2 $B_2$ ) фононні моди, можливо, через невелику неспіввісність лабораторної системи координат і кристалічного

базису. Спектри були апроксимовані сумою лоренціанів. Обчислені частоти раманівських фононних мод наведені в Таблиці 5.2. Розрахункові і експериментальні енергії фононів добре узгоджуються один з одним. Власні вектора коливань *A*<sub>1</sub> мод зображені на Рис. 5.41.



фононних ліній.

Таблиця 5.2. Список фононних симетрій і розрахованих частот (см<sup>-1</sup>) в Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в *A*2<sub>1</sub>*am* симетрії.

Мода	Експ.	Розр.	Пол.	Опис
P1	107	113	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> асиметричний нахил; Ca(2) симетричні коливання в площині $ab$ )
P2	114	133	( <i>xy</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>xy</i> )	A <sub>2</sub> (MnO <sub>6</sub> деформаційні коливання в площині ab)
Р3	150	136	(xx), (xx),(xy), (zz)	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> симетричне обертання навколо осі $c$ )
P4	164	172	(xx), (xx), (zz)	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> симетричне деформаційне коливання; Ca(1) + Ca(2) асиметричне коливання вздовж oci <i>a</i> )
Р5	205	192	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(1) + Ca(2) симетричне коливання вздовж осі $b$ )
P6	215	227	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	<i>A</i> <sub>1</sub> (MnO <sub>6</sub> валентні коливання; Ca(1) коливання в площині <i>ab</i> )
P7	230	251	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	<i>A</i> <sub>1</sub> (MnO <sub>6</sub> асиметричне обертання; Ca(1) + Ca(2) валентні коливання в площині <i>ab</i> )
P8	242	264	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> валентні коливання; Ca(2) асиметричне коливання вздовж осі <i>c</i> )
Р9	253	274 276	(xy) (xy)	<ul> <li>A<sub>2</sub> (MnO<sub>6</sub> валентні коливання; Ca(1)+Ca(2) валентні коливання вздовж осі с)</li> <li>A<sub>2</sub> (MnO<sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(2) валентні коливання вздовж осі b)</li> </ul>
# Таблиця 5.2. Продовження.

P10	260	282	(zz)	A1       (MnO6       симетричне       деформаційне         коливання;Ca(1)+Ca(2)       симетричне       коливання         в площині ab)					
P11	278	300	(zz)	B2         (MnO6         симетричне         деформаційне;           Ca(1)+Ca(2)         симетричне         коливання         в         площині           ab)					
P12	297	314	(zz)	<i>A</i> <sub>1</sub> (MnO <sub>6</sub> симетричне деформаційне коливання; Ca(2) валентні коливання в площині <i>ab</i> )					
P13	303	328	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>xy</i> )	<i>A</i> <sub>1</sub> (MnO <sub>6</sub> симетричне деформаційне коливання в площині <i>ab</i> )					
P14	320	332 344	(xy), (xx), (xy) (xy), (xx), (xy)	A2 (MnO6 симетричне деформаційне коливання         в площині ab)         A2 (MnO6 симетричне деформаційне коливання         в площині ab; Ca(1) валентні коливання в         площині ab)					
P15	338	352	(zz)	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> асиметричне валентне коливання; Ca(2) асиметричне коливання вздовж осі <i>c</i> )					
P16	400	410	( <i>xy</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>xy</i> )	$A_2$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(1) коливання вздовж осі <i>b</i> )					
P17	444	469	(zz)	$B_1$ (MnO <sub>6</sub> i Ca(2) валентні коливання)					
P18	454	470	(zz)	$B_1$ (MnO <sub>6</sub> i Ca(2) валентні коливання в площині $ab$ )					
P19	459	473	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> валентні коливання в площині $ab$ )					
P20	465		( <i>xy</i> )	двофононна мода					

Таблиця 5.2. Продовження.

P21	488	491	(xx),(xy), (xx),(xy), (zz)	A1 (MnO <sub>6</sub> деформаційні коливання)					
P22	492	502	(zz)	$B_2$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(1)+Ca(2) асиметричне валентне коливання)					
P23	551	525	(zz)	<i>B</i> <sub>1</sub> (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання в площині <i>ab</i> )					
P24	562	556 571	(xx), (xx) (xx), (xx)	<ul> <li><i>B</i><sub>1</sub> (MnO<sub>6</sub> деформаційне коливання)</li> <li><i>B</i><sub>1</sub> (MnO<sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(2)</li> <li>асиметричне коливання вздовж осі <i>a</i>)</li> </ul>					
P25	568	581	(zz)	$B_1$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання вздовж осі <i>b</i> ; Ca(2) асиметричне коливання вздовж осі <i>b</i> )					
P26	623	588	( <i>xx</i> ), ( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	<i>A</i> <sub>1</sub> (MnO <sub>6</sub> асиметричне деформаційне коливання в площині <i>bc</i> )					
P27	637	596	(xx), (xy), (xx), (xy)	$A_1$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання в площині <i>ab</i> ; Ca(1)+Ca(2) симетричне валентне коливання)					

Перейдемо до поляризованих раманівських спектрів проміжної фази, зареєстрованим в (xx) і (zz)-поляризаціях при T=290 К. Як показано на Рис. 5.42. ми спостерігаємо 14 однофононних мод. Дане число знаходиться між 18 раманівськими модами  $\Gamma_R$ =18 $A_1(xx,yy,zz)$ , передбаченими для симетрії  $A2_1am$ , і 6 модами  $\Gamma_R$ =6 $A_g(xx,yy,zz)$ , передбаченими для *Acaa* просторової групи. Цей результат узгоджується з співіснуванням низькотемпературної ( $A2_1am$ ) і проміжної (*Acaa*) фази, спостережених при кімнатній температурі [242-244]. Правда, практично неможливо однозначно пов'язати експериментальновиявлені лінії з певним типом симетрії, оскільки енергії фононів, очікувані для



Рис. 5.43. Схематичне представлення розрахованих мод для *Асаа*-симетрії. Числа – розраховані частоти. Амплітуда коливань представлена довжиною стрілки. Синіми, червоними та зеленими шарами є Mn, O та Ca атоми, відповідно.

симетрій *A2<sub>1</sub>am* і *Acaa*, майже виродилися та мають близькі частотні положення.

Для зручності обговорення, фононні моди попередньо описуються в термінах симетрії *Acaa*. Як зазначено в Таблиці 5.3, ми ідентифікували  $(5A_g+3B_{1g}+5B_{2g})$  моди. На Рис. 5.43. приведені нормальні моди. Ми вважаємо, що заборонені  $(3B_{1g}+5B_{2g})$  моди можуть виникати через локальні спотворення гратки або невеликі неузгодженості між лабораторної системою координат і кристалічним базисом. Насправді заборонені моди можуть відбуватися з  $A_1$  мод низькотемпературної фази  $A2_1am$ , які зберігаються до проміжної фази.

Таблиця 5.3. Список розрахованих раман-активних фононних частот (в см<sup>-1</sup>) для Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з *Асаа*-симетрією.

Мода	Експ.	Розр.	Поляр.	Опис				
B1	85	99	(zz)	$B_{2g}$ (MnO <sub>6</sub> асиметричний нахил; Ca(1)+Ca(2) валентні коливання в площині <i>ab</i> )				
B2	146	135	( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	Ag (MnO <sub>6</sub> асиметричне обертання навколо осі $c$ )				
B3	158	151	( <i>xx</i> )	$B_{1g}$ (MnO <sub>6</sub> асиметричне обертання навколо осі <i>c</i> ; Ca(2) валентні коливання вздовж осі <i>b</i> )				
B4	198	213	(zz)	$B_{2g}$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання в площині <i>ab</i> ; Ca(2) валентні коливання вздовж осі <i>a</i> )				
В5	199	213	( <i>xx</i> )	$B_{1g}$ (MnO <sub>6</sub> изгибные коливання в площині <i>ab</i> ; Ca(2) валентні коливання вздовж осі <i>b</i> )				
B6	213	215	(zz)	$B_{1g}$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(1)+Ca(2) асиметричне коливання вздовж осі <i>a</i> )				
B7	229	251	(zz)	$B_{2g}$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання; Ca(1)+Ca(2) асиметричне коливання вздовж осі <i>b</i> )				
B8	240	258	(xx), $(zz)$	$A_g$ (MnO <sub>6</sub> нахил; Ca(1)+Ca(2) асиметричне коливання вздовж осі <i>a</i> )				

Таблиця 5.3. Продовження.

В9	325	353	(zz)	$A_g$ (MnO <sub>6</sub> асиметричне валентне коливання; Ca(2)асиметричне коливання вздовж осі <i>c</i> )					
B10	441		(zz)	мода <i>А</i> 2 <sub>1</sub> <i>ат</i> просторової групи					
B11	458	452	(zz)	A <sub>g</sub> (MnO6 асиметричне валентне коливання в площині <i>ab</i> )					
B12	483	490	( <i>xx</i> ), ( <i>zz</i> )	$B_{2g}$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання)					
B13	619	589	(zz)	<i>A<sub>g</sub></i> (MnO <sub>6</sub> асиметричне деформаційне коливання в площині <i>bc</i> )					
B14	621	593	( <i>xx</i> )	$B_{2g}$ (MnO <sub>6</sub> деформаційне коливання в площині <i>ab</i> ; Ca(1)+Ca(2) симетричне валентне коливання)					

## 5.4.3. Раманівські фононні спектри другого порядку

Тепер ми зосередимося на спектрах раманівського розсіяння другого порядку. На Рис. 5.44 (а) показані спектри раманівського розсіювання  $Ca_3Mn_2O_7$ , зареєстровані в широкому діапазоні частот 30-2000 см<sup>-1</sup> в (*xx*), (*xy*) і (*zz*) поляризаціях при T=8 К. На додаток до однофононних мод ми спостерігаємо двомагнонне (2М) збудження (рожеве затінення) і низку мод, пов'язаних з розсіюванням більш високого порядку, які накладаються поверх широкого фону (сіре затінення). Примітно, що мода більш високого порядку, що знаходиться поблизу 1542 см<sup>-1</sup> набагато більш інтенсивна, ніж однофононний пік тільки в поляризації (*xx*), а фоновий континуум є анізотропним за своєю інтенсивністю і центральному положенню в спектрах, зареєстрованих в (*xx*) і (*zz*).

На Рис. 5.44 (b) показана температурна залежність поляризованих раманівських спектрів, зареєстрованих в (*xx*)-поляризації. З ростом температури всі раманівські збудження різко придушуються. Для кількісної оцінки їх

температурної еволюції раманівські спектри були апроксимовані сумою лоренцевих профілів. На Рис. 5.44 (с) показана температурна залежність положення і ширини для однофононної моди 623 см<sup>-1</sup> і аномального піку більш високого порядку 1542 см<sup>-1</sup>. Ми виявили, що як  $\omega(T)$ , так і  $\Gamma(T)$  623 см<sup>-1</sup> моди за участю валентних коливань октаедрів MnO<sub>6</sub> добре описуються ангармонічною моделлю (див. суцільні лінії на Рис. 5.44 (с)). На відміну від однофононних мод, мода другого порядку 1542 см<sup>-1</sup> показує більш різке зменшення  $\omega(T)$ , ніж очікувалося для ангармонізму решітки, починаючи з T<sub>N</sub>. Однак аналіз поведінки  $\Gamma(T)$  не може виявити явної аномалії.

На Рис. 5.44 (d) ми порівнюємо температурну залежність нормованої інтенсивності однофононної моди, більш високого порядку і фонового континууму. Вони зазвичай показують експоненціальне зменшення при підвищенні температури вище T<sub>N</sub> (див. суцільні лінії на Рис. 5.44 (d)). В діелектриках інтенсивність фононів I(T) дуже чутлива до зміни діелектричної функції. Навпаки, зміна глибини проникнення і об'єму конуса розсіяння дають незначний вклад при зміні температури. Таким чином, експоненціальне падіння *I*(*T*) вище Т<sub>N</sub> передбачає, що діелектрична функція сильно змінюється, як тільки магнітний порядок зникає. Помітно, що  $X_3^-$  і  $X_2^+$  моди починають розм'якшуватися нижче Т<sub>N</sub>, а енергія Δ=95.8±1.3 К порівнянна з частотою м'якою Т-моди (див. Розділ 5.5.6). У нижній частині Рис. 5.44 (d) ми представляємо співвідношення  $I_2/I_1$  фононних ліній, що відносяться до другого та першого порядку розсіювання. Для (xx)-поляризації I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub> піддається ступінчастому збільшенню з ростом температури, минаючи T<sub>N</sub>, тоді як для (zz)поляризації вона монотонно зменшується. Протилежна поляризаційна залежність  $I_2/I_1$  вказує на те, що розсіювання більш високого порядку виникає при резонансному оптичному збудженні 2.2 еВ (див. Розділ 5.5.4) і що електричний стан є анізотропним всередині і поза *ab* площини. Більш пильний погляд на моди вищого порядку показує, що ціле число або комбінація енергії фононів першого порядку не можуть відтворювати піки більш високого

порядку. Наприклад, енергія піку 1542 см<sup>-1</sup> в 2.27 рази більше частоти однофононного розсіювання 623 см<sup>-1</sup> моди. Це вказує на гібридний характер піку 1542 см<sup>-1</sup>. Далі ми обговоримо резонансну поведінку Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Це особливо актуально, оскільки нестійкість гратки може призвести до суттєвих змін електронної структури.



Рис. 5.44. (а) Раманівські спектри Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, виміряні при T=8 K в (*xx*), (*xy*) і (*zz*)-поляризаціях ( $\lambda$ =532 нм). Рожеві та фіолетові заштриховані області позначають двомагнонне збудження і фоновий континуум, відповідно. (b) Температурна залежність раманівських спектрів в (*xx*)-поляризації. Спектри вертикально зсунуті на постійну величину. (c) Температурна залежність частоти і ширини лінії однофононної моди 623 см<sup>-1</sup> і гібридного збудження 1542 см<sup>-1</sup>. Суцільні лінії описуються ангармонічною моделлю. (d) Нормована інтенсивність розсіювання фононів і фонового континууму, а також відношення їх інтенсивностей як функція температури і поляризації. Суцільні лінії описуються експоненціальною кривою *I*(*T*)  $\propto \exp(-k_B T/\Delta)$ .

#### 5.4.4. Резонансне раманівське розсіяння

На Рис. 5.45 (а) показані резонансні раманівські спектри  $Ca_3Mn_2O_7$ , виміряні при різних довжинах хвиль збудження при T=8 K в (*xx*)-поляризації. Спостерігається велика варіація інтенсивності розсіювання в залежності від енергії падаючого лазерного випромінювання. Для аналізу резонансного поведінки всі фононні і магнітні збудження були апроксимовані сумою лоренцевих і гаусових профілів. Результуючі інтенсивності як функції енергії лазерного випромінювання показані на Рис. 5.45 (б) -5.45 (г).

Як показано на Рис. 5.45 (b), майже всі фононні моди першого порядку 107, 150. 488 і 623 см<sup>-1</sup> демонструють резонансне посилення по відношенню до енергії збудження 2.2 еВ. Це контрастує з резонансним поведінкою мод вищого порядку, хоча пік 1250 см<sup>-1</sup> показує резонансний профіль, аналогічний резонансному профілю однофононного піку. Моди 729, 1097 і 1542 см<sup>-1</sup> демонструють два селективних підвищення поблизу 2.2 і 2.54 eB (Рис. 5.45 (с). Спостережувані резонансне розсіювання приписуються спін-дозволеному електронному переходу  $Mn^{4+}$  ioнa  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F)-{}^{4}T_{2g}({}^{4}F)$ , *d-d*-переходу  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F)-{}^{4}T_{1g}({}^{4}F)$ і переходу з переносом заряду О<sup>2-</sup>(2*p*)→Mn<sup>4+</sup> (3*d*<sup>3</sup>) [245]. На Рис. 5.45 (d) показані резонансні профілі магнітного і фонового континууму, які показують по суті ту ж саму поведінку, що і однофононні смуги. Помітно, що положення фонового континууму помітно зростає зі збільшенням енергії, як функція енергії збудження (Рис. 5.45 (е)). В цілому, наше дослідження резонансного розсіювання показує, що раманівське розсіювання більш високого порядку значно більш вибірково посилюється при електронному переході 2.54 еВ, ніж при 2.2 еВ.



Рис. 5.45. (а) Резонансні раманівські спектри  $Ca_3Mn_2O_7$ , виміряні при T=8 K в (*xx*)-поляризації. Енергія збудження варіюється від 1.92 до 2.54 еВ. Для ясності спектри зміщені по вертикалі. (b) Залежність нормованої інтенсивності раманівського розсіювання фононних мод першого порядку як функція енергії збудження. Пунктирні лінії проведені на око. (c) Залежність нормованої інтенсивності раманівських мод вищих порядків від енергії збудження. (d) Залежність нормованої інтенсивності магнітного збудження (жовті трикутники) і фонового континууму (зелені квадрати). (e) Спектральне положення фонового континуума як функція енергії збудження.

### 5.4.5. Двомагнонне раманівське розсіяння

Ми проводимо аналіз 2М-розсіювання, що виникає в результаті процесів подвійного спін-фліпа основного стану (S=3/2,  $S_z=\pm3/2$ ) до більш високого стану (S=3/2,  $S_z=\pm1/2$ ) (Рис. 5.46 (d)). Як показано на Рис. 5.46 (a), 2М-збудження спостерігається в (xx)-поляризації поблизу 301 см<sup>-1</sup>, яке описується гаусіаном. Магнітне збудження сильно пригнічується з ростом температури. На Рис. 5.46 (с) показана температурна залежність частоти, ширини та і інтенсивності 2М-смуги. При наближенні до Т<sub>N</sub> енергія магнонного (2М піку)

зменшується на 30%, а час життя магнонів стає в два рази коротше. Крім того, 2М-розсіювання не розвивається до яскраво вираженого квазіпружного відгуку вище  $T_N$ , на відміну від звичайних 2М-збуджень, у яких відсутні чітко визначені парамагнони при високих температурах. Ці аномалії вказують на наявність іншого каналу релаксації, можливо, через взаємодію магнітної підсистеми з м'якою модою нахилу. Положення піку  $\omega_{2M}$  2М-піку дозволяє оцінити константу обмінної взаємодії  $J_{nn}$  найближчих сусідів Mn спінів за допомогою співвідношенням  $\omega_{2M}=J_{nn}(2zS-1)$ , де z=5 - число спінів найближчих сусідів і S=3/2 - спінове число. Значення  $\omega_{2M}=301$  см<sup>-1</sup> дає  $J_{nn}=30.9$  К. Це близько до теоретичного значенням J=39 К [246].

Примітно, що 2М-розсіювання також спостерігається з більш слабкою інтенсивністю в (zz)-поляризації, як показано на Рис. 5.46 (б). Поблизу магнітного контіннума виявлена смуга 338 см<sup>-1</sup>, що описується функцією Фано. Поява 2М-збуджень в позаплощинній поляризації абсолютно несподівана для тетрагональних антиферомагнетиків типу K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> і пов'язано з двошаровою структурою CaMnO<sub>3</sub>, що призводить до значних міжшарових взаємодій. Дійсно, Са<sub>3</sub>Мn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> має домінуючу антиферомагнітну впорядкованість магнітних моментів Mn<sup>4+</sup> G-типу, спрямованих уздовж осі z [243]. Мода 338 см<sup>-1</sup> (має симетрію A<sub>1</sub>) включає в себе асиметричні коливання октаедрів MnO<sub>6</sub> і атомів Ca(2) уздовж осі z, як показано на Рис. 5.46 (е). Ця мода апроксимується функцією Фано:  $I(\omega) = I_0 \{1 + [(\omega - \omega_0)/q\Gamma]^2 / \{1 + [(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2\}, \text{ де } I_0, \omega_0, \Gamma$  і 1/|q| - інтенсивність, гармонічна частота, ширина лінії і асиметричний параметр, відповідно. На Рис. 5.46 (f) всі параметри Фано нанесені в залежності від температури. Температурна залежність  $\omega_0$  добре описується традиційною ангармонічною моделлю [167]. Однак Г(Т) відхиляється при температурах вище 200 К. При нагріванні вище 50 К, 1/|q| швидко зменшується до нуля, а інтенсивність падає істотно до T<sub>N</sub> і потім поступово зменшується. Поведінка параметрів Фано вказує на швидке пригнічення магнонних збуджень вище T<sub>N</sub>.



Рис. 5.46. (а) і (b) Еволюція двомагнонного збудження (сіре затінення) в (xx) і (zz)-поляризації. Фіолетовою суцільною лінією описується функція Фано. (c) Температурна залежність частоти, ширини лінії і інтенсивності двомагнонного розсіювання. Жовте штрихування зазначає діапазон нижче  $T_N$ . (d) Ескіз двомагнонного раманівського розсіювання. (e) Схематичне представлення коливання, пов'язаного з модою 338 см<sup>-1</sup> ( $A_1$ ). (f) Температурна залежність частоти, ширини лінії, параметра асиметрії Фано і нормованої інтенсивності. Суцільні лінії відповідають ангармонічній моделі.

#### 5.4.6. М'які моди

На Рис. 5.47 (а) наведені раманівські спектри в низькочастотному діапазоні, що утримує дві моди 107 (*T*) і 150 см<sup>-1</sup> (*R*). Спектри були зареєстровані в (*zz*)-поляризації, щоб відокремити *T* та *R*-моди від інших фононних піків. Ґрунтуючись на наших розрахунках, моди 107 см<sup>-1</sup> (150 см<sup>-1</sup>) можуть бути пов'язані з нахилом (обертанням) октаедра. Власні вектора даних коливань наведені на Рис. 5.47 (е). З підвищенням температури та наближенні до *Асаа*, мода *T*(*R*) показують величезне (невелике) зміщення в низькочастотну

область на 26 (6) см<sup>-1</sup>. Для температур вище 270 К моди *T* і *R* розщеплюються на додаткові *T* і *R*' моди, демонструючи співіснування двох різних орторомбічних фаз, принаймні до 360 К (Рис. 5.47 (с)). Це разом зі зміщенням моди Т підтверджує, що фазовий перехід першого роду з основного стану  $A2_1 am$  в проміжну фазу Acaa обумовлений нахилом октаедрів кисню. По суті, такий же висновок був зроблений В недавньому нейтронному і рентгеноструктурному дослідженні Са<sub>3</sub>Мп<sub>1.9</sub>Ті<sub>0.1</sub>О<sub>7</sub>, що вказує на м'якість асиметричного нахилу октаедрів і стійкість до обертання [247]. Селективна сприйнятливість моди асиметричного нахилу до структурного перетворення обговорюється в термінах вирішальної ролі в цьому частково зайнятої dорбіталі іонів Mn<sup>4+</sup>, що сприяє стабілізації спотворення MnO<sub>6</sub>. На Рис. 5.47 (б) показана залежність колірного контуру інтенсивності м'яких мод. При наближенні до структурному фазового переходу інтенсивність м'яких мод сильно пригнічується.

Частоти  $\omega_S(T)$  *T* і *R* мод показані на Рис. 5.47 (с) і (d) в температурному діапазоні T=5-360 К. Примітно, що м'які моди не зміщуються до нульової частоті, на відміну від полярної м'якої моди при сегнетоелектричному переході. Еволюція поведінки  $\omega_S(T)$  описується формулою  $\omega_S(T)=A(T_S-T)^{1/2}+\omega_0$ . Тут другий постійний член враховує характер структурного фазового переходу першого порядку. Ми знаходимо гарний збіг експериментальних даних з теорією середнього поля вище  $T_N$ , що підтверджує приналежність цих смуг до м'яких мод, керованими фазовим переходом першого роду. Очевидне відхилення в упорядкованому антиферомагнітному стані пояснюється сильною спін-гратковим зв'язком  $\lambda$ , що приводить до перенормування енергії фононів на скалярну спінову кореляційну функцію  $\Delta \omega = \lambda \langle S_i \cdot S_j \rangle$ .

Нарешті, ми звертаємо увагу на температурну еволюцію мод обертання і нахилу при фазовому переході від *Асаа* до симетрії *А*2<sub>1</sub>*ат.* В цілому, різниця між енергіями ліній, що пов'язані з нахилом та обертанням в двох фазах відрізняються на 12-17 см<sup>-1</sup>. Це пов'язано з дещо різним характером

структурних змін, що спостерігається в результаті нахилу MnO<sub>6</sub> і обертання. *T* і T' моди включають в себе нахил октаедрів MnO<sub>6</sub>, що спрямований всередину і назовні в межах перовскітного бішару, відповідно. *R* і *R'* моди відповідають симетричному  $X_2^+$  і асиметричному  $X_1^-$  обертанню MnO<sub>6</sub> октаедрів в межах перовскітного бішару, відповідно (Рис. 5.47 (е)).



Рис. 5.47. (а) Температурна залежність низькочастотних раманівських спектрів в діапазоні від 60 до 160 см<sup>-1</sup> в (*zz*)-поляризації. *T* і *T'* (*R* і *R'*) позначають м'які моди, пов'язані з нахилом (обертанням). (b) Контурна діаграма температурної еволюції інтенсивності і частотного положення м'яких мод. (c) і (d) Температурна залежність частот м'яких мод. Суцільні лінії відображають апроксимацію даних за допомогою моделі середнього поля, описаної в тексті. На вставці показана апроксимація низькоенергетичного спектру чотирма лоренцевими профілями при T=350 К. (e) Схематичне представлення коливань м'яких мод в фазах *Acaa* і  $A2_1am$ .

Підкреслимо, що проміжна фаза характеризується співіснуванням м'яких мод та існування поляризації і одноосьового негативного теплового розширення

[242,244]. Крім того, конкуруючі структурні нестійкості в проміжній фазі призводять до швидкої дестабілізації магнітного. Для досягнення співіснування сегнетоелектрики і магнітоелектрики, нахил і обертання октаедрів повинні бути точно контрольовані за допомогою структурної трансформації, що може бути забезпечена утворювання багатошарових структур та різних підкладок.

На закінчення, нами проведено раманівські дослідження Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та набір конкуруючих м'яких параелектричній виявлено мод У та сегнетоелектричній фазах. Виявлено тісний зв'язок між магнітною, електронною та фононною підсистемами. Наша робота демонструє, що для отримання сегнетоелектричної фази при кімнатній температури слід уникати конкуруючих нахилів та обертальних спотворень октаедрів.

# 5.5. Структурна нестійкість тетраедричних ланцюгів CoO<sub>4</sub> в тонких плівках SrCoO<sub>3-х</sub>

Оксиди перехідних металів привертають значну увагу завдяки ïχ універсальному характеру і потенційним додаткам для оптоелектронних та енергетичних пристроїв. Легування і заміщення атомів у вузлах гратки дозволяють в значній мірі адаптувати і моделювати кристалічну структуру, що призводить до змін фізичних і хімічних властивостей. Було виявлено, що серед різних потрійних оксидів перехідних металів SrCoO<sub>x</sub> (2.5≤x≤3) є унікальним матеріалом, який піддається топотактичному фазовому переходу при відносно низьких температурах. Зокрема, завдяки мультивалентній природі Со атома, в SrCoO<sub>x</sub> можуть реалізовуватися різні кристалічні структури, починаючи від структури типу браунмілериту до перовскіту. Браунмілерит SrCoO<sub>2.5</sub> (BM-SCO) має номінально тривалентний іон Co<sup>3+</sup>, в той час як в перовскіті SrCoO<sub>3</sub> (P-SCO) знаходиться чотирьохвалентний іон Co<sup>4+</sup>. Поряд з топотактичним структурним переходом, система піддається супутнім електронним і магнітним фазовим переходам.

Між двома граничними структурними типами SrCoO<sub>x</sub>, особливо цікавою є орторомбічна структура BM-SCO. Кристалічна структура BM-SCO складається

з СоО<sub>6</sub>-октаедричних та СоО<sub>4</sub>-тетраедричних шарів, що чергуються уздовж с осі. Усередині тетраедричних шарів формуються одномірні кисень-вакансійні канали, які відсутні всередині його перовскітного аналогу. Ці канали можуть бути додатково адаптовані і використані для різних енергетичних застосувань в ролі ефективних каналів дифузії кисню. Однак точна структурна і електронна конфігурація ВМ-SCO як і раніше викликає суперечки. Наприклад, згідно з валентним аналізом структури браунмілерита, Co<sup>3+</sup> іони повинні мати конфігурації  $t_{2g}^4 e_g^2$  і  $e_g^3 t_{2g}^3$  в октаедричноми і тетраедричному оточенні, відповідно. Однак розрахунок щільності станів показав сильну гібридизацію Со 3*d* і О 2*p* станів, що призводить до формування  $t_{2g}^5 e_g^2$  і  $e_g^4 t_{2g}^3$  станів. Тому дві активні конфігурації можливі ян-теллерівські електронні 3 частково заповненими орбіталями слід враховувати при аналізі даної кристалографічної системи. Крім того, при вирощуванні зразків у вигляді тонких плівок, епітаксіальна деформація індукована підкладкою додатково може модифікувати структурні і електронні властивості ВМ-SCO.

У цій роботі нами була задіяна раманівська спектроскопія з розрахунками раман-активних коливань для вирішення структурних властивостей тонких плівок BM-SCO і P-SCO, вирощених на псевдокубічному монокристалі перовскіту (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>-(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> (LSAT). Порівняння двох граничних кристалів дозволяє зрозуміти вплив окислення, зміну валентного стану Со, еволюцію розщеплення кристалічного поля за рахунок модифікованого електронного середовища (тетраедричне і октаедричне кристалічне поле), в цій інтригуючий системі з топотактичним фазовим перетворенням. Епітаксіальні плівки ВМ-SCO і Р-SCO вирощували на підкладках LSAT методом імпульсної лазерної епітаксії. Використання LSAT підкладок дозволило стабілізувати як браунмілерит, так і перовскитні структури з мінімальним напругою, індукованою підкладкою (~1% деформація стиснення для браунмілерита і ~1% деформації розтягування для перовскіта). Товщина плівок становила близько 85 нм. Тонкі плівки SCO були встановлені в проточному гелієвому кріостаті з регульованим температурним діапазоном T=4-300 К. Раманівські спектри були

зареєстровані в геометрії зворотного розсіювання з лінією збудження  $\lambda$ =532.1 нм твердотільного Nd:YAG лазеру. Спектри розсіяння аналізувалися за допомогою мікро-раман спектрометра (Jobin Yvon LabRam), обладнаного ПЗЗ з азотним охолодженням. Ми використовували як notch-фільтр, так і діелектричний фільтр для придушення релєївського розсіювання. Спектри були зареєстровані вище 60 см<sup>-1</sup>. Падаючий лазерний промінь фокусувався в пляму з діаметром кілька мікрон на поверхні тонких плівок SCO, використовуючи 50 кратний об'єктив мікроскопа. Ми реєстрували раманівські спектри з декількох плям на плівках. Отримані раманівські спектри відображали однорідність зразка. Ми також досліджували стійкість плівок до нагрівання. Потужність лазерного випромінювання становила близько 40 Вт/см<sup>2</sup>. при якій не спостерігалась деградація поверхні плівки протягом тривалого часу.

#### 5.5.1. Розрахунок раман-активних мод

Загальна структура BM-SCO досить добре вивчена. Однак детальна кристалічна структура симетрія ВМ-SCO залишається спірною. Були запропоновані три просторові групи, включаючи Рпта, Іта2 і Ітта для опису структури BM-SCO [248, 249]. Основна структурна відмінність між *Pnma* і *Ima*2 зигзагоподібних полягає в орієнтації тетраедричних ланцюгів. Нецентросиметрична структура Іта2 браунмілерита має однакову орієнтацію тетраедричних ланцюгів (так званих L або R) В шарах, тоді ЯК центросиметрична структура Рпта містить по-різному орієнтовані ланцюжки тетраедрів в шарах, що чергуються уздовж с осі. Відповідно до недавніх досліджень [249], просторова група Ітта дає кращий опис структурних особливостей браунмілеритів, в яких тетраедричні ланцюги мають різну орієнтацію всередині одного шару. Параметри решітки елементарної комірки *Ітта* ВМ-SCO можуть бути записані в наступному вигляді: *a*=5.47, *b*=15.74, c=5.57 Å або представлені у вигляді псевдотетрагональної структури з параметрами решітки:  $a_t \approx 3.91$  і  $b_t/4 \approx 3.94$  Å. Таким чином, параметри комірки плівкового зразка SrCoO<sub>2.5</sub> мають невелику відмінність від постійної решітки підкладки LSAT (*a*=3.87 Å). Серед трьох можливих симетрій ми виявили, що використання *Imma* симетрії для опису кристалічної структури SrCoO<sub>2.5</sub> знаходиться в згоді з раманівськими спектрами. Таким чином, нижче ми зосередимося на кристалічній структурі *Imma*.

Згідно фактор-груповому аналізу, для просторової групи Ітта, ми можемо незвідне уявлення отримати повне для раман-активних мод:  $\Gamma = 9A_g(xx,yy,zz) + 6B_{1g}(xy) + 7B_{2g}(xz) + 8B_{3g}(yz)$ . Щоб зв'язати спостережувані смуги з коливаннями, МИ розрахували фононні моди в Г-точці певними 3 використанням оболонкової моделі, реалізованої в пакеті програми (GULP) [147]. Параметри, що були використані в рамках цієї моделі наведені в Таблиці 5.4.

Іон	X(e)	<i>Y</i> (e)	$K(eB/Å^2)$	Атомна пара	A <sub>ij</sub> (eB)	$ ho_{ij}( m \AA)$	C <sub>ij</sub> (eBÅ)
Co <sup>3+</sup>	0.96	2.04	196,3	$Co^{3+}-O^{2-}$	1555.0	0.3087	0
Sr <sup>2+</sup>	2.0	0	0	${\rm Sr}^{2+}{\rm -O}^{2-}$	682.172	0.3945	0
O <sup>2-</sup>	0.24	-2.24	42	$O^{2-}O^{2-}$	22765.3	0.149	43

Таблиця 5.4. Адоптовані параметри міжатомних потенціалів для SrCoO<sub>2.5</sub>

#### 5.5.2. Температурна еволюція раманівських спектрів SrCoO<sub>2.5</sub>

На Рис. 5.48 наведено порівняння раманівських спектрів BM-SCO і тонкої плівки Р-SCO, що були отримані при 4 і 300 К в (xx)-поляризації. Піки підкладки (позначені зірочкою і трикутником) ідентифікуються шляхом вимірювання підкладки LSAT окремо. В спектрі ВМ-SCO ми спостерігаємо 14 раман-активних мод в частотному діапазоні 60-1346 см<sup>-1</sup>, яких більше, ніж 9  $A_g$ мод, що були передбачені 3 аналізу фактор-групи:  $\Gamma = 9A_{g}(xx,yy,zz) + 6B_{1g}(xy) + 7B_{2g}(xz) + 8B_{3g}(yz)$ [250,251]. Широкі СМУГИ 3 максимумами в області 1000-1500 см<sup>-1</sup> можуть бути обумовлені двофононним збудженням, які є обертонами і комбінаціями однофононних мод 500-700 см<sup>-1</sup>.

Розбіжність між спостережуваним числом і очікуваною кількістю мод пов'язано з порушенням правил відбору. Якщо тонка плівка злегка відхилена від осі z, то моди  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  і  $B_{3g}$  проявляються в спектрах розсіювання. Ми пов'язують спостережувані фонони з певним типом симетрії на



Рис. 5.48. Поляризовані раманівські спектри: (a) ВМ-SCO і (b) тонких плівок Р-SCO при T=300 (червона лінія) і 4 К (чорна лінія) в (*xx*)-поляризації. Для порівняння нами наведено раманівський спектр LSAT (синя лінія). який було отримано при T=300 K. Зірочка i трикутник позначають моди підкладки. Раманівський спектр Р-SCO при Т=4 К (зелена лінія) після вирахування фононних LSAT i спектрів апроксимовано сумою лоренцевих профілів [19].

основі розрахунків оболонкової моделі з реалізацією онлайн-аналізу на кристалографічному сервері Більбао [250-252]. Результат даного аналізу наведено в Таблиці 5.5. На Рис. 5.49 ми наводимо розраховані нормальні моди в SrCoO<sub>2.5</sub>.

Крім того, слід зазначити, що раманівські спектри тонкої плівки PSCO дуже слабкі через металеву природу даного зразка і значно відрізняються від спектрів плівки BM-SCO. Для визначення кристалічної структури P-SCO, із загального спектра були відняті смуги підкладки. Отриманий раманівський спектр показано на Рис. 5.48. Спектр було апроксимовано сумою лоренцевих профілів. В діапазоні частот 150-700 см<sup>-1</sup> ми можемо ідентифікувати 13 фононних мод. В цілому раманівський спектр показує визначальну особливість перовскітів: мода поблизу 650 см<sup>-1</sup>, індукована розтягуванням октаедрів (янтеллеревська мода), 540 см<sup>-1</sup> і моди поблизу 390 см<sup>-1</sup>, пов'язані з похилом октаедрів. Відомо, що перовскіти RCoO<sub>3</sub> (R-рідкоземельні елемент) утворюють або кубічну (просторова група *Pm3m*), або орторомбічну фазу (просторова група *Pm3m*), або орторомбічну фазу (просторова група *Pm3m*), або орторомбічну спросторова група *Pm3m* раман-активні моди:  $A_{1g}+E_g+2F_{2g}$ , в той час як для структури *Pnma*:  $7A_g+7B_{1g}+5B_{2g}+5B_{3g}$ . З огляду на це, тонка плівка Р-SCO є орторомбічний спотворений перовскіт зі структурою *Pnma*. Надалі, в тексті, ми зупинимося на тонкій плівці BM-SCO.



P1 B<sub>1g</sub> (78 cm<sup>-1</sup>)



P7(3) A<sub>g</sub> (471cm<sup>-1</sup>)



P7(1) B<sub>2g</sub> (429 cm<sup>-1</sup>)



P7(4) B<sub>2g</sub> (482 cm<sup>-1</sup>)



Рис.

3

дужках.

коливань

Схематичне

зображення

обчислених коливань

частотами



Ag (629 cm<sup>-1</sup>)

P10

представлена довжиною стрілки. Сині кулі - Со (1) і Со (2) іони, що належать октаедру і тетраедру, відповідно. Червоні

кульки позначають кисень. Зелені кульки - Sr.

5.49.

В

Амплітуда

Експ. Роз. Мола Тип коливання  $(cm^{-1})$  $(cm^{-1})$  $B_{1\sigma}$ (деформаційні коливання апікального O(2),обертання СоО<sub>4</sub> навкруги осі *x*, асиметричні коливання P1 85 78 Sr вздовж oci x).  $B_{2g}$  (обертання CoO<sub>6</sub> навкруги осі z, деформаційні коливання CoO<sub>4</sub>, асиметричні коливання Co(1) і Co(2) P2 108 106 вздовж осі *x*, симетричні коливання Sr вздовж осі *x*).  $B_{3g}$  (асиметричні коливання Sr в площині *yz*). P3 119 122  $A_g$  (обертання CoO<sub>6</sub> навкруги осі x, деформаційні P4 168 169 коливання O(2), асиметричні коливання Co(1) і Co(2) вздовж осі z, асиметричні коливання Sr в площині уz). (1) В<sub>3g</sub> (валентні коливання апікальних О(2) в площині *уz*; коливання O(3); асиметричні коливання Co(1) і Co(2)P5(1)/ 230/ 219 вздовж oci y); P5(2) 233  $(2) A_g$  (асиметричні коливання Co(1) і Co(2) вздовж осі z, асиметричні коливання Sr в площині уz).  $B_{3g}$  (деформаційні коливання O(2), коливання (1)P6(1)/ 287/ екваторіальних О(3), асиметричні коливання Со(1) і 276 288 P6(2) Co(2) вдовж осі y);  $(2) B_{1g}$  (валентні коливання CoO<sub>6</sub>).

Таблиця 5.5. Список раманівських ліній, зареєстрованих при 4 К і розраховані частоти в Г-точці для SrCoO<sub>2.5</sub> з симетрією *Imma*.

## Таблиця 5.5. Продовження.

			(1) $B_{2g}$ (деформаційні коливання CoO <sub>6</sub> і CoO <sub>4</sub> ,
		100/	асиметричні коливання Co(1) і Co(2) вздовж осі x);
			(2) $A_g$ (деформаційні коливання CoO <sub>6</sub> ; обертання CoO <sub>4</sub>
P7(1)/ P7(2)/		429/	навкруги осі у);
P7(3)/	451	400/	(3) $A_g$ (деформаційні коливання CoO <sub>6</sub> і CoO <sub>4</sub> ;
P'/(4)		4/1/	асиметричні коливання $Co(1)$ і $Co(2)$ вдовж осі $z$ );
		482	(4) $B_{2g}$ (деформаційні коливання CoO <sub>6</sub> і CoO <sub>4</sub> ;
			асиметричні коливання Co(1) і Co(2) вдовж осі x;
			симетричні коливання Sr в площині xy).
DΩ	526	518	В <sub>3g</sub> (деформаційні коливання СоО <sub>6</sub> ; асиметричні
P8			коливання $Co(1)$ і $Co(2)$ вдовж осі $z$ ).
			В <sub>3g</sub> (валентні коливання СоО <sub>6</sub> ; асиметричні валентні
Р9	554	562	коливання апікальних O(2) в площині уг; асиметричні
			коливання Co(1) і Co(2) вздовж осі у).
			A (active transmit potential temperature or intermediate $O(2)$ p
			$A_g$ (асиметричні валентні коливання ашкальних O(2) в
P10	634	634 629	площині $y_2$ , асиметричні коливання Со(1) і Со(2) вздовж
			В <sub>3g</sub> (дихальні коливання СоО <sub>6</sub> ; асиметричні валентні
P11	683	683 644	коливання апікальних O(2) в площині уг; асиметричні
			коливання Co(1) і Co(2) вздовж осі у).

На Рис. 5.50 показані температурно-залежні раманівські спектри плівки ВМ-SCO. При охолодженні до 4 К всі фононні моди звужуються і їх інтенсивність збільшується. Примітно, що пік Р1 істотно зміщується в високочастотну область при зниженні температури. Щоб кількісно оцінити температурну еволюцію фононних мод, ми апроксимували раманівські спектри

сумою лоренцевих профілів. Температурна залежність отриманих параметрів фононів підсумовані на Рис. 5.51 для трьох піків 85 (Р1), 451 (Р7) та 634 см<sup>-1</sup> (Р10). Коливання, пов'язані з даними лініями, зображені на Рис. 5.49.



Рис. 5.50. Температурнораманівські залежні спектри плівки ВМ-SCО в області частот 60-780 см<sup>-1</sup>. Вертикальні пунктирні лінії візуалізації наведені для змішення СМУГ. Асиметрична P7 мода  $\mathrm{CM}^{-1}$ поблизу 470 апроксимується сумою п'яти лоренцевих профілів. Трикутниками позначені раманівські СМУГИ підкладки, як показано на Рис. 5.48.

Як показано на Рис. 5.51, мода 85 см<sup>-1</sup> (Р1) демонструє зміщення в високочастотну область на 21 см<sup>-1</sup> при охолодженні від 300 до 4 К. Така поведінка різко контрастує з малим температурно-залежним зміщенням 2-4 см<sup>-1</sup>, яке спостерігається для всіх інших низькоенергетичних фононних мод нижче 300 см<sup>-1</sup>. У проведених розрахунках показано, що ця мода включає в себе сумарні коливання Sr уздовж осі *x*, деформаційне коливання апікального O(2) і обертання тетраедра CoO<sub>4</sub> навколо осі *x* (Рис. 5.49). Температурно-залежне положення піку можна описати в термінах ангармонічної моделі [167]. У першому наближенні ми використовуємо цю модель для опису температурної залежності положення фононів і ширини ліній. Результат апроксимації експериментальних даних в рамках даної моделі зображені червоними лініями на Рис. 5.51. Що стосується P(1), то значне відхилення частоти фононів проявляється при температурах вище 225 К, тоді як ангармонічна модель дає хороший опис ширини. Обертання тетраедру СоО<sub>4</sub>, в основному, відповідає за це відхилення, аналогічно тому, як це описано в тонкій плівці BiFeO3 з тетрагональної структури. У ВіFeO<sub>3</sub> великий близькою ДО 3CVB V високочастотну область і сильне збільшення інтенсивності фононних ліній, пов'язаних з нахилом октаедра обговорювались в термінах структурної нестабільності з різними полярними спотвореннями і обертанням. У нашому  $CoO_4$ утворюють тетраедричні ланцюги, розділені випадку шари одновимірними кисневими вакансійними каналами. Тетраедри затиснуті між октаедричними шарами через апікальні атоми кисню. Така компоновка дуже чутлива до комбінованого зміщення апікального коливання О(2) і обертання  $CoO_4$ . Таким чином, зміщення моди 85 см<sup>-1</sup> в високочастотну область вказує на нестійкість тетраедричної ланцюгової структури. Тетраедр СоО<sub>4</sub>, ШО нахиляється щодо осі х, не може бути стабілізовано через відсутність сусіднього тетраедра oci Цe також підтверджується уздовж Z. рентгеноструктурним аналізом, де було виявлено, що довжини зв'язку і кути тетраедра відхиляються від квазілінійної поведінки зі змінною температурою [248,249].

Найінтенсивніша фононна смуга поблизу 451 см<sup>-1</sup> (Р7) має асиметричну форму, під контуром якої може перебувати п'ять близько розташованих і спектрально нерозділених смуг (див. Рис. 5.49 і 5.50). Одна з них (позначена трикутником) пов'язана з підкладкою. Решта чотири моди можна віднести до змішаних згинальних коливань октаедра CoO<sub>6</sub> і тетраедра CoO<sub>4</sub>. При зменшенні температури мода 451 см<sup>-1</sup> піддається значному зміщення в високочастотну область на 12 см<sup>-1</sup>. Істотний частотний зсув може бути обумовлений великими варіаціями довжини зв'язків при зміні температури [249]. Тепер ми перейдемо до аналізу раманівської смуги 634 см<sup>-1</sup>. Ця мода обумовлена асиметричними коливаннями апікального O(2) в *уг*-площині і коливаннями Co(1)/Co(2) уздовж осі *z*, як показано на Рис. 5.49. При охолодженні і переході через 225 К, мода 634 см<sup>-1</sup> відчуває невелике зміщення в червону область на 1.5 см<sup>-1</sup>. Це корелює зі збільшенням відстані між O(2) і Co(2) тетраедра з пониженням температури. Перенормування енергії фононів може також обумовлено сильною взаємодію апікальних O(2) і екваторіальних коливань O(1) з пелюстками  $t_{2g}$  і  $e_g$  орбіталей. Нагадаємо, що були запропоновані дві електронні конфігурації: (і) октаедрична  $(t^4_{2g}e^2_g)$  і тетраедрична  $(e_g^3t^3_{2g})$  для Co<sup>3+</sup> і (іі)  $t^5_{2g}e^2_g$  і  $e_g^4t^3_{2g}$  для гібридизації Co 3*d* і O 2*p* станів. Ці електронні конфігурації є активними ян-теллеровськими. У цьому світлі додаткові раманівські моди поблизу 651.5 і 697.6 см<sup>-1</sup> активуються локальними спотвореннями. Відзначимо, що мультифероїк CuO володіє подібною активованою фононною модою при низьких температурах без ідентифікації структурного фазового переходу [10]. Конкуренція полярних і



Рис. 5.51. Температурна еволюція частоти, ширини лінії і інтенсивності, нормованої на бозе-температурний коефіцієнт мод: (a) 85 (P1), (b) 451 (P7) і (c) 634 см<sup>-1</sup> (P10). Суцільні червоні лінії описують експериментальні дані в рамках ангармонічної моделі. Інтенсивність фононних ліній описується експоненціальним рівнянням: I(T)~exp(- $k_BT/\Delta$ ).

неполярних спотворень гратки відповідальна за нестійкість решітки. Оскільки раманівська спектроскопія дуже чутлива до локальних спотворень решітки, поява активованих мод може бути не зв'язана з появою структурного фазового переходу.



Рис. 5.52. (а) Температурно-залежні раманівські спектрі тонкої плівки ВМ-SCO в високочастотному діапазоні. Пунктирні вертикальні лінії проведені для візуалізації зміщення смуг. Спектри апроксимувались сумою лоренцевих профілів. Червона штрихова лінія є сумою апроксимуючих лоренцевих контурів, а тонкі лінії є окремі лоренціани. Обчислені раманівські частоти позначено помаранчевими смугами. (b)-(c) Температурна залежність положення смуг, ширини і нормованої інтегральної інтенсивності активованих мод (b) 651.5 і (c) 697.6 см<sup>-1</sup>, відповідно (позначені вертикальними стрілками). Суцільні червоні лінії відображають апроксимацію експериментальних даних за допомогою ангармонічної моделі. Інтенсивності фононів коригуються на бозетемпературний фактор і описуються експоненціальним рівнянням: I(T)~exp(- $k_BT/\Delta$ ).

Як показано на Рис. 5.52. активовані моди 651.5 і 697.6 см<sup>-1</sup> піддаються невеликому зміщення в червону область приблизно на 5 см<sup>-1</sup> при зниженні температури, а їх ширина і частотне положення в значній мірі описуються ангармонічною фононною моделлю з малим стрибком при T=130-140 К і відхилення вище 225 К (див. суцільні червоні лінії на Рис. 5.52). Ця аномалія може бути пов'язана з розглянутою вище електричною і гратковою нестійкістю.

Нарешті, ΜИ хотіли б підкреслити, ЩО температурна еволюція інтенсивності фононних ліній описується експоненціальним рівнянням  $I(T) \sim \exp(-k_B T/\Delta)$ . За винятком 85 см<sup>-1</sup> моди,  $\Delta$  становить 103-107 К для решти Зазвичай інтенсивність раманівського розсіювання тонкої плівки МОД. пропорційна квадрату похідної уявної частини діелектричної функції, нормованої на глибину проникнення падаючого світла в зразок. Незначна залежність діелектричної проникності від температури вказує на те, що цей сценарій не реалізується в тонких плівках SrCoO<sub>2.5</sub>. Один з можливих сценаріїв може полягати в зменшенні обсягу розсіювання з підвищенням температури, яке виникає через посиленої дифузії кисню. Іншим можливим сценарієм є зміна функції температури, викликаної електронною поляризуємості ЯК та структурною нестійкістю. Відзначимо, що частоти фононів і ширини ліній показують слабкі аномалії поблизу Т=130-140 К.

# 5.6. Структурна еволюція браунмілерита SrFeO<sub>3-х</sub> в перовскітну структуру

Мультивалентна природа оксидів перехідних металів призводить до різної стехіометрії кисню, що індукує різні фізичні властивості. Як це обговорювалось в попередньому розділі, структура типу браунмілерит (ВМ) є особлива кисневодефіцитна структура перовскіту (PV), яка складається з тетраедричних шарів з кисневими вакансійними каналами (OVC), що чергуються з октаедричними. OVC грає ключову роль в іонній провідності і/або зберігання кисню. Повідомлялося, що ВМ оксиди перехідних металів, включаючи SrCoO<sub>3-x</sub> (SCO), в яких було виявлено топотактичний фазовий перехід, демонстрували здатність поглинати кисень [254]. SCO можна стабілізувати у двох різних кристалічних фазах залежно від вмісту кисню х: BM з х=0.5 і PV з х=0. Ці дві фази можуть бути зворотно-переключені шляхом отримання або втрати кисню. З іншого боку, іонна провідність в BM дуже анізотропна, що свідчить про високу провідності вздовж напрямку OVC. Примітно, що для досягнення іншої орієнтації OVC плівки BM наносяться на інша площину кристалічної підкладки, оскільки орторомбічна структура BM має різні постійні решітки відносно осі кристала. Шляхом перемикання орієнтації OVC в структурі BM більш висока іонна провідність може бути досягнута уздовж OVC, яка нахилена на  $45^{\circ}$  відносно ланцюга тетраедричних одиниць. Завдяки цим цікавим унікальним властивостям структури BM, вона може бути застосована для різних електронних пристроїв.

SrFeO<sub>3-х</sub> (SFO) також показує топотактичний фазовий перехід між BM і PV, що може бути досягнуто при відносно низьких температурах [255]. SrFeO<sub>3</sub> має кристалічну структуру PV і демонструє металеву поведінку. SrFeO<sub>2.5</sub> має кристалічну структуру ВМ, що містить по черзі укладені октаедричні FeO<sub>6</sub> і тетраедричні FeO<sub>4</sub> шари. Шари складаються уздовж орторомбічної осі b, а кисневі вакансійні канали (OVC) розташовані уздовж орторомбічного напрямку [101] в межах тетраедричних шарів. В цьому підрозділі ми наведемо результати дослідження епітаксійних тонких плівок (≈18 нм) SrFeO<sub>3-х</sub> (SFO) на підкладці STO (001) з використанням PLE і наступних процесів відпалу [20]. Кристалічна структура отриманої тонкої плівки SrFeO<sub>3-х</sub> змінюється від BM (х=0.5) до PV (x=0) в залежності від рівня кисневого дефіциту (x). Рівень кисневого дефіциту можна контролювати відповідно до парціального тиску кисню (ОРР) після відпалу. На Рис. 5.53 (а) показані рентгенограми трьох типових зразків тонкої плівки SFO. Ми можемо бачити додаткові піки поряд з основними в XRD спектрі ВМ<sub>іл</sub>. Існування додаткових піків вказує на те, що постійна решітки, паралельна поверхні плівки, подвоюється завдяки повороту на 90°. У міру збільшення ОРР, постійна гратки припиняє подвоєння уздовж плівки, а кристалічна структура тонкої плівки перетворюється в РV-подібну, втрачаючи

додаткові піки в XRD спектрі. Цікаво, що коли плівка SrFeO<sub>2.5</sub> осідає на SrTiO<sub>3</sub> (STO) (001) підкладці за допомогою імпульсної лазерної епітаксії (PLE), можна отримати два різних зразка SrFeO<sub>2.5</sub> в залежності від орієнтації тетраедричного шару (FeO<sub>4</sub>) (ODTL) відносно поверхні плівки: один BM має ODTL паралельну поверхні плівки (позначений як BM<sub>ip</sub> на Рис. 5.53 (b)), а інший BM має ODTL, перпендикулярну орієнтацію до поверхні плівки (позначений як BM<sub>oop</sub> на Рис. 5.53 (b)). Існування цих двох можливих BM-фаз на поверхні підкладки дає можливість досліджувати не тільки фонони в *ab*-площині, а й фонони уздовж осі *c* орторомбічної структури BM.



Рис. 5.53. (а) Рентгеноструктурний аналіз трьох представників SFO-плівок на підкладці STO (SFO/STO). (b) Тривимірні кристалічні структури трьох зразків: PV і BM (BM<sub>ip</sub> і BM<sub>oop</sub>).

#### 5.6.1. Оптичні вимірювання

Оптична спектроскопія - витончена експериментальна техніка, яка може виявити аномалії в електронній та фононній структурі кристалів. Тут нас цікавлять фононні моди, які є колективними збудженнями коливань решітки і можуть нести інформацію щодо кристалічної структури зразка. Ми отримали спектри відображення наших SFO-тонких плівок на STO підкладці в області IЧ діапазону (50-700 см<sup>-1</sup>) з використанням IЧ спектрометра (Vertex 80v, Bruker), оснащеним болометром охолодженим до 4.2 К. Для дослідження впливу температури, зразки охолоджували в проточному кріостаті. На Рис. 5.54 показані виміряні спектри відбиття всіх наших тонких плівок SFO на STO (SFO/STO) разом з підкладкою STO в IЧ області.



Рис. 5.54. Спектри відбиття всіх SFO/STO зразків, включаючи зразок, оброблений при OPP=500 тор і STO-підкладки. Спостерігаються переважно три сильні фононні моди підкладки STO. Зразок, оброблений при OPP=500 тор, демонструє сильне поглинання Друде, виміряний в далекому ІЧ діапазоні, в той час як інші зразки показують невеликі провали, викликані поглинанням плівок.

Оскільки наші плівки тонкі (~18 нм) і прозорі в ІЧ області, в спектрах можна виявити фононні моди притаманні підкладці та SFO. В ІЧ діапазоні STO має чотири ІЧ-активних фононних моди: 93 (мода Слейтера), 176, 436 (з'являється нижче 105 К) і 548 см<sup>-1</sup> (мода Аксе) [256]. Ми чітко бачимо три фононних моди STO підкладки в виміряних спектрах всіх зразків SFO/STO; вони здаються сильними провалами поблизу 50, 175 і 480 см<sup>-1</sup> в спектрах відбиття. Ми також можемо спостерігати невеликі провали на різних частотах, які є фононними модами тонких плівок SrFeO<sub>3-x</sub>. Щоб відокремити фононні моди тонких SFO плівок від виміряних спектрів відбиття зразків SFO/STO, ми використовуємо високу і плоску відбивну здатність підкладки STO в ІЧ діапазоні. Доступні області становлять 100-430 см<sup>-1</sup> [ $R(\omega)\approx97\%$ ] і 550-700 см<sup>-1</sup> [ $R(\omega)\approx88\%$ ]. Зауважимо, що поглинання плівки SrFeO<sub>3-x</sub> в ІЧ діапазоні відсутнє, за винятком абсорбції світла фононами.

Однак при зменшенні х плівка SrFeO<sub>3-х</sub> стає все більш металевої. Металева плівка SrFeO<sub>3-х</sub> демонструє додаткове поглинання Друде, як показано в спектрі відбиття зразка SFO/STO, обробленого при OPP=500 тор на Рис. 5.54. Сильне поглинання Друде екранує фононні моди. Тому ми виключаємо цей SFO зразок оброблений при 500 тор з нашого подальшого обговорення. Ми розрахували фононні моди за допомогою оболонкової моделі [147]. Параметри наведені в Таблиці 5.6 та 5.7.

Іон	<i>Y</i> (e)	$K(eB/Å^2)$	Атомна пара	A <sub>ij</sub> (eB)	$ ho_{ij}( m \AA)$	C <sub>ij</sub> (eBÅ)
Fe <sup>3+</sup>	1.0	990	$\mathrm{Fe}^{3+}\mathrm{-O}^{2-}$	3358.40	0.265	0
$\mathrm{Sr}^{2+}$	1.0	30	$\mathrm{Sr}^{2+}\mathrm{-O}^{2-}$	3219.96	0.307	0
O <sup>2-</sup>	-2.5	19	O <sup>2-</sup> -O <sup>2-</sup>	249.38	0.352	0

Таблиця 5.6. Адоптовані параметри міжатомних потенціалів для SrFeO<sub>2.5</sub>.

Іон	<i>Y</i> (e)	$K(eB/Å^2)$	Атомна пара	A <sub>ij</sub> (eB)	$ ho_{ij}( m \AA)$	C <sub>ij</sub> (eBÅ)
Fe <sup>3+</sup>	1.029	915.4	$\mathrm{Fe}^{3+}\mathrm{-O}^{2-}$	1560.0	0.299	0
Sr <sup>2+</sup>	1.831	9.5	$\mathrm{Sr}^{2+}\mathrm{-O}^{2-}$	1435.7	0.337	0
O <sup>2-</sup>	-2.513	35.5	O <sup>2-</sup> -O <sup>2-</sup>	22764.0	0.149	0

Таблиця 5.7. Параметри міжатомних потенціалів для SrFeO<sub>3</sub>.

Для порівняння ми також виконали динамічні обчислення в рамках оболонкової моделі для SrFeO<sub>3</sub>. Прийняті параметри моделі оболонки наведені в Таблиці 5.7. Три моди  $T_{1u}$  зі значеннями 172, 249 і 559 см<sup>-1</sup> розраховані (див. верхні панелі на Рис. 5.55 і Рис. 5.56). Обчислені моди добре узгоджуються з модами, що спостерігаються поблизу 214, 294 і 578 см<sup>-1</sup>. Розраховані власні вектори трьох ІЧ-активних фононних мод зображені на Рис. 5.56. Щоб визначити кристалічну групу ВМ<sub>оор</sub> і ВМ<sub>ір</sub>, ми провели динамічні обчислення для кристалічних груп *Ibm2*, *Pbma* і *Icmm*. Ми виявили, що просторова група *Pbma* дає кращий опис експериментальних даних по енергіям фононів і орієнтаційної залежності. На Рис. 5.55 представлені розрахункові ІЧ-активні фононні моди ВМ<sub>оор</sub>, ВМ<sub>ір</sub> і РV кристалів. Тут спектри ВМ<sub>оор</sub> (BM<sub>ір</sub>) є ІЧ-активні моди, поляризовані в площині *yz*(*xy*). Варто відзначити, що *x*, *y* і *z* осі відповідають осям *a*, *c* і *b* орторомбічного кристала, відповідно (Рис. 5.53 (b)). Розраховані нормальні моди також зображені на Рис. 5.57.

На Рис. 5.58 (а) показані спектри коефіцієнтів поглинання всіх плівок SFO, які були отримані з аналізу спектрів пропускання. Зразок  $BM_{oop}$  демонструє інакшій фононний спектр в порівнянні з іншими зразками, оскільки ми провели відпал  $BM_{ip}$  при різних OPP. У міру збільшення OPP фононні моди демонструють систематичну еволюцію до OPP=0.5 тор, потім різка структурна зміна між OPP=0.5 і 1 тор, а потім ще одна систематична еволюція до OPP=80 тор і вище. Може існувати структурний перехід між OPP=0.5 і 1 тор. Ми зв'язали обрані дев'ять фононних мод BM, які мають відносно велику

інтенсивність з нашими експериментальними даними, і позначили їх як P(1-9) відповідно до наших розрахунків (Рис. 5.55). Наведені моди позначені суцільними вертикальними лініями на Рис. 5.55 і можуть бути розділені на дві групи: моди пов'язані з деформаційними коливаннями Fe-O P(1, 3-5) і Fe-O валентними коливаннями P(2, 6-9), які добре узгоджуються з попередньо-повідомленими в інших матеріалах BM [257]. Три фононні моди PV позначені як T(1-3).



Рис. 5.55. Розраховані ІЧ-активні моди SrFeO<sub>3</sub> ( $Pm\bar{3}m$ ) і SrFeO<sub>2.5</sub> (Pbma) для конфігурацій ВМ<sub>ір</sub> (E||x, y) і ВМ<sub>оор</sub> (E||y, z). Інтенсивність фононних коливань розрахована з використанням GULP, як описано в тексті. Фонони в зеленому пунктирному прямокутнику недоступні в нашому експерименті із-за поглинання підкладки STO.





Рис. 5.56. Схематичне представлення розрахованих ІЧ-активних нормальних мод в SrFeO<sub>3</sub>. Розраховані частоти показані в скобках. Амплітуда коливань представлена довжиною стрілок. Fe – кулі гірчичного кольору, O та Sr - червоні та зелені кулі, відповідно.

Мода P(1) спостерігається як в спектрах поглинання  $BM_{oop}$ , так і в спектрі  $BM_{ip}$ . При зменшенні рівня вакансій кисню ця фононна мода пом'якшується, а її спектральна вага пригнічується в PV (OPP=1 i 80 тор). Згідно з нашими розрахунками, моду P(2) можна спостерігати тільки в  $BM_{oop}$ , оскільки коливання відбуваються тільки уздовж осі *z*. Відзначимо, що задана резонансна частота моди P(2) відносно велика в порівнянні із заданими резонансними частотами P(3) і P(4) (Таблиця 5.8). P(3) (344 см<sup>-1</sup>) можна бачити як в  $BM_{ip}$ , так і в  $BM_{oop}$  і має майже таку ж розраховану резонансну частоту, як P(2) (343 см<sup>-1</sup>). P(3) існує навіть в PV. Мода P(4) спостерігається тільки в  $BM_{ip}$ , і в міру збільшення OPP спектральна вага цієї лінії значно зменшується. Моду P(5) можна спостерігати як в  $BM_{oop}$ , так і в  $BM_{ip}$ . Згідно з розрахунками, мода P(5)  $BM_{oop}$  показує сильнішу силу осциляції, ніж в  $BM_{ip}$ . Згідно з розрахунками, мода P(5) як в  $BM_{oop}$ , так і  $BM_{ip}$  демонструють зміщення атомів уздовж осі *y*, а інтенсивність має схоже значення, як показано на Puc. 5.55.



Рис. 5.57. Схематичне зображення найбільш інтенсивних ІЧ-активних мод Р1-Р9 з розрахованими частотами в скобках. Fe та O – кулі гірчичного та червоного кольору, відповідно.

Ми можемо бачити, що дана мода має асиметричний контур з високочастотної сторони, який може бути розкладений на складові контури в зразку  $BM_{oop}$ . Ці моди не з'являються в обчислених фононних спектрах і можуть виходити з некубічної кристалічної симетрії  $BM_{oop}$  зразка [257]. P(6) спостерігається як в  $BM_{oop}$ , так і в  $BM_{ip}$ . По мірі зменшення рівня кисневих вакансій ця фононна мода посилюється, і коли BM перетворюється в PV, ця фононна мода переходить в моду T(3). P(7) спостерігається тільки в  $BM_{ip}$ , і по мірі збільшення OPP, мода втрачає свою спектральну вагу і має невелике червоне зміщення. Коли структура трансформується в PV, мода P(7) зливається з модою P(6) і переходить в моду T(3) PV фази. Моди P(8) і P(9) спостерігаються тільки в  $BM_{oop}$  і пов'язані з коливаннями апікального кисню в октаедрі.

У зразках PV (1, 80 тор) ми спостерігали не тільки T(1-3) фононні моди, але також три ВМ-фононні лінії Р (1, 3 і 4), що вказує на те, що РV зразок містить більшу частину РV фази і меншу частину ВМ<sub>ір</sub> фази. З іншого боку, в зразку 0.5 тор спостерігається Т(1) фонон, а його загальна спектральна форма схожа на форму відповідної моди в ВМ<sub>ір</sub>, що можна пояснити тим, що цей зразок представляє собою змішану фазу з великим вмістом BM<sub>ір</sub> фази. Примітно, що згідно з попереднім дослідженням [255], тонка SFO<sub>3-х</sub> плівка демонструє проміжні і гомогенні фази при топотактичному фазовому переході від BM PV при підвищених температурах через присутність ДО делокалізованних атомів кисню. Однак при кімнатній температурі плівка стабілізується. Слід зазначити, що P(2), P(8) і P(9) спостерігаються тільки в ВМ<sub>оор</sub> зразку, оскільки задіяні коливання відбуваються лише в напрямку z, а їх відносні резонансні частоти вище, ніж у інших спостережуваних фононів, у порівнянні з відповідними обчисленими резонансними частотами (Таблиця 5.8). Ми припускаємо, що ця аномальна поведінка P(2), P(8) і P(9) обумовлена нестійкістю апікальних атомів кисню.



Рис. 5.58. Лінійний коефіцієнт поглинання тонких плівок SFO при різних рівнях кисневих вакансій. Товсті лінії являють собою виміряні дані, а тонкі лінії представляють собою окремі фононні моди. Товсті штрихові чорні лінії є сумою апроксимуючих контурів. Інтенсивні ліній позначені індексами P(1-9) для BM і T(1-3) для PV.

На Рис. 5.59 (а) показані спектри поглинання наших трьох репрезентативних зразків у ВМ<sub>ір</sub>, ВМ<sub>оор</sub> (OPP=0.01 тор) і PV (OPP=80 тор) при
трьох обраних температурах. При зменшенні температури фононні моди стають більш вираженими, оскільки ефекти температурного розмиття зменшуються. При низьких температурах ангармонізм викликає теплове стиснення гратки, що приводить до зміщення фононних частот в високоенергетичну область. Ми додали вертикальні пунктирні лінії, щоб проілюструвати залежність зміщення частоти від температури. Зауважимо, що всі обговорені фононні моди зміщуються в високоенергетичну область (відзначені синіми пунктирними лініями), за винятком моди P(9) при ~629 см<sup>-1</sup> в зразку BM<sub>оор</sub>, яка відзначена

лініями), за винятком моди P(9) при ~629 см<sup>-1</sup> в зразку BM<sub>оор</sub>, яка відзначена червоною пунктирною лінією. Щоб більш чітко відобразити зміщення фононної моди, ми показуємо співвідношення  $\omega_0(T)/\omega_0(300 \text{ K})$  фононів на Рис. 5.59 (b), де  $\omega_0(T)$  представляє центральну частоту кожного фонона при температурі Т. Тільки мода P(9) має червоний зсув на 0.3%; інші фонони зазнають зміщення в високоенергетичну область на 0.6%-3.0%. Це аномальне червоне зміщення пов'язано з нестійкістю апікального атома кисню в структурі BM<sub>ip</sub>. Схоже, що в структурі BM SrFeO<sub>2.5</sub> тетраедричне впорядкування може спотворювати октаедри, що призводить до нестабільності апікального атому кисню октаедрів. Ця нестійкість змушує апікальні атоми кисню зміщуватися від центрального іону Fe в FeO<sub>6</sub> і до тетраедра FeO<sub>4</sub>. Через ці переміщення, типове упорядкування тетраедричних і октаедричних шарів ослаблене в структурі, що нагадує структуру SrFeO<sub>2</sub> з нескінченними (FeO<sub>2</sub>) шарами і тетраедричними ланками між шарами, як показано на Puc. 5.59 (c) і 5.59 (d).

Іпоие з співавторами [258] повідомили, що в ВМ існує два дифузійних канали кисню, які є високо анізотропними: дифузія в кожному тетраедричному або октаедричному шарі і дифузія через тетраедричні і октаедричні шари. Дифузія усередині шарів вище. Це підтверджується нашими експериментальними результатами; тобто апікальний кисень в октаедрі нестійкий, а сила зчеплення з Fe



Рис. 5.59. (а) Температурно-залежні лінійні коефіцієнти поглинання трьох репрезентативних зразків. Спектри відмічені синім кольором - демонструють зсув в високоенергетичну область і червоним — зсув в низькоенергетичну область. Вертикальні пунктирні лінії нанесені на графік, щоб чітко проілюструвати фононний зсув. (b) Для ілюстрації фононного зсуву відображаємо температурну залежність  $\omega_0(T)/\omega_0(300 \text{ K})$ . При охолодженні Р(9) показує червоний зсув, в той час як інші демонструють зсув в високоенергетичну область. (c) Структура кристалу ВМ. Для ясності Sr не показано. (d) Кристалічна структура кристалів SFO. Для ясності Sr не показано.

менше ніж з екваторіальним атомом кисню. Таким чином, апікальний кисень в октаедрі, з більшою ймовірністю, буде брати участь в іонній провідності. Більш того, нестійкість, притаманна ВМ SFO, як видається, викликає низькотемпературну кисневу рухливість, що було запропоновано Paulus зі співавторами [259].

Експ. Мода Розр. Тип коливань см<sup>-1</sup>  $cm^{-1}$ P(1)  $B_{2u}(y)$  (FeO<sub>4</sub> i FeO<sub>6</sub> деформаційні коливання) 282 311 P(2)  $B_{1u}(z)$  (FeO<sub>4</sub> i FeO<sub>6</sub> валентні коливання вздовж *z*-осі) 329 343 P(3)  $B_{2u}(y)$  (FeO<sub>6</sub> i FeO<sub>6</sub> деформаційні коливання в *xy*-площині) 302 344 P(4)  $B_{3u}(x)$  (FeO<sub>6</sub> i FeO<sub>6</sub> деформаційні коливання в *ху*-площині) 311 346 P(5) 336 361  $B_{2\mu}(y)$  (FeO<sub>4</sub> i FeO<sub>6</sub> деформаційні коливання) P(6)  $B_{2u}(y)$  (FeO<sub>4</sub> валентні коливання в *ху*-площині) 577 592 P(7)  $B_{3u}(x)$  (FeO<sub>4</sub> валентні коливання в *ху*-площині) 589 604 P(8)  $B_{1\mu}(z)$  (FeO<sub>4</sub> i FeO<sub>6</sub> валентні коливання вздовж *z*-осі) 620 619  $B_{1u}(z)$  (FeO<sub>4</sub> i FeO<sub>6</sub> валентні коливання вздовж *z*-осі) P(9) 629 621

Таблиця 5.8.Список експериментально-виявлених і розрахованих, типи коливань для зразка SrFeO<sub>2.5</sub> з *Pbma* симетрією.

На завершення цього підрозділу слід підвести підсумки дослідження. Нами були отримані тонкі плівки SrFeO<sub>2.5</sub> з різною орієнтаціє FeO<sub>4</sub> шару (BM<sub>00</sub> площинне розташування FeO<sub>4</sub> та BM<sub>ip</sub> - позаплощинне розташування FeO<sub>4</sub>) на SrTiO<sub>3</sub> підкладці. З виміряних спектрів відбиття в області дальнього IЧ діапазону ми отримали спектри коефіцієнтів поглинання всіх наших зразків. В спектрах поглинання ми спостерігали характерні фононні моди для кожного зразка і порівнювали їх з результатами проведених розрахунків динаміки гратки. Ми виявили, що зразок, оброблений при OPP=0.5 тор, мав неоднорідну змішану BM<sub>ip</sub> і PV-фазу з переважанням BM<sub>ip</sub> фази при кімнатній температурі, тоді як зразки, оброблені при OPP = 1 і 80 тор, представляли собою змішану фазу з домінуванням PV фази при кімнатній температурі. Наші дослідження забезпечують краще розуміння для проектування нових провідних матеріалів.

#### 5.7. Висновки до Розділу 5

1. Показано, що введення легуючих домішок  $\operatorname{Ru}_{x}(x=0-0.2)$  в  $\operatorname{Sr}_{2}\operatorname{Ir}_{1-x}\operatorname{Ru}_{x}O_{4}$  призводить до швидкого ослаблення магнітних та граткових збуджень, що свідчить про тісний зв'язок магнітних, структурних і електронних підсистем.

2. Виявлено в Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (*x*=0-0.2) співіснування фононних мод, пов'язаних з коливаннями октаедрів Ir(Ru)O<sub>6</sub> в досліджуваному діапазоні легування.

3. Виникнення двох конкуруючих спотворень гратки означає, що  $Sr_2Ir_1$ ,  $_xRu_xO_4$  має неоднорідне магнітний, структурний і електронний стан. Це обумовлено заміною  $Ir^{4+}$  іонами  $Ru^{4+}$ , що викликає поділ електронної фази, оскільки перенесення заряду від іонів  $Ru^{4+}$  до  $Ir^{4+}$  блокується щілиною Мотта.

4. За допомогою резонансних методик ZF- $\mu$ SR та ЕПР виявлено послідовну еволюцію спінових кореляцій в Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub>, що обумовлено наявністю декількох різних магнітних енергетичних шкал. При підвищених температурах відбувається перехід в незв'язану драбину. В раманівських спектрах Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> виявлено двомагнонну смугу, що обумовлена наявністю короткочасних спінових кореляцій, яка підпорядковується температурно-лінійному закону зміни положення, інтенсивності та на півширини смуги. Така поведінка означає, що локальні спінові кореляції підпорядковані конкуренції між тепловими і квантовими флуктуаціями і що Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> є близьким до квантовокритичної точки з упорядкованого боку.

5. Вперше досліджено Са<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> методом раманівського розсіювання та виявлено набір конкуруючих м'яких мод, що належать до параелектричної та до сегнетоелектричної орторомбічної фазі.

6. Вперше досліджено та виявлено аномалії в коливальних спектрах тонких плівок  $SrCoO_{2.5}$  та  $SrFeO_{2.5}$ , що були обумовлених структурною та електронною нестійкістю тетраедричних ланцюгів. Наше дослідження підкреслює ключову роль одновимірних тетраедричних ланцюгів у визначенні структурних і електронних властивостей  $SrCoO_{2.5}$  та  $SrFeO_{2.5}$ .

### РОЗДІЛ 6. ГЕОМЕТРИЧНО ФРУСТРОВАНІ СПІНОВІ СИСТЕМИ

#### 6.1. Вступ

Квантова спінова рідина - особливий магнітний стан речовини, що характеризується тим, що при зниженні температури не відбувається впорядкування спінів через сильні флуктуації та короткодіючі кореляції. Такі явища можуть виникнути внаслідок конкуренції декількох взаємодій, які не можуть бути одночасно реалізовані. Пошук матеріалів, в яких може бути виявлена спін-рідинна фаза, є однією з перспективних завдань сучасної фізики. Хоча вперше спінові рідини були передбачені в 1970-х роках, до 2012 року їх існування не було доведено. Довести існування подібного об'єкта вдалося в речовині мінерального походження кристалі гербертсмітиту —  $(ZnCu_3(OH)_6Cl_2)$ . Кристалічна гратка даного кристала нагадує візерунок японської плетінки - кагоме. Атоми міді гербертсмітиту розташовані в кутах трикутників такої кагоме-гратки, що приводить до просторової геометричної фрустрації розташування спінів.

Нещодавно була виказана ідея, що в Ва<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> може бути реалізовано спін-рідинний стан за рахунок просторового розупорядкування Cu та Sb атомів в кристалічній гратці. Нами були проведено порівняльний аналіз раманівських спектрів сімейства перовскітного з'єднання 6H-типу Ва<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co i Cu) в сукупності з теоретичними розрахунками раман-активних фононних мод [21].

Нещодавно було показано, що спін-рідинний стан може спостерігатися в кристалах зі стільниковим типом решітки, в яких перехідний метал з конфігурацією  $d^5$  знаходиться в центрі октаедричного оточення. Основний стан в даному типі матеріалів може бути розраховано за допомогою моделі Китаєва [32-34]. Важливим висновком даної моделі є фракціоналізація магнітних спінів в таких специфічних матеріалах, та поява набору особливих квазічастинок - майоранівських ферміонів. На Рис. 6.1 наведена стільникова гратка  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>, де в вершинах шестикутників знаходяться атоми Ru. Квантові спіни послідовно

фракціоналізуються на колективізовані і локалізовані майорановскі ферміони при відповідній температурі кросоверу T<sub>H</sub>. При подальшому зниженню температури, нижче T<sub>L</sub>, локалізовані ферміони заморожуються в топологічноупорядкованому спін-рідинному стані і тільки колективізовані майоранівські ферміони залишаються рухомі. Однак ідентифікація майоранівських ферміонів залишається складним завданням. За допомогою раманівської спектроскопії можна зондувати тільки колективізовані пари майоранівських ферміонів. На Рис. 6.1 наведено фрагмент стільникової решітки з падаючим і розсіяним фотонами з частотами  $\omega_i$  і  $\omega_f$ , відповідно [32-34,260]. Так само ми привели діаграму Фейнмана для раманівського розсіювання, яка відповідає створенню або анігіляції пари майоранівских ферміонів. Саме ідентифікація двоферміонного розсіювання в раманівських спектрах і є відмінною рисою спінової фракціоналізації.



Рис. 6.1. (верхня панель) Схематичний рисунок двомірної стільникової Ru гратки. Сині, зелені червоні зв'язки відображають та ізінгову взаємодію між х, у і zкомпонентами, відповідно. Падаючий  $(\omega_i)$  і розсіяний фотони  $(\omega_f)$ . (нижня панель) Діаграма Фейнмана для раманівського розсіювання, яка відповідає створенню або анігіляції пари майоранівських ферміонів. В даному процесі фотон створює два ферміона з енергіями  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ , тому раманівський зсув  $\omega = \omega_f - \omega_i$  дорівнює  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  [260].

#### 6.2. Дослідження сімейства перовскітів Ва<sub>3</sub>МА<sub>2</sub>О<sub>9</sub> (M=Zn, Co та Cu)

Сімейство 6Н-перовскітів  $Ba_3MA_2O_9$  (М-перехідний метал, A=Sb, Ti) характеризується наявністю складної трикутної гратки [261]. Основний будівельний блок  $Ba_3MA_2O_9$  складається з магнітних  $MO_6$  і немагнітних октаедричних шарів  $AO_6$ . Оскільки іони  $M^{2+}$  і  $A^{5+}$  займають кристалографічноеквівалентні положення, місце і структурний безлад є неминучими, надаючи сильний вплив на магнітні властивості кристалу. Дійсно, в залежності від хімічних варіантів ці сполуки виявляють різноманітні основні стани, включаючи квантові спінові рідини, випадковий синглетний стан,  $120^0$  упорядкування і заморожування спінів. Таким чином, важливо зрозуміти зв'язок між локальною структурою і магнетизмом. Раманівська спектроскопія ефективний і чутливий інструмент, який може одночасно досліджувати граткові і спінові збудження. Таким чином, порівняння спектрів раманівського розсіювання між  $Ba_3MA_2O_9$  (M=Zn, Co i Cu) може пролити світло на взаємодію між гратчастими, орбітальними і спіновими ступенями свободи [262].

Немагнітний  $Ba_3ZnSb_2O_9$  кристалізується в структуру з симетрією  $P6_3/mmc_2$ , що містить подвійні октаедрічні шари Sb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, розділені єдиним октаедричним шаром ZnO<sub>6</sub>. Для випадку Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, межують між собою октаедри CuO<sub>6</sub> і SbO<sub>6</sub>, із загальною межею, утворюючи біоктаедри CuSbO<sub>9</sub>, упорядковані уздовж осі с. Димери CuSbO<sub>9</sub> (так звані гантелі Cu-Sb) розташовані між шарами SbO<sub>6</sub>. Стільникова гратка отримана з початкової трикутної гратки в результаті електродіпольних взаємодій між гантелями Sb<sup>5+</sup>-Cu<sup>2+</sup>. Коли стехіометричне співвідношення Cu/Sb більше 8%, гексагональна фаза перетворюється в орторомбічну фазу нижче колективного ян-теллерівського переходу при температурі близько 200 К [261]. Зразок, що знаходиться в орторомбічній фазі, показує замерзання спінів нижче 110 мК або наявність випадкового синглетного стану. У гексагональному Ва<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ян-теллерівські спотворення мають локальний динамічний характер, що призводить до спін-орбітального рідкого стану.

У Ва<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, іони Co<sup>2+</sup> мають крамерсовський дублет основного стану через спін-орбітальну взаємодію, що призводить до ефективної рівнобічної трикутної гратки S=1/2 в площині *ab*. Ва<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> піддається магнітному впорядкування при  $T_N$ =3.8 K з неколінеарною 120<sup>0</sup> структурою [263]. Результати непружного розсіяння нейтронів показують сильне перенормування магнонної дисперсії, ротонподібних мінімумів і розширення ліній по всій зоні Бріллюена, які не можуть бути фіксовані в рамках квазікласичної теорії.

У даному розділі повідомляється про порівняльний аналіз раманівських спектрів трьох з'єднань Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Cu, Co). Знайдено аномалії в спектрах, що пов'язані зі зміною в структурі кристалічної гратки і яскраво виражена квазіпружна складова тільки для магнітних сполук Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Cu i Co). Отриманий результат обговорюється в термінах структурних порушень, а також формування висококорельованого спінового стану.

Монокристали Ва<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Cu, Co, Zn) вирощувалися флюсовим методом в середовищі BaCl<sub>2</sub>. Полікристалічні зразки Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і BaCl<sub>2</sub> змішували з співвідношенням 1:10, розташовувалися в платиновому тиглі і нагрівали в муфельній печі. Ці суміші витримувалися при 1100, 1250 і 1200°С для з'єднань M=Cu, Co i Zn, відповідно, протягом 5 годин, а потім повільно охолоджувались до 900°С зі швидкістю 2°С/год. Отримані кристали промивали перемелювалися залишків флюсів. Кристали водою ДЛЯ видалення i рентгенівської дифракції подрібнювалися порошкової ДЛЯ та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), яка підтвердила наявність лише однієї фази в кристалах Ва<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Раманівські низькотемпературні експерименти були проведені в Незамкнутому циклічному кріостаті з температурним діапазоном Т=7-300 К. Падаюче світло фокусувалось в пляму діаметром 100 мкм на поверхні стільникової (або трикутної) *аb* площини. Спектри розсіянного раманівського розсіювання реєстрували з використанням потрійного спектрометра (Dilor-XY-500), обладнаного ПЗЗ. Спектри раманівського розсіювання були виміряні в квазі-зворотній геометрії з лінією збудження  $\lambda$ ≈532 нм твердотільного лазера Nd:YAG (алюмо-ітрієві лазер з легуванням неодимом). Ніяких помітних ефектів нагрівання не спостерігалося. Для калібрування спектрального положення спектрометра використовувалася Ne-лампа.

# 6.2.1. Раманівські дослідження ВазМSb2O9 (М=Сu, Zn та Co)

Згідно з нещодавно опублікованими структурним даними Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Cu, Zn i Co) має просторову групу Р6<sub>3</sub>/mmc [264-266]. Повне незвідне раманівських мод  $P6_3/mmc$ уявлення для групи дається:  $\Gamma = 5A_{1g}(aa,bb,cc) + 6E_{1g}(ac,bc) + 8E_{2g}(aa,bb,ab)$ . Крім того, є дев'ять німих мод: 2A2g+6B1g+B2g. В орторомбічній фазі Ва3СuSb2O9 (просторова група Стст) аналіз фактор-групи пророкує незвідне уявлення:  $\Gamma = 15A_g(aa,bb,cc) + 11B_{1g}(ab) + 8B_{2g}(ac) + 14B_{3g}(bc).$ Для інтерпретації експериментально спостережуваних мод, ми провели розрахунки в пакеті Gulp [211]. Параметри, що були використані в оболонковій моделі наведені в Таблиці 6.1.

Атом	A (eB)	ρ(Å)	$C (eB Å^6)$	X  e	Y  e	K (eB /Å)
Ba	4946.875	0.305541	0	2.0	0	0
Cu	3860.6	0.2427	0	1.0	1.0	99999
Zn	890.42	0.314	0	2.0	0	0
Со	1670.2416	0.2859	0	2.0	0	0
Sb	1480.529	0.3585	0	5.0	0	0
0	22764	0.149	27.88	0.869	-2.869	36

Таблиця 6.1. Список параметрів оболонкової моделі

У спробі прояснити структурні і магнітні аномалії в  $Ba_3CuSb_2O_9$  і  $Ba_3CoSb_2O_9$ , ми, в першу чергу, зосередимось на немагнітному аналогу  $Ba_3ZnSb_2O_9$ , який не має структурного фазового переходу і безладу у розміщенні атомів в кристалічній гратці.

На Рис. 6.2 представлені раманівські спектри монокристалу Ba<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, виміряні при кімнатній температурі в чотирьох різних (*xx*), (*xy*), (*LL*) і (*RL*) поляризаційних конфігураціях [21]. Ми спостерігаємо 10 гострих інтенсивних фононних мод, які описуються лоренцевими профілями. Зв'язування спостережуваних мод зі специфічною симетрією проводиться з урахуванням поляризаційно-залежних раманівських спектрів і результатів розрахунку (Таблиця 6.2). Піки 49, 113, 325, 486 і 627 см<sup>-1</sup>, які в значній мірі нечутливі до поляризації, можуть бути віднесені до  $E_{2g}$ -симетрії. Моди 93, 282, 393, 613 і 772 см<sup>-1</sup> придушуються в схрещеній поляризаційній геометрії і тому вони можуть мати  $A_{1g}$  симетрію. Обчислені і експериментальні енергії фононів добре узгоджуються один з одним.

Репрезентативні картини зсувів атомів для мод  $A_{1g}$  показані на Рис. 6.3. Однак ми виявляємо, що пік 754 см<sup>-1</sup>, що знаходиться в плечі основної моди Р10, не може бути пов'язаний ні з  $E_{1g}$ , ні з  $E_{2g}$ . Орієнтовно ми пов'язуємо цей пік або з німою модою  $B_{1g}$ , або з двохфононним розсіюванням. Звертає на себе увагу те, що ширина лінії 754 см<sup>-1</sup> становить 23 см<sup>-1</sup>, що більш ніж в два рази ширини лінії основних мод. Як правило, німа мода може бути викликана дефектами або локальними спотвореннями гратки.

На Рис. 6.4 (а) показана температурна залежність раманівських спектрів в (*LL*) поляризації. Кругова поляризація обрана для кращого зв'язку падаючих фотонів з фононами в гексагональній кристалічній гратці. Параметри мод 325.4  $E_{2g}$  (P5) та 772 см<sup>-1</sup>  $A_{1g}$  (P10) витягуються з апроксимації спектрів лоренцевими профілями. Результати наведені на Рис. 6.4 (b). Пікова енергія, що залежить від температури, описується в рамках ангармонічної моделі [167]. Як видно з Рис. 6.4(b), ангармоничність гратки дає розумний опис температурної залежності частот фононів і ширини (див. пунктирні лінії на Рис. 6.4 (b)). Ми не можемо знайти ніяких ознак нестійкості гратки і її недосконалостей. Отже, фононні спектри Ва<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> можуть слугувати еталоном для вивчення більш складних магнітних аналогів Ва<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і Ва<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.



Рис. 6.2. Раманівські спектри  $Ba_3ZnSb_2O_9$ , отримані в (*xx*), (*xy*), (*LL*) і (*RL*)-поляризаціях. Пік поблизу 754 см<sup>-1</sup> відмічені зірочкою.

Тепер звернемося до рівномірного трикутного антиферомагнетики Ва<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. На Рис. 6.5 (а) представлені раманівські спектри Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в поляризаційних конфігураціях (*xx*), (*xy*), (*LL*) і (*RL*) при T=7 і 290 K [21]. Ми ідентифікуємо взаємно однозначну відповідність  $A_{1g}$ -коливальних мод між Ва<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: 93→95, 282→283, 393→390, 613→614, 772→765 см<sup>-1</sup>. Фононні лінії в спектрі Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> приблизно в два рази ширше, ніж в Ва<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Крім того, існує ряд широких смуг, які можуть бути пов'язані з двократно виродженими коливаннями або багатофононним розсіюванням. Ці особливості показують, що Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> містить безлад в розташування атомів. На Рис. 6.5 (b) ми побудуємо температурну залежність моди 772 см<sup>-1</sup>. Як пікова частота, так і ширина лінії відхиляються від ангармонічної моделі при температурах нижче T=100 К. Можливо, це пов'язано зі спін-гратковою взаємодією.

Таблиця 6.2. Список спостерігаємих мод, симетрій фононих ліній і розрахованих частот в см<sup>-1</sup> в точці Г.

$Ba_3ZnSb_2O_9$							
Мода	Експ.	Розр.	Симетрія	Опис			
	(см <sup>-1</sup> )	(см <sup>-1</sup> )	Симстрія				
P1	49	40	$E_{2g}$	Ва(1) і Ва(2) асиметричні коливання в ху			
				площині і валентні коливання Sb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>			
P2	93	97	$A_{1g}$	Ba(2) асиметричні валентні коливання			
				вздовж осі <i>z</i>			
P3	113	123	$E_{2g}$	Ва(1) і Ва(2) асиметричні валентні			
				коливання в ху площині			
P4	282	319	$A_{1g}$	O(2) і Sb асиметричні валентні коливання			
P5	325	339	$E_{2g}$	O(1) і O(2) валентні коливання			
P6	393	416	$A_{1g}$	О(2) асиметричні валентні коливання			
P7	486	491	$E_{2g}$	Sb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> валентні коливання			
P8	613	596	$A_{1g}$	O(1) дихальні коливання в <i>ху</i> площині			
P9	627	665	$E_{2g}$	Sb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> валентні коливання			
P10	772	733	$A_{1g}$	O(2) і Sb асиметричні валентні коливання			



Рис. 6.3. Схематичне представлення обчислених А1g мод в Ва<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Відносна амплітуда коливань представлена довжиною стрілки. Червоні кулі-кисень, гірчичні шари-Sb i рожеві Ha кульки-Ва. декількох рисунках Ва приховані для ясності, коливальна амплітуда яких невелика. Симетрії та розрахункові частоти представлені в лівій частині кристалічних граток.

Як відомо, раманівська спекроскопія може досліджувати магнітні збудження з малою енергією шляхом виявлення подвійних спін-фліп процесів. Дійсно, ми систематичну еволюцію фонового розсіяння при спостерігаємо зміні температури. Оскільки, в основному, задіяні низькоенергетичні збудження, виникнення індукованих дефектами збуджень малоймовірно. Ми обчислюємо динамічну раманівську сприйнятливість для деталізації динамічних властивостей колективних збуджень, можливо, що відносяться до трикутного антиферомагнетика (S=1/2) в квантовій моделі XXZ. Для цього слід отримати раманівську провідність ( $\chi''(\omega)/\omega$ ) яка пропорційна дійсній частині оптичної провідності σ(ω) поділеної на раманівську частоту. Дійсну частину оптичної провідності можна описати за допомогою моделі Друде. Раманівський відгук  $\chi''(\omega)$  можливо отримати шляхом нормування оригінального раманівського спектру  $S(\omega)$  на температурний Бозе-фактор з використанням співвідношення:  $S(\omega) = \chi''(\omega)/(1 - \exp(-\hbar\omega/k_BT))$ . Як показано на Рис. 6.6 (а), інтенсивність квазіпружної низькоенергетичної частини  $\chi''(\omega)/\omega$  (обозначено блакитним кольором) в (*LL*)-поляризації поступово збільшується з пониженням температури. Використовуючи співвідношення Крамерса-Кроніга, динамічна раманівська сприйнятливість визначається наступним чином [267]:



$$\chi^{dyn} = \lim_{\omega \to 0} \chi(k=0,\omega) \equiv \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega$$
(6.1).

Рис. 6.4. (а) Температурна залежність раманівських спектрів  $Ba_3ZnSb_2O_9$ , отримана в (*LL*)-поляризації. (b) Температурно-залежні положення піків і ширин 325.4 (P5) і 772 см<sup>-1</sup> (P10). Пунктирні лінії описуються Рівняннями (4.2) і (4.3).



Рис. 6.5. (а) Раманівські спектри  $Ba_3CoSb_2O_9$  при T=7 і 290 К в (*xx*), (*xy*), (*LL*) і (*RL*)-поляризаціях. (b) Температурна залежність енергії, ширини і нормованної інтегральної інтенсивності 762 см<sup>-1</sup> моди. Інтенсивність фононів корегується на Бозе-фактор. Червоні пунктирні лінії описуються Рівняннями (4.2) і (4.3). Вертикальна лінія вказує на початок ближніх спінових кореляцій.

Інтеграл  $\chi''(\omega)/\omega$  був розрахований в області енергій 25-350 см<sup>-1</sup>, а отримана величина  $\chi^{dyn}(T)$  представлена на Рис. 6.6 (b). Безперервне збільшення  $\chi^{dyn}(T)$ , зі зменшенням температури, нагадує температурну залежність статичної сприйнятливості. Ретельний аналіз даних показує, що  $\chi^{dyn}(T)$  демонструє ступеневе збільшення пропорційне T<sup>0.83</sup>, внаслідок охолодження і переходу через T=100 K. Навколо цієї температури фононна динаміка відхиляється від ангармонічної моделі. Таким чином, ми робимо висновок, що ця температура дає енергетичний масштаб для виникнення короткодіючих кореляцій в трикутній площини. Менш виражена температурна залежність  $\chi^{dyn}(T)$  при

високих температурах, що супроводжується зміною нахилу та пов'язана з переходом до чистої парамагнітної фази з некорельованими спінами.



провідність  $\chi''(\omega)/\omega$  Ва<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> при Рис. 6.6. (a) Раманівська різних температурах. Голубим кольором відмічено магнітний континуум, а пурпурне затінення представляє вклад, обумовлений фононними і мультифононними раманівської смугами. (b)Температурна залежність динамічної сприйнятливості 3i співвідношення Крамерса-Кроніга виведена (6.1).Пунктирна лінія описується ступеневим законом:  $\chi^{dyn}(T) \sim T^{\alpha}$ .

Далі ми обговорюємо результати дослідження з'єднання  $Ba_3CuSb_2O_9$ . На Рис. 6.7 (а) представлені раманівські спектри, виміряні в трьох різних поляризаціях при T=7 і 290 К [21]. Раманівські спектри  $Ba_3CuSb_2O_9$ відрізняються від спектрів  $Ba_3ZnSb_2O_9$  і  $Ba_3CoSb_2O_9$ . Це означає, що кристал з Си має відмінну кристалічну структуру від сполук з Zn і Co. Відомо, що зміна стехіометрії Cu/Sb призводить до гексагонально-орторомбічного переходу Яна-Теллера (JT) при  $T_s$ =200 К [267]. Навіть зразки з однієї партії містять деяку відмінність в стехіометрії. Вивчений кристал складається з двох структурно різних оточень: статичної JT-спотвореної орторомбічної фази і динамічної спінорбітальної заплутаної гексагональної фази.



Рис. 6.7. (а) Раманівські спектри  $Ba_3CuSb_2O_9$  при T=7 і 290 К в (*xx*), (*LL*) і (*RL*) - поляризації. (b) Температурна залежність частоти, ширини і нормованої інтегральної інтенсивності моди 697 см<sup>-1</sup>. Інтенсивність фононів коригується на Бозе-фактор. На вставці зображено коливання, пов'язані з модою 697 см<sup>-1</sup>. Відносна амплітуда коливань визначається довжиною стрілок. Сині/гірчичні кулі позначають Cu/Sb і червоні - кисень. Червоні пунктирні лінії описуються Рівняннями (4.2) і (4.3).

Через безладдя розташування  $Cu^{2+}/Sb^{5+}$  в біоктаедрах CuSbO<sub>9</sub> і мікроскопічного співіснування гексагональної і орторомбічної фаз фононні моди утворюють широкі смуги. В спектрі нами було виявлено дві моди з максимумами 697 і 765 см<sup>-1</sup>. На Рис. 6.7 (b) показана температурна залежність моди 697 см<sup>-1</sup>, що відповідає валентному коливанню CuSbO<sub>9</sub>. Вочевидь, що температурна залежність як пікової



Рис. 6.8. (а) Раманівські спектри Ва<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в (*LL*)-поляризації. Для ясності спектри зміщені по вертикалі. Жовті і зелені затінені області пов'язані з гексагональною та орторомбічною фазами. (b) Температурна залежність частот, ширини ліній і нормованних інтегральних інтенсивностей гексагональної (540 см<sup>-1</sup>) і орторомбічної (590.8 см<sup>-1</sup>) фаз. Вертикальна лінія вказує на температуру статичного переходу Яна-Теллера.

частоти, так і ширини лінії не описується в рамках ангармонічної моделі нижче T=100 K [167].

Недавні раманівські дослідження гексагональних і орторомбічних зразків  $Ba_3CuSb_2O_9$  показали, що валентні коливання атомів кисню 500-600 см<sup>-1</sup> є характеристикою розрізнення двох фаз [266]. Локальне порушення симетрії, викликане спотворенням Яна-Теллера, призводить до розщеплення мод поблизу 550 см<sup>-1</sup> і появі додаткового піку в орторомбічній фазі. Це мотивує нас до проведення аналізу раманівських спектрів  $Ba_3CuSb_2O_9$  в частотному

діапазоні 500-700 см<sup>-1</sup>, як показано на Рис.6.8 (а). Піки поблизу 540 і 590.8 см<sup>-1</sup>, що відмічені затіненими лоренцевими кривими, відповідають гексагональній і орторомбічній фазі, відповідно. Аналізуючи співвідношення їх інтегральних інтенсивностей, об'ємна частка гексагональної і орторомбічної фази становить приблизно 40 і 60% відповідно. Шляхом апроксимації 540 і 590.8 см<sup>-1</sup> смуг сумою лоренцевих профілів ми винайшли температурну залежність частот, ширини ліній і інтенсивностей, як показано на Рис. 6.8 (b). Тільки мода, що пов'язана з орторомбічною фазою 590.8 см<sup>-1</sup>, демонструє виразну аномалію поблизу 200 К, що підтверджує перехід до статичного спотворення Яна-Теллера [268]. Ці результати показують, що в спіновій динаміці Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> домінує спін-орбітальна рідина і випадковий синглетний стан.

Нарешті, ми аналізуємо раманівську провідність Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, фокусуючись на низькоенергетичних збудженнях. Як показано на Рис. 6.9 (а),  $\chi''(\omega)/\omega$  показує яскраво виражений пік поблизу  $\omega$ =0, який стає сильнішим при зниженні температури. Спектр, що знаходиться під квазіпружним плечем (позначено затінюванням), було інтегровано в межах інтервалу частот 17-450 см<sup>-1</sup>, і отримана динамічна раманівська сприйнятливість  $\chi^{dyn}(T)$ . Температурна залежність  $\chi^{dyn}(T)$  показана на Рис. 6.9 (b). Аналогічно до Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,  $\chi^{dyn}(T)$ для Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> демонструє різке збільшення з асимптотичною ступеневою поведінкою T<sup>0.96</sup>. Більш слабка температурна залежність  $\chi^{dyn}(T)$  вище 50 К вказує на перехід від сильно корельованих спінів до слабо-взаємодіючих спінів. Це говорить про те, що Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> мають аналогічну енергетичну шкалу магнітних збуджень.

Підводячи підсумок цього розділу, нами були проведені раманівські дослідження магнітних і структурних властивостей сімейства перовскітного з'єднання 6H-типу Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co i Cu) в сукупності з теоретичними розрахунками раман-активних фононних мод. На відміну від немагнітного з'єднання Ba<sub>3</sub>ZnSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, магнітні аналоги Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Co i Cu) показують аномалії кристалічної гратки при температурах нижче 100 К і появу сильнокорельованого магнітного стану нижче 50 К, що може бути зв'язано з

нестійкістю звичайних магнітних збуджень в гратці рівностороннього трикутного антиферомагнетика  $Ba_3CoSb_2O_9$  і співіснування спін-орбітальної рідини і випадкового синглетного стану в  $Ba_3CuSb_2O_9$ . Наші результати показують, що  $Ba_3MSb_2O_9$  забезпечує багатий резервуар для розміщення різноманітних магнітних і структурних фаз в залежності від типу іонів металу М.



Рис. 6.9. Раманівська провідність χ"/ω Ва<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, отримана в (*LL*)-поляризації при різних температурах. Жовте затемнення пов'язано з магнітним розсіянням.
(b) Температурна залежність динамічної раманівської сприятливості, що була отримана шляхом інтегрування спектрів χ"/ω в діапазоні частот 17-450 см<sup>-1</sup>.

# 6.3. Двовимірний китаєвський матеріал α-RuCl<sub>3</sub>

Джакели і Халіуллін [269] представили вимоги до матеріалу, який задовольняє китаєвській моделі. Це повинні бути ізолятори Мотта з сильною спін-орбітальною взаємодією, які складаються з октаедрів із загальним ребром. Між іонами з частково-заповненими орбіталями  $t_{2g}$ , які знаходяться в октаедричному оточенні, формується кут 90<sup>0</sup> [269]. Відомо, що в даний час

тільки кілька кандидатів відповідають цим критеріям: іридати  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> і рутенат α-RuCl<sub>3</sub>. Однак у всіх цих матеріалах було виявлено дальній магнітний порядок, що витісняє спін-рідинний стан через наявність залишкових гейзенбергівських, недіагональних і дальнодіючих взаємодій. Незважаючи на магнітне впорядкування, існування майоранівських квазічастинок було виявлено з широкого континууму збуджень, що спостерігається в раманівських спектрах і розсіювання нейтронів в α-RuCl<sub>3</sub> [260, 270, 271]. Крім того, вимірювання теплопровідності і питомої теплоємності показують вивільнення магнітної ентропії і когерентне перенесення тепла колективізованих квазічастинок при температурі близько 100 К, що узгоджується з теоретичними розрахунками для колективізованих майоранівських ферміонів [272].

Примітно, що в  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> були виявлені кілька фазових магнітних переходів в діапазоні T<sub>N</sub>=7-16 K, що обумовлено умовами синтезу, якістю зразків і механічними деформаціями зразка. Спостережувані множинні магнітні переходи приписуються різним типам дефектів укладання між слабозв'язаними, за допомогою ван-дер-ваальсової взаємодії, стільниковими шарами [273]. Висока чутливість T<sub>N</sub> до стикування шарів передбачає, що міжшарові магнітні взаємодії залежать від структури стикування. Проте, зв'язок між кристалічної структурою і магнітною підсистемою не зрозуміла. Однак це може бути важливим питанням у розумінні та інтерпретації деяких властивостей матеріалу.

При кімнатній температурі  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> має моноклінну структуру *C2/m*. З іншого боку, для опису низькотемпературної структури використовувалися три різних симетрії: моноклінна *C2/m*, тригональна *P*3<sub>1</sub>12 і ромбоедрична *R*3. Ці структури мають відмінності в послідовності укладання стільникових шарів і у відносному зміщенні сусідніх шарів один відносно іншого та, що важливо, в довжинах зв'язків і кутах. Відмінності в енергії між цими структурами дуже малі, і структурний аналіз не дає однозначної відповіді, через дефекти укладання [274].

Таким чином, порівняння між α-RuCl<sub>3</sub> і його родинним з'єднанням CrCl<sub>3</sub> може пролити світло на дослідження зв'язку між структурою і китаєвським магнетизмом. В CrCl<sub>3</sub> виявлено гейзенбергівську взаємодію. Цей кристал піддається трансформації моноклінної в ромбоедричну структуру при зниженні температури та переході через T=240 K.

Для вивчення китаєвських матеріалів, раманівська спектроскопія є потужним експериментальним інструментом, оскільки дозволяє досліджувати щільність майоранівських ферміонних станів [275]. Крім того, одночасно можуть бути виявлені граткові і магнітні збудження, і їх взаємодія може бути оцінена шляхом аналізу спектральної форми смуг в раманівських спектрах. В роботі Sandilands et al. [271] були виявлені специфічні збудження в раманівських спектрах, обумовлені фракціоналізацією елементарних магнітних збуджень і появою резонансу Фано в  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. Однак аномалії граткових збуджень, пов'язані зі структурним фазовим переходом, не були розглянуті в даній роботі, залишивши без уваги їх вплив на магнітні збудження.

У даному розділі представлено аналіз раманівських спектрів  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> і його ізоструктурного аналогу CrCl<sub>3</sub> [22,34]. Монокристали  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> і CrCl<sub>3</sub> синтезували методом вакуумної сублімації. Порошок RuCl<sub>3</sub> і CrCl<sub>3</sub> (Alfa-Aesar) ретельно подрібнювали і збезводнювали в кварцовій трубці протягом двох днів. Ампули з  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> нагрівали в вакуумі до 1080°C і з CrCl<sub>3</sub> до 850°C. Вони охолоджувались до 600°C зі швидкістю 2°C/год після перебування в печі протягом 24 годин. Кристали мали блискучу поверхню з орієнтацією, паралельній площині *ab*. Фазова чистота і стехіометричний склад як  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>, так і CrCl<sub>3</sub> були підтверджені за допомогою рентгенівського аналізу. У порівнянні з більш ранніми дослідженнями, наш кристал показує один перехід при T<sub>N</sub>=6.5 К. Множинні переходи можуть бути пов'язані з дефектами укладання  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> шарів.

Для раманівських досліджень ми використовували кристали розміром 1\*1\*0.5 мм<sup>3</sup>. Зразки були встановлені в кріостат з замкнутим Не-циклом. Температура змінювалась в діапазоні T=8-300 К. Раманівські спектри

реєструвалися з використанням потрійного спектрометру (Dilor-XY-500) і мікро-раманівського спектрометру (Jobin Yvon LabRam) оснащених ПЗЗдетектором з охолодженням рідким азотом. Раманівські спектри розсіювання були отримані в квазі-зворотній геометрії розсіювання з лінією збудження  $\lambda$ =532 нм твердотільного лазеру. Перегрів зразка не перевищував 1 К. Ми використовували Ne лампу для калібрування спектрального положення спектрометра.

#### 6.3.1. Раманівські дослідження CrCl<sub>3</sub>

На відміну від  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub> є звичайним магнетиком гейзенбергівського типу з T<sub>C</sub>=17 K, і тому його низькоенергетичне збудження задається звичайною спіновою хвилею без спінової фракціоналізації [276].

На Рис. 6.10 представлені раманівські спектри CrCl<sub>3</sub> в поляризаційних конфігураціях: (xx), (xy), (RL) і (LL), виміряні при T=8 і 300 К. Інтенсивність розсіяного світла, що була отримана при круговій поляризації (RL) і (LL), пропорційна: xx-yy-i(xy+yx) и xx+yy-i(xy-yx), де координата R=x-iy і L=x+iy, відповідно. Зондування стільникової поверхні за допомогою кругової поляризації буде індукувати появу B<sub>g</sub> і A<sub>g</sub> ліній при кімнатній температурі. У високотемпературній моноклінній фазі спостерігаються шість фононних мод Ag:117.4, 166.2, 209, 248.3, 300.4 і 345.3 см<sup>-1</sup> в (xx) і (LL) поляризаціях і п'ять Bg мод: 117.4, 166.3, 209, 247.9 і 345.5 см<sup>-1</sup> в (*xy*) і (*RL*) поляризаціях. Зв'язування фононних мод з певним типом симетрії засноване на аналізі фактор-групи для просторової групи C2/m, для якої повне незвідне уявлення для раман-активних мод може бути записано в наступному вигляді:  $\Gamma_{HT}=6A_g(aa,bb,cc,ac)+6B_g(ba,bc)$ . Згідно з розрахунками динаміки гратки [277], дві 209 см<sup>-1</sup> (*B<sub>g</sub>*) моди виродилися по енергії, що призводить до відсутності одного  $B_g$ -фонона. Крім того, моди  $A_g$  і Bg мають майже однакові енергії і, отже, поляризаційна залежність не дозволяє ідентифікувати відповідні енергії. У однозначно моди ïχ ПО низькотемпературній ромбоедричній фазі раман-активні моди:  $\Gamma_{LT}=4A_g(aa,bb,cc)+4E_g(aa,bb,ab,ac,bc)$ . Тут  $A_g(B_g)$  моди в високотемпературній

фазі корелюють з  $A_g(E_g)$  модами в низькотемпературній фазі. Сума мод  $(A_g+B_g)$ у високотемпературній фазі перетворюється в двічі вироджену  $E_g$ -моду в низькотемпературній фазі. Як показано на Рис. 6.11, при низьких температурах спостерігаються  $4E_g$ -моди і  $2A_g$ -моди (можливо, через неточну установку поляризатора) в (*RL*) поляризаційній конфігурації.



6.10. Рис. (a)-(d) Раманівські спектри  $CrCl_3$ , отримані при T = 8К і 300К в (хх), (ху), (RL) і (LL)-поляризаціях, відповідно.  $A_g(i)$  і  $B_g(i)$ (i=1-6)фононними £ модами, дозволеними у відповідній поляризації. Зірочками відмічені слабкі А<sub>g</sub> моди, ЩО спостерігаються в (ху) і (RL) поляризаціях із-за невідповідності кристалічного базису і лабораторної системи координат.

Для детального вивчення структурного фазового переходу в CrCl<sub>3</sub>, ми зареєстрували раманівські спектри в температурному діапазоні між 300 і 8 К в (*RL*) поляризації при охолодженні і нагріванні зразка. Отримані результати порівнюються на Рис. 6.11. Перевагою використання (*RL*) поляризації є придушення низькочастотного розсіяного світла. Коли температура знижується нижче 240 К, параметри фононних мод не демонструють різких змін. Це може

бути пов'язано з тим, що структурний фазовий перехід, в основному, обумовлено зміщенням сусідніх шарів один відносно іншого, зв'язаних за допомогою ван-дер-ваальсової взаємодії. У моноклінній структурі кожен сусідній шар зміщується вздовж напрямку а, в той час як в ромбоедричній структурі Cr, в одному шарі, розташовується безпосередньо в центрі стільникової решітки двох сусідніх шарів. З огляду на це, істотних відмінностей не очікується в характері внутрішарових зв'язків між моноклінною і ромбоедричною фазою. Зауважимо, що високотемпературна мода  $B_g(2)$  зникає при 200 К (80 К) при охолодженні (нагріванні), як зазначено жовтими вертикальними смужками на Рис. 6.11. Це може бути пов'язано з невеликим розходженням між лабораторної системою координат і кристалографічним базисом зразка.



Рис. 6.11.

Температурно-залежні раманівські спектри CrCl<sub>3</sub>, отримані при охолоджені (a) i нагріву (b) в (*RL*)поляризації. Фононна лінія, відмічена ЩО жовтою смужкою, спостерігається тільки відповідному В температурному інтервалі.

Раманівські спектри CrCl<sub>3</sub> були апроксимовані сумою лоренцевих контурів. Температурна еволюція положення і ширини смуг, виміряні на половині максимуму (Г) 209, 247.9 і 345.5 см<sup>-1</sup> ( $B_g$ ) мод, зображені на Рис. 6.12.

Стрибкоподібна зміна параметрів фононів при T<sub>S</sub>=240 К вказує на характер структурного переходу першого порядку. Існує тільки невеликий температурний гістерезис між циклами нагрівання та охолодження.

Проводячи аналіз фононних аномалій, ми можемо відмітити, що температурна залежність фононної частоти  $\omega(T)$  і ширини смуг  $\Gamma(T)$ описуються за допомогою ангармонічної моделі [167]. Ми знаходимо помітні відхилення експериментальних даних від теоретичної кривої при охолодженні і переході через T<sub>N</sub> і T<sub>S</sub> (див. суцільні лінії на Рис. 6.12). При прояві магнітного порядку, частота демонструє додаткове збільшення, а ширина фононної лінії додаткове зменшення в порівнянні з моделлю фонон-фононного ангармонізму. Зсув в високоенергетичну область і звуження фононних ліній, що відбувається нижче T<sub>N</sub>, може бути обумовлено магнітопружною взаємодією, як описано в інших шаруватих матеріалах з Cr та з ван-дер-ваальсовою міжшаровою взаємодією [278]. Аномалії, індуковані спін-фононною взаємодією, найбільш виражені для аналізу моди 209 см<sup>-1</sup>, частота і ширина ліній якої відхиляються від традиційної ангармонічної моделі при Т~70 К. Це пов'язано з початком виникнення магнітних кореляцій при набагато більш високих температурах, ніж Т<sub>N</sub>. Чутливість моди 209 см<sup>-1</sup> до спін-фононної взаємодії обумовлена специфічним зміщенням атомів, яка залучає модуляцію зв'язку Cr-Cl-Cr і, таким чином, суперобмінною взаємодією між двома атомами Cr, як показано на Рис. 6.12 (a). На додаток до низькотемпературних фононних аномалій, в CrCl<sub>3</sub> відбувається різка зміна частоти фононів і ширини ліній при охолодженні і переході через Т<sub>S</sub>. Мода 247.9 см<sup>-1</sup> демонструє помітне зміщення в низькоенергетичний діапазон і характеризується звуженими, приблизно, на 2 см<sup>-1</sup>, в той час як інші моди виявляють незначні зміни енергії фононів і ширини лінії. Як показано на Рис.6.12 (b), мода 247.9 см<sup>-1</sup> включає в себе асиметричне коливання Cl, в основному, в площині ab i, таким чином, вона тісно пов'язана з відносним зсувом шарів, пов'язаних ван-дер-вальсовою взаємодією. Це підтверджує те припущення, що фазовий перехід кристалографічної структури супроводжується, головним чином, зміною послідовності укладання. Зсув

атомів, що індукують появу моди 345.5 см<sup>-1</sup>, наведені на Рис.6.12 (с). Ця мода демонструє слабкі аномалії як поблизу  $T_N$  так і  $T_S$ .



Рис. 6.12. Коливання в CrCl<sub>3</sub>, що пов'язані зі смугами поблизу (а) 209, (b) 247.9 і (c) 345.5 см<sup>-1</sup>. (d)-(i) Температурна залежність частоти, ширини 209, 247.9 і 345.5 см<sup>-1</sup> мод при охолоджені та нагріві. Температури  $T_S$  і  $T_N$  пов'язані зі структурним і магнітним переходами. Експериментальні дані апроксимовані в рамках ангармонічної моделі.

### 6.3.2. Раманівські фононні спектри α-RuCl<sub>3</sub>

спектрів  $CrCl_3$ Аналіз раманівських фононних показав наявність структурного переходу з моноклінної в ромбоедричну структуру. Це спонукало чи піддається α-RuCl<sub>3</sub> структурному нас задатися питанням про те, перетворенню того ж типу. З цією метою ми провели аналіз раманівських спектрів α-RuCl<sub>3</sub>, зареєстрованих в (RL) і (cc)-поляризаційних конфігураціях (cвісь співвісна зі стекінг напрямком та перпендикулярна до октаедричних шарів) (Рис. 6.13). У раманівських спектрах, що реєструються в (RL) і (cc) поляризаційних конфігураціях при високих температурах, ми зондуємо  $B_g$  і  $A_g$ канали, відповідно.

В (*RL*) раманівських спектрах ми спостерігаємо, в цілому, вісім мод як при кімнатній температурі, так і при T=8 К, як показано на Рис. 6.13 (a)-(c). З них шість мод 115.9, 161.3, 221.4, 268.5, 294.8 і 338 см<sup>-1</sup> можуть бути віднесені до В<sub>g</sub> симетрії, проводячи аналогію з поляризаційними раманівськими спектрами CrCl<sub>3</sub>. Слід зазначити, що відповідні частоти фононів в раманівських спектрах CrCl<sub>3</sub> і α-RuCl<sub>3</sub> відрізняються тільки 1-10 см<sup>-1</sup>, що вказує на те, що різниця в енергіях зв'язку не суттєва. Мода 312.4 см<sup>-1</sup> асоціюється з  $A_g(5)$  модою, так як інтенсивний фононний пік з тією ж енергією проявляється в (сс)-спектрах. Ця мода з'являється через невеликий нахил кристалу щодо с-осі. Примітно, що низькочастотна мода 88 см<sup>-1</sup>, яка зникає нижче 100 К, не є частиною активних раманівських мод, які можуть бути виявлені для просторової групи С2/т. Для тригональної структури Р3112, аналіз фактор-групи дає, в цілому, 34 раманактивних мод:  $\Gamma = 11A_1(aa,bb,cc) + 23E(aa,bb,ab,ac,bc)$ . Велика різниця між числом передбачених і спостережуваних фононних мод унеможливлює зменшення симетрії до тригональної. Швидше, додаткова 88 см<sup>-1</sup> мода може бути віднесена до інфрачервоної активної моді, активованої локальними спотвореннями і деформаціями.

В температурному діапазоні нижче  $T_s$  ми спостерігаємо також заборонену по симетрії смугу з максимумом поблизу 144 см<sup>-1</sup> в (*cc*)-поляризації і 249 см<sup>-1</sup> в (*RL*)-поляризації. Ці активовані фонони можуть виникати внаслідок збоїв в стекінгу шарів в ромбоедричній фазі. Зазвичай, локальні спотворення решітки можуть активувати появу ліній заборонених по симетрії, не викликаючи глобальні структурні зміни. Таким чином, поява додаткових фононних мод як в низько- так і в високотемпературній фазах не обов'язково означає зменшення симетрії від низькотемпературної ромбоедричної до високотемпературної моноклінної структури, відповідно. Слід зазначити, що такі активовані моди відсутні в CrCl<sub>3</sub>.

При зниженні температури смуги 116.6 і 163.7 см<sup>-1</sup> набувають асиметричну форму в спектрах, що були зареєстровані з площини *ab*. Форма даних ліній добре описується функцією Фано, характеризуючи взаємодію між дискретними

оптичними фононами і континуумом збуджень. Відповідні смуги стають симетричними і широкий континуум не виявляється в (сс)-поляризації. Спостереження широкої низькочастотної смуги і резонансу Фано тільки в спектрах, отриманих з площини *ab* не може бути пов'язано з фононами, індукованими структурним безладом. Швидше всього, специфічна поляризаційна і температурна еволюція вказують на те, що широкий континуум i пов'язаний двовимірним має магнітне походження 3 китаєвським магнетизмом.

На Рис. 6.14 показана температурна еволюція частотного положення 116.4, 163.8, 270, 299.5 i 310 см<sup>-1</sup> смуг, ширини (Г) i нормованої інтенсивності. Різка зміна параметрів фононів спостерігається при Т<sub>S</sub>=70 К при охолодженні. Перехід зміщується до значно більш високої температури T<sub>S</sub>=170 К в наступному циклі нагріву. Тепловий гістерезис з шириною  $\Delta T=100 \text{ K}$ підтверджує, що структурний перехід є фазовим переходом першого роду. При охолодженні і переході через Т<sub>s</sub>, низькочастотні моди 116.4 і 163.8 см<sup>-1</sup> демонструють зміщення в високоенергетичну область на 1-3 см<sup>-1</sup>, звуження на 1 см<sup>-1</sup> і різке зменшення інтенсивності. Ця поведінка відрізняється від температурної еволюції 270 і 299.5 см<sup>-1</sup> смуг, що демонструють зміщення в низькоенергетичну область на 3-4 см<sup>-1</sup>, звуження на 3 см<sup>-1</sup> і збільшення інтенсивності. Структурна трансформація слабо впливає на моду 310 см<sup>-1</sup> при зміні температури. Вплив структурних змін на енергію фононів, час життя і інтенсивність має на увазі, що міжшарові і внутрішарові зв'язки змінюються порізному при переході через Т<sub>s</sub>. Ці висновки базуються на температурній еволюції низькочастотних мод, які містять асиметричні коливання Ru-Cl-Ru в площині *ab*, в той час як 270 і 299.5 см<sup>-1</sup> моди містять асиметричні коливання Cl в перпендикулярному напрямку до площини *ab*.

Нагадаємо, що в спектрах  $CrCl_3$  мода 248.3 см<sup>-1</sup> демонструє аналогічну поведінку при переході через  $T_S$ , але інші моди не відображають різких змін. Крім того, температурну гістерезисну поведінку, практично, не видно. Це різко



Рис. 6.13. (a) Апроксимація раманівського спектра сумою гаусіанів (синій фон), двох функцій Фано (червона та синя лінія) И шести лоренціанів. Червона пунктирна лінія пов'язана із сумою всіх ліній. (b) і (c) Раманівські спектри, отримані при охолоджені та нагріві в (*RL*)-поляризації. (d) Раманівські (e) та спектри,

зареєстровані в (*cc*)поляризації. Жовтим кольором відмічена лінія, що зникає нижче  $T_S$  і зеленим – лінія, що була активована нижче  $T_S$ . гістерезис і поява активованих фононів в α-RuCl<sub>3</sub> вказують на те, що α-RuCl<sub>3</sub> більш вразливий до дефектів стекінгу, ніж CrCl<sub>3</sub>, можливо, через більш слабкі міжшарові взаємодії.



Рис. 6.14. Температурна залежність (а) частоти, (b) ширини і (c) інтенсивності 116.4, 163.8, 270, 299.5 і 310 см<sup>-1</sup> лінії. Затемнений регіон демонструє область співіснування моноклінної та ромбоедричної фази. Стрілками показано напрямки зміни температури.

# 6.3.3. Магнітні збудження в α-RuCl<sub>3</sub>

Розглядаючи вплив структурної трансформації на магнетизм, ΜИ фокусуємося на магнітному континуумі в низькочастотному діапазоні в раманівських спектрах  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>, отриманих при T=8 i 300 K в (*RL*), (*LL*), (*xx*) i (xy)-поляризаційних геометріях (Рис. 6.15 (a)-(d)). Слід сказати, що широка смуга була виявлена раніше в раманівських спектрах α-RuCl<sub>3</sub> [271] і передбачається, ЩО вона обумовлена розсіюванням фотонів на парі майоранівських ферміонах [260]. Аналіз інтенсивності низькочастотної смуги в раманівських спектрах, зареєстрованих в різних поляризаціях, показав наступне інтенсивностей: I(xx):I(xy):I(RL):I(LL)=0.78:0.57:1.0:0.46.співвілношення Виходячи з цього, найбільша інтенсивність низькочастотної смуги була зареєстрована в (RL)-поляризації. Таким чином, для проведення подальшого детального температурного аналізу низькочастотного широкого континууму, нами були обрані спектри, зареєстровані в (RL)-поляризації. У цій поляризації ми зондуємо Eg канал. У порівнянні з Рис. 6.15 (е) ми можемо ідентифікувати помітну різницю магнітного континууму між спектрами отриманими при охолодженні і нагріванні нижче 200 см<sup>-1</sup> поблизу Т=100 К.

ідентифікації вкладу майоранівських ферміонів в магнітний Для континуум, інтенсивність магнітного раманівського розсіювання в (RL)- $\mathrm{CM}^{-1}$ області середніх енергій 40<ω<120 поляризації інтегрується В Температурна залежність інтенсивності даної смуги І<sub>mid</sub>(Т) приведена на Рис.6.15 (е). Було показано в рамках теоретичної роботи в комплексі з експериментом, що інтенсивність магнітного раманівського сигналу для ідеальної китаєвської стільникової решітки в даному енергетичному діапазоні, переважно, обумовлена розсіюванням фотонів на парі майоранівських ферміонів [260]. У підсумку, І<sub>тіd</sub>(Т) описується формою двоферміонного розсіювання-  $[1-f(\omega_f)]^2$  з  $f(\omega_f) = 1/(1+e^{\hbar\omega_f/k_BT})$ , де  $\omega_f$ -енергія ферміону. Однак, в реальному з'єднанні бозонне розсіювання викликане тим, що залишкова взаємодія призводять до некогерентного магнітного збудження, в тому числі корельованих магнонів. Таким чином, I<sub>mid</sub>(T) задається сумою бозонного  $1 + n(\omega_b) = 1/[1 - \exp(-\hbar\omega_b/k_BT)]$  з  $\omega_b = 49$  см<sup>-1</sup> і двоферміонного розсіювання  $[1+f(\omega_f)]^2$  з  $\omega_f=42$  см<sup>-1</sup>. Тут  $\omega_b$  і  $\omega_f$  асоціюються з ефективними енергіями бозонного і ферміонного збудження. В роботі Nasu et al. [260] повідомлялося про виявлення ферміонного збудження з енергією  $\omega_f = 0.62J$  (=80 см<sup>-1</sup>) в діапазоні енергій 0.5*J*<ω<1.5*J*, де *J* - параметр китаєвської обмінної взаємодії. В сукупності, магнітний континуум містить когерентні майоранівські ферміони і некогерентні магнітні збудження. Ми також обчислимо повну інтенсивність *I*<sub>tot</sub>(T) шляхом інтегрування площини магнітного континууму аж до 3.5*J*. Отримані результати показані на Рис. 6.15 (g) як при охолодженні, так і при нагріванні. На відміну від І<sub>тіd</sub>(Т), для І<sub>tot</sub>(Т), яка містить сукупність вкладів, відповідних народженню і анігіляції групи майоранівських ферміонів. *I*tot(T) монотонно збільшується з пониженням температури. Ретельний аналіз *I*tot(T) виявляє невеликий, але помітний гістерезис, обумовлений співіснуванням двох фаз. Це наочна демонстрація взаємодії кристалічної структури з китаєвським магнетизмом. Таким чином, прояв наявності колективних майоранівських ферміонів ясніше видно в ромбоедричній, ніж в моноклінній структурі. Зв'язок між магнетизмом і кристалічною граткою є характерною рисою матеріалів з сильною спін-орбітальною взаємодією. В ромбоедричній структурі три зв'язку Ru-Ru ідентичні і кут Ru-Cl-Ru становить 94<sup>0</sup>, утворюючи ізотропну китаєвську взаємодію [270]. Примітно, що квантово-хімічні розрахунки [279] показують, що китаєвська взаємодія К між найближчими сусідами є найбільша поблизу цього кута, тоді як гейзенбергівська взаємодія Ј є найслабшою. Таким чином, ромбоедрична фаза  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> з великим відношенням |K/J| близька до 2D стільникової китаєвської моделі. У моноклінній фазі кут Ru-Cl-Ru відхиляються від 94° на кілька градусів [270], що призводить до того, що китаєвська взаємодія стає анізотропною і співвідношення *|K/J*| зменшується. Отже, невелике відхилення кута від 94<sup>0</sup> зміщує систему далі від спін-рідинної фази.



Рис. 6.15. (а)-(d) Раманівські спектри, зареєстровані в чотирьох поляризаціях (*RL*), (*LL*), (*xx*) і (*xy*) при T=8 і 300 К. Магнітний континуум в кожному спектрі позначено кольором. Жовтим кольором показана лінія, що змінюється сильніше при зміні поляризації. (e) Порівняння раманівських спектрів отриманих при нагріві і охолоджені при T=100 К. (f) Температурна залежність інтегральної раманівської інтенсивності  $I_{mid}(T)$ , що була отримана в діапазоні частот 40-120 см<sup>-1</sup>. Затінені області пов'язані з бозонним ( $n(\omega_b)+1$ ) і двоферміонним ([1- $f(\omega_f)$ ]<sup>2</sup>) внеском. (g) Температурна поведінка магнітного континуума  $I_{tot}(T)$ , що була отримана в діапазоні від 20-250 см<sup>-1</sup>.

Далі ми проводимо аналіз температурної еволюції динамічної спінової сприйнятливості, отриманої з магнітного континууму. Для цього аналізу, спершу, ми отримуємо модифікований раманівський сигнал  $\chi''(\omega)$  з

зареєстрованих оригінальних спектрів  $I(\omega)$  з використанням співвідношення  $I(\omega) \propto [1+n(\omega)]\chi''$  і будуємо температурну еволюцію раманівської провідності  $\chi''(\omega)/\omega$  (Рис.6.16(а)). Раманівська провідність характеризується яскраво вираженим піком поблизу  $\omega=0$ . Його амплітуда сильно змінюється з температурою. Використовуючи Рівняння 6.1, можна розрахувати динамічну спінову сприйнятливість  $\chi^{dyn}$  [267,280]. При цьому залежність  $\chi''(\omega)/\omega$  спочатку екстраполювалась до 0 см<sup>-1</sup>, а потім інтегрувалася в діапазоні частот 0-350 см<sup>-1</sup>. На Рис. 6.16 (b) показана температурна залежність  $\chi^{dyn}(T)$  разом зі статичної магнітною сприйнятливістю  $\chi^{stat}(T)$  для  $\mu_0 H||c$ . Обидві величини  $\chi^{dyn}(T)$  і  $\chi^{stat}(T)$  демонструють значне зменшення з помітним температурним гістерезисом в діапазоні співіснування двох кристалічних фаз, підтверджуючи, що магнетизм і кристалографічна структура пов'язані один з одним. У відповідному температурному інтервалі,  $\chi^{dyn}$  більше при нагріванні, ніж при охолодженні. Знову ж таки, це підтверджує думку про те, що колективні майоранівські ферміони кілька більш виражені в ромбоедричній, ніж в моноклінній фазі.

Розумне узгодження між  $\chi^{dyn}(T)$  і  $\chi^{stat}(T)$  знаходиться в інтервалі температур 10-170 К. Чітке відхилення видно в низькотемпературному діапазоні з зигзагоподібному впорядкуванні в високотемпературному парамагнітному стані, де спіни не скорельовані, відповідно. Характерна температура Т=170 К може відповідати переходу від простого парамагнетика до китаєвського спіни парамагнетика, при якому починають фракціоналізуватися на колективізовані майоранівські ферміони через розвиток ближніх спінових кореляцій [281]. Дійсно, дослідження, проведені методом непружного розсіяння нейтронів свідчать про появу майоранівських ферміонів нижче 120-130 К [270,273]. Далі відзначимо, що ця температура переходу збігається з температурою структурного фазового переходу при нагріванні. Тому ми вважаємо, що міжшарові взаємодії забезпечують рушійну силу для стабілізації високосиметричної ромбоедричної фази при низьких температурах.



Рис.6.16. (а) Температурна залежність раманівської провідності  $\chi''/\omega$ , що була отримана при охолоджені в (*RL*)-поляризації. Магнітний континуум виділено синім кольором. (b) Температурна залежність динамічної раманівської сприятливості. Температурна залежність статичної спінової сприятливості для  $\mu_0 H \| c$  приведена на Рис. 6.16 (b).

Оптичні фонони можуть дати додаткову інформацію про магнітний континуум, оскільки він пов'язаний з дискретними модами гратки. Дійсно, асиметрична форма лінії оптичних фононів 116.6 і 163.7 см<sup>-1</sup> є явним свідченням резонансу Фано (Рис. 6.14 (а)). Як показано на Рис. 6.17 (а)-(b), ці низькочастотні моди пов'язані з асиметричним рухом Ru уздовж осі a і b разом з розтягуваннями і вигином RuCl<sub>6</sub> октаедрів, відповідно. Таким чином, ці коливання гратки, безпосередньо модулюють довжину міжатомних зв'язків, що впливає на китаєвську взаємодію. Обидві лінії добре описуються функцією Фано:


Рис. 6.17. Коливання, що пов'язані з: (а) 116.6 см<sup>-1</sup> і (b) 163.7 см<sup>-1</sup> модами в моноклінній фазі. Ru представлені сірими кульками та СІ-зеленими. Температурна залежність (c) частоти, (d) ширини, (е) параметра асиметрії Фано і (f) інтенсивності. Положення смуги i ширина описані в рамках ангармонічної моделі. Значення динамічної спінової сприйнятливості нанесені на графіку (е).

 $I(\omega) = I_0 (q + \varepsilon)^2 / (1 + \varepsilon^2)$ , де  $\varepsilon = (\omega - \omega_0) / \Delta \Gamma$ . Тут  $\omega_0$  - положення лінії при T=0 K,  $\Delta \Gamma$ -ширина лінії, а *q*-параметр асиметрії. На Рис. 6.17 (c)-(g), наведені температурні залежності положення смуги, ширини лінії, фактора асиметрії і нормованої інтенсивності 163.7 см<sup>-1</sup> моди. Параметри 116.6 см<sup>-1</sup> демонструють схожу тенденцію і тут не наводяться.

Температурна залежність частоти фононів описується ангармонічною моделлю [167], за винятком малої аномалії при нагріванні в інтервалі температур співіснування двох фаз (Рис. 6.17 (с)). Як видно з Рис. 6.17 (d), ангармонічна модель не описує ширину лінії при температурах нижче 140 К. Додаткове розширення лінії вказує на існування іншого релаксаційного каналу на додаток до ангармонічного фононного процесу. На Рис. 6.17 (f) показано, що параметр асиметрії Фано 1/|q| починає поступово зростати при охолодженні

160 К. Характерною особливістю є те, що параметр асиметрії нижче демонструє подібну температурну еволюцію з динамічною магнітною сприйнятливістю (Рис. 6.17 (f)). Це означає, що форма лінії Фано є індикатором фракціоналізації спіну на майоранівські квазічастинки. Зростання 1/|q| зі зниженням температури може пояснюватись зростанням спінової фракціоналізації, починаючи з T=170 К. Як показано на Рис. 6.17 (c) і 6.17 (f), положення фононів і нормована інтенсивність демонструють гістерезисну поведінку в діапазоні співіснування фаз. Навпаки, ширина лінії фононів і 1/|q|не виявляють помітного теплового гістерезису. Це, здавалось би, суперечлива поведінка може бути пов'язана з інтригуючою взаємодією двох чинників при визначенні параметрів фононів моди 163.7 см<sup>-1</sup>: (і) структурна модифікація при переході через T<sub>s</sub> і (іі) взаємодії фонона з магнітним континуумом між циклами охолодження і нагрівання.

Виявлено, що ромбоедрична структура α-RuCl<sub>3</sub> має більш оптимальну геометрію міжатомних зв'язків для розміщення китаєвського магнетизму, ніж моноклінна структура. Таким чином, у майбутньому буде цікаво дослідити, чи може бути досягнута китаєвська рідка фаза шляхом інженерії геометрії зв'язків шляхом застосування хімічного та гідростатичного тиску в тригалогенидах рутенію.

# 6.4. Раманівські дослідження фракціоналізованих магнітних збуджень в стільникових іридатах β- і γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>

Структурні політипи  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> мають однакову трикоординатну мережу Іг іонів як і в шаруватому  $\alpha$ -A<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> і, таким чином, є тривимірними (3D) аналогами стільникових іридатів. Дані, отримані шляхом аналізу теплової та магнітної сприйнятливості зразків, свідчать о наявності магнітного порядку поблизу T<sub>N</sub>=38 і 39.5 K для  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, відповідно [282,283]. Вражаюче, що два різних структурних політипа демонструють аналогічний несумірний спіральний порядок з некомпланарними моментами, що обертаються в протилежну сторону. β- і γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> є перспективні кандидати для підтвердження невловимої спінової фракціоналізації в тривимірній стільниковій гратці.

Монокристали  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> вирощувалися флюсовим методом. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub> i LiCl з відношенням 10:1:100 разом змішували і пресувалися в гранулу, яка була поміщена в тигель, що нагрівався до 1100°С протягом 24 годин, а потім охолоджувався до 700°С протягом 14 годин. Чорні порошкоподібні кристалічні зерна з'явились на дні тигля. Зібрані зерна промивали дистильованою водою для видалення LiCl і фільтрувалися. Отримані кристали мали розмір 30-50 мкм. монокристалів  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, спочатку Для вирощування були отримані полікристалічні гранули α-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. Отриманий α-фазовий осад нагрівали до 1170°С протягом 72 годин і повільно охолоджували до 900°С на повітрі. Були отримані невеликі чорні кристали з розміром 100 мкм і блискучі чорні кристали. Фазова чистота і склад  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> була підтверджена за допомогою рентгенівських досліджень.

Вперше дослідження спінових і фононних збуджень в монокристалах  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> були проведені за допомогою поляризаційної раманівської спектроскопії [23, 35]. Експерименти проводилися в квазі-зворотній геометрії з лінією збудження λ=532.1 нм в спектрі випромінювання твердотільного Nd:YAG лазера. Спектри розсіювання аналізувалися з використанням мікрораманівського спектрометру (Jobin Yvon LabRam), обладнаного ПЗЗкамерою. Для придушення інтенсивності релеївського розсіювання, ΜИ використовували діелектричний і "notch" фільтри. Це дозволило нам реєструвати спектр, починаючи з 60 см<sup>-1</sup>. Лазерний промінь фокусувався в пляму з діаметром в декілька мікрометрів на поверхні кристала. Зразки були змонтовані в Не проточному кріостаті. Температура змінювалась в діапазоні 6-300 K.

### 6.4.1. Поляризаційно-залежні раманівські спектри

На Рис. 6.18 (а) показано кристалічні структури  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>.  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> складається з зиґзаґоподібних ланцюгів (сині і пурпурні лінії), які чергуються в

*ab*-площині та поєднуються через мостові зв'язки (зелені лінії) уздовж с осі. На Рис. 6.18 (b) та (c) представлені поляризаційно-залежні раманівські спектри  $\chi''(\omega) \beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, виміряні при T=6 K в двох різних геометріях розсіяння. Тут

індексами (ab) позначають поляризацію падаючого та розсіяного світла. Вони паралельні кристалічним осям х і у, відповідно. В раманівських спектрах, приведених на Рис. 6.18 (b)-(c) вузькі фононні лінії накладені на широкий магнітний континуум, що тягнеться до 200 меВ. Раман-активні фононні моди, зареєстровані при Т=300 К, представлені на Рис. 6.19 і в Табл. 6.3 і 6.4. Магнітний континуум обумовлений, в основному, народженням двох майоранівських спінонних збуджень. В цьому питанні ми знаходимо деяку схожість з раманівськими спектрами 2D-стільникової гратки α-RuCl<sub>3</sub>, в якій в якості доказу існування фракціоналізованних збуджень приймається широкий області. континуум низькочастотній Схожість магнітного відгуку, В зареєстрованого в  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> і  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> передбачає, що в тривимірних стільникових іридатах і двовимірному стільниковому рутенаті реалізується китаєвський магнетизм. Завдяки множинним спінонним смугам в тривимірній стільниковій системі, раманівські спектри β- і γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> будуть поляризаційно і композитно-залежними [284]. Як видно Рис.6.18 (b)-(c), на іридати характеризуються наявністю низькочастотного асиметричного магнітного збудження. У порівнянні з  $\chi''(ac)$ ,  $\chi''(ab)$  систематично пригнічуються при  $\omega \rightarrow 0$ . Спектри  $\chi''(ac)$   $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> представлені на Рис.6.18(d) після вирахування фононних мод. Ми можемо чітко виділити максимум поблизу 33 меВ, тоді як його спектральна вага при  $\omega \rightarrow 0$  знижується до нуля. Навпаки,  $\chi''(ac) \gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> має два максимуми поблизу 26 і 102 меВ разом зі щілиною в спектрі збудження ∆=5-6 меВ (Рис. 6.18 (с)-(d)).

Наявність додаткової смуги в спектрі збудження γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, представлених на Рис.6.18(d), у порівнянні з β-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, пов'язана зі збільшенням числа майоранівських спінонних зон. Таким чином, ці результати демонструють чітку поляризаційну і композиційну залежність  $\chi''(\omega)$  в тривимірних стільникових з'єднаннях.



Рис. 6.18. (*a*) Стільникові гратки  $\beta$ - і  $\gamma$ -Lі<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. Пурпурними, червоними і сірими шарами позначені іридій, кисень і літій, відповідно. В  $\beta$ -Lі<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> чергуються сині і пурпурні смуги, формуючи зигзагоподібні ланцюги в *ab*-площині та поєднуються зеленими смужками уздовж осі *c*. В  $\beta$ -Lі<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> два Іг-шестикутника розташовані послідовно вздовж осі *c*. (*b*,*c*) Поляризаційна залежність раманівських спектрів  $\chi''(\omega)$   $\beta$ - і  $\gamma$ -Lі<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> в поляризаційних конфігураціях (*ac*) і (*ab*), отримані при T=6 K. Магнітний континуум в (*ab*) поляризації відмічено зеленим кольором. (*d*) Порівняння раманівських спектрів ( $\chi''(\omega)$ )  $\beta$ - і  $\gamma$ -Lі<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, зареєстрованих в (*ac*)-поляризації і після віднімання фононних піків. Стрілками відмічені локальні максимуми, а символ  $\Delta$  – енергетична щілина.



Рис. 6.19. Порівняння раманівських спектрів  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, отриманих при T=300 К в (*cc*) и (ас)-поляризації. Сім А<sub>g</sub> мод були пов'язані нами 3 коливаннями гратки відповідності V 3 нашими розрахунками (см. Табл. 6.4).

 $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> володіє структурою з симетрією *Fddd* [282]. Аналіз фактор-групи дає повне незвідне уявлення для раман-активних мод:  $\Gamma = 7A_g(aa, bb, cc) + 8B_{1g}(ab) + 11B_{2g}(ac) + 10B_{3g}(bc)$ . Щоб зв'язати винайдені смуги з відповідним типом коливання, ми розрахували коливальні моди в Г-точці за допомогою програми GULP [147].

В рамках оболонкової моделі ми розглядали іон Z як суму точкового ядра с зарядом X та безмасової оболонки с зарядом Y, що представляє собою валентні електрони. Іонна поляризованість задається рівнянням  $\alpha = Y^2/K$ , де K силова константа. Міжіонна взаємодія між Li та O описується комбінацією кулонівського потенціалу і потенціалу Борна-Майера-Бекінгема між *i* та *j* іонами:  $V_{BM}(r)=A_{ij}\exp(-r/\rho_{ij})-C_{ij}/r^6$ , де  $A_{ij}$  та  $\rho_{ij}$  - сила и розмір області відштовхування, відповідно, та  $C_{ij}$  описує притягання з r – міжатомна відстань. Взаємодія між Ir та O може бути описана за допомогою потенціалу Морзе:  $V_M(r)=D_e[(1-\exp(-\alpha(r-r_0)))^2-1]$ , де  $D_e$  - енергія дисоціації зв'язку,  $\alpha$  - кривизна потенційної ями, а  $r_0$  - збалансована відстань між іонами. Виходячи з добре документованих даних, параметри оболонкової моделі оптимізовані для досягнення розумної згоди між експериментальними і теоретичними даними. Отримані параметри оболонкової моделі наведені в Таблиці 6.3.

Таблиця 6.3. Список параметрів для оболонкової моделі, що були використані для описання взаємодії оболонка-оболонка та ядро-оболонка. В таблиці перераховані значення параметрів оболонкової моделі для потенціалів Борн-Майер-Букінгем і Морзе.

Потенціал Борна-Майера-Букінгема									
Атом	X( e )	Y( e )	K(eB/Å)	Атомна пара	A(eB)	ho(Å)	C(eBÅ <sup>6</sup> )		
Li	+1	0	0	Li-O	638.71	0.2906	0		
0	+0.28	-1.5	29.5	0-0	22764.3	0.149	27.88		
Потенціал Морзе									
Атом	X( e )	Y( e )	K(eB/Å)	Атомна пара	D(eB)	α(Å <sup>-1</sup> )	<i>r</i> <sub>0</sub> (Å)		
Ir	+1.66	0	0	Ir-O	3.66389	2.7245	2.026		

На Рис. 6.18 показані раманівські спектри  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, отримані при T=300 K в (cc) і (ac) поляризації. В геометрії розсіювання (cc) ми спостерігаємо сім однофононних смуг, які добре узгоджуються з 7Ag модами, передбаченими з аналізу фактор-групи. В Таблиці 6.4 частоти експериментально зареєстрованих порівнюються розрахованими. Слід зазначити, між СМУГ 3 ШО i розрахунковими експериментальними частотами існує суттєвої не розбіжності, незважаючи на застосування простих потенціалів для опису міжіонної взаємодії. А<sub>д</sub> моди спостерігаються в (ac) поляризації, що вказує на порушення правил відбору. Оскільки монокристали розміром 50 мкм є

крихітними, може існувати невелика неузгодженість між лабораторною системою координат і кристалічним базисом. Крім того, фононні смуги в діапазоні 500-700 см<sup>-1</sup> не демонструють явної поляризаційної залежності. Це може бути пов'язано з тим, що енергії фононів  $B_{2g}$  і  $A_g$  симетрії майже виродилися в діапазоні частот 500-700 см<sup>-1</sup>.

Таблиця 6.4. Список раманівських смуг і розраховані частоти в см<sup>-1</sup>. В цій таблиці проводиться порівняльний аналіз експериментальних та розрахованих частот семи  $A_g$  мод.

	Експер.	Teop.		
Симетрія	CM <sup>-1</sup>	CM <sup>-1</sup>	Віднесення	
$A_g(1)$	185	193	Валентні коливання IrO <sub>6</sub> +	
			асиметричні коливання Іг вздовж осі z	
	365	325	Деформаційні коливання	
$A_{-}(2)$			IrO <sub>6</sub> +асиметричні коливання Ir	
11g(2)			вздовж осі z+асиметричні коливання	
			Li(2) вздовж осі <i>z</i>	
	502	459	Деформаційні коливання	
$A_g(3)$			IrO <sub>6</sub> +асиметричні коливання Li(1) і	
			Li(2) вздовж осі <i>z</i>	
	527	547	Асиметричні коливання Іг вздовж осі	
$A_g(4)$			z+асиметричні коливання Li(1) і Li(2)	
			вздовж осі z	
$A_g(5)$	582	594	Валентні коливання IrO <sub>6</sub>	
$A_g(6)$	602	605	Валентні коливання ІгО <sub>4</sub>	
		651	Деформаційні коливання	
4 (7)	643		IrO <sub>6</sub> +асиметричні коливання Ir	
$A_{g(\prime)}$	045		вздовж осі z+асиметричні коливання	
			Li(1) i Li(2) вздовж осі <i>z</i>	

Відповідно груповому аналізу, повне незвідне уявлення для раманактивних мод в  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> (*Cccm*) дається виразом:  $\Gamma=14A_g(aa,bb,cc)+15B_{1g}(ab)+19B_{2g}(ac)+18B_{3g}(bc)$  [283]. Ми спостерігаємо  $14A_g$ мод в (*aa*) і (*cc*) поляризаціях,  $15B_{1g}$ -мод в (*ab*)-поляризації і  $18B_{2g}$ -мод в (*ac*)поляризації (Рис. 6.18(а)). Ми знаходимо гарну кількісну згоду між модами, що спостерігаються в спектрах і розрахованими в рамках наших досліджень.

Звідси виникає питання про те, в якій мірі стільникові іридати зберігають майоранівські ферміони. На Рис. 6.20(а) показано, що  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> має два різних типу зв'язку, що зв'язують найближчих сусідів: (і) відстань Ir-Ir 2.9785 Å і кут Ir-O-Ir 94.677° i (ii) відстань Ir-Ir 2.9728 Å і кут Ir-O-Ir 94.29°. β-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> знаходиться поблизу майже ізотропної точки з  $J^x = J^y \approx J^z$ , що відповідає [284]. Щілина відкривається теоретичним розрахункам не В низькоенергетичних спектрах, а невеликі спектральні особливості, очікувані в теоретичному спектрі щільності станів для майоранівських частинок не виявляються. Не існує великої різниці в поляризаційних раманівських спектрах у-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, який знаходиться в анізотропній точці з  $J^x \neq J^y \neq J^z$  (Рис. 6.20(b)). у-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> показує значні тригональні спотворення, що призводять до помітних відхилень від ідеальної структури та появи щілини в магнітному спектрі. Існують три різні варіанти зв'язків з найближчими сусідами: (і) відстань Іr-Іr 2.9822 Å і кут Ir-O-Ir 90.373°, (іі) відстань Ir-Ir 2.9758 Å і кут Ir-O-Ir 96.522° і (ііі) відстань Ir-Ir 2.9608 Å і кут Ir-O-Ir 97.398°.

Перш ніж продовжити, ми маємо оцінити китаєвську обмінну взаємодію  $\mathcal{F}=17$  меВ, яка дорівнює верхній межі магнітного континууму. Виведене значення майже в два рази більше, ніж  $\mathcal{F}=8$  меВ в  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> [271], що узгоджується з більшою просторовою протяжністю Іг-орбіталей.



Рис. 6.20. Мережа октаедрів IrO<sub>6</sub> в стільникових іридатах  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. Атоми іридію і кисню пофарбовані фіолетовим і червоним кольором, відповідно [270].

## 6.4.2. Виявлення низькочастотних магнітних збуджень.

Нами була досліджена температурна еволюція раманівських спектрів β- і γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> в (cc) і (ac) – поляризаційних геометріях (Рис. 6.21 (a)-(b)). Широкий магнітний помічений відтінком, континуум, рожевим поступово трансформується в квазіпружне плече при нагріванні і переході через T<sub>N</sub>. Інтенсивність низькоенергетичного магнітного розсіювання зростає в  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> швидше, ніж в у-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, оскільки останній має щілину в спектрі збудження. Магнітне раманівське розсіювання при кінцевих температурах виникає з динамічних спінових флуктуацій в квантовому парамагнітному стані і може служити характеристикою температурної фракціоналізації квантових спінів. Температурна еволюція інтегральної інтенсивності раманівського розсіювання в області енергій 1.5*J<sup>z</sup>*<ħω<3*J<sup>z</sup>* побудована на Рис. 6.21 (с)-(d). Температурна залежність  $I(\omega)$  добре описується сумою бозонного і двоферміонного вкладу  $(1 - f(\omega))^2$ з функцією розподілу Фермі  $f(\omega) = 1/(1 + e^{\hbar\omega/k_B T})$ . Внесок бозонного розсіяння обумовлено магнонами, тоді як двоферміонний внесок пов'язаний зі створенням або анігіляцією пар ферміонів. Енергія ферміонів, отримана в наслідок апроксимації експериментальних даних в β- і



Рис. 6.21. Раманівські спектри і раманівська провідність  $\chi''(\omega)/\omega \beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. (а,b) Температурна залежність раманівських спектрів, отримана в (*cc*)поляризації для  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> і в (*ac*)-поляризації для  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. (c,d) Температурна залежність інтегральної раманівської інтенсивності в діапазоні енергії від 25 до 51 меВ. Окрашена область пов'язана з бозонним фоном, а суцільна синя лінія обумовлена двоферміонним вкладом  $(1-f(\omega))^2$  з функцією розподілу Фермі  $f(\omega) = 1/(1 + e^{\hbar\omega/k_BT})$ . (e,f) Температурна залежність раманівської провідності  $\chi''(\omega)/\omega$  в (*cc*)-поляризації для  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> і в (*ac*)-поляризації для  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. Магнітний континуум пофарбоване в зелений колір. (g,h) Температурна залежність динамічної раманівської сприйнятливості, отримана за допомогою Рівняння 6.1. Температурна залежність статичної спінової сприйнятливості побудована на графіку для порівняння. Суцільні лінії описуються степеневим законом  $\chi^{dyn}(T)\sim T^{\alpha}$ .

γ-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, дорівнює 0.76-0.79 *F*. Ми підкреслюємо, що теплові флуктуації фракціоналізованих ферміонних збуджень є спектроскопічне свідченням про близькість стану до китаєвської спінової рідини. По суті, схожі висновки про

присутність ферміонних збуджень були зроблені на підставі температурної залежності інтегральної інтенсивності в α-RuCl<sub>3</sub> [260].

На Рис. 6.21 (е) приведена температурна еволюція раманівської провідності  $\chi''(\omega)/\omega$ . Раманівська провідність характеризується яскраво вираженим піком з поблизу  $\omega = 0$ . Низькоенергетична ділянка демонструє сильне центром посилення з підвищенням температури. Частотна ділянка χ"(ω)/ω, з енергією вище 30 меВ, практично не змінюється від температури. З раманівської провідності можна виділити динамічну раманівську сприйнятливість, використовуючи Рівняння 6.1, яка вимірюється від 0 до 200 меВ. На Рис. 6.21 (g), (h) представлена температурна залежність  $\chi^{dyn}(T)$  для  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>. Незалежно від поляризації,  $\chi^{dyn}(T)$  показує аналогічну динаміку для двох зразків. При нагріванні і переході через  $T_N$ ,  $\chi^{dyn}(T)$  швидко зростає, а потім насичується при температурах вище Т\*=220-260 К. Слід зауважити, що енергія, відповідна Т\*, порівнянна з обмінною взаємодією Китаєва *F*=17 меВ. Відзначимо далі, що 2D матеріал Гейзенберга-Китаєва α-RuCl<sub>3</sub> також демонструє різку зміну магнітної динаміки при переході через *T*~*J*<sup>z</sup>=100-140 К [260]. Для температур нижче Т\*, ступеневий закон дає розумний опис  $\chi^{dyn}(T) \sim T^{\alpha}$ з α=1.58±0.05 і 2.64±0.09 для спектрів, отриманих в (*cc*) і (*ab*)-поляризації для β-Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> і  $\alpha$ =1.77±0.06 для  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>.  $\chi^{dyn}(T)$  не залежить від температури в оскільки спіни парамагнітній фазі, парамагнітні некорельовані. ∐е протиставляється ступеневій залежності  $\chi^{dyn}(T)$  в спіновій рідині. Цей ступенів закон пов'язаний з повільно затухаючими кореляціями, властивими спіновій рідині, а температура Т\* вказує на температурну фракціоналізацію спінів.

Порівняємо динамічну раманівську сприйнятливість зі ступеневою спіновою сприйнятливість, яка вимірюється за допомогою СКВІДмагнітометру. Як видно з Рис. 6.21 (g), (h), вони демонструють протилежну поведінку. Ця невідповідність вказує на те, що велика кількість корельованих спінів присутня в низькочастотному діапазоні при  $\omega \rightarrow 0$ .

#### 6.4.3. Виявлення Фано-резонанса в раманівських спектрах

В раманівських спектрах  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> спостерігається асиметрична лінія з максимумом 24 меВ (Рис. 6.23 (а)), яка добре апроксимується функцією Фано. На Рис. 6.22 (b)-(c) представлена температурна еволюція положення максимуму смуги, ширини і параметр асиметрії. На підставі проведеного нами розрахунку фононних ліній, ця смуга має  $A_g$  симетрію і може бути обумовлена коливаннями Іг уздовж осі *с* (див. ескіз на вставці на Рис. 6.22 (а)).

При зменшенні температури, параметр 1/|q| безперервно зростає, а потім стає постійним нижче температури магнітного впорядкування. Як видно з Рис. 6.22 (b), температурна залежність 1/|q| апроксимується кривою  $(1 - f(\omega))^2$ , яка описує температурна еволюція двоферміонного розсіювання (Рис. 6.22 (c)-(d)). Вражаюче, що температурна залежність параметра асиметрії демонструє подібну поведінку температурного загасання двоферміонного збудження. В результаті, ми можемо зробити висновок, що континуум, обумовлений спіновою фракціоналізацією, взаємодіє з коливаннями гратки. Слід зазначити, що мода поблизу 24 меВ включає в себе стиснення мостових зв'язків між послідовними зигзагоподібними ланцюгами уздовж осі *с*. Крім того, в  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> був виявлений резонанс Фано, що підтверджує наше твердження про те, що асиметрія є показником температурної фракціоналізації спінів на майоранівські ферміони [271].

При зниженні температури фононні моди, зазвичай, зміщуються в високоенергетичну область і звужується за рахунок придушення ангармонічної фонон-фононної взаємодії [167]. Дійсно, як показано на Рис. 6.22 (с), температурна залежність  $\omega$  і Г добре описується звичайними ангармонічними процесами загасання. Другий і третій члени в рівнянні описують три- і чотирьохфононні процеси загасання, відповідно. Ці процеси призводять до відповідної квазілінійної і квазіквадратичної температурної залежності при високих температурах.



Рис. 6.22. Характеризація 24 меВ моди і магнітна теплоємкість. (а) Апроксимація моди з максимумом поблизу 24 меВ після віднімання температурно-залежного магнітного фона. Мода з максимумом 21 меВ описується лоренціаном. На вставці представлено основне коливання, що пов'язано з 24 меВ ( $A_g$ ) модою. Амплітуда коливань представлена довжиною стрілки. Іг-іони відмічено сірим кольором, а іони О – червоним. (b) Температурна залежність параметра асиметрії Фано 1/|q| нанесена разом з кривою, що описується двоферміонною поведінкою (1- $f(\omega)$ )<sup>2</sup>. (c) Температурна залежність енергії  $\omega$  і ширини лінії Г. Суцільна лінія відповідає ангармонічній фононній моделі. (d) Температурна залежність магнітної теплоємкості  $C_m$ , що була отримана з раманівської провідності  $\chi''(\omega)/\omega$ .

Всі фононні моди, включаючи 24 меВ моду, що характеризує наявність резонансу Фано, не виявляють помітних аномалій в температурній залежності частоти і ширини ліній. Це може бути пов'язано з великою елементарною клітинкою і низькою симетрією кристалів з 3D мережею спінів. У комплексній спіновій мережі, коливання кристалічної гратки пов'язані з одночасною модуляцією різних шляхів магнітного обміну, і, таким чином, вплив спінових кореляцій на енергію фононів і ширину лінії, в основному, нівелюються.

Невелика аномалія на кривій Г спостерігається поблизу магнітного впорядкування. Однак, на відміну від двовимірної гратки  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> [див. Розділ 6.3], по-видимому, немає помітних аномалій в температурній еволюції енергії фононів і ширини лінії при перетині  $T_N$  і  $T^*$ . Це може бути пов'язано з великою елементарною клітинкою 3D мережі спінів і низькою кристалічної симетрією. У такій складній спіновій мережі, коливання решітки пов'язані з модуляціями різних магнітних обмінних шляхів, і тому вплив спінової кореляції на фонони, в значній мірі, зводиться до нуля. Цей сценарій підтверджується відсутністю резонансу Фано в  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, що має більш низьку симетрію і більш сильне тригональне спотворення в порівнянні з  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>.

Переходимо до магнітної теплоємності С<sub>т</sub> китаєвської системи. Спінова фракціоналізація на два типу майоранівськіх ферміонів призводить до структури і двопікової захоплюючої температурної еволюції [281]. Високотемпературний перехід управляється колективними майоранівськими ферміонами і пов'язаний з розвитком ближніх кореляцій між сусідніми спінами. Імовірно, що низькотемпературний топологічний перехід обумовлений Z<sub>2</sub> Раманівська провідність пов'язана 3  $C_m$ співвідношенням потоками.  $\chi''(\omega)/\omega \propto C_m T I_L(\omega)$ , де  $I_L(\omega)$  є лоренцева спектральна функція [285]. Апроксимація за допомогою цього рівняння дозволяє оцінити С<sub>m</sub>(T) шляхом інтегрування  $\chi''(\omega)/\omega$ . На Рис. 6.22 (d) зображена температурна еволюція  $C_m$ . Ми спостерігаємо два піки поблизу T<sub>N</sub>=0.1J і T\*~J. Високотемпературний пік при Т\*~Ј знаходиться трохи вище теоретичного значення 0.6Ј [280]. Ми

приписуємо невідповідність між експериментом і теорією до залишкових взаємодій, які порушують раманівські правила відбору для зондування майоранівських ферміонів. Незважаючи на наявність магнітного порядку, двопікова структура на кривій  $C_m$  свідчить про те, що стільникові іридати знаходяться в безпосередній близькості до китаєвської спін-рідинної фази.

#### 6.5. Висновки до Розділу 6

1. Виявлено розвиток висококорельованого спінових станів в Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> нижче 50 К.

2. Виявлено, що ромбоедрична структура α-RuCl<sub>3</sub> має більш оптимальну геометрію міжатомних зв'язків для розміщення китаєвського магнетизму, ніж моноклінна структура. Таким чином, у майбутньому буде цікаво дослідити, чи може бути досягнута китаєвська рідка фаза шляхом інженерії геометрії зв'язків шляхом застосування хімічного та гідростатичного тиску в тригалогенидах рутенію.

3. Виявлено низькочастотну широку смугу в раманівських спектрах  $\beta$ і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, що обумовлена наявність ферміонних майоранівських збуджень. Виявлена щілина в раманівських спектрах  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>, що пов'язано з різною обмінною взаємодією між Ir в стільниковій гратці. Ці результати розширюють поняття фракціоналізованих квазічастинок до 3D Китаєв–Гейзенберга спінової системи.

#### ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливу проблему фізики твердого тіла, а саме: встановлено залежність між структурними особливостями низькорозмірних мультифункціональних кристалічних матеріалів та їх впливом на фононну, електронну та магнітну підсистеми. Для вирішення проблеми дослідження було використано комплекс експериментальних та розрахункових методів. Отримані результати сприятимуть розробці та удосконаленню технології синтезу низькорозмірних кристалічних матеріалів з заздалегідь відомими фізичними властивостями.

Серед результатів, отриманих в ході виконання роботи, найбільш пріоритетними є наступні:

1. Вперше в спектрі люмінесценції фотополімеризованих фулеренових плівок виявлено характеристичну смугу, яка обумовлена фотополімеризацією та може слугувати індикатором появи фотополімеризованої фази.

2. Вперше показано, що при термічному нанесенні фулеренів на пористу полімерну підкладку створюється композитна плівка, яка демонструє селективність до кисню або гелію у порівнянні з азотом та метаном, відповідно. 3. Вперше створено нанорозмірні самозбірки ізольованих вуглецевих нанотрубок у водних суспензіях завдяки взаємодії між біоорганичними молекулами, адсорбованими на їх поверхні. У таких складних наноструктурах виявлено перенесення електронного збудження екситонами 3 напівпровідникових на металеві нанотрубки.

4. Вперше встановлено суттєвий вплив впорядкування ізольованих, окремих вуглецевих одностінних нанотрубок на їх електропровідні та оптичні властивості в плівках органічних сполук.

5. Вперше виявлена різна температурна поведінка радіальної коливальної моди окремих вуглецевих нанотрубок з металевою та напівпровідниковою провідністю, яка обумовлена різною електрон-фононною взаємодією.

6. Вперше виявлено, що в фрустрованому мультифероїку LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> існує функціональний зв'язок між фононною, магнітною та зарядовою підсистемами, який впливає на фононні моди, що спостережені у раманівському спектрі.

7. Вперше з аналізу температурної еволюції фононної підсистеми в CuO виявлено температуру кросоверу поблизу Т\*~140 К, що пов'язано зі зміною динаміки кристалічної ґратки та конкуренцією полярних і неполярних ґраткових спотворень.

8. Вперше за допомогою експериментальних спектральних досліджень та розрахунку динаміки кристалічної ґратки показано, що у визначенні структурних і електронних властивостей браунмілеритів SrMO<sub>2.5</sub> (M=Co, Fe) ключову роль відіграють одновимірні тетраедричні ланцюги.

9. Введення легуючих домішок  $Ru_x$  (*x*=0-0.2) у шаруваті монокристали  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$  дозволяє дослідити еволюцію магнітних та ґраткових збуджень в їх раманівських спектрах та виявити співіснування  $Ir(Ru)O_6$  октаедрів обох типів у цьому кристалі.

10. Виявлено співіснування наборів конкуруючих м'яких мод обертання і нахилу октаедрів (MnO<sub>6</sub>) в кристалі Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, що належать до параелектричної та до сегнетоелектричної фаз.

11. Вперше виявлено, що магнітна система типу «спінової драбини» Ва<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> знаходиться поблизу особливої квантової точки зі сторони упорядкованого магнітного стану.

 Вперше показано, що висококорельований спіновий стан може з'являтися в шаруватих Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> і Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> кристалах з трикутною ґраткою нижче 50 К.

13. Вперше показано, що в китаєвських матеріалах:  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> спостерігається двовимірна, а  $\beta$ - і  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> тривимірна фракціоналізація спінових збуджень.

#### ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

 Karachevtsev V.A. Luminescence and Raman scattering of nonpolymerized and photopolymerized fullerene films at 297 and 5 K / V.A. Karachevtsev,
 A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanski, A.M. Plokhotnichenko,
 V.I. Fomin // Low Temp. Phys.-2007.-Vol. 33, № 8.-P. 923-930.

2. Karachevtsev V.A. Permeability of  $C_{60}$  films deposited on polycarbonatesyloxane to  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , and He gases / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, **A.Yu. Glamazda**, O.M. Vovk, A.M. Rao // Appl. Surf. Sci.-2007.-Vol. 253, No 6.-P. 3062-3065.

3. Glamazda A.Yu. Luminescent studies of carbon nanotube hybrids with DNA in water suspension and film at 5-290 K / **A.Yu. Glamazda**, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // Low Temp. Phys.-2008.-Vol.34, № 12.-P. 1313-1318.

4. Karachevtsev V.A. Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films at 295 and 5 K / V.A. Karachevtsev and **A.Yu. Glamazda** // Low Temp. Phys.-2010.-Vol. 36, №. 5.-P.373-381.

5. Karachevtsev V.A. Comparative study on protection properties of anionic surfactants (SDS, SDBS) and DNA covering of single-walled carbon nanotubes against pH influence: luminescence and absorption spectroscopy study / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, A.S. Linnik // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.-2011.-Vol.42, № 1.-P.41-46.

Bogorosh A. Influence of pH on intensity of luminescence of one layer carbon nanotubes in water environment / A. Bogorosh, S. Voronov, V. Karachevtsev,
A. Glamazda, A. Bubulis // J. Vibroeng.-2010.-Vol.12, №. 1.-P.113-118.

Glamazda A.Yu. DNA-wrapped carbon nanotubes aligned in stretched gelatin films: polarized resonance Raman and absorption spectroscopy study /
A.Yu. Glamazda, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev //
Physica E.-2017.-Vol. 93.-P. 92-96.

 Glamazda A.Y. Achieving High Mid-IR Bolometric Responsivity for Anisotropic Composite Materials from Carbon Nanotubes and Polymers / A.Y. Glamazda, V.A. Karachevtsev, W.B. Euler, I.A. Levitsky // Adv. Funct. Mater.-2012.-Vol.22.-P.2177-2186.

 Karachevtsev V.A. Excitonic energy transfer in polymer wrapped carbon nanotubes in gradually grown nanoassemblies / V.A. Karachevtsev,
 A.M. Plokhotnichenko, A.Y. Glamazda, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky // Phys. Chem. Chem. Phys.-2014.-Vol. 16.-P. 10914-10922.

 Karachevtsev V.A. Glucose sensing based on NIR fluorescence of DNAwrapped single-walled carbon nanotubes / V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.S. Leontiev, O.S. Lytvyn, U. Dettlaff-Weglikowska // Chem. Phys. Lett.-2007.-Vol. 435, № 1-3.-P. 104-108.

11. Glamazda A. Charge gap and charge-phonon coupling in  $LuFe_2O_4$  / A. Glamazda, K.-Y. Choi, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Park, S.-W. Cheong // Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 87.-P.144416 (6).

Choi K.-Y. Competing lattice fluctuations and magnetic excitations in CuO / K.-Y. Choi, W.-J. Lee, A. Glamazda, P. Lemmens, D. Wulferding, Y. Sekio, T. Kimura // Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 87, P. 184407 (5).

Glamazda A. Proximity to a commensurate charge modulation in IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0 and 0.45) revealed by Raman spectroscopy / A. Glamazda, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J.J. Yang, S.-W. Cheong // New J. Phys.-2014.-Vol. 16.-P. 093061 (12).
 Glamazda A. Collective excitations in the metallic triangular antiferromagnet PdCrO<sub>2</sub> / A. Glamazda, W.-J. Lee, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J. van Tol, J. Jeong, H.-J. Noh // Phys. Rev. B.-2014.-Vol. 90.-P. 045122 (6).

Glamazda A. Dichotomic nature of spin and electronic fluctuations in FeSe /
 A. Glamazda, P. Lemmens, J. M. Ok, J. S. Kim, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2019. Vol. 99.-P. 075142 (7).

16. Glamazda A. Effects of hole doping on magnetic and lattice excitations in  $Sr_2Ir_{(1-x)}Ru_xO_4$  (x=0-0.2) / A. Glamazda, W.-J. Lee, K.-Y. Choi, P. Lemmens, H.Y. Choi, N. Lee, Y.J. Choi // Phys. Rev. B.-2014.-Vol. 89.-P. 104406 (7).

17. Glamazda A. Quantum criticality in the coupled two-leg spin ladder Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> / A. Glamazda, Y.S. Choi, S.-H. Do, S. Lee, P. Lemmens, A.N. Ponomaryov, S.A. Zvyagin, J. Wosnitza, Dita Puspita Sari, I. Watanabe, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2017.-Vol. 95.-P. 184430 (9).

 Glamazda A. Soft tilt and rotational modes in the hybrid improper ferroelectric Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / A. Glamazda, D. Wulferding, P. Lemmens, B. Gao, S.-W. Cheong, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 094104(9).

19. Glamazda A. Structural instability of the CoO<sub>4</sub> tetrahedral chain in SrCoO<sub>3- $\delta$ </sub> thin films / **A. Glamazda**, K.-Y. Choi, P. Lemmens, W.S. Choi, H. Jeen, T. Meyer, H.N. Lee // J. Appl. Phys.-2015.-Vol. 118.-P. 085313 (7).

20. Roh S. Oxygen vacancy induced structural evolution of SrFeO<sub>3-x</sub> epitaxial thin film from brownmillerite to perovskite / S. Roh, S. Lee, M. Lee, Y.S. Seo, A. Khare, T. Yoo, S. Woo, W.S. Choi, J. Hwang, **A. Glamazda**, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 075104 (8).

21. Glamazda A. Comparative Raman scattering study of Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co and Cu) / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, K.-Y. Choi // Low Temp. Phys.-2017.-Vol.43.-P. 543-550.

22. Glamazda A. Relation between Kitaev magnetism and structure in α-RuCl<sub>3</sub> /
A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Kwon, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.2017.-Vol. 95.-P. 174429(10).

23. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in the hyperhoneycomb iridates  $\beta$ - and  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Choi, K.Y. Choi // Nat. Commun.-2016.-Vol.7.-P.12286(7).

24. Glamazda A.Yu. Luminescence of carbon nanotubes: from discovery to application / **A.Yu. Glamazda** // 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists "Low Temperature Physics", June 6-10 2011 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2011-P. 34.

25. Glamazda A.Yu. Effect of pH on spectral properties of single-walled carbon nanotube aqueous suspension in polymer of surfactant environment /
A.Yu. Glamazda, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev //

"Nanobiophysics: fundamental and applied aspects", October 5-8 2009 book of abstracts.-Ukraine, Kharkov, 2009-P. 10.

26. Glamazda A. The pH effect on spectral characteristics of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution / **A. Glamazda**, V. Karachevtsev, A. Plokhotnichenko, V. Leontiev // XIX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals", September 20-27 2009 book of abstracts.-Ukraine, Crimea, Beregove, 2009-P. 193.

27. Glamazda A.Yu. Low-temperature Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films / **A.Yu. Glamazda**, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // "20 ISSSMC", September 20-27 2011 book of abstracts.-Ukraibe, Beregove, 2011-C.195.

28. Glamazda A.Yu. Spectroscopic studies of aligned DNA-wrapped carbon nanotubes embedded in gelatin film / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // "ICPYS-LTP 2017", May 29-June 2 2017 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2017-P. 161.

29. **Glamazda A.Yu.** Photoluminescence and energy transfer in poly(rC)wrapped carbon nanotube aggregates induced by cationic porphyrins / **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky, V.A. Karachevtsev // "NanoBioPhys-2013", October 4-10 2013 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2013-P.37.

30. Glamazda A.Yu. Nanohybrids of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles: spectroscopy and modeling study / A.Yu. Glamazda, N.V. Kutsevol, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev // "NANO-2017", August 23-26 2017 book of abstracts.- Ukraine, Chernivtsi, 2017-P.-37.

31. Glamazda A.Yu. Modeling and spectroscopic studies of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Chumachenko, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev, N.V. Kutsevol// "NBP-2017", October 2-5 2017 book of abstracts.-Ukraine, Kharkov, 2017-P.72.

32. Lemmens P. Effect of symmetry and local distortions on fractionalized excitations in Kitaev Systems / P. Lemmens, V. Gnezdilov, **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, A. Möller, F. Freund, P. Gegenwart // "DFG Spring Meeting", March 19-24 2017 book of abstracts.-Germany, Dresden, 2017-P.TT42.11(1).

33. Wulferding D. Shining a light on fractional excitations / D. Wulferding, P. Lemmens, **A. Glamazda**, V. Gnezdilov, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake, S.-H. Do, Y.-S. Choi, V. Kurnosov, B. Lobbenmeier, K.-Y. Choi // "DFG spring meeting 2018", March 11-16 2018 book of abstracts.- Germany, Berlin, 2018-P.TT76.5(1).

34. Choi K.-Y. Raman spectroscopy as a probe of fermionic excitations in Kitaev candidate materials / K.-Y. Choi, **A. Glamazda**, Y.S. Choi, S.-H. Do, K. Kim, H. Cheong, D. Wulferding, P. Lemmens // "The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018)", August 26-31 2018 book of abstracts.-Republic of Korea, JeJu, 2018-P91.

35. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> / **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens // "DFG spring meeting 2016", March 6-11 2016 book of abstracts.- Germany, Regensburg, 2016-P.TT59.13(1).

36. Glamazda A. Yu. Characterixation of SWNT-GO nanohybrids /
A. Yu. Glamazda, S. G. Stepanian, M. V. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko,
V.A. Karachevtsev // X International Conference for Professionals and Young
Scientists LTP-2019, June 3-7 2019 book of abstracts. - Ukraine, Kharkiv, 2019,
P.126.

37. Guss W. Fluorescence from X traps in  $C_{60}$  single crystals / W. Guss, J. Feldmann, E.O. Gubel, C. Taliani, H. Mohn, W. Muller, P. Haussler, H.-U. ter Meer // Phys. Rev. Lett.- 1994.-Vol. 72, No16.-P. 2644-2647.

Venkateswaran U.D. Photo-produced defect luminescence in solid C<sub>60</sub> / U.D.
 Venkateswaran, M.G. Schall, Y. Wang, P. Zhou, P. Eklund // Solid State Commun. 1995.-Vol. 96, №13.-P. 951-955.

39. Wang Y. Optical absorption and photoluminescence in pristine and photopolymerized C60 solid films / Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D., Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Phys. Rev. B-1995.-Vol. 51, №7.-P. 4547-4556.

40. Akimoto I. Photoluminescence and Near-Edge Optical Absorption in the Low-Temperature Phase of Pristine C<sub>60</sub> Single Crystals / I. Akimoto, K. Kan'no // J. Phys. Soc. Jpn.-2002.-Vol. 71.-P. 630-643.

41. Venkateswaran U.D. Temperature dependence of the photoluminescence in polymeric solid  $C_{60}$ / U.D. Venkateswaran, D. Sanzi, A.M. Rao, P.C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro // Phys. Rev. B.-1998.-Vol.57, Ne6.-P. R3193(4).

42. Rao A.M. Photoinduced Polymerization of Solid C<sub>60</sub> Films / A.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan // Science-1993.-Vol. 259, №5097.-P. 955-957.

43. Iwasa Y. New Phases of C<sub>60</sub> Synthesized at High Pressure / Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberfg, K.B. Lyons, H.L. Carter, Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Kraewskii, G.A. Thomas, T. Yagi // Science-1994.- Vol.264, № 5165.-P. 1570-1572.

44. Bashkin I.O. Reversible First-Order Phase Transition with a Large Change in Volume in the Fullerite C<sub>60</sub> under Pressure / I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, N.P. Kobelev, A.P. Moravsky, Y.M. Soifer, E.G. Ponyatovsky // JETP Lett. -1994.-Vol.59, № 4.-P. 279-282.

45. Bashkin I.O. A New Phase Transition in the T-P Diagram of C<sub>60</sub> Fullerite / I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, E.G. Ponyatovsky // J. Phys:Condens. Matter.-1994.-Vol. 6.- P. 7491-7498.

46. Karachevtsev V.A. Effective photopolymerization of  $C_{60}$  films under simultaneous deposition and UV light irradiation: Spectroscopy and morphology study / V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, O.M. Vovk, E.N. Zubarev, A.M. Rao // Carbon.-2004.-Vol. 42, № 10.-P. 2091-2098.

47. Davydov V.A. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C<sub>60</sub> / V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Ce'olin, H. Szwarc, H. Allouchi, V. Agafonov // Phys. Rev. B.-2000.-Vol.61, № 18.-P. 11936-11945.

48. van den Heuvel D.J. Phosphorescence of C<sub>60</sub> at 1.2 K / D.J. van den Heuvel,
I.Y. Chan, E.J.J. Groenen, J. Schmidt, G. Meijer // Chem. Phys. Lett.-1994.-Vol. 231,
№ 1.-P.111-118.

49. Makarova T.L. Light-induced transformation of  $C_{60}$  films in the presence and absence of oxygen / T.L. Makarova, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, A.Ya. Vul' // Phys. Solid State.-1999.-Vol. 41, No 3.-P.497-500.

50. Adams G.B. Polymerized C<sub>60</sub> studied by first-principles molecular dynamics / G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, M.O. Keeffe // Phys. Rev. B.-1994.-Vol.50, №23.-P.17471-17479.

51. Iwasa Y. Energetics of polymerized fullerites / Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani,
T. Yagi // Phys. Rev. B.-1998. Vol.58, №24.-P. 16374-16377.

52. Hassanien A. Atomic force microscope study of photo-polymerized and photo-dimerized epitaxial C<sub>60</sub> films / A. Hassanien, J. Gasperi, J. Demsar, I. Muevi, D. Mihailovic // Appl. Phys. Lett.- 1997.–Vol.70, №4.-P. 417-419.

53. Chen C.P. Sorption of Helium by Fullerite Crystals and Films / C.P. Chen, S. Mehta, L.P. Fu, A. Petrou, F.M. Gasparini, A. Hebard // Phys. Rev. Lett.-1993.-Vol. 71, №5.-P. 739-742.

54. Bernier P. High-resolution <sup>13</sup>C NMR study of oxygen intercalation in C<sub>60</sub> / P. Bernier, J. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribet, M. Firlej // Phys. Rev. B.-1996.-Vol.53, №11.-P. 7535-7538.

55. Morosin B. Ne intercalated C<sub>60</sub>: Diffusion kinetics / B. Morosin, Z. Hu, J.D. Jorgensen, S. Short, J.E. Schirber, G.H. Kwei // Phys. Rev. B.-1999.-Vol. 59, №9.-P. 6051-6057.

56. Eom C.B. Fabrication and Properties of Free-Standing C<sub>60</sub> Membranes / C.B.
Eom, A.F. Hebard, L.E. Trimble, G.K. Celler, R.C. Haddon // Science.-1993.-Vol.
259, №5103.- P.1887-1890.

57. Higuchi A. Preparation and gas permeation of immobilized fullerene membranes / A. Higuchi, T. Agatsuma, A. Uemiya, T. Kojima, K. Mizoguchi, I. Pinnau,K. Nagai, B.D. Freeman // J. Appl. Polym. Sci.-2000.-Vol.77, №3.-P. 529-537.

58. Higuchi A. Gas permeation of fullerene-dispersed poly(1-trimethylsilyl-1propyne) membranes / A. Higuchi, T. Yoshida, T. Imizu, K. Mizoguchi, Z. He, I. Pinnau, K. Nagai, B.D. Freeman // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. -2000.-Vol.38, №13.- P.749-1755.

59. Polotskaya G.A. Gas diffusion and dielectric studies of polystyrene-fullerene compositions / G.A. Polotskaya, S.V. Gladchenko, V.N. Zgonnik // J. Appl. Polym. Sci.-2002.-Vol.85, №14.- P.2946-2951.

60. Chung T.-S. Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C<sub>60</sub> mixed matrix membranes / T.-S. Chung, S.S. Chan, R.Wang, Z. Lu, C. He // J. Membr. Sci.-2003.-Vol. 211, No1.- P. 91-99.

61. Bachilo S. M. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes / S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrel, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman // Science – 2002. – Vol. 298. – P. 2361-2366.

62. Weisman R. B. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: an empirical kataura plot / R.

B. Weisman, S. M. Bachilo // Nano Lett. -2003.-Vol.3.-P. 1235-1238.

63. Arnold K. Matrix-imposed stress-induced shifts in the photoluminescence of single-walled carbon nanotubes at low temperatures / K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes // Nano Lett. -2004. Vol.4.-P. 2349-2354.

64. Finnie P. Band-gap shift transition in the photoluminescence of single-walled carbon nanotubes / P. Finnie, Y. Homma, J. Lefebvre // Phys. Rev. Lett. -2005.-Vol.94.-P. 247401 (4). 65. Yang L. Electronic structure of deformed carbon nanotubes / L. Yang, J. Han // Phys. Rev. Lett. – 2000.-Vol. 85, №1.-P. 154-157.

66. Lefebvre J. Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes / J. Lefebvre, P. Finnie, Y. Homma // Phys. Rev. B.-2004. Vol. 70.- P. 045419 (8).

67. Kiowski O. Single-walled carbon nanotubes show stable emission and simple photoluminescence spectra with weak excitation sidebands at cryogenic temperatures
/ O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Henurich, M. M. Kappes // Phys. Rev. B.-2007.-Vol. 76.-P. 075422(8).

68. Dettlaff-Weglikowska U. Chemical functionalization of single walled carbon nanotubes / U. Dettlaff-Weglikowska, J.-M. Benoit, P.-W. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin, S. Roth // Curr. Appl. Phys.-2002.-Vol.2.-P.497-501.

69. Capaz R. B. Temperature dependence of the band gap of semiconducting carbon nanotubes / R. B. Capaz, C. D. Spatam, P. Tangney, M. L. Coben, S. G. Louie // Phys. Rev. Lett. -2005.-Vol.94.-P. 036801(4).

70. Cronin S. B. Temperature dependence of the optical transition energies of carbon nanotubes: the role of electron-phonon coupling and thermal expansion / S. B. Cronin, Y. Yin, A. Walsh, R. B. Capaz, A. Stolyarov, P. Tangney, M., L. Cohen, S. G. Louie, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. Tinkham // Phys. Rev. Lett.-2006.-Vol. 96.-P.127403(4).

71. O'Connell M.J. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping / M.J. O'Connell, P. Boul, L.M. Ericson, C. Huffman, Y.H. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K.D. Ausman, R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett.-2001.-Vol.-342.-P. 265-271.

72. Cathcart H. Spontaneous debundling of single-walled carbon nanotubes in DNA-based dispersions / H. Cathcart, S. Quinn, V. Nicolosi, J. M. Kelly, W. J. Blau, J. N. Coleman // J. Phys. Chem. C.- 2007.-Vol. 111,№1.-P. 66-74.

73. Rao A. M. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes / A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A.

Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // Science.-1997.-Vol. 275,№5297.-P. 187-191.

74. Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes/ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. // Phys. Rep.-2005.-Vol. 409,№2.-P. 47-99.

75. Thomsen C. Intermolecular Interaction in Carbon Nanotube Ropes / C. Thomsen, S. Reich, A. R. Goni, H. Jantoljak, P. M. Rafailov, I. Loa, K. Syassen, C. Journet, P. Bernier // Phys. Status Solidi B.-1999.-Vol. 215.-P. 435-441.

76. Iliev M. N. Fine structure of the low-frequency Raman phonon bands of single-wall carbon nanotubes / M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, S. Arepalli, P. Nikolaev, C. D. Scott // Chem. Phys. Lett.-2000.-Vol. 316,№3-4.-P. 217-221.

77. Zhang L. Low-Temperature Raman Spectroscopy of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Layer Graphene / L. Zhang, Z. Jia, L. Huang, S. O'Brien, and Z. Yu, J. // Phys. Chem. C.-2008.-Vol.112.-P. 13893-13900.

78. Maultzsch J. Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: optical transition energies and chiral-index assignment / J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomsen // Phys. Rev. B.-2005.-Vol. 72.-P. 205438(16).

79. Fantini C. Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects / C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta // Phys. Rev. Lett.-2004.-Vol. 93,№14.-P.147406(4).

Park J. S. Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes / J. S.
 Park, Y. Oyama, R. Saito, W. Izumida, J. Jiang, K. Sato, C. Fantini, A. Jorio, G.
 Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // Phys. Rev. B.-2006.-Vol. 74.-P. 165414 (6).

81. Kim S. N. Enrichment of (6,5) Single Wall Carbon Nanotubes Using Genomic DNA / S. N. Kim, Z. Kuang, J. G. Grote, B. L. Farmer, R. R. Naik // Nano Lett.- 2008.-Vol. 8, №12.-P. 4415-4420.

82. Shoda M. Probing interaction between ssDNA and carbon nanotubes by Raman scattering and electron microscopy / M. Shoda, S. Bandow, Y. Maruyama, S. Iijima // J. Phys. Chem. C.-2009.-Vol. 113, №15.-P. 6033-6036.

83. Rao A. M. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotubes bundles from Raman scattering / A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley // Nature.-1997.-Vol. 388, №6639.-P. 257-259.

84. Jiang C. Strong enhancement of the Breit-Wigner-Fano Raman line in carbon nanotube bundles caused by plasmon band formation / C. Jiang, K. Kempa, J. Zhao, U. Kolb, U. Schlech, T. Basche, M. Burghard, A. Mews // Phys. Rev. B.- 2002.-Vol. 66.-P. 161404(4).

85. Jorio A. Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes / A. Jorio, C. Fantini, M. Dantao, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. Unlu, B. B. Colberg, R. Saito // Phys. Rev. B.-2002.-Vol. 66.-P. 115411(8).

86. Stepanian S. G. Raman Spectroscopy Study and First-Principles Calculations of the Interaction between Nucleic Acid Bases and Carbon Nanotubes / S. G. Stepanian, M. V. Karachevtsev, A. Yu. Glamazda, V. A. Karachevtsev, L. J. Adamowicz // J. Phys. Chem. A.-2009.-Vol. 113, №15.-P. 3621-3629.

87. Venkateswaran U. D. High pressure studies of the Raman-activephonons in carbon nanotubes / U. D. Venkateswaran, E. A. Brandsen, U. Schlecht, A. M. Rao, E. Richter, I. Loa, K. Syassen, P. C. Eklund // Phys. Status Solidi B.-2001.-Vol. 223, №1.-P. 225-236.

 Raravikar N. R. Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes / N. R. Raravikar, P. Keblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, P. M. Ajayan // Phys. Rev. B.-2002.-Vol. 66.-P. 235424(9).

89. O'Connell M.J. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes / M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley // Science-2002.-Vol. 297, №5581.-P. 593-596.

90. Strano M.S. Reversible, band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution / M.S. Strano, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.J.

O'Connell, E.H. Haroz, J. Hubbard, M. Miller, K. Rialon, C. Kittrell, S. Ramesh, R.H. Hauge, R.E. Smalley // J. Phys. Chem. B.-2003.-Vol. 107.-P. 6979-6985.

91. Dukovic G. Reversible surface oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes G. Dukovic, B.E. White, Z.Y. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M.L. Steigerwald, T.F. Heinz, R.A. Friesner, N.J. Turro, L.E. Brus // J. Am. Chem. Soc.-2004.-Vol. 126, № 46.-P.15269-15276.

92. Duque J. G. Stable Luminescence from Individual Carbon Nanotubes in Acidic, Basic, and Biological Environments / J. G. Duque, L. Cognet, A. Nicholas, G. Parra-Vasquez, N. Nicholas, H.K. Schmidt, M. Pasquali // J. Am. Chem. Soc.- 2008.- Vol. 130, №8.-P. 2626-2633.

93. Zheng M. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly / M. Zheng, A. Jagota, M. Strano, A. Santos, P. Barone, S. Chou, B. Diner, M. Dresselhaus, R. Mclean, G. Onoa, G. Samsonidze, E. Semke, M. Usrey, D. Walls // Science-2003.-Vol. 302, №5650.-P. 1545-1548.

94. Alvarez W.E. Characterization of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) produced by CO disproportionation on Co–Mo catalysts / W.E. Alvarez, F. Pompeo, J.E. Herrera, L. Balzano, D.E. Resasco // Chem. Mater.-2002.-Vol. 14, № 4.- 1853-1858.

95. Gladchenko G.O. Interaction of fragmented double-stranded DNA with carbon nanotubes in aqueous solution / G.O. Gladchenko, M.V. Karachevtsev, V.S. Leontiev, V.A. Valeev, A.Yu. Glamazda, A.M. Plokchotnichenko, S.G. Stepanian // Molec. Phys.-2006.-Vol.104, №20-21.-P. 3193-3201.

96. Islam M.F. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water / M.F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A.T. Johnson, A.G. Yodh // Nano Lett.-2003.-Vol. 3, №2.-P. 269-273.

97. Yurekli K. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes / K. Yurekli, C.A. Mitchell, R. Krishnamoorti // J. Am. Chem. Soc.-2004.-Vol.126, №32.-P. 9902-9903.

98. Fantini C. Micro-Raman investigation of aligned single-wall carbon nanotubes
/ C. Fantini, M.A. Pimenta, M.S.S. Dantas, D. Ugarte, A.M. Rao, A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B.-2001.-Vol.63.-P. 161405 (4).

99. Luo Z. (n,m) Abundance evaluation of single-walled carbon nanotubes by fluorescence and absorption spectroscopy / Z. Luo, L.D. Pfefferle, G.L. Haller, F. Papadimitrakopoulos // J. Am. Chem. Soc.-2006.-Vol. 128, №48.-P.15511-15516.

100. Lin M.F. Optical spectra of single-wall carbon nanotube bundles / M.F. Lin // Phys. Rev. B.-2000.-Vol.62.-P. 13153-13159.

101. Muskens O.L. Giant optical birefringence in ensembles of semiconductor nanowires / O.L. Muskens, M.T. Borgström, E.P.A.M. Bakkers, J. Gómez Rivas // Appl. Phys. Lett.-2006.-Vol.89.-P.233117 (3).

102. Piscanec S. Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects / S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri // Phys. Rev. B.-2007.-Vol. 75.-P. 035427 (22).

103. Jorio A.G. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes / A.G. Jorio, F. Souza, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, M.A. Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito // Phys. Rev. B.-2002.-Vol.65.-P.155412 (9).

104. Karachevtsev V.A. Raman Spectroscopy and Theoretical Characterization of Nanohybrids of Porphyrins with Carbon Nanotubes / V.A. Karachevtsev, E.S. Zarudnev, S. G. Stepanian, A.Yu. Glamazda, M.V. Karachevtsev, L. Adamowicz // J. Phys. Chem. C.-2010.-Vol. 114.-P.16215-16222.

105. Jorio A.G. Polarized resonant Raman study of isolated single-wall carbon nanotubes: Symmetry selection rules, dipolar and multipolar antenna effects / A.G. Jorio, F. Souza, V.W. Brar, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A. Righi, J.H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B.-2002.-Vol. 65.-P. 121402 (4).

106. Itkis M.E. Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes / M.E. Itkis, D.E. Perera, R. Jung, S. Niyogi, R.C. Haddon // J. Am. Chem. Soc.-2005.-Vol. 127.-P. 3439-3448.

107. Saito R. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes / R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B-1998.-Vol. 57.-P. 4145-4153.

108. Itkis M. E. Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films / M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, C. J. Haddon // Science-2006.-Vol. 312, <sup>1</sup>5772.-P. 413-416.

109. Tzolov M. B. Carbon Nanotube–Silicon Heterojunction Arrays and Infrared Photocurrent Responses / M. B. Tzolov , T.-F. Juo , A. Yin , D. A. Straus , J. M. Xu // J. Phys. Chem.- 2007.- Vol. 111, <sup>1</sup> 15.-P. 5800-5804.

110. Landi B. J. Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells / B. J. Landi, R. P. Raffaelle , S. L. Castro , S. G. Bailey // Prog. Photovolt.:Res. Appl.-2005.-Vol. 13.-P. 165-172.

111. Aliev A. E. Bolometric detector on the basis of single-wall carbon nanotubes/polymer composite / A. E. Aliev // Infrared Phys. Technol.-2008.-Vol. 51,  $N_{2}$  6.-P.541-545.

112. Lu R. Suspending single-wall carbon nanotube thin film infrared bolometers on microchannels / R. Lu , Z. Li , G. Xu , J. Z. Wu // Appl. Phys.Lett.- 2009.-Vol. 94.-P. 163110 (3).

113. Pradhan B. Carbon Nanotube–Polymer Nanocomposite Infrared Sensor / B.
Pradhan, K. Setyowati, H. Liu, D. H. Waldeck J. Chen // Nano Lett.-2008.-Vol. 8, №
64.-P.1142-1146.

114. Theocharous E. Evaluation of a pyroelectric detector with a carbon multiwalled nanotube black coating in the infrared / E. Theocharous, R. Deshpande, A. C. Dillon, J. Lehman // Appl. Opt.-2006.-Vol. 45, № 6.-P. 1093-1097.

115. Theocharous E. Absolute linearity measurements on LiTaO<sub>3</sub> pyroelectric detectors / E. Theocharous, C. Engtrakul , A. C. Dillon , J. Lehman // Appl. Opt.-2008.-Vol. 47, № 18.-P. 3999-3405.

116. Ichida M. Anisotropic optical properties of mechanically aligned single-walled carbon nanotubes in polymer / M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura, Y. Achiba, A. Nakamura // Appl. Phys. A.-2004.-Vol. 78, № 8.-P. 117-120.

117. Sheng P. Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites / P. Sheng , E. K. Sichel, J. L. Gittleman // Phys. Rev. Lett.-1978.-Vol. 40, №18.-P. 1197-1200.

118. Nish A. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers / A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas // Nat. Nanotechnol.-2007.-Vol. 2.-P. 640–646.

119. Berger S. Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes / S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, X. Marie // Nano Lett.-2007.-Vol. 7, №2.-P.398-402.

120. Lüer L. Ultrafast Excitation Energy Transfer in Small Semiconducting Carbon Nanotube Aggregates / L. Lüer, J. Crochet, T. Hertel, G. Cerullo, G. Lanzani // ACS Nano-2010.-Vol. 4, №7.-P. 4265-4273.

121. Koyama T. Ultrafast Exciton Energy Transfer in Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes / T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, A. Nakamura // J. Phys. Chem. Lett.-2011.-Vol. 2, №3.-P. 127-132.

122. Koyama T. Bright Luminescence and Exciton Energy Transfer in Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Bundles / T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, A. Nakamura // J. Phys. Chem. Lett.-2010.-Vol.1, №21.-P. 3243-3248.

123. Koyama T. Ultrafast Exciton Energy Transfer between Nanoscale Coaxial Cylinders: Intertube Transfer and Luminescence Quenching in Double-Walled Carbon Nanotubes / T. Koyama, Y. Asada, N. Hikosaka, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura // ACS Nano.-2011.-Vol. 5, №7.-P. 5881-5887.

124. Wong Y. Ideal dipole approximation fails to predict electronic coupling and energy transfer between semiconducting single-wall carbon nanotubes / Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak, G. D. Scholes // J. Chem. Phys.-2009.-Vol. 130, №8.-P. 081104 (4).

125. Lefebvre J. Photoluminescence and Förster Resonance Energy Transfer in Elemental Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Lefebvre, P. Finnie // J. Phys. Chem. C.- 2009.-Vol. 113, №18.-P. 7536–7540.

126. Crochet J. J. Electrodynamic and Excitonic Intertube Interactions in Semiconducting Carbon Nanotube Aggregates / J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, S. K. Doorn, M. L. Cohen // ACS Nano.-2011.-Vol. 5, №18.-P. 2611–2618.

127. Fantini C. Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies / C. Fantini, A. Jorio, A. P. Santos, V. S. T. Peressinotto, M. A. Pimenta // Chem. Phys. Lett.-2007.-Vol. 439, №1-3.-P. 138-142.

128. Pasternack R. F. Porphyrin assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique / R. F. Pasternack, C. Bustamante, P. J. Collngs, A. Giannetto, E. J. Gibbs // J. Am. Chem. Soc.-1993.-Vol. 115, №13.-P. 5393–5399.

129. Förster T. Transfer mechanisms of electronic excitation / T. Förster // Discuss.Faraday Soc.- 1959.-Vo. 27.-P. 7–17.

130. Thess A. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes / A. Thess, R. Lee,
P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler,
D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley // Science1996.-Vol. 273, № 5274.-P.483–487.

131. Zarudnev E. S. Unusual aggregation of poly(rC)-wrapped carbon nanotubes in aqueous suspension induced by cationic porphyrin / E. S. Zarudnev, A. M. Plokhotnichenko, V. S. Leontiev, I. A. Levitsky and V. A. Karachevtsev // J. Mater. Chem.-2012.-Vol. 22.-P. 10795-10804.

132. Schöppler F. Photoluminescence microscopy and spectroscopy of individualized and aggregated single-wall carbon nanotubes / F. Schöppler, N. Rühl, T. Hertel // Chem. Phys.-2013.-Vol. 413.-P. 112-115.

133. Qian H. Exciton Energy Transfer in Pairs of Single-Walled Carbon Nanotubes
/ H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny and A. Hartschuh // Nano Lett.-2008.-Vol. 8, №5.-P. 1363-1367.

134. Siitonen J. Dependence of Exciton Mobility on Structure in Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Siitonen, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B.Weisman // J. Phys. Chem. Lett.-2010.-Vol. 1, №14.-P. 2189-2192.

135. Georgi C. Probing exciton propagation and quenching in carbon nanotubes with near-field optical microscopy / C. Georgi, M. Bohmler, H. H. Qian, L. Novotny, A. Hartschuh // Phys. Status Solidi B.-2009.-Vol. 246, №11-12.-P.2683-2688.

136. Chlopek B. In vitro studies of carbon nanotubes biocompatibility / B. Chlopek, B. Czajkowska, B. Szaraniec, E. Frackowiak, K. Szostak, F. Berguin // Carbon.-2006.-Vol.44, №6.-P. 1106-1111.

137. Karajanagi S.S. Structure and Function of Enzymes Adsorbed onto Single-Walled Carbon Nanotubes / S.S. Karajanagi, A.A. Vertegel, R.S. Kane, J.S. Dordick // Langmuir-2004.-Vol. 20, №26.-P. 11594-11599.

138. Barone P.W. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes / P.W. Barone, S. Baik, D.A. Heller, M.S. Strano // Nature Mater.-2005.-Vol.4.-P. 86-92.

139. Karachevtsev V. A. Spectroscopic and SEM studies of SWNTs:Polymer Solutions and Films / V. A. Karachevtsev, A. Yu. Glamazda, U. Dettlaff-Weglikowska, V. S., Leontiev, P. V. Mateichenko, S. Roth, A. M. Rao // Carbon-2006.-Vol. 44.-P. 1292-1297.

140. Castillo J. Biosensors for life quality: Design, development and applications /
J. Castillo, S. Gáspár, S. Leth, M. Niculescu, A. Mortari, I. Bontidean, V. Soukharev,
S. A. Dorneanu, A. D. Ryabov, E. Csöregi // Sensor Actuat. B.-2004.-Vol. 102, №1.P. 179-194.

141. Ikeda N. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system  $LuFe_2O_4$  / N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Ki // Nature-2005.-Vol. 436.-P. 1136-1138.

142. Schrettle F. Relaxor ferroelectricity and the freezing of short-range polar order in magnetite / F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, V. A. M. Brabers, A. Loidl // Phys. Rev. B.-2011.-Vol. 83.-P. 195109 (5).

143. Lopes A. M. L. New Phase Transition in the  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  System: Evidence for Electrical Polarization in Charge Ordered Manganites / A. M. L. Lopes, J. P.

Araujo, V. S.Amaral, J. G. Correia, Y. Tomioka, Y. Tokura // Phys. Rev. Lett.-2008.-Vol.100.-P. 155702 (4).

144. Senn M. S. Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite / M. S. Senn, J. P. Wright, J. P. Attfield // Nature-2012.-Vol. 481.-P. 173-176.

145. Christianson A. D. Three-Dimensional Magnetic Correlations in Multiferroic LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / A. D. Christianson, M. D. Lumsden, M. Angst, Z. Yamani, W. Tian, R. Jin, E. A. Payzant, S. E. Nagler, B. C. Sales, D. Mandrus // Phys. Rev. Lett.-2008.-Vol. 100.-P. 107601 (4).

146. Xiang H. J. Charge Order and the Origin of Giant Magnetocapacitance in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / H. J. Xiang, M.-H. Whangbo // Phys. Rev. Lett.-2007.-Vol.98.-P. 246403 (4).

147. Gale G. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids / G. D. Gale // J. Chem. Soc., Faraday Trans.-1997.-Vol. 93.-P. 629-637.

148. Lewis G. V. Potential models for ionic oxides / G. V. Lewis, C. R. A. Catlow //J. Phys. C.-1985.-Vol. 18.-P. 1149-1161.

149. Battle P. D. Structures of Quaternary Ru and Sb Oxides by Computer Simulation / P. D. Battle, T. S. Bush, C. R. A. Catlow // J. Am. Chem. Soc.-1995.-Vol.117, №23.-P. 6292-6296.

150. Baram P. S. Atomistic simulation of hydroxide ions in inorganic solids / P. S. Baram, S. C. Parker // Philos. Mag. B.-1996.-Vol. 73, №1.-P. 49-58.

151. Phan M. H. Complex magnetic phases in LuFeO / M. H. Phan, N. A. Frey, M. Angst, J. de Groot, B. C. Sales, D. G. Mandrusc, H. Srikanth // Solid State Commun.-2010. Vol.150, №7.-P. 341-345.

152. Harris A. B. Charge and spin ordering in the mixed-valence compound  $LuFe_2O_4$  / A. B. Harris, T. Yildirim // Phys. Rev. B.-2010.-Vol 81, No13.-P. 134417(15).

153. Hou Y. Temperature dependence of phonon spectra and structural characteristics in multiferroic  $LuFe_2O_4$  system / Y. Hou, Y. P. Yao, S. N. Dong, M.
L. Teng, X. F. Sun, X. G. Li // J. Raman Spectrosc.-2011.-Vol.42, №8.-P. 1695-1700..

154. Xu X. S. Lattice dynamical probe of charge order and antipolar bilayer stacking in  $LuFe_2O_4/X$ . S. Xu, J. de Groot, Q.-C. Sun, B. C. Sales, D. Mandrus, M. Angst, A. P. Litvinchuk, J. L. Musfeldt // Phys. Rev. B.-2010.-Vol 82, No1.-P. 014304(8).

155. Murakami Y. Charge-ordered domain structure in YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> observed by energy-filtered transmission electron microscopy / Y. Murakami, N. Abe, T. Arima, D. Shindo // Phys. Rev. B.-2007.-Vol. 76, №2.-024109(4).

156. Park S. Pancakelike Ising domains and charge-ordered superlattice domains in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / S. Park, Y. Horibe, Y. J. Choi, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, W. Wu // Phys. Rev. B.-2009.-Vol. 79, №18.-P.180401 (4).

157. Mulders A. M. Direct Observation of Charge Order and an Orbital Glass State in Multiferroic LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / A. M. Mulders, S. M. Lawrence, U. Staub, M. Garcia-Fernandez, V. Scagnoli, C. Mazzoli, E. Pomjakushina,K. Conder, Y.Wang // Phys. Rev. Lett.-2009.-Vol. 103, №22.-P.077602(4).

158. Choi K.-Y. Anomalous low-energy phonons in nearly tetragonal BiFeO<sub>3</sub> thin films / K.-Y. Choi, S. H. Do, P. Lemmens, D. Wulferding, C. S. Woo, J. H. Lee, K. Chu, C.-H. Yang // Phys. Rev. B.-2011.-Vol. 84, №13.-P. 132408 (4).

159. Yang B. X. Magnetic neutron scattering study of single-crystal cupric oxide /
B. X. Yang, T. R. Thurston, J. M. Tranquada, G. Shirane // Phys. Rev. B.-1989.-Vol.
39, №7.-P.-4343-4349.

160. Shimizu T. Magnetic Dimensionality of the Antiferromagnet CuO / T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, K. Koshimura, K. Kosuge // J. Phys. Soc. Jpn.-2003.-Vol. 72, №9.-P. 2165-2168.

161. Jung S. H. Infrared optical absorption spectra of CuO single crystals: Fermionspinon band and dimensional crossover of the antiferromagnetic order / S. H. Jung, J. Kim, E. J. Choi, Y. Sekio, T.Kimura, J. Lorenzana // Phys. Rev. B.-2009.-Vol. 80.-P.140516R (4). 162. Kimura T. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high- $T_{\rm C}$  / T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A. P. Ramirez // Nature Mater.-2008.-Vol.7.-P.291-294.

163. Brown P. J. Antiferromagnetism in CuO studied by neutron polarimetry / P. J.Brown, T. Chattopadhyay, J. B. Forsyth, V. Nunez, F. Tasset // J. Phys.: Condens.Matter.-1991.-Vol. 3.-P. 4281-4287.

164. Wu W. B. Multiferroic nanoregions and a memory effect in cupric oxide / W.
B. Wu, D. J. Huang, J. Okamoto, S. W. Huang, Y. Sekio, T. Kimura, C. T. Chen // Phys. Rev. B.-2010.-Vol. 81, №17.-P. 172409 (4).

165. Jin Guangxi Origin of Ferroelectricity in High-Tc Magnetic Ferroelectric CuO
/ Guangxi Jin, Kun Cao, Guang-Can Guo, Lixin He // Phys. Rev. Lett.-2012.Vol.108, №18.-P. 187205 (5).

166. Villarreal R. Magnetic Phase Diagram of CuO via High-Resolution Ultrasonic Velocity Measurements / R. Villarreal, G. Quirion, M. L. Plumer, M. Poirier, T. Usui, T. Kimura // Phys. Rev. Lett.-2012.-Vol.109, №16.-P. 167206 (5).

167. Balkanski M. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon / M. Balkanski, R. F. Wallis, E. Haro // Phys. Rev. B.- 1983.-Vol. 28, №1.-P. 1928-1934.

168. Johnson S. L. Femtosecond Dynamics of the Collinear-to-Spiral Antiferromagnetic Phase Transition in CuO / S. L. Johnson, R. A. de Souza, U. Staub, P. Beaud, E. Möhr-Vorobeva, G. Ingold, A. Caviezel, V. Scagnoli, W. F. Schlotter, J. J. Turner, O. Krupin, W.-S. Lee, Y.-D. Chuang, L. Patthey, R. G. Moore, D. Lu, M. Yi, P. S. Kirchmann, M. Trigo, P. Denes, D. Doering, Z. Hussain, Z.-X. Shen, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd // Phys. Rev. Lett.-2012.-Vol.108, №3.-P. 037203 (5).

169. Wulferding D. Interplay of thermal and quantum spin fluctuations in the kagome lattice compound herbertsmithite / D. Wulferding, P. Lemmens, P. Scheib, J. Roder, P. Mendels, S. Chu, T. Han, Y. S. Lee // Phys. Rev. B.-2010.-Vol. 82, №14.- P. 144412 (6).

170. des Cloizeaux J. Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain /
J. des Cloizeaux, J. J. Pearson // Phys. Rev.-1962.-Vol.128, №5.-P. 2131-2135.

171. van Loosdrecht P. H. M. / P. H. M. van Loosdrecht, J. P. Boucher, G. Martinez, G. Dhalenne, A. Revcolevschi // Phys. Rev. Lett.-1996.-Vol.76, №2.-P. 311-314.

172. Gnezdilov V. Phononic and magnetic excitations in the quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnet KCuF<sub>3</sub>/ V. Gnezdilov, J. Deisenhofer, P. Lemmens, D. Wulferding, O. Afanasiev, P. Ghigna, A. Loidl, A. Yeremenko // Low Temp. Phys.-2012.-Vol.38, №5.-P.419-427.

173. Wilson J. A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties / J. A. Wilson, A. D. Yoffe // Adv. Phys.-1969.-Vol. 18, №73.-P.193-335.

174. Sipos B. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS<sub>2</sub> / B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forro, E. Tutis // Nat. Mater.-2008.-Vol. 7.-P. 960-965.

175. Kusmartseva A. F. Pressure Induced Superconductivity in Pristine 1T-TiSe<sub>2</sub> / A F Kusmartseva, B Sipos, H Berger, L Forro, E Tutiš // Phys. Rev. Lett.-2009.-Vol. 103, №23.-P. 236401 (4).

176. Yan J.-Q. Absence of structural transition in M<sub>0.5</sub>IrTe<sub>2</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni) / J.-Q. Yan, B. Saparov, A. S. Sefat, H. Yang, H. B. Cao, H. D. Zhou, B. S. Sales, D. G. Mandrus // Phys. Rev. B.-2013.-Vol.88, №13.-P.134502 (7).

177. Matsumoto N. Resistance and Susceptibility Anomalies in IrTe<sub>2</sub> and CuIr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>/
N. Matsumoto, K. Taniguchi, R. Endoh, H. Takano, S. Nagata // J. Low Temp. Phys.1999.-Vol. 117, №5-6.-P. 1129-1133.

178. Yang J. J. Charge-Orbital Density Wave and Superconductivity in the Strong Spin-Orbit Coupled IrTe<sub>2</sub>:Pd / J. J. Yang, Y. J. Choi, Y. S. Oh, A. Hogan, Y. Horibe, K. Kim, B. I. Min, S.-W. Cheong // Phys. Rev. Lett.-2012.-Vol. 108, №11.-P. 116402 (5).

179. Oh Y. S. Anionic Depolymerization Transition in IrTe<sub>2</sub> / Y. S. Oh, J. J. Yang,
Y. Horibe, S.-W. Cheong // Phys. Rev. Lett.-2013.-Vol. 110, №12.-P. 127209 (5).

180. Fang F. Structural phase transition in IrTe<sub>2</sub>: A combined study of optical spectroscopy and band structure calculations / F. Fang, G. Xu, T. Dong, P. Zheng, N. L. Wang // Sci. Rep.-2013.-Vol. 3.-P. 1153(6).

181. Cao H. Origin of the phase transition in IrTe<sub>2</sub>: Structural modulation and local bonding instability / H. Cao, B. C. Chakoumakos, X. Chen, J. Yan, M. A. McGuire, H. Yang, R. Custelcean, H. Zhou, D. J. Singh, D. Mandrus // Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 88, №11.-P. 115112 (7).

182. Toriyama T. Switching of Conducting Planes by Partial Dimer Formation in IrTe<sub>2</sub>/ T. Toriyama, M. Kobori, T. Konishi, Y. Ohta, K. Sugimoto, J. Kim, A. Fujiwara, S. Pyon, K. Kudo , M. Nohara // J. Phys. Soc. Jpn.-2014.-Vol. 83, №3.-P. 033701(5).

183. Hsu P.-J. Hysteretic Melting Transition of a Soliton Lattice in a Commensurate Charge Modulation / P.-J. Hsu, T. Mauerer, M. Vogt, J. J. Yang, Y. S. Oh, S.-W. Cheong, M. Bode, W. Wu / Phys. Rev. Lett.-2013.-Vol.111, №26.-P. 266401 (5).

184. Hangyo M. Raman spectroscopic studies of MX<sub>2</sub>-type layered compounds / M. Hangyo, S.-I. Nakashima, A. Mitsuishi // Ferroelectrics.-1983.-Vol. 52, №1.-P.151-159.

185. Choi K.-Y. Interplay of electronic correlations and lattice instabilities in BaVS<sub>3</sub>
/ K.-Y. Choi, D. Wulferding, H. Berger, P. Lemmens // Phys. Rev. B.-2009.-Vol. 80,
№24.-P. 245108 (4).

186. Devereaux T. P. Inelastic light scattering from correlated electrons / T.P. Devereaux, R. Hackle // Rev. Mod. Phys.-2007.-Vol. 79, №1.-P. 175-233.

187. Pascut G. L. Dimerization-Induced Cross-Layer Quasi-Two-Dimensionality in Metallic IrTe<sub>2</sub>/ G. L. Pascut, K. Haule, M. J. Gutmann, S. A. Barnett, A. Bombardi, S. Artyukhin, T. Birol, D. Vanderbilt, J. J. Yang, S.-W. Cheong, V. Kiryukhin // Phys. Rev. Lett.-2014.-Vol.112, №8.-P. 086402 (5).

188. Gasparov L. V. Phonon anomaly at the charge ordering transition in 1T-TaS<sub>2</sub> / L. V. Gasparov, K. G. Brown, A. C. Wint, D. B. Tanner, H. Berger, G. Margaritondo, R. Gaal, L. Forro // Phys. Rev. B.-2002.-Vol. 66, №9.-P. 094301(5).

189. Takatsu H. Critical behavior of the metallic triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet PdCrO<sub>2</sub> / H. Takatsu, H. Yoshizawa, S. Yonezawa, Y. Maeno // Phys.Rev. B.-2009.-Vol.79, №10.-P. 104424 (7).

190. Noh H.-J. Anisotropic Electric Conductivity of Delafossite PdCoO<sub>2</sub> Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / H.-J. Noh, J. Jeong, J. Jeong, E.-J. Cho, S. B. Kim, K. Kim, B. I. Min, H.-D. Kim // Phys. Rev. Lett.-2009.-Vol.102, № 25.-P. 256404 (4).

191. Ok J. M. Quantum Oscillations of the Metallic Triangular-Lattice Antiferromagnet PdCrO<sub>2</sub>/ Jong Mok Ok, Y. J. Jo, Kyoo Kim, T. Shishidou, E. S. Choi, Han-Jin Noh, T. Oguchi, B. I. Min, J. S. Kim // Phys. Rev. Lett.-2013.-Vol.111, N 17.-P. 176405 (5).

192. Mekata M. Magnetic structure of antiferromagnetic PdCrO<sub>2</sub> possible degenerate helices on a rhombohedral lattice / M. Mekata, T. Sugino, A. Oohara, Y. Oohara, H. Yoshizawa // Physica B.-1995.-Vol. 213–214.-P.221-223.

193. Rastelli E. Elastic neutron scattering and rhombohedral antiferromagnets/ E. Rastelli and A. Tassi // J. Appl. Phys.-1997.-Vol. 81.-P. 4143-4144.

194. Sobota J. A. Electronic structure of the metallic antiferromagnet PdCrO<sub>2</sub> measured by angle-resolved photoemission spectroscopy / J. A. Sobota, K. Kim, H. Takatsu, M. Hashimoto, S.-K. Mo, Z. Hussain, T. Oguchi, T. Shishidou, Y. Maeno, B. I. Min, Z.-X. Shen // Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 88.-P. 125109 (5).

195. Ong K. P. / Three-dimensional magnetism and coupling to the conduction electrons in PdCrO<sub>2</sub> K. P. Ong and D. J. Singh // Phys. Rev. B-2012.-Vol.85.-P. 134403 (5).

196. Takatsu H. Single crystal growth of the metallic triangular-lattice antiferromagnet PdCrO<sub>2</sub>/ H. Takatsu, Y. Maeno // J. Cryst. Growth-2010.-Vol. 312, N23.-P. 3461-3465.

197. Takatsu H. Anisotropy in the magnetization and resistivity of the metallic triangular-lattice magnet  $PdCrO_2$  / H. Takatsu, S. Yonezawa, C. Michioka, K. Yoshimura, Y. Maeno // J. Phys.: Conf. Ser.2010.-Vol. 200.-P. 012198 (4).

198. Takatsu H. Unconventional Anomalous Hall Effect in the Metallic Triangular-Lattice Magnet PdCrO<sub>2</sub>/ H. Takatsu, S. Yonezawa, S. Fujimoto, Y.Maeno // Phys. Rev. Lett.-2010.-Vol.105, №13.-P. 137201 (4).

199. Zawadowski A. Theory of Raman scattering on normal metals with impurities /
A. Zawadowski and M. Cardona // Phys. Rev. B-1990.-Vol. 42, №16.-P. 10732-10734.

200. Wulferding D. Softened magnetic excitations in the s=3/2 distorted triangular antiferromagnet  $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / D. Wulferding, K.-Y. Choi, P. Lemmens, A. N. Ponomaryov, J. van Tol, A. T. M. N. Islam, S. Toth, B. Lake // J. Phys.: Condens. Matter-2012.-Vol. 24.-P. 435604 (7).

201. Doumerc J. P. On magnetic properties of some oxides with delafossite-type structure / J. P. Doumerc, A. Wichainchai, A. Ammar, M. Pouchard, P. Hagenmuller // Mater. Res. Bull.-1986.-Vol.21, № 6.-P. 745-752.

202. Hemmida M. Vortex dynamics and frustration in two-dimensional triangular chromium lattices / M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, N. Buttgen, A. Loidl, L.K. Alexander, R. Nath, A. V. Mahajan, R. F. Berger, R. J. Cava, Y. Singh, D. C. Johnston // Phys. Rev. B.-2009.-Vol. 80.-P. 054406 (5).

203. Liu X. Electronic structure and superconductivity of FeSe-related superconductors / X. Liu, L. Zhao, S. He, J. He, D. Liu, D. Mou, B. Shen, Y. Hu, J. Huang, and X. J. Zhou // J. Phys.: Condens. Matter-2015.-Vol. 27.-P. 183201 (22).

204. Böhmer A. Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe / A. Böhmer and A. Kreisel // J. Phys.: Condens. Matter.-2018.-Vol. 30.-P. 023001 (28).

205. Fang C. Theory of electron nematic order in LaFeAsO / C. Fang, H. Yao, W.-F. Tsai, J. P. Hu, S. A. Kivelson // Phys.Rev. B.-2008.-Vol. 77.-P. 224509 (6).

206. Fernandes R. M. Preemptive nematic order, pseudogap, and orbital order in the iron pnictides / R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, J. Schmalian // Phys. Rev. B.-2012.-Vol. 85.-P. 024534 (31).

207. Baek S.-H. Orbital-driven nematicity in FeSe / S.-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, B. Büchner // Nat. Mater.-2015.-Vol. 14.-P. 210-214.

208. Wang Z. Spin Ferroquadrupolar Order in the Nematic Phase of FeSe / Z.
Wang, W.-J. Hu, A. H. Nevidomskyy // Phys. Rev. Lett.-2016.-Vol.116.-P. 247203
(6).

209. She J.-H. Quantum Spin Liquid Intertwining Nematic and Superconducting Order in Fese / J.-H. She, M. J. Lawler, E.-A. Kim // Phys. Rev. Lett.-2018.-Vol.121.-P. 237002 (6).

210. Nica E. M. Orbital-selective pairing and superconductivity in iron selenides /
E. M. Nica, R. Yu, Q. Si // Quantum Materials-2017.-Vol.2.-P. 24 (7).

211. Wang Q. Magnetic ground state of FeSe / Q. Wang, Y. Shen, B. Pan, X. Zhang, K. Ikeuchi, K. Iida, A. D. Christianson, H. C. Walker, D. T. Adroja, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, J. Zhao // Nat. Commun.-2016.-Vol. 7.-P. 12182 (7).

212. Luo C.-W. Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe / C.-W. Luo, P. C. Cheng, S.-H. Wang., J.-C. Chiang, J.-Y. Lin, K.-H.Wu, J.-Y. Juang, D. A. Chareev, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev // Quantum Mater.-2017.-Vol.2.-P. 32 (6).

213. Gnezdilov V. Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities / V. Gnezdilov, Y. G. Pashkevich, P. Lemmens, D.Wulferding, T. Shevtsova, A. Gusev, D. Chareev, A. Vasiliev // Phys. Rev.B.-2013.-Vol. 87.-P. 144508 (8).

214. Massat P. Collapse of Critical Nematic Fluctuations in FeSe under Pressure / P. Massat, Y. Quan, R. Grasset, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, S. Karlsson, P. Strobel, P. Toulemonde, Z. Yin, Y. Gallais // Phys. Rev. Lett.-2018.-Vol.121.-P. 077001 (6).

215. Massat P. Charge-induced nematicity in FeSe / P. Massat, D. Farina, I. Paul, S. Karlsson, P. Strobel, P. Toulemonde, M.-A. Masson, M. Cazayous, A. Sacuto, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Y. Gallais / Proc. Natl. Acad. Sci. USA.-2016.-Vol. 113, № 33.-P. 9177-9181.

216. Baum A. Frustrated spin order and stripe fluctuations in FeSe / A. Baum, H. N. Ruiz, N. Lazarevic, Y. Wang, T. Böhm, R. Hosseinian Ahangharnejhad, P.

Adelmann, T. Wolf, Z. V. Popovic, B. Moritz, T. P. Devereaux, R. Hackl // Comms. Phys.-2019.-Vol.2.-P. 14 (7).

217. Okazaki K. Phonon, two-magnon, and electronic Raman scattering of  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x/$  K. Okazaki, S. Sugai, S. Niitaka, H. Takagi // Phys. Rev. B.-2011.-Vol. 83.-P. 035103 (9).

218. Sugai S. Carrier-density-dependent momentum shift of the coherent peak and the LO phonon mode in p-type high-Tc superconductors / S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, N.Hayamizu // Phys. Rev. B.-2003.-Vol. 68.-P. 184504 (19).

219. Ruiz H. Frustrated magnetism from local moments in FeSe / H. Ruiz, Y. Wang, B. Moritz, A. Baum, R. Hackl, T. P. Devereaux // Phys. Rev. B.-2019.-Vol. 99.-P. 125130 (8).

Zhang P. Observation of two distinct d<sub>xz</sub>/d<sub>yz</sub> band splittings in FeSe / P. Zhang,
T. Qian, P. Richard, X. P. Wang, H. Miao, B. Q. Lv, B. B. Fu, T.Wolf, C. Meingast,
X. X.Wu, Z. Q.Wang, J. P. Hu, H. Ding // Phys. Rev. B.-2015.-Vol. 91.-P. 214503
(5).

221. Huang Q. Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structures of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> at Room Temperature and at 10 K / Q. Huang, J. L. Soubeyroux, O. Chmaissen, I. Natali Sora, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. // J. Solid State Chem.-1994.-Vol.112, №2.-P. 355-361.

222. Chikara S. Giant magnetoelectric effect in the  $J_{eff}=1/2$  Mott insulator  $Sr_2IrO_4$  / S. Chikara, O. Korneta, W. P. Crummett, L. E. DeLong, P. Schlottmann, G. Cao // Phys. Rev. B.-2009.-Vol. 80.-P. 140407(R) (4).

223. Nichols J. Tunneling into the Mott insulator Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> / J. Nichols, N. Bray-Ali,
A. Ansary, G. Cao, K.-W. Ng // Phys. Rev. B.-2014.-Vol.89.-P.085125(4).

224. Li Q. Atomically resolved spectroscopic study of Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>: Experiment and theory / Q. Li, G. Cao, S. Okamoto, J. Yi, W. Lin, B. C. Sales, J. Yan, R. Arita, J. Kunes, A. V. Kozhevnikov, A. G. Eguiluz, M. Imada, Z. Gai, M. Pan, D. G. Mandrus // Sci. Rep.-2013.-Vol. 3.-P. 3073 (7).

225. Arita R. Ab initio Studies on the Interplay between Spin-Orbit Interaction and Coulomb Correlation in  $Sr_2IrO_4$  and  $Ba_2IrO_4$  / R. Arita, J. Kunes, A. V. Kozhevnikov, A. G. Eguiluz, M. Imada // Phys. Rev. Lett.-2012.-Vol. 108.-P. 086403 (5).

226. Kim B. J. Phase-Sensitive Observation of a Spin-Orbital Mott State in Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>
/ B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T.Morita, H. Takagi, T. Arima //
Science-2009.-Vol. 323, № 5919. –P.1329-1332.

227. Cetin M. F. Crossover from coherent to incoherent scattering in spin-orbit dominated Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> / M. F. Cetin, P. Lemmens, V. Gnezdilov, D. Wulferding, D. Menzel, T. Takayama, K. Ohashi, H. Takagi / Phys. Rev. B.-2012.-Vol. 85.-P. 195148 (7).

228. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds/ K. Nakamoto-John Wiley & Sons, 1986.-484 p.

229. Cava R. J. Localized-to-itinerant electron transition in Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> / R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, L.W. Rupp, C. H. Chen // Phys. Rev. B.-1994.-Vol. 49, №17.-P. 11890-11894.

230. Crawford M. K. Structural and magnetic studies of Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> / M. K. Crawford,
M. A. Subramanian, R. L. Harlow, J. A. Fernandez-Baca, Z. R. Wang, D. C. Johnston
// Phys. Rev. B.-1994.-Vol. 49, №13.-P. 9198-9201.

231. Sugai S. Carrier-density-dependent momentum shift of the coherent peak and the LO phonon mode in *p*-type high-T<sub>c</sub> superconductors / S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, N. Hayamizu // Phys. Rev. B.-2003.-Vol. 68.-P. 184504 (19).

232. Choi K.-Y. Anomalous orbital dynamics in LaSrMnO<sub>4</sub> observed by Raman spectroscopy / K.-Y. Choi, P. Lemmens, D. Heydhausen, G. Güntherodt, C. Baumann, R. Klingeler, P. Reutler, B. Büchner // Phys. Rev. B.-2008.-Vol. 77.-P. 064415 (5).

233. Normand B. Electronic and magnetic structure of LaCuO<sub>2.5</sub> / B. Normand and T. M. Rice // Phys. Rev. B.-1996.-Vol. 54.-P. 7180-7188.

234. Gibbs A. S.  $S = \frac{1}{2}$  quantum critical spin ladders produced by orbital ordering in Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> / A. S. Gibbs, A. Yamamoto, A. N. Yaresko, K. S. Knight, H. Yasuoka,

M. Majumder, M. Baenitz, P. J. Saines, J. R. Hester, D. Hashizume, A. Kondo, K. Kindo, H. Takagi // Phys. Rev. B.-2017.-Vol. 95.-P. 104428(6).

235. Rao G. N. Tellurium-bridged two-leg spin ladder in Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> / G. N. Rao,
R. Sankar, A. Singh, I. P. Muthuselvam, W. T. Chen, V. N. Singh, G.-Y. Guo, F. C.
Chou // Phys. Rev. B.-2016.-Vol. 93.-P. 104401(10).

236. Johnston D. C. Magnetic susceptibilities of spin-1/2 antiferromagnetic heisenberg ladders and applications to ladder oxide compounds / D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. V. Mahajan, and L. L. Miller // arXiv: 0001147v1 [cond-mat.str-el]. – 2000. – Р. 1-63. – Режим доступу до журн.: https://arxiv.org/pdf/cond-mat/0001147v1.

237. Fleury P. A. Scattering of Light by One- and Two-Magnon Excitations // P. A. Fleury and R. Loudon / Phys. Rev.- 1968.-Vol. 166.-P. 514-530.

238. Schmidt K. P. Raman response in antiferromagnetic two-leg *S*=1/2 Heisenberg ladders / K. P. Schmidt, C. Knetter, G. S. Uhrig // Europhys. Lett.-2001.-Vol. 56.-P. 877-883.

239. Bousquet E. Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices / E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J. M. Triscone, P. Ghosez // Nature (London)- 2008.-Vol.452.-P.732-736.

240. Benedek N. A. Hybrid Improper Ferroelectricity: A Mechanism for Controllable Polarization-Magnetization Coupling / N. A. Benedek and C. J. Fennie // Phys. Rev. Lett.-2011.-Vol.106.-P. 107204 (4).

241. Rondinelli J. M. Octahedral Rotation-Induced Ferroelectricity in Cation Ordered Perovskites / J. M. Rondinelli and C. J. Fennie // Adv. Mater.-2012.-Vol.24.-P. 1961-1968.

242. Senn M. S. Negative Thermal Expansion in Hybrid Improper Ferroelectric Ruddlesden-Popper Perovskites by Symmetry Trapping / M. S. Senn, A. Bombardi, C. A. Murray, C. Vecchini, A. Scherillo, X. Luo, S. W. Cheong // Phys. Rev. Lett.-2015.-Vol.114.-P. 035701 (5).

243. Lobanov M. V. Crystal and magnetic structure of the Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ruddlesden–
Popper phase: neutron and synchrotron x-ray diffraction study / M. V. Lobanov, M.
Greenblatt, E. N. Caspi, J. D. Jorgensen, D. V. Sheptyakov, B. H. Toby, C. E. Botez,
P. W. Stephens // J. Phys. Condens. Matter.-2004.-Vol. 16, № 29.-P. 5339-5348.

244. Gao B. Interrelation between domain structures and polarization switching in hybrid improper ferroelectric Ca<sub>3</sub>(Mn,Ti)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / B. Gao, F.-T. Huang, Y. Wang, J.-W. Kim, L. Wang, S.-J. Lim, S.-W. Cheong // Appl. Phys. Lett.-2017.-Vol. 110, № 22.- P. 222906 (4).

245. Brik M. G. On the optical properties of the Mn<sup>4+</sup> ion in solids / M. G. Brik and A. M. Srivastava // J. Lumin.-2013.-Vol. 133.-P. 69-72.

246. Matar S. F. First-principles study of the electronic and magnetic structures of the tetragonal and orthorhombic phases of  $Ca_3Mn_2O_7$  / S. F. Matar, V. Eyert, A. Villesuzanne, M.-H. Whangbo // Phys. Rev. B.-2007.-Vol. 76.-P. 054403 (6).

247. Ye F. Soft antiphase tilt of oxygen octahedra in the hybrid improper multiferroic  $Ca_3Mn_{1.9}Ti_{0.1}O_7$  / F. Ye, J. Wang, J. Sheng, C. Hoffmann, T. Gu, H. J. Xiang, W. Tian, J. J. Molaison, A. M. dos Santos, M. Matsuda, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, X. Tong, B. Gao, J. W. Kim, S.-W. Cheong // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 041112R(5).

248. Muñoz A. Crystallographic and magnetic structure of SrCoO<sub>2.5</sub> brownmillerite: Neutron study coupled with band-structure calculations / A. Muñoz, C. de la Calle, J. A. Alonso, P. M. Botta, V. Pardo, D.Baldomir, J. Rivas // Phys. Rev. B.-2008.-Vol.78.-P. 054404 (8).

249. Sullivan E. Crystallographic and magnetic characterisation of the brownmillerite  $Sr_2Co_2O_5$  / E. Sullivan, J. Hadermann, C. Greaves // J. Solid State Chem.-2011.-Vol. 184, No3, P. 649-654.

250. McCoy M. A. Phase stability and interfacial structures in the SrO-SrTiO<sub>3</sub> system / M. A. McCoy, R. W. Grimes, W. E. Lee // Philos. Mag. A.-1997.-Vol. 75, №3.-P. 833-846.

251. Cherry M. Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides / M. Cherry,
M. S. Islam, C. R. A. Catlow // J. Solid State Chem.-1995.-Vol.118, №1.-P. 125-132.

252. Aroyo M. I. Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs / M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G.Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek // Z. Kristallogr.-2006.-Vol. 221, №1.-P. 15-27.

253. Wang W.-R. Raman Active Phonons in RCoO<sub>3</sub> (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) Perovskites / W.-R. Wang, D.-P. Xu, W.-U Su, Z.-H. Ding, Y.-F. Xue, G.-X. Song // Chin. Phys. Lett.-2005.-Vol. 22, №9.-P. 2400-2402.

254. Jeen H. / Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized SrCoO<sub>x</sub> oxygen sponge H. Jeen,W. S. Choi,M. D. Biegalski, C.M. Folkman, I. C. Tung, D. D. Fong, J. W. Freeland, D. Shin, H. Ohta, M. F. Chisholm, H. N. Lee // Nat. Mater.-2013.-Vol.12.-P.1057-1063.

255. Khare A. Topotactic Metal–Insulator Transition in Epitaxial SrFeO<sub>x</sub> Thin Films / A. Khare, D. Shin, T. S. Yoo, M. Kim, T. D. Kang, J. Lee, S. Roh, I.-H. Jung, J. Hwang, S. W. Kim, T. W. Noh, H. Ohta, W. S. Choi // Adv. Mater.-2017.-Vol. 29.- P. 1606566(9).

256. Petzelt J. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO<sub>3</sub> ceramics: Evidence of polar grain boundaries / J. Petzelt, T. Ostapchuk, I. Gregora, I. Rychetsky, S. Hoffmann-Eifert, A. V. Pronin, Y. Yuzyuk, B. P. Gorshunov, S. Kamba, V.Bovtun, J. Pokorny, M. Savinov, V. Porokhonskyy, D. Rafaja, P. Vanek, A. Almeida, M. R. Chaves, A. A. Volkov, M. Dressel, R. Waser // Phys. Rev. B.-2001.-Vol. 64.-P.184111 (10).

257. Tenailleau C. Composition-induced structural phase transitions in the  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$  ( $0 \le x \le 0.6$ ) system C. Tenailleau, A. Pring, S. M. Moussa, Y. Liu, R. L.Withers, S. Tarantino, M. Zhang, M. A. Carpenter // J. Solid State Chem.-2005.-Vol.178.-P. 882-891.

258. Inoue S. Anisotropic oxygen diffusion at low temperature in perovskitestructure iron oxides / S. Inoue, M. Kawai, N. Ichikawa, H. Kageyama, W. Paulus, Y. Shimakawa // Nat. Chem.-2010.-Vol.2.-P. 213-217.

259. Paulus W. Lattice Dynamics To Trigger Low Temperature Oxygen Mobility in Solid Oxide Ion Conductors / W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T.

Berthier, O.Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, C. Lamberti // J. Am. Chem. Soc.-2008.-Vol. 130.-P. 16080-16085.

260. Nasu J. Fermionic response from fractionalization in an insulating twodimensional magnet / J. Nasu, J. Knolle, D.L. Kovrizhin, Y. Motome, R. Moessner // Nature Phys.-2016.-Vol.12.-P.912–915.

261. Nakatsuji S. Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice / S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori,H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y.Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green, C. Broholm // Science-2012.-Vol. 336, № 6081.-P.559-563.

262. Choi K.-Y. Anomalous electronic, phonon, and spin excitations in the chalcogenide spinel FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/K.-Y. Choi, P. Lemmens, P. Scheib, V. Gnezdilov, Yu. G. Pashkevich, J.Hemberger, A. Loidl, V. Tsurkan // J. Phys.: Condens. Matter.-2007.-Vol. 19.-P.145260 (7).

263. Doi Y. Structural and magnetic properties of pseudo-two-dimensional triangular antiferromagnets Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Mn, Co, and Ni) / Y. Doi, Y. Hinatsu,

K. Ohoyama // J. Phys.: Condens. Matter.-2004.-Vol. 16.-P. 8923-8935.

264. Lufaso M. W. Crystal Chemistry and Microwave Dielectric Properties of Ba<sub>3</sub>MNb<sub>2-*x*</sub>Sb<sub>*x*</sub>O<sub>9</sub> (M=Mg, Ni, Zn) / M. W. Lufaso, E. Hopkins, S. M. Bell, A. Llobet // Chem. Mater.-2005.-Vol.17, №16.-P.4250-4255.

265. Naruse K. Thermal Conductivity in the Triangular-Lattice Antiferromagnet Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> / K. Naruse, T. Kawamata, M. Ohno, Y. Matsuoka, H. Sudo, H. Nagasawa, Y. Hagiya, T. Sasaki, Y. Koike // J. Phys.: Conf. Ser.-2014.-Vol. 568.-P. 042014 (5).

266. Katayama N. Absence of Jahn-Teller transition in the hexagonal Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> single crystal / N. Katayama, K. Kimura, Y. Han, J. Nasu, N. Drichko, Y. Nakanishi, M.Halim, Y. Ishiguro, R. Satake, E. Nishibori, M. Yoshizawa, T. Nakano, Y.Nozue, Y. Wakabayashi, S. Ishihara, M. Hagiwara, H. Sawa, S.Nakatsuji // PNAS-2015.-Vol.112, № 30.-P. 9305-9309.

267. "Frontiers in solid state sciences: Selected topics" in Magnetism, edited by L.C. Gupta and M. S. Multani (World Scientific, Singapore, 1993), Vol. 2.

268. Drichko N. Collective versus local Jahn-Teller distortion in Ba<sub>3</sub>CuSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Raman scattering study / N. Drichko, C. Broholm, K. Kimura, R. Ishii, S. Nakasutji // Phys. Rev.B.-2016.-Vol. 93.-P. 184425 (7).

269. Jackeli G. Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit: From Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models / G. Jackeli and G. Khaliullin // Phys. Rev. Lett.-2009.-Vol. 102.-P. 017205 (4).

270. Do S.-H. Majorana fermions in the Kitaev quantum spin system  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> / S.-H. Do, S.-Y. Park, J. Yoshitake, J. Nasu, Y. Motome, Y. S. Kwon, D. T. Adroja, D. J. Voneshen, K. Kim, T.-H. Jang, J.-H. Park, K.-Y. Choi, S. Ji // Nature Phys.-2017.-Vol. 13.-P. 1079–1084.

271. Sandilands L. J. Scattering Continuum and Possible Fractionalized Excitations in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> / L. J. Sandilands, Y. Tian, K. W. Plumb, Y.-J. Kim, K. S. Burch // Phys. Rev. Lett.-2015.-Vol. 114.-P. 147201 (5).

272. Hirobe D. Magnetic thermal conductivity far above the Néel temperature in the Kitaev-magnet candidate  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> / D. Hirobe, M. Sato, Y. Shiomi, H. Tanaka, E. Saitoh // Phys. Rev. B.-2017.-Vol. 95.-P. 241112R(6).

273. Banerjee A. Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet / A. Banerjee, C. A. Bridges, J.-Q. Yan, A. A. Aczel, L. Li, M. B. Stone, G. E. Granroth, M. D. Lumsden, Y. Yiu, J. Knolle, S. Bhattacharjee, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, D. A. Tennant, D. G. Mandrus, S. E. Nagler // Nat. Mater.-2016.-Vol. 15.-P. 733-740.

274. Johnson R. D. Monoclinic crystal structure of  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> and the zigzag antiferromagnetic ground state / R. D. Johnson, S. C.Williams, A. A. Haghighirad, J. Singleton, V. Zapf, P. Manuel, I. I. Mazin, Y. Li, H. O. Jeschke, R. Valenti, R. Coldea // Phys. Rev. B.-2015.-Vol. 92.-P. 235119 (12).

275. Knolle J. Raman Scattering Signatures of Kitaev Spin Liquids in A<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>
Iridates with A=Na or Li / J. Knolle, G.-W. Chern, D. L. Kovrizhin, R. Moessner, N.
B. Perkins // Phys. Rev. Lett.-2014.-Vol. 113.-P. 187201 (5).

276. Cable J. W. Neutron diffraction investigation of antiferromagnetism in CrCl<sub>3</sub> / J. W. Cable, M. I. Wilkinson, E. O. Wollan // J. Phys. Chem. Solids.-1961.-Vol. 19, №1-2.-P. 29-34.

277. Avram C. N. Calculations of the electronic levels, spin-Hamiltonian parameters and vibrational spectra for the CrCl<sub>3</sub> layered crystals / C. N. Avram, A. S. Gruia, M. G. Brik, A. M. Barb // Physica B.-2015.-Vol. 478.-P. 31-35.

278. Casto L. D. Strong spin-lattice coupling in CrSiTe<sub>3</sub>/ L. D. Casto, A. J. Clune,
M. O. Yokosuk, J. L. Musfeldt, T. J. Williams, H. L. Zhuang, M.-W. Lin, K. Xiao, R.
G. Hennig, B. C. Sales, J.-Q. Yan, D. Mandrus // APL Mater.-2015.-Vol. 3.-P.
041515 (11).

279. Yadav R. Kitaev exchange and field-induced quantum spin-liquid states in honeycomb $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>/ R. Yadav, N. A. Bogdanov, V. M. Katukuri, S. Nishimoto, J.van den Brink, L. Hozoi // Sci. Rep.-2016.-Vol. 6.-P. 37925 (16).

280. Gallais Y. Observation of Incipient Charge Nematicity in  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2/$ Y. Gallais, R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauviere, Y.-X. Yang, M.-A. Measson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson, A. Forget // Phys. Rev. Lett.-2013.-Vol. 111.-P. 267001 (5).

281. Nasu J. Vaporization of Kitaev Spin Liquids / J. Nasu, M. Udagawa, Y. Motome // Phys. Rev. Lett.-2014.-Vol. 113.-P.197205 (5).

282. Takayama T. Hyperhoneycomb iridate  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> as a platform for Kitaev magnetism / T. Takayama, A. Kato, R. Dinnebier, J. Nuss, H. Kono, L. S. I. Veiga, G. Fabbris, D. Haskel, H. Takagi. Phys. Rev. Lett.-2015.-Vol. 114.-P. 077202 (5).

283. Modic K. A. Realization of a three-dimensional spin-anisotropic harmonic honeycomb iridate / K. A. Modic, T. E. Smidt, I. Kimchi, N. P. Breznay, A. Biffin, S. Choi, R. D. Johnson, R. Coldea, P. Watkins-Curry, G. T. McCandless, J. Y. Chan, F. Gandara, Z. Islam, A. Vishwanath, A. Shekhter, R. D. McDonald, J. G. Analytis // Nat. Commun.-2014.-Vol. 5.-P. 4203 (6).

284. Perreault B. Theory of Raman response in three-dimensional Kitaev spin liquids: Application to  $\beta$ - and  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> compounds / B. Perreault, J. Knolle, N. B. Perkins, F. J. Burnell // Phys. Rev. B.-2015.-Vol. 92.-P. 094439 (18).

285. Choi K.-Y. Critical spin dynamics of the  $S_j=1/2$  spin chain compound  $CuSe_2O_5$  / K.-Y. Choi, P. Lemmens, H. Berger // Phys. Rev. B.-2011.-Vol. 83.-P. 174413 (6).

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

 Karachevtsev V.A. Luminescence and Raman scattering of nonpolymerized and photopolymerized fullerene films at 297 and 5 K. / V.A. Karachevtsev,
 A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanski, A.M. Plokhotnichenko,
 V.I. Fomin // Low Temp. Phys.-2007.-Vol. 33, № 8.-P. 923-930.

2. Karachevtsev V.A. Permeability of  $C_{60}$  films deposited on polycarbonatesyloxane to  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , and He gases. / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, **A.Yu. Glamazda**, O.M. Vovk, A.M. Rao // Appl. Surf. Sci.-2007.-Vol. 253, No 6.-P. 3062-3065.

3. Glamazda A.Yu. Luminescent studies of carbon nanotube hybrids with DNA in water suspension and film at 5-290 K / **A.Yu. Glamazda**, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // Low Temp. Phys.-2008.-Vol.34, № 12.-P. 1313-1318.

4. Karachevtsev V.A. Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films at 295 and 5 K/ V.A. Karachevtsev and **A.Yu. Glamazda** // Low Temp. Phys.-2010.-Vol. 36, №. 5.-P.373-381.

5. Karachevtsev V.A. Comparative study on protection properties of anionic surfactants (SDS, SDBS) and DNA covering of single-walled carbon nanotubes against pH influence: luminescence and absorption spectroscopy study / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, A.S. Linnik // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.-2011.-Vol.42, № 1.-P.41-46.

Bogorosh A. Influence of pH on intensity of luminescence of one layer carbon nanotubes in water environment / A. Bogorosh, S. Voronov, V. Karachevtsev,
A. Glamazda, A. Bubulis // J. Vibroeng.-2010.-Vol.12, №. 1.-P.113-118.

Glamazda A.Yu. DNA-wrapped carbon nanotubes aligned in stretched gelatin films: polarized resonance Raman and absorption spectroscopy study. /
A.Yu. Glamazda, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev //
Physica E.-2017.-Vol. 93.-P. 92-96.

 Glamazda A.Y. Achieving High Mid-IR Bolometric Responsivity for Anisotropic Composite Materials from Carbon Nanotubes and Polymers / A.Y. Glamazda, V.A. Karachevtsev, W.B. Euler, I.A. Levitsky // Adv. Funct. Mater.-2012.-Vol.22.-P.2177-2186.

9. Karachevtsev V.A. Excitonic energy transfer in polymer wrapped carbon nanotubes in gradually grown nanoassemblies / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, **A.Y. Glamazda**, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky // Phys. Chem. Chem. Phys.-2014.-Vol. 16.-P. 10914-10922.

10. Karachevtsev V.A. Glucose sensing based on NIR fluorescence of DNAwrapped single-walled carbon nanotubes / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, V.S. Leontiev, O.S. Lytvyn, U. Dettlaff-Weglikowska // Chem. Phys. Lett.-2007.-Vol. 435, № 1-3.-P. 104-108.

Glamazda A. Charge gap and charge-phonon coupling in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /
 A. Glamazda, K.-Y. Choi, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Park, S.-W. Cheong //
 Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 87.-P.144416(6).

Choi K.-Y. Competing lattice fluctuations and magnetic excitations in CuO / K.-Y. Choi, W.-J. Lee, A. Glamazda, P. Lemmens, D. Wulferding, Y. Sekio, T. Kimura // Phys. Rev. B.-2013.-Vol. 87, P. 184407(5).

13. Glamazda A. Proximity to a commensurate charge modulation in IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (x=0 and 0.45) revealed by Raman spectroscopy / A. Glamazda, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J.J. Yang, S.-W. Cheong // New J. Phys.-2014.-Vol. 16.-P. 093061(12).

14. Glamazda A. Collective excitations in the metallic triangular antiferromagnet
PdCrO<sub>2</sub> / A. Glamazda, W.-J. Lee, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J. van Tol,
J. Jeong, H.-J. Noh // Phys. Rev. B.-2014.-Vol. 90.-P. 045122(6).

Glamazda A. Dichotomic nature of spin and electronic fluctuations in FeSe /
 A. Glamazda, P. Lemmens, J. M. Ok, J. S. Kim, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2019. Vol. 99.-P. 075142(7).

16. Glamazda A. Effects of hole doping on magnetic and lattice excitations in  $Sr_2Ir_{(1-x)}Ru_xO_4$  (x=0-0.2) / A. Glamazda, W.-J. Lee, K.-Y. Choi, P. Lemmens, H.Y. Choi, N. Lee, Y.J. Choi // Phys. Rev. B.-2014.-Vol. 89.-P. 104406(7).

17. Glamazda A. Quantum criticality in the coupled two-leg spin ladder Ba<sub>2</sub>CuTeO<sub>6</sub> / A. Glamazda, Y.S. Choi, S.-H. Do, S. Lee, P. Lemmens, A.N. Ponomaryov, S.A. Zvyagin, J. Wosnitza, Dita Puspita Sari, I. Watanabe, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2017.-Vol. 95.-P. 184430(9).

 Glamazda A. Soft tilt and rotational modes in the hybrid improper ferroelectric Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / A. Glamazda, D. Wulferding, P. Lemmens, B. Gao, S.-W. Cheong, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 094104(9).

19. Glamazda A. Structural instability of the CoO<sub>4</sub> tetrahedral chain in SrCoO<sub>3- $\delta$ </sub> thin films / **A. Glamazda**, K.-Y. Choi, P. Lemmens, W.S. Choi, H. Jeen, T. Meyer, H.N. Lee // J. Appl. Phys.-2015.-Vol. 118.-P. 085313(7).

20. Roh S. Oxygen vacancy induced structural evolution of SrFeO<sub>3-x</sub> epitaxial thin film from brownmillerite to perovskite / S. Roh, S. Lee, M. Lee, Y.S. Seo, A. Khare, T. Yoo, S. Woo, W.S. Choi, J. Hwang, **A. Glamazda**, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2018.-Vol. 97.-P. 075104(8).

21. Glamazda A. Comparative Raman scattering study of Ba<sub>3</sub>MSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M=Zn, Co and Cu) / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, K.-Y. Choi // Low Temp. Phys.-2017.-Vol. 43.-P. 543-550.

22. Glamazda A. Relation between Kitaev magnetism and structure in α-RuCl<sub>3</sub> /
A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Kwon, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.2017.-Vol. 95.-P. 174429(10).

23. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in the hyperhoneycomb iridates  $\beta$ - and  $\gamma$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Choi, K.Y. Choi // Nat. Commun.-2016.-Vol.7.-P.12286(7).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

24. Glamazda A.Yu. Luminescence of carbon nanotubes: from discovery to application / **A.Yu. Glamazda** // 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists "Low Temperature Physics", June 6-10 2011 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2011-P. 34.

25. Glamazda A.Yu. Effect of pH on spectral properties of single-walled carbon nanotube aqueous suspension in polymer of surfactant environment / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // "Nanobiophysics: fundamental and applied aspects", October 5-8 2009 book of abstracts.- Ukraine, Kharkov, 2009-P. 10.

26. Glamazda A. The pH effect on spectral characteristics of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution / **A. Glamazda**, V. Karachevtsev, A. Plokhotnichenko, V. Leontiev // XIX International School-Seminar "Spectroscopy of molecules and crystals ", September 20-27 2009 book of abstracts.- Ukraine, Crimea, Beregove, 2009-P. 193.

27. Glamazda A.Yu. Low-temperature Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films / A.Yu. Glamazda, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // "20 ISSSMC", September 20-27 2011 book of abstracts.-Украина, Beregove, 2011-C.195.

28. Glamazda A.Yu. Spectroscopic studies of aligned DNA-wrapped carbon nanotubes embedded in gelatin film / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // "ICPYS-LTP 2017", May 29-June 2 2017 book of abstracts.- Ukraine, Kharkiv, 2017-P. 161.

29. Glamazda A.Yu. Photoluminescence and energy transfer in poly(rC)-wrapped carbon nanotube aggregates induced by cationic porphyrins / A.Yu. Glamazda, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky, V.A. Karachevtsev // "NanoBioPhys-2013", October 4-10 2013 book of abstracts.- Украина, Харьков, 2013-P.37.

30. Glamazda A.Yu. Nanohybrids of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles: spectroscopy and modeling study / A.Yu. Glamazda,

N.V. Kutsevol, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev // "NANO-2017", August 23-26 2017 book of abstracts.- Ukraine, Chernivtsi, 2017-P.-37.

31. Glamazda A.Yu. Modeling and spectroscopic studies of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Chumachenko, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev, N.V. Kutsevol// "NBP-2017" , October 2-5 2017 book of abstracts.- Ukraine, Kharkov, 2017-P.72.

32. Lemmens P. Effect of symmetry and local distortions on fractionalized excitations in Kitaev Systems / P. Lemmens, V. Gnezdilov, **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, A. Möller, F. Freund, P. Gegenwart // "DFG Spring Meeting", March 19-24 2017 book of abstracts.-Germany, Dresden, 2017-P.TT42.11(1).

33. Wulferding D. Shining a light on fractional excitations / D. Wulferding, P. Lemmens, **A. Glamazda**, V. Gnezdilov, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake, S.-H. Do, Y.-S. Choi, V. Kurnosov, B. Lobbenmeier, K.-Y. Choi // "DFG spring meeting 2018", March 11-16 2018 book of abstracts.- Germany, Berlin, 2018-P.TT76.5(1).

34. Choi K.-Y. Raman spectroscopy as a probe of fermionic excitations in Kitaev candidate materials / K.-Y. Choi, **A. Glamazda**, Y.S. Choi, S.-H. Do, K. Kim, H. Cheong, D. Wulferding, P. Lemmens // "The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018)", August 26-31 2018 book of abstracts.-Republic of Korea, JeJu, 2018 – P91.

35. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in  $\beta$ -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> / **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens // "DFG spring meeting 2016", March 6-11 2016 book of abstracts.- Germany, Regensburg, 2016-P.TT59.13(1).

36. Glamazda A. Yu. Characterixation of SWNT-GO nanohybrids /
A. Yu. Glamazda, S. G. Stepanian, M. V. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko,
V.A. Karachevtsev // X International Conference for Professionals and Young

Scientists LTP-2019, June 3-7 2019 book of abstracts. - Ukraine, Kharkiv, 2019, P.126.