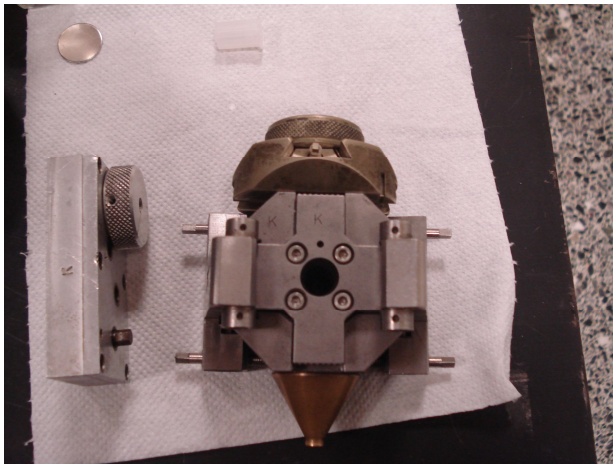
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΑ ΕΝΕΡΓΑ ΚΑΤΑ RAMAN ΦΩΝΟΝΙΑ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$»



Πατσιούρας Λάμπρος
Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων Καθηγητής: Κωνσταντίνος Ράπτης

Αθήνα 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Ράπτη για την συνεργασία που είχαμε και τη διάθεση που έδειξε στην επίλυση των απορριών που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της μελέτης της θεωρίας και της συγγραφής της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αν. καθηγητή κ. Ιωάννη Ράπτη για την πολύτιμη και υπομονετική καθοδήγηση και βοήθεια του στην σχεδίαση και εκτέλεση των πειραμάτων. Αξίζει να ευχαριστήσω και την Μαρία Τσαμποδήμου για τις πολύτιμες συμβουλές της πάνω στο λογισμικό DATLAB. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου και στου φίλους μου για την συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ **2**

ABSTRACT **3**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ..... **4**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ **4**

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ..... **8**

ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ EUVO4 ..... **8**

2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑΣ 8
2.2 ΤΡΟΠΟΙ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ 12
2.3. ΔΟΜΗ ΖΙΡΚΟΝΙΤΗ 14
2.4 ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΙΣ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ $EuVO_4$ 16
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 20
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 20

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ..... **21**

ΣΚΕΔΑΣΗ RAMAN **21**

3.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ RAMAN 21
3.2 ΚΛΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN 25
3.3 ΗΜΙΚΒΑΝΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN 31
3.4 ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΤΑ RAMAN ΤΡΟΠΩΝ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ 34
3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN 36
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 38
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ..... **39**

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ **39**

4.1 ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ 39
4.2 ΜΑΛΑΚΑ ΦΩΝΟΝΙΑ 43
4.3 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΦΑΣΗΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ 44
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 47
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ..... **48**

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ **48**

5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ 48
5.1.α Πηγή laser *50*
5.1.β Διπλό φασματόμετρο *50*
5.1.γ Φωτοπολλαπλασιαστής *53*
5.1.δ Κυψελίδα Άκμονος Διαμαντιού *54*
5.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ 57
5.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ 58
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 59
ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ..... **60**

ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EUVO_4$ ΣΕ ΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ **60**

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....60
6.2 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΤΗΣ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΥΠΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΤΗ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$ 64
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 6ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 72

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 73

ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EUVO_4$ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ 73

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....73
7.2 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΟΡΘΟΒΑΝΑΔΙΔΙΩΝ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ.....74
7.3 ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ-ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ GRÜNEISEN. 78
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 7ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 87

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ 87

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 8ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 89

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ταυτοποίηση των ενεργών κατά Raman φωνονίων του κρυστάλλου $EuVO_4$ σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και η μελέτη της συμπεριφοράς του κρυστάλλου σε συνθήκες υψηλών πιέσεων. Αρκετοί κρύσταλλοι ορθοβαναδιδίων σπάνιων γαιών RVO_4 (R: Lu, Tb, Dy, Sc, Y) μεταβαίνουν από την τετραγωνική δομή ζιρκονίτη στη δομή scheelite σε υψηλές πιέσεις, συνεπώς από την παρούσα μελέτη αναμένεται να διαπιστωθεί εάν αυτό ισχύει και για το $EuVO_4$. Παρουσιάζονται τα πολωμένα φάσματα Raman του κρυστάλλου $EuVO_4$ σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος μέσω των οποίων ταυτοποιούνται οι συμμετρίες των ενεργών κατά Raman φωνονίων της δομής ζιρκονίτη. Τα φωνόνια ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες, τα εξωτερικά που αφορούν τις μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις των ιόντων R^{+3} και $(VO_4)^{-3}$ και τα εσωτερικά που αφορούν τις ταλαντώσεις στο εσωτερικό των βαναδικών τετραέδρων. Επιπρόσθετα παρατίθενται και σχολιάζονται τα μη πολωμένα φάσματα Raman του κρύσταλλου υπό συνθήκες αυξανόμενης όσο και μειούμενης πίεσης. Η εμφάνιση νέων ζωνών, η εξαφάνιση παλαιών και η ασυνέχεια στην εξέλιξη κάποιων φωνονίων της δομής ζιρκονίτη με την πίεση μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο κρύσταλλος $EuVO_4$ μεταβαίνει στη δομή scheelite σε πίεση περίπου 6,0GPa. Το «μαλάκωμα» με την πίεση δύο φωνονίων συμμετρίας E_g και B_{2g} στα 152 και 260 cm^{-1} είναι ενδεικτικό της επερχόμενης μεταβολής φάσης. Η μορφή των φασμάτων και ο αριθμός των ζωνών Raman στην υψηλής πίεσης φάση είναι παρόμοια με τα φάσματα Raman της δομής τύπου scheelite, συνεπώς επιβεβαιώνεται η μεταβολή φάσης από τη δομή ζιρκονίτη στη δομή scheelite η οποία έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενη μελέτη περίθλασης ακτίνων Χ. Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων εξάρτησης της συχνότητας από την πίεση και τα φάσματα κατά την χαλάρωση των δομών ζιρκονίη και scheelite, συμπεραίνουμε ότι η δεύτερη είναι λιγότερο συμπιεστή από την πρώτη και η μεταβολή φάσης είναι πρώτης τάξης και μη αντιστρεπτή.

ABSTRACT

The objective of this diploma work is the assignment of the Raman active phonons of the zircon-type tetragonal crystal $EuVO_4$ at ambient conditions of pressure and temperature, as well as the effects of high pressure on the lattice dynamics of the crystal. Several rare-earth (and other) orthovanadate crystals RVO_4 (R = Lu, Eu, Tb, Dy, Y, Sc) are known (through X-ray diffraction techniques) to transform from zircon- to scheelite-type structure at high pressures and, therefore, the present study is aiming to confirm this phase transition for $EuVO_4$ via the Raman spectroscopic technique.

Polarized Raman spectra obtained from a single oriented of $EuVO_4$ at ambient conditions have been measured from which assignment of symmetries of the Raman active phonons of the zircon-type phase is made. The Raman phonons are grouped in external associated with translational and rotational displacements of R^{+3} cations and $(VO_4)^{-3}$, and in internal due to vibrations of oxygen atoms inside the VO_4 tetrahedra.

Raman measurements have also been performed on $EuVO_4$ crystals at high hydrostatic pressures up to 8.4 GPa in sequences of both increasing and decreasing pressure. The appearance of new Raman bands, the disappearance of certain bands of the zircon-type phase with increasing pressure and the discontinuities observed in the phonon-frequency versus pressure plots at about 6.0 GPa imply that a first order phase transition occurs in $EuVO_4$. Also, the softening with pressure of two phonons with symmetries E_g and B_{2g} at 152 and 260 cm^{-1}, respectively, is indicative of the incipient phase transition. The spectral shape and the number of Raman bands of the high-pressure phase are similar to those of the scheelite-type structure, thus confirming a previous X-ray diffraction study in which the zircon-to-scheelite phase transition has been reported. Comparison of the plots giving the phonon frequency dependence with pressure of both zircon- and scheelite-type phases indicate that (i) the latter is less compressible (more rigid and compact) than the former, and (ii) the phase transition is of first order and irreversible.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δομική ευστάθεια των κρυστάλλων τύπου ABO_4 σε συνθήκες υψηλής πίεσης και οι επαγόμενες δομικές μεταβάσεις που προκαλεί η εφαρμογή της πίεσης έχουν μελετηθεί εκτενώς πειραματικά. Οι μεταβολές φάσης που υφίστανται με την πίεση οδηγούν σε δομές με μεγαλύτερους λόγους ιόντων r_A/r_O, r_B/r_O. Ειδικότερα, τα ορθοβαναδίδια AVO_4, τα ορθοαρσενίδια (arsenates) και τα ορθοφωσφίδια (phosphates) σπάνιων γαιών μικρής ιοντικής ακτίνας [Beg 81] κρυσταλλώνονται στην τετραγωνική δομή ζιρκονίτη (zircon, $ZrSiO_4$) D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$), ενώ εξαίρεση αποτελούν κάποια ορθοβαναδίδια σπάνιων γαιών RVO_4 (R:La, Ce, Pr, Nd), που ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους, κρυσταλλώνονται είτε στη δομή ζιρκονίτη είτε στην μονοκλινική δομή μοναζίτη (monazite, $CePO_4$) C_{2h}^5 ($P2_1/n$).

Σε συνθήκες υψηλής υδροστατικής πίεσης τα ορθοβαναδίδια υφίστανται μεταβολή φάσης στην τετραγωνική δομή scheelite ($CaWO_4$) C_{4h}^6($I4_1/a$). Εξαίρεση αποτελεί το $CeVO_4$ το οποίο μετασχηματίζεται από τη δομή ζιρκονίτη στη δομή μοναζίτη σε υψηλές πιέσεις [Liu 86]. Εξάλλου τα ορθοφωσφίδια με δομή ζιρκονίτη υφίστανται μεταβολή φάσης προς τη δομή μοναζίτη [Tat 08, Zha 09], είτε προς τη δομή scheelite [Zha 09]. Δομικές μεταβολές φάσης από τη δομή ζιρκονίτη στη δομή scheelite έχουν διαπιστωθεί στους κρυστάλλους $ZrSiO_4$ [Rei 69, Kus 86] και $HfSiO_4$ [Liu 86] (silicates), όπως και για κρυστάλλους χρωμιδίων (chromates) [Lon 06]. Τα ορθοβαναδίδια έχουν προταθεί ως υποψήφια οπτικά υλικά για εφαρμογές στα laser στερεάς κατάστασης [Ryb 03, Miy 03]. Επιπλέον χρησιμοποιούνται ως υλικά καθοδοφωταύγειας, θερμοφώσφοροι, και απαριθμητές στην Πυρηνική Φυσική [Mul 96]. Μερικά ορθοβαναδίδια έχουν μελετηθεί με φασματοσκοπία Raman, τεχνική η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, δείχνοντας ξεκάθαρα ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μια πρώτη μεταβολή φάσης στη δομή scheelite σε συνθήκες υψηλές πιέσεων (~8GPa) [Duc 89] ενώ υπάρχουν ενδείξεις για μια δεύτερη μεταβολή φάσης σε υψηλότερη πίεση, πιθανώς στη μονοκλινική δομή fergusonite.

Ο κρύσταλλος $EuVO_4$ ανήκει στην οικογένεια των ορθοβαναδιδίων με γενικό χημικό τύπο RVO_4, όπου το R είναι τρισθενές στοιχείο σπάνιας γαίας (εκτός του La) και Sc ή Y. Τα φαινόμενα διέγερσης και εκπομπής του κατιόντος Eu^+ στον κρύσταλλο $EuVO_4$ που έχουν ως συνέπεια την απορρόφηση και φωταύγεια έχουν γίνει αντικείμενο επιστημονικού ενδιαφέροντος. Σύμφωνα με την μέχρι σήμερα υπάρχουσα βιβλιογραφία, το $EuVO_4$ έχει μελετηθεί σε υψηλές πιέσεις με μετρήσεις φωταύγειας [Che 93] και περίθλασης ακτίνων-X [Err 09] και έχει παρατηρηθεί μια μη

αντιστρεπτή μεταβολή φάσης στη δομή scheelite στα 4,5 και τα 8GPa αντίστοιχα. Επομένως σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη του κρυστάλλου σε συνθήκες υψηλών υδροστατικών πιέσεων με την φασματοσκοπία Raman για την επιβεβαίωση δομικής μεταβολής φάσης. Η εξέλιξη των συχνοτήτων των κανονικών τρόπων ταλάντωσης του $EuVO_4$ από τα φάσματα σκέδασης Raman με αύξηση της πίεσης θα μας δώσει πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά του κρυστάλλου και την φύση της μεταβολής φάσης.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman μέχρι μια πίεση περίπου 8,5GPa και διαπιστώθηκε μια μη αντιστρεπτή μεταβολή φάσης στον κρύσταλλο $EuVO_4$ σε πίεση περίπου 6GPa. Με βάση τη μορφή των φασμάτων Raman της νέας φάσης συμπεραίνεται ότι το $EuVO_4$ μετασχηματίζεται από δομή ζιρκονίτη σε δομή scheelite σε υψηλές πιέσεις. Διαπιστώνεται ότι η μεταβολή φάσης είναι μη αντιστρεπτή μετά την αποσυμπίεση του κρυστάλλου. Επίσης, καθώς δεν υπάρχει στην βιβλιογραφία μελέτη Raman για το $EuVO_4$, στα πλαίσια αυτής της εργασίας διεξήχθησαν πολωμένες μετρήσεις Raman με χρήση προσανατολισμένου μονοκρυστάλλου $EuVO_4$ προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα ενεργά κατά Raman φωνόνια του.

Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά τα περιεχόμενα του κάθε κεφαλαίου με τα πρώτα κεφάλαια να διαπραγματεύονται το θεωρητικό υπόβαθρο του υπό μελέτη κρυστάλλου και της σκέδασης Raman, ενώ στα τελευταία κεφάλαια περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και η επεξεργασία, παρουσίαση και συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η εργασία ολοκληρώνεται με την παράθεση των σημαντικότερων συμπερασμάτων.

Κεφάλαιο 2: Στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται στοιχεία θεωρίας για τη συμμετρία και κρυσταλλοδυναμική των κρυστάλλων της δομής ζιρκονίτη και γίνεται μια εισαγωγή στους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης τους.

Κεφάλαιο 3: Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η θεωρία της σκέδασης Raman περιλαμβάνοντας την κλασική και την ημικβαντική προσέγγιση του φαινομένου. Στο ίδιο κεφάλαιο αναφέρονται οι κανόνες επιλογής που αφορούν στις συμμετρίες των φωνονίων και οι κυριότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας Raman.

Κεφάλαιο 4: Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η συμπεριφορά των κρυστάλλων υπό την επίδραση υψηλών υδροστατικών πιέσεων, μια περιγραφή που προσεγγίζεται κυρίως με θερμοδυναμικούς όρους. Επίσης, δίνεται ο ορισμός της παραμέτρου Grüneisen η οποία αναφέρεται στην επίδραση πίεσης στις συχνότητες των φωνονίων των κρυστάλλων. Γίνεται ξεχωριστή αναφορά στους μαλακούς τρόπους ταλάντωσης, των οποίων η παρουσία είναι σημαντική στις δομικές μεταβολές των κρυστάλλων.

Κεφάλαιο 5: Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης και διαδικασίας καθώς και των επιμέρους συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη του $EuVO_4$ τόσο σε συνθήκες περιβάλλοντος όσο και σε υψηλές πιέσεις. Στο ίδιο κεφάλαιο γίνεται αναφορά και στη μέθοδο επεξεργασίας των δεδομένων και στο λογισμικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση και παρουσίαση των φασμάτων.

Κεφάλαιο 6: Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μετρήσεις Raman σε συνθήκες περιβάλλοντος. Από τα πολωμένα φάσματα Raman και με χρήση των κανόνων επιλογής γίνεται ταυτοποίηση των συμμετριών των φωνονίων Raman.

Κεφάλαιο 7: Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα φάσματα Raman του $EuVO_4$ σε συνθήκες υψηλής υδροστατικής πίεσης. Γίνεται πρώτα μια αναδρομή στη βιβλιογραφία για τη συμπεριφορά των κρυστάλλων ορθοβαναδιδίων (και του $EuVO_4$) κυρίως, αλλά και άλλων συναφών υλικών που κρυσταλλώνονται σε τετραγωνική δομή ζιρκονίτη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα μη πολωμένα φάσματα Raman του $EuVO_4$ συναρτήσει της πίεσης από τα οποία προκύπτει ότι μια μεταβολή φάσης συμβαίνει σε πίεση περίπου 6GPa από τη δομή ζιρκονίτη στη δομή scheelite. Επίσης παρουσιάζονται τα διαγράμματα των συχνοτήτων των φωνονίων και των δύο φάσεων του κρυστάλλου συναρτήσει της πίεσης κατά την συμπίεση και αποσυμπίεση, από την κλίση των οποίων υπολογίζονται οι παράμετροι Grüneisen γ_k στη δομή ζιρκονίτη. Τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας και προτάσεις για περαιτέρω μελέτες στον κρύσταλλο $EuVO_4$ παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 8.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- J. P. Bastide, J. Solid State Chem., **71**, 115 (1987).
- G. M. Begun, G. W. Beall, L.A. Boatner, W. J. Gregor, J. Raman Spec, **11**, No. 4 (1981)
- G. Chen, R. G. Haire, J. R. Peterson, M. M. Abraham, J. Chem. Solids, **55**, No. 4, 313-316 (1994).
- S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr, J. Phys. Chem. Solids, **50**, No.8, 769-775 (1989) and references therein.
- D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S. N. Achary, A. Tyagi, Phys. Rev. B, **79**, 184104 (2009).
- K. Kusaba, T. Yagi, M. Kikuchi, Y. Syono., J. Phys. Chem. Solids **48**, 675 (1986).
- L. Liu, W. A. Basset, *Elements, Oxides, Silicates: High-Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior*, Oxford Monographs on Geology and Geophysics No. 4, Claderon Press, Oxford and references there in (1986).
- S. Miyazawa, Opro-Electron. Rev. **11**. 77 (2003).
- D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, M. M. Abraham, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, Inorg. Chim. Acta., **248**, 85 (1996).
- A. F. Reid, A. E. Ringwood, Earh Planet. Sci. Lett., **6**, 205 (1969).
- W. Ryba-Romanowski, Cryst. Res. Technol., **38**, 225 (2003).
- F. X. Zhang, J. W. Wang, M. Long, J. M. Zhang, R. C. Ewing, Phys. Rev. B, **80**, 184114 (2009)

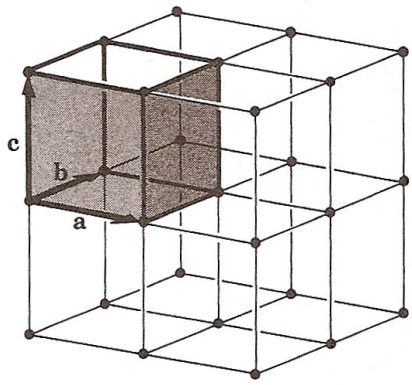
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ EuVO4

2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑΣ

Οι ιδανικοί μονοκρύσταλλοι χαρακτηρίζονται από μια επαναλαμβανόμενη, περιοδική δομή σε όλη την έκταση του όγκου τους, με συγκεκριμένες θέσεις συμμετρίας των ατόμων, ιόντων ή μορίων στο χώρο. Η βασική μονάδα της κρυσταλλικής δομής είναι η θεμελιώδης κυψελίδα (primitive cell) στην οποία οι θέσεις των ατόμων σε ένα καρτεσιανό τρισδιάστατο σύστημα αξόνων xyz προσδιορίζονται από ένα διάνυσμα μεταφοράς

$$\mathbf{T}=k\mathbf{a} + l\mathbf{b} + m\mathbf{c} \quad \textbf{(2.1)}$$

Όπου k,l,m κάποιοι ακέραιοι αριθμοί και **a,b,c** τα μοναδιαία διανύσματα των τριών αξόνων. Στη θεμελιώδη κυψελίδα υπάρχει μόνο μια ατομική θέση που αντιστοιχεί στο διάνυσμα **T** ενώ κάθε άλλη πλεγματική θέση αναπαράγεται από τη μεταφορά του διανύσματος κατά τους ακέραιους k,l,m. Οι συνιστώσες του διανύσματος μεταφοράς στο χώρο σε μια περιοδική δομή αναπαρίστανται στο Σχήμα 2.1

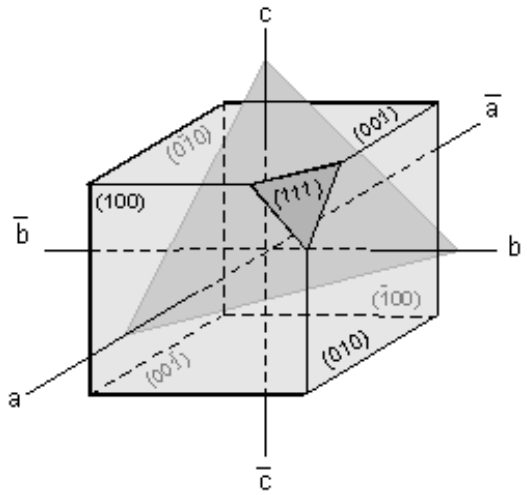


Σχήμα 2.1: Συνιστώσες του διανύσματος μεταφοράς στη θεμελιώδη κυψελίδα [Kit 96].

Στην περίπτωση που υπάρχει μόνο ένα άτομο ή ένα μόριο στην κυψελίδα, τότε τα μέτρα των διανυσμάτων a,b,c ταυτίζονται με το μήκος των ατομικών δεσμών και αποτελούν τις πλεγματικές σταθερές. Όταν η κυψελίδα μεταφερόμενη παράλληλα στον εαυτό της πληροί το χώρο με ακριβώς τέτοιες άπειρου αριθμού ίδιες κυψελίδες ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα (unit cell). Επιπλέον υπάρχουν και κυψελίδες οι οποίες περιέχουν και πλεγματικές θέσεις που δεν καθορίζονται από το διάνυσμα μεταφοράς, οι οποίες ονομάζονται μη θεμελιώδεις. Στις περισσότερες κρυσταλλικές

δομές κυριαρχούν αυτού του τύπου οι κυψελίδες. Η θέση του ατόμου σε μια κυψελίδα, ως προς ένα τρισδιάστατο σύστημα συντεταγμένων με αρχή την κορυφή μιας κυψελίδας και άξονες παράλληλους στις ακμές της κυψελίδας, εκφράζεται από μια τριάδα αριθμών που ονομάζονται κλασματικές συντεταγμένες (x,y,z).

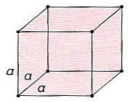
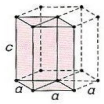
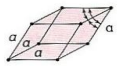
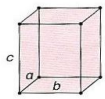
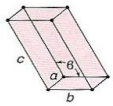
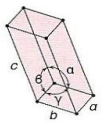
Οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις σε μια κυψελίδα συμβολίζονται από μια τριάδα αριθμών μέσα σε αγκύλες. Οι αριθμοί αυτοί είναι οι μικρότερες ακέραιες συντεταγμένες του σημείου από το οποίο διέρχεται η διεύθυνση. Τέλος μια ομάδα από κρυσταλλογραφικά επίπεδα παράλληλα μεταξύ τους συμβολίζονται με τους δείκτες Miller h,k,l μέσα σε παρενθέσεις. Οι τιμές των δεικτών Miller ισούνται με το αντίστροφο των κλασματικών συντεταγμένων της τομής των επιπέδων αυτών με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα με την αντίστοιχη τριάδα των δεικτών Miller να τα συνοδεύουν.



Σχήμα 2.2 Διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα με τον συμβολισμό των δεικτών Miller.

Οι θεμελιώδεις κυψελίδες και κατ' επέκταση οι κρύσταλλοι καθορίζονται από κάποια συμμετρία δηλαδή περιέχουν κάποια στοιχεία συμμετρίας τα οποία είναι χαρακτηριστικά της δομής τους. Ως στοιχεία συμμετρίας θεωρούνται οι άξονες περιστροφής, τα επίπεδα και τα κέντρα συμμετρίας. Ο άξονας εισάγει τη διεργασία της περιστροφής μια δομής ή ενός σχήματος γύρω από τον εαυτό του. Με βάση τη γωνία περιστροφής 2π/ν κατά την οποία η δομή μένει αναλλοίωτη, δηλαδή τα άτομα της κυψελίδας βρίσκονται σε μια ισοδύναμη πλεγματική θέση, εισάγεται η δυαδική συμμετρία (ν=2), η τριγωνική συμμετρία (ν=3), η τετραγωνική συμμετρία (ν=4) και η εξαγωνική συμμετρία(ν=6). Η σταθερά ν ονομάζεται πολλαπλότητα ή τάξη της περιστροφής οπότε λέμε ότι ο άξονας περιστροφής είναι ν-οστής τάξης. Όσο μεγαλύτερο είναι το ν τόσο πιο συμμετρική θεωρείται η δομή. Το επίπεδο συμμετρίας m εισάγει την κατοπτρική ανάκλαση ενός σχήματος μέσω του επιπέδου αυτού, ακριβώς όπως αναπαρίσταται το είδωλο ενός αντικειμένου σε ένα επίπεδο κάτοπτρο.

Όσον αφορά το κέντρο συμμετρίας είναι σημείο που με αφετηρία αυτό μπορεί να αναστραφεί ένα σχήμα, τα σημεία του οποίου αποκτούν και πάλι ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις. Η συμμετρία ενός κρυστάλλου αυξάνει όσο αυξάνονται τα στοιχεία συμμετρίας του. Υπάρχουν 32 διαφορετικοί συνδυασμοί των στοιχείων συμμετρίας οι οποίοι ονομάζονται ομάδες συμμετρίας σημείου (point groups). Κάθε σημείο το οποίο δεν μετακινείται κατά τη διάρκεια διεργασίας συμμετρίας και επαναλαμβάνεται με κανονικό τρόπο στο χώρο διέπεται από μεταφορική συμμετρία. Για να περιγράψουν οι κρυσταλλογράφοι τις 32 ομάδες σημείου χρησιμοποιούν επτά συστήματα αξόνων αναφοράς όχι απαραίτητα ορθογώνια μεταξύ τους, τα οποία ονομάζονται κρυσταλλικά συστήματα. Αυτά είναι το τρικλινές, το μονοκλινές, το ορθορομβικό, το τετραγωνικό, το εξαγωνικό, το τριγωνικό και το κυβικό (ισομετρικό), των οποίων οι γεωμετρίες αναπαριστώνται στο Σχήμα 2.3.

Κρυσταλλικό σύστημα	*Μήκη αξόνων*	*Γωνίες αξόνων*	*Γεωμετρία μοναδιαίας κυψελίδας*
Κυβικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	
Εξαγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120^o$	
Τετραγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	
Ρομβοεδρικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$	
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$	
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$	

Σχήμα 2.3: Γεωμετρίες των επτά κρυσταλλικών συστημάτων [Cal 00].

Για την περιγραφή της κρυσταλλικής δομής αναγκαίος είναι ο ορισμός ενός γεωμετρικού πλέγματος, του χωροπλέγματος, το οποίο έχει συγκεκριμένα πλεγματικά σημεία τα οποία καταλαμβάνονται από άτομα ή ομάδες ατόμων ώστε να δημιουργείται αυτό που ονομάζεται βάση, η οποία επαναλαμβάνεται σε κάθε ισοδύναμο σημείο. Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα αντιστοιχούν σε επτά θεμελιώδη χωροπλέγματα Bravais. Από αυτά παράγονται και μη θεμελιώδη

πλέγματα που αποτελούνται από κεντρωμένες κυψελίδες των οποίων τα διανύσματα θέσης δεν είναι θεμελιώδη και περιλαμβάνουν περισσότερα τους ενός πλεγματικά σημεία, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω.

Τα πλέγματα αυτά δεν παραβιάζουν τη συμμετρία των θεμελιωδών πλεγμάτων. Επομένως ορίζονται 3 τύποι κεντρωμένων πλεγμάτων, το εδροκεντρωμένο, το χωροκεντρωμένο και το πλευροκεντρωμένο πλέγμα. Στο εδροκέντρωμενο που συμβολίζεται με το γράμμα F τα πλεγματικά σημεία βρίσκονται στις κορυφές της κυψελίδας και στα κέντρα όλων των εδρών. Στο χωροκεντρωμένο I στο κέντρο και στις κορυφές της κυψελίδας, ενώ στο πλευροκεντρωμένο που συμβολίζεται με C τα πλεγματικά σημεία βρίσκονται στις κορυφές και στα κέντρα δύο απέναντι εδρών. Το ρομβοεδρικό (τριγωνικό) πλέγμα συμβολίζεται με R. Με P συμβολίζεται κάθε θεμελιώδες χωροπλέγμα. Επομένως συνολικά προκύπτουν 14 κρυσταλλικά πλέγματα Bravais. Για την περιγραφή των ομάδων συμμετρίας σημείου χρησιμοποιούνται κάποιοι συμβολισμοί, όπως ο αριθμός 1 εάν η κυψελίδα έχει $1^{ης}$ τάξης άξονα περιστροφής ή 2/m εάν υπάρχει άξονας $2^{ης}$ τάξης κάθετος σε επίπεδο συμμετρίας. Αυτός είναι ο συμβολισμός κατά Herman-Mauguin, ενώ ένας άλλος συμβολισμός είναι κατά Schoenfliess [Rou 81]. Τον πρώτο χρησιμοποιούν οι κρυσταλλογράφοι ενώ τον δεύτερο οι φασματοσκόποι.

Η συμμετρία του πλέγματος μαζί με τη συμμετρία της βάσης καθορίζουν τη συνολική συμμετρία της ατομικής δομής. Η συμμετρία του πλέγματος δεν μπορεί να είναι χαμηλότερη από τη συμμετρία της βάσης, πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση ή και μεγαλύτερη. Όπως επίσης η συμμετρία ομάδας σημείου είναι χαμηλότερη ή ίση με τη συμμετρία του ελεύθερου μορίου ή ατόμου. Ο συνδυασμός των 32 ομάδων συμμετρίας σημείου με τα 14 πλέγματα Bravais δημιουργούν τις ομάδες συμμετρίας χώρου (space groups). Η κάθε ομάδα συμμετρίας χώρου αποτελείται από τα στοιχεία συμμετρίας τα οποία όταν δρουν πάνω στις ατομικές μονάδες του κρυστάλλου αφήνου κάθε σημείο στην ίδια θέση είτε το μεταφέρουν σε ισοδύναμη πλεγματική θέση στο χώρο. Ο συνολικός τους αριθμός είναι 72. Συγκεκριμένα η συμμετρία χώρου περιλαμβάνει την ομάδα μετατοπίσεων (μεταφορική συμμετρία) και την ομάδα σημείου που περιλαμβάνει ένα σύνολο από διεργασίες συμμετρίας (περιστροφή, ανάκλαση, αναστροφή). Υπάρχουν και επιπλέον σύνθετα στοιχεία συμμετρίας, τα επίπεδα ολίσθησης και οι άξονες ελίκωσης που προκύπτουν από το συνδυασμό της απλής μεταφοράς με τη διαδοχική ανάκλαση και περιστροφή αντίστοιχα.

Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης ενός κρυστάλλου μετασχηματίζονται σύμφωνα με κάποια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της συμμετρίας χώρου. Οι ενεργοί κατά Raman τρόποι ταλάντωσης, με κυματάνυσμα $q \cong 0$ επειδή είναι εφικτό να προσδιοριστούν ακόμα και σε μια μόνο θεμελιώδη κυψελίδα, μετασχηματίζονται σύμφωνα με τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της συμμετρίας σημείου. Επιπλέον εισάγεται μια ακόμη ομάδα συμμετρίας, η ομάδα παραγόντων

(factor group), η οποία προκύπτει από το διαχωρισμό των άπειρων στοιχείων των πλεγματικών μετατοπίσεων από την ομάδα χώρου [Rou 81].

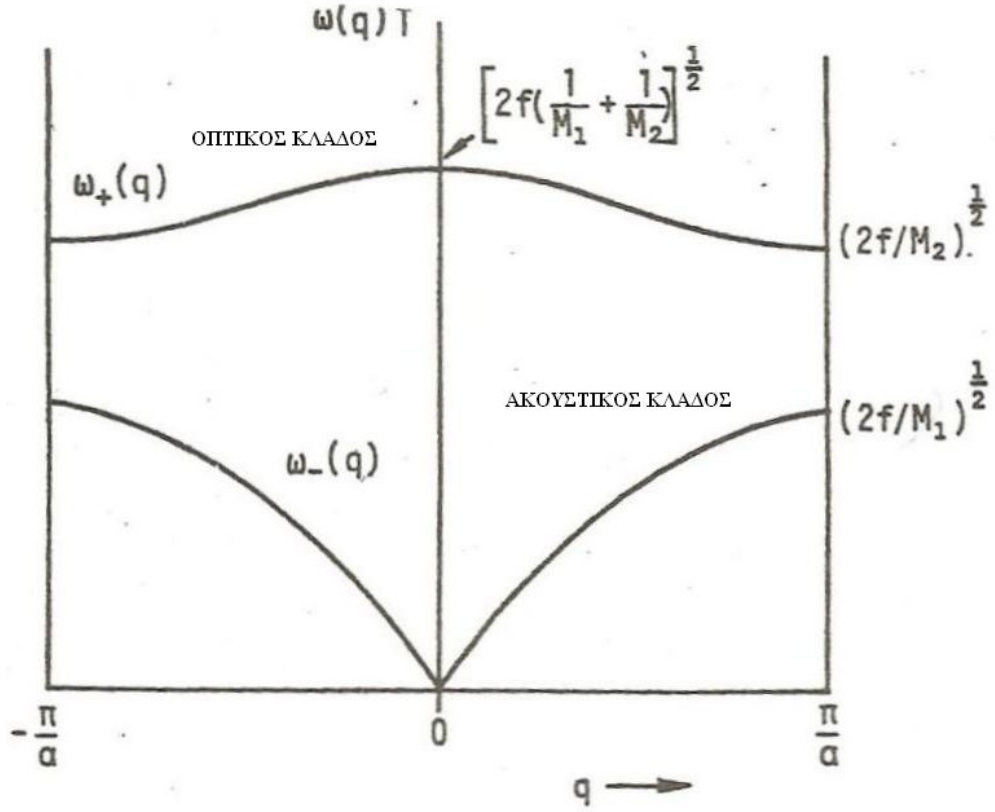
2.2 ΤΡΟΠΟΙ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ

Οι συλλογικές μηχανικές ταλαντώσεις των ατόμων ή ιόντων πλέγματος ενός κρυστάλλου σε συγκεκριμένες συχνότητες αναφέρονται συχνά και ως φωνόνια ή κανονικοί τρόποι ταλάντωσης του κρυστάλλου. Οι διαταραχές αυτές εκδηλώνονται ως ένα οδεύον κύμα με κυματάνυσμα $\vec{q}$ και εξίσωση κίνησης [Παπ 03]

$$\vec{u} = \vec{A}\exp[i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega\cdot t)] \quad \textbf{(2.2)}$$

όπου $\vec{A}$ είναι το διάνυσμα της μέγιστης μετατόπισης του ατόμου και υποδηλώνει τη διεύθυνση πόλωσης της ταλάντωσης, ω η κυκλική συχνότητα ταλάντωσης και $\vec{r}$ το διάνυσμα θέσης του ατόμου κατά την διάρκεια της ταλάντωσης. Τα φωνόνια κυκλικής συχνότητας ω και κυματανύσματος $\vec{q}$ χαρακτηρίζονται από μια σχέση διασποράς ω=ω($\vec{q}$). Τα φωνόνια ανάλογα με τη διεύθυνση ταλάντωσης των ατόμων, χωρίζονται σε διαμήκη (longitudinal), όταν το διάνυσμα πόλωσης είναι παράλληλο με το κυματάνυσμα και εγκάρσια (transverse) όταν η διεύθυνση πόλωσης είναι κάθετη στο κυματάνυσμα. Ανάλογα με τη διεύθυνση του κυματανύσματος υπάρχουν και διαφορετικές σχέσεις διασποράς σε κάθε διεύθυνση διάδοσης που αποτελούν ένα κλάδο.

Εάν όλα τα άτομα του κρυστάλλου κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση για q=0, τότε ο τρόπος ταλάντωσης ονομάζεται ακουστικός και ο κλάδος του περνάει από την αρχή των αξόνων στο διάγραμμα συχνότητας-κυματανύσματος ορμής της $1^{ης}$ ζώνης Brillouin, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Τα ακουστικά φωνόνια προκαλούν μεταβολές στην πυκνότητα του υλικού όπως όταν ένα ηχητικό κύμα διαδίδεται μέσω ενός στερεού. Τα οπτικά φωνόνια, προκαλούν αντίθετη κίνηση των ατόμων μεταξύ τους για q=0 και διεγείρονται από την υπέρυθρη ακτινοβολία. Οι ακουστικοί κλάδοι είναι μόνο 3, λόγω του ότι δεν υπάρχει δύναμη επαναφοράς και μηδενίζεται η συχνότητα για q=0.



Σχήμα 2.4: Απεικόνιση της 1ης ζώνης Brilluin με τον ακουστικό και οπτικό κλάδο [Παπ 03].

Σε ένα κρύσταλλο με σύνολο ατόμων N στη μοναδιαία κυψελίδα με τρεις βαθμούς ελευθερίας το καθένα, ο αριθμός των τρόπων ταλάντωσης είναι 3N [Bor 64]. Επειδή οι τρεις από αυτούς αντιστοιχούν στους 3 ακουστικούς τρόπους οι υπόλοιποι 3N-3 αντιπροσωπεύουν τους οπτικούς τρόπους ταλάντωσης. Οι ακουστικοί τρόποι περιλαμβάνουν έναν διαμήκη (LA, longitudinal acoustic) και δύο εγκάρσιους (TA, transverse acoustic), ενώ οι οπτικοί τρόποι N-1 διαμήκεις (LO, longitudinal optic) και 2(N-1) εγκάρσιους (TO, transverse optic). Οι ταλαντώσεις πλέγματος περιλαμβάνουν όχι μόνο σχετικές μετατοπίσεις ατόμων αλλά και περιστροφές. Επιπρόσθετα στους μοριακούς κρυστάλλους οι τρόποι ταλάντωσης χωρίζονται σε εσωτερικούς και εξωτερικούς. Οι εσωτερικοί (internal) τρόποι αφορούν τις ταλαντώσεις των ατόμων εντός των μορίων (ενδομοριακές ταλαντώσεις) και έχουν υψηλότερη συχνότητα ταλάντωσης από τους εξωτερικούς, λόγω των ισχυρών ενδομοριακών ομοιοπολικών δεσμών που συγκρατούν μεταξύ τους τα άτομα. Οι εξωτερικοί (external) τρόποι αφορούν τις μετατοπίσεις ή περιστροφές των μορίων ή ατομικών συγκροτημάτων ως συμπαγείς μονάδες σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα ή μόρια και έχουν χαμηλές συχνότητες σε σχέση με τους εξωτερικούς τρόπους. Οι τρόποι ταλάντωσης μετασχηματίζονται με βάση κάποιες μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από κάποια συμμετρία. Παρακάτω εξηγούνται οι συμβολισμοί των αναπαραστάσεων αυτών.

- Μια μονοδιάστατη αναπαράσταση που είναι συμμετρική ως προς την περιστροφή γύρω από τον κύριο άξονα συμμετρίας συμβολίζεται με A. Ειδικότερα εάν είναι συμμετρική ως

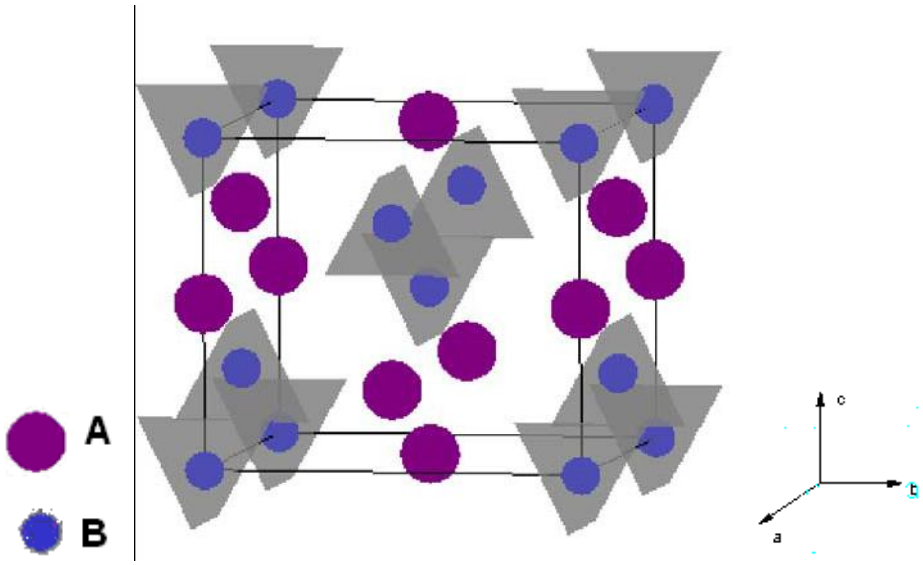
προς κάποιον άξονα κάθετο στον κύριο άξονα συμβολίζεται με A_1, ενώ αν είναι αντισυμμετρική ως προς τον ίδιο άξονα συμβολίζεται με A_2.

- Μια μονοδιάστατη αναπαράσταση που είναι αντισυμμετρική ως προς την περιστροφή γύρω από τον κύριο άξονα συμμετρίας συμβολίζεται με B. Ειδικότερα εάν η αναπαράσταση είναι συμμετρική ως προς άξονα κάθετο στον κύριο άξονα τότε συμβολίζεται με B_1, ενώ αν είναι αντισυμμετρική ως προς τον ίδιο άξονα συμβολίζεται με B_2
- Μια δισδιάστατη αναπαράσταση για διπλά εκφυλισμένους τρόπους ταλάντωσης συμβολίζεται με E.

Επιπρόσθετα εάν η αναπαράσταση είναι άρτια ως προς το κέντρο συμμετρίας στο συμβολισμό προστίθεται ο δείκτης g (gerade). Εάν είναι περιττή τότε χρησιμοποιείται ως δείκτης u (ungerade)

2.3. ΔΟΜΗ ΖΙΡΚΟΝΙΤΗ

Η τετραγωνική δομή ζιρκονίτη ABO_4 πήρε το όνομα της από το ορυκτό ζιρκονίτη $ZrSiO_4$ το οποίο κρυσταλλώνεται σε αυτή τη δομή. Τα κατιόντα A βρίσκονται σε πλεγματικές θέσεις με συντεταγμένες (0,0,0), (0,1/2,1/4), (1/2,0,3/4) και (1/2,1/2,1/2). Τα ανιόντα B βρίσκονται στο κέντρο τετραέδρων με συντεταγμένες (0,0,1/2), (0,1/2,3/4), (1/2,0,1/4), (1/2,1/2,0) [Wyc 53]. Τα άτομα οξυγόνου O καταλαμβάνουν 16 ισοδύναμες θέσεις στις κορυφές των τετραέδρων. Στη θεμελιώδη κυψελίδα τα ιόντα του Eu καταλαμβάνουν θέσεις συμμετρίας D_{2d}, τα ιόντα του V θέσεις επίσης D_{2d} και τα οξυγόνα καταλαμβάνουν θέσεις συμμετρίας C_s. Η θεμελιώδης κυψελίδα περιέχει τέσσερις μοριακές μονάδες, δηλαδή τέσσερις μονάδες ABO_4 της βάσης και η μοναδιαία δύο. Τα διανύσματα **a** και **b** στη διεύθυνση των αξόνων a και b είναι ίσα, ενώ διαφορετικό μήκος έχει το διάνυσμα **c** κατά μήκος του άξονα c. Η δομή ζιρκονίτη αναπαριστάται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Αναπαράσταση της τετραγωνικής δομής ζιρκονίτη. Τις κορυφές των τετραέδρων καταλαμβάνουν άτομα οξυγόνου.

Η δομή αποτελείται από τετράεδρα BO_4 που περιβάλουν ένα άτομο A, έτσι ώστε να σχηματίζονται κανονικά δωδεκάεδρα AO_8. Τα δύο είδη πολυέδρων σχηματίζουν αλυσίδες κατά μήκος του άξονα c. Στην περίπτωση του $EuVO_4$, σχηματίζονται πολύεδρα EuO_8 και τετράεδρα VO_4. Η οικογένεια των ορθοβαναδιδίων RVO_4 κρυσταλλώνεται συνήθως σε τετραγωνική δομή ζιρκονίτη με R άτομο τρισθενούς στοιχείου σπάνιας γαίας (εκτός του La) καθώς και Sc ή Y. Επίσης υπάρχουν οι περιπτώσεις–εξαιρέσεις κρυστάλλωσης [Err 09] στην τρικλινική δομή για το $AlVO_4$ (ομάδα συμμετρίας $P\bar{1}$), σε τετραγωνική scheelite για το $BiVO_4$ (συμμετρία ομάδας $I4_1/a$ κατά Herman-Mauguin), σε μονοκλινική για το $InVO_4$ (συμμετρία ομάδας C2/m). Τέλος το $LaVO_4$ είναι διμορφικό και κρυσταλλώνεται είτε σε δομή ζιρκονίτη είτε σε μονοκλινική δομή μοναζίτη με ομάδα συμμετρίας χώρου $P2_1/n$, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής. Οι πλεγματικές σταθερές της θεμελιώδους κυψελίδας του κρυστάλλου $EuVO_4$, σύμφωνα με το ίδιο άρθρο [Err 09], είναι a=7,236 $\overset{o}{A}$ και c=6,366 $\overset{o}{A}$ και οι παράμετροι u, v είναι u=0,427 $\overset{o}{A}$ και v=0,212 $\overset{o}{A}$.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω η δομή του $EuVO_4$ σχηματίζεται από την εναλλαγή τετραέδρων VO_4 και δωδεκάεδρων EuO_8 που μέσω των κοινών κορυφών τους δημιουργούν αλυσίδες στη διεύθυνση του άξονα c. Οι αλυσίδες αυτές συνδέονται παραπλεύρως μεταξύ τους μέσω κοινών εδρών των δωδεκάεδρων και σε αυτές οφείλεται η διπλοθλαστικότητα που παρουσιάζει η δομή του ζιρκονίτη καθώς και η δυνατότητα σχισμού (cleavage) στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (100). Η τετραγωνική δομή ζιρκονίτη περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου D_{4h}^{19} σε συμβολισμό Schoenfliess (ή $I4_1/amd$ σε συμβολισμό Herman-Mauguin). Κρύσταλλοι της οικογένειας των ορθοβαναδιδίων, ισόμορφων χρωμιδίων και αρσενιδίων μεταβαίνουν από τη δομή ζιρκονίτη στη

δομή scheelite κατά την εφαρμογή υψηλών πιέσεων, γεγονός που διαπιστώνεται και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Η τετραγωνική δομή scheelite, στην οποία μεταβαίνει το $EuVO_4$ υπό υψηλή πίεση, περιγράφεται από τη συμμετρία χώρου C_{4h}^6. Σε αυτή τη δομή αντιπροσωπευτικό ορυκτό είναι το $CaWO_4$, ενώ το όνομα της το πήρε από τον επιστήμονα K.W.Scheele που ανακάλυψε το ορυκτό.

2.4 ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΙΣ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΟΥ $EuVO_4$

Υπάρχουν τρείς βασικές τεχνικές προσδιορισμού των τρόπων ταλάντωσης σε ένα κρύσταλλο, όπου λαμβάνονται υπόψη μόνο φωνόνια με $q \cong 0$ [Rou 81], δηλαδή φωνόνια ενεργά κατά Raman που αντιστοιχούν στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Η πρώτη τεχνική είναι γνωστή ως μέθοδος ανάλυσης ομάδας παραγόντων (factor group analysis method) και αναπτύχθηκε από τους Bhagavantum και Venkatarayudu. Στη μέθοδο αυτή οι ιδιότητες συμμετρίας του κρυστάλλου προσδιορίζονται από την επίδραση της διεργασίας συμμετρίας στην ομάδα παραγόντων για κάθε τύπο ατόμου μέσα στην μοναδιαία κυψελίδα. Η δεύτερη τεχνική διατυπώθηκε από τους Halford και Horngin και με βάση αυτήν οι ιδιότητες συμμετρίας μελετώνται πρώτα για τη δομική μονάδα που είναι το αντικείμενο ενδιαφέροντος (πχ ένα συγκρότημα ιόντων στη μοναδιαία κυψελίδα) και στο τέλος αναλύονται τα αποτελέσματα με βάση την ομάδα σημείου και την ομάδα παραγόντων. Η τελευταία τεχνική αναπτύχθηκε από τον Mathieu [Mat 45]. Η τεχνική αυτή αποτελεί γενίκευση της δεύτερης μεθόδου, όπου η ανάλυση ομάδας σημείου εφαρμόζεται σε κάθε άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας.

Οι τρόποι ταλάντωσης του ζιρκονίτη, σύμφωνα με τον αριθμό των δομικών μονάδων $EuVO_4$ στη μοναδιαία κυψελίδα, αναμένονται να είναι 3x2x6=36 για $q \cong 0$. Με βάση τη θεωρία ομάδων 33 από αυτούς αντιστοιχούν σε οπτικά φωνόνια και από αυτά 12 είναι ενεργά κατά Raman. Κάθε άτομο Eu, V και O, λόγω της συμμετρίας σημείου του, εισάγει κάποιους τρόπους ταλάντωσης. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται όλες οι ταλαντώσεις πλέγματος του $EuVO_4$ μαζί με τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις τους στο κέντρο της ζώνης Brillouin.

Άτομο	Πλήθος ισοδύναμων θέσεων (κατά Wyckoff)	συμμετρία κρυσταλλογραφικής θέσης	κανονικοί τρόποι ταλάντωσης
Eu	4a	D_{2d}	$1A_{2u} + 1B_{1g} + 1E_{1g} + 1E_{1u}$
V	4b	D_{2d}	$1A_{2u} + 1B_{1g} + 1E_{1g} + 1E_{1u}$
O	16h	C_s	$2A_{1g} + 1A_{1u} + 1A_{2g} + 2B_{1g} + 1B_{1u} + 1B_{2g} + 2B_{2u} + 3E_g + 3E_u$
μη ενεργοί	$\Gamma_{silent} = A_{2g} + A_{1u} + B_{1u} + 2B_{2u}$		
ακουστικοί	$\Gamma_{acoustic} = A_{2u} + E_u$		
ενεργοί στο υπέρυθρο	$\Gamma_{IR} = 3A_{2u} + 4E_u$		
ενεργοί κατά Raman	$\Gamma_{Raman} = 2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g$		

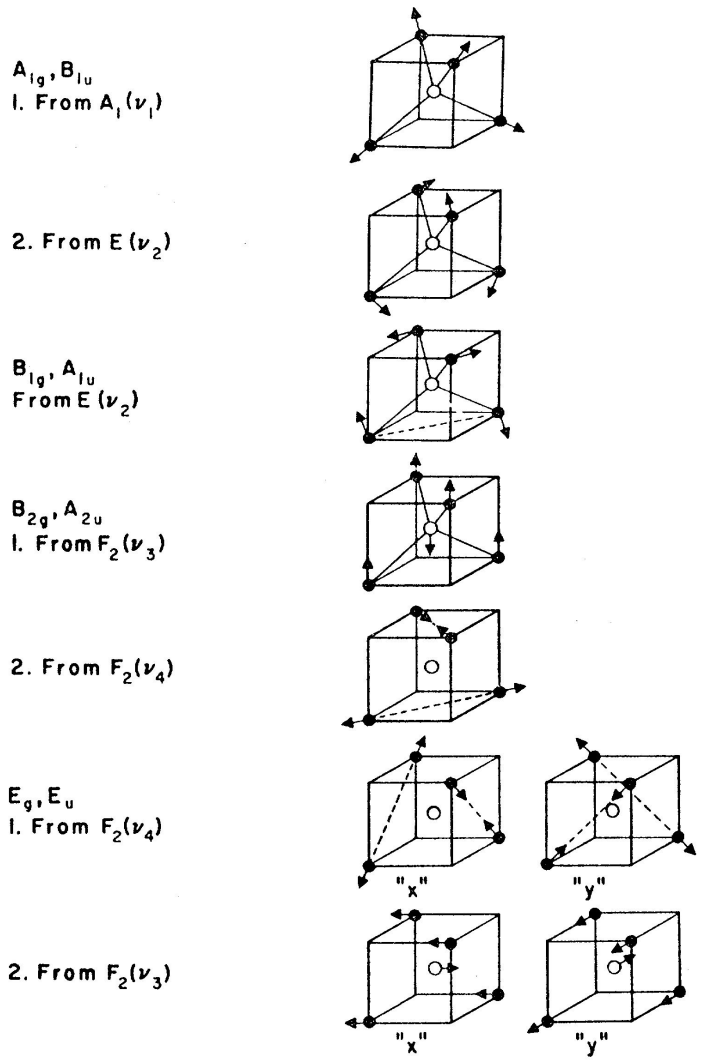
Πίνακας 2.1: Κατηγοριοποίηση τρόπων ταλάντωσης του κρύσταλλου $EuVO_4$

Οι ενεργές κατά Raman ταλαντώσεις πλέγματος χωρίζονται σε εσωτερικές και εξωτερικές. Οι εσωτερικές αφορούν τις ταλαντώσεις των ατόμων του οξυγόνου μέσα στα τετράεδρα VO_4. Οι εξωτερικοί χωρίζονται στους μεταφορικούς (translational) και τους περιστροφικούς (rotational) τρόπους. Οι μεταφορικοί τρόποι αφορούν τις σχετικές μετατοπίσεις των μοριακών ανιόντων $(VO_4)^{-3}$ και των κατιόντων ευρωπίου Eu^{+3}. Αντίστοιχα, οι περιστροφικοί αφορούν της περιστροφές των ανιόντων $(VO_4)^{-3}$, τα οποία αντιμετωπίζονται ως συμπαγείς μονάδες. Οι περιστροφικοί τρόποι περιορίζονται μόνο στις περιστροφές των βαναδικών τετραέδρων καθώς τα κατιόντα Eu^{+3} δεν έχουν περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας. Το βαναδικό τετράεδρο σε ελεύθερη κατάσταση εμφανίζει τετραγωνική συμμετρία T_d με συνολικά έναν απλό και τρείς εκφυλισμένους τρόπους ταλάντωσης.

Επειδή μέσα στην κυψελίδα καταλαμβάνει θέση συμμετρίας D_{2d} έχουμε άρση εκφυλισμού κάποιων τρόπων [Mil 68, Hal 46, Pol 94]. Η συμμετρία της τετραγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας εισάγει περαιτέρω άρση εκφυλισμού με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα φωνόνια. Τα ενεργά κατά Raman φωνόνια που αντιστοιχούν σε εσωτερικές ταλαντώσεις είναι 7 και οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις τους κατανέμονται ως εξής: $\Gamma_{internal} = 2A_{1g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 2E_g$. Αντίστοιχα, τα φωνόνια τα οποία αντιστοιχούν σε εξωτερικές ταλαντώσεις είναι 5, εκ των οποίων 4 αφορούν μεταφορικές κινήσεις και 1 περιστροφική κίνηση ενώ ταξινομούνται ως εξής: $\Gamma_{external} = 2B_{1g} + 3E_g$ (μεταφορικές: $2B_{1g} + 2E_g$, περιστροφική: E_g).

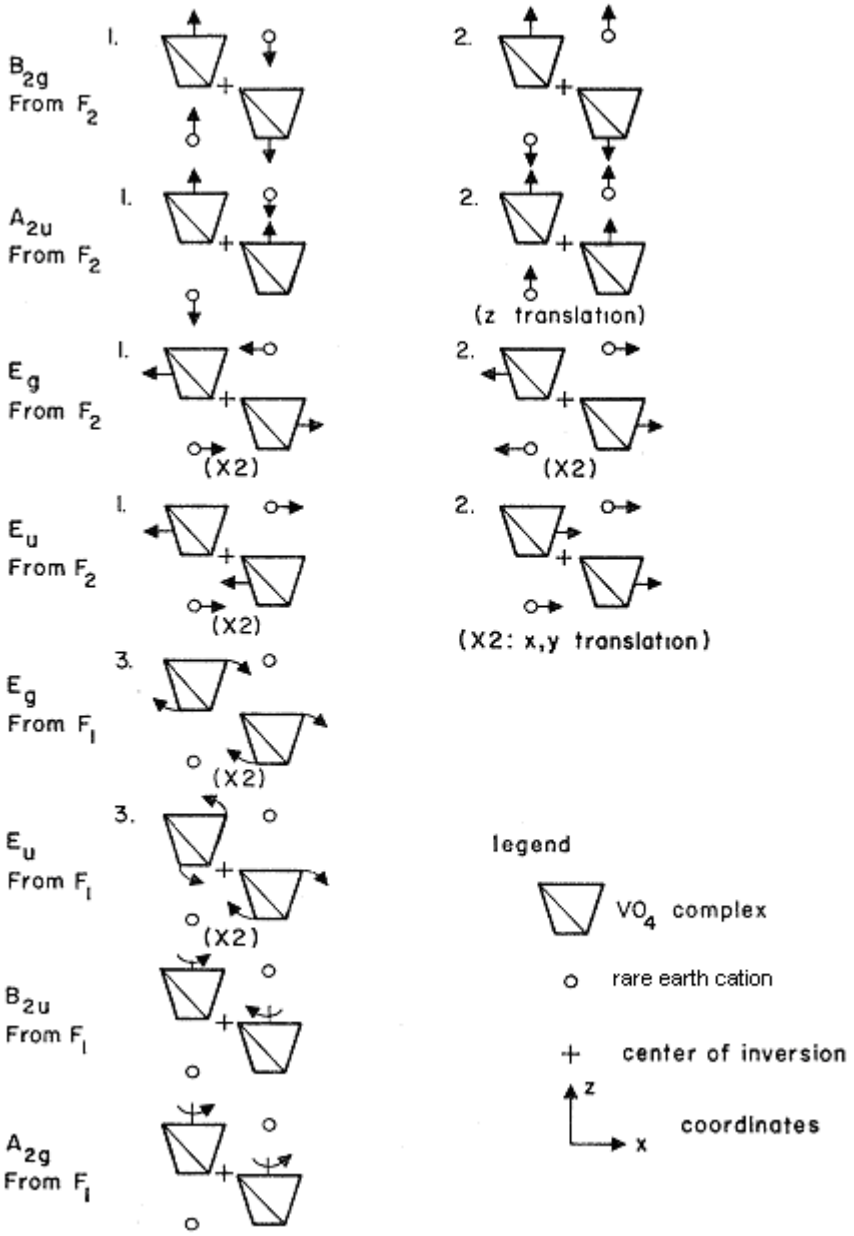
Επιπρόσθετα, τα ενεργά φωνόνια στο IR χωρίζονται σε 4 εσωτερικά και 3 εξωτερικά. Από τα εξωτερικά ένα αφορά περιστροφική κίνηση και τα υπόλοιπα μεταφορικές κινήσεις. Οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις τους ταξινομούνται ως εξής: $\Gamma_{internal}=A_{2u}+2E_u$ και $\Gamma_{external}=A_{2u}+2E_u$ (μεταφορικά: $A_{2u}+E_u$, περιστροφικά: E_u). Παρατηρούμε ότι κανένα ενεργό κατά Raman φωνόνιο δεν συμπίπτει με κάποιο ενεργό στο υπέρυθρο. Επειδή τα διανύσματα πόλωσης κάθε φωνονίου με συγκεκριμένη συμμετρία αναπαριστώνται έχοντας υπολογίσει μόνο την επίδραση των υπόλοιπων ισοδύναμων ταλαντώσεων, τα πραγματικά διανύσματα πόλωσης των φωνονίων υπολογίζονται από το γραμμικό συνδυασμό των διανυσμάτων πόλωσης όλων των πιθανών τρόπων μέσα στη θεμελιώδη κυψελίδα, όπως αυτά προκύπτουν από την ανάλυση της ομάδας παραγόντων.

Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζονται οι εσωτερικές ταλαντώσεις του $EuVO_4$, όπου τα διανύσματα δείχνουν τη φορά κίνησης των ταλαντούμενων οξυγόνων και βανάδιων.



Σχήμα 2.6: Εσωτερικοί τρόποι των βαναδικών τετραέδρων. Με ο συμβολίζεται το άτομο του βαναδίου και με σκούρα κηλίδα ● το άτομο του οξυγόνου [Mil 68]. Ο δείκτης u στο συμβολισμό της συμμετρίας του φωνονίου υποδηλώνει ταλάντωση των ατόμων σε φάση, ενώ ο δείκτης g ταλάντωση εκτός φάσης.

Στους εξωτερικούς τρόπους ταλάντωσης που φαίνονται στο Σχήμα 2.7 τα φωνόνια με συμμετρία A_{2u} και B_{1g} αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις βαναδικών τετραέδρων σε φάση και ατόμων Eu εκτός φάσης αντίστοιχα στη διεύθυνση του άξονα z. Επίσης τα μεταφορικά φωνόνια E_u (ένα) και E_g (δύο) αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις σε φάση και εκτός φάσης αντίστοιχα των τετραέδρων και των Eu στο επίπεδο xy. Τα περιστροφικά φωνόνια συμμετρίας A_{2g} και B_{1u} τα οποία είναι μη ενεργά (silent) αντιστοιχούν σε περιστροφές εκτός φάσης και σε φάση των τετραέδρων γύρω από τον άξονα z. Επιπλέον οι περιστροφικοί τρόποι E_u (ένας) και E_g (ένας) αντιστοιχούν σε περιστροφές γύρω από τους άξονες x και y.



Σχήμα 2.7: Εξωτερικοί τρόποι των βαναδικών τετραέδρων και των κατιόντων σπάνιας γαίας [Mil 68].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Claderon, Oxford (1964).
- W. D. Callister, *Materials Science and Engineering, An introduction*, John Willey & Sons Inc. (2000).
- D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S. N. Achary, A. Tyagi, Phys. Rev. B, **79**, 184104 (2009).
- R. S. Halford, J. Chem. Phys., **14**, 8-16 (1946).
- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Willey & Sons Inc. (1996).
- J. P. Mathieu, *Spectres De Vibration et Symetrie*, Herman et cie, Paris (1945).
- S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Loewenhaupt, Phys. Rev., **168**, 964 (1968).
- M. E. Poloznikova, V. V. Fomichev, Russ. Chem. Rev., **63**, 399-409 (1994).
- D. I. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, J. Raman Spec., **10**, 253-290 (1981).
- R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, vol 2, Interscience Publishers, New York (1953).
- Σ. Η. Παπαδόπουλος, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, τόμος 1, ΕΜΠ, Αθήνα (2003).

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 2ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- Β. Τ. Μπούκα, Φασματοσκοπική μελέτη Raman του ορθορομβικού κρυστάλλου $EuAlO_3$ σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις και θερμοκρασίες, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2009).
- Μ. Σ. Μπουρουσιάν, *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*, ΕΜΠ, Αθήνα (2005).
- Α. Τάτση, Φασματοσκοπική μελέτη Raman φωσφορικών αλάτων RPO_4 (R=Y, Tb, Tm) με τετραγωνική δομή ζιρκονίτη σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας και υδροστατικής πίεσης, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΣΚΕΔΑΣΗ RAMAN

3.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ RAMAN

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας προσπίπτει σε ένα υλικό, εκτός από τις διαδικασίες της ανάκλασης, της απορρόφησης και της διάδοσης, λαμβάνει χώρα και το φαινόμενο της σκέδασης. Στη σκέδαση η προσπίπτουσα ακτινοβολία θέτει σε εξαναγκασμένη ταλάντωση τα ηλεκτρόνια των ατόμων ή μορίων του υλικού, δημιουργώντας στον όγκο του ταλαντούμενα ηλεκτρικά δίπολα τα οποία στη συνέχεια επανεκπέμπουν την ακτινοβολία στην ίδια συχνότητα (ελαστική σκέδαση) ή σε διαφορετική συχνότητα (μη ελαστική σκέδαση) εάν τα δίπολα αλληλεπιδρούν με τις μηχανικές ταλαντώσεις των ατόμων ή μορίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας οφείλεται στην ελαστική σκέδαση, η οποία ονομάζεται σκέδαση Rayleigh και κατά την οποία δεν παρατηρείται μεταβολή της αρχικής συχνότητας των φωτονίων στην σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Η μη ελαστική σκέδαση χωρίζεται στην σκέδαση Brillouin και τη σκέδαση Raman, όπου μεταβάλλεται η ενέργεια των φωτονίων κατά την αλληλεπίδραση με την ύλη, με συνέπεια την αλλαγή της συχνότητας τους.

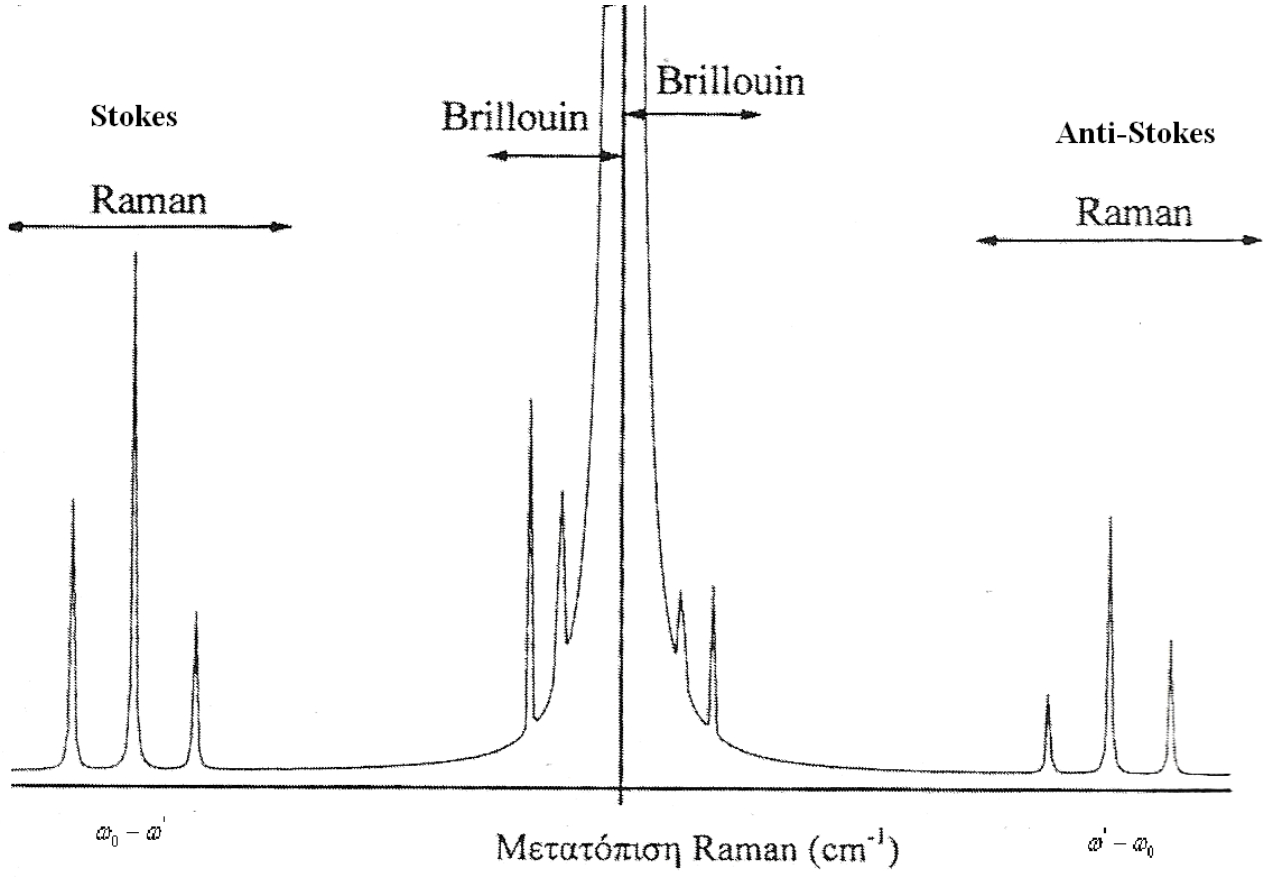
Η σκέδαση Brillouin οφείλεται στη διάδοση ακουστικών κυμάτων στην περίπτωση των κρυστάλλων ή γενικότερα σε τοπικές διακυμάνσεις της πυκνότητας του σκεδαστή και η παρατηρούμενη μετατόπιση στη συχνότητα είναι της τάξης του 1 cm^{-1}. Στη σκέδαση Raman η συχνότητα των φωτονίων μετατοπίζεται σημαντικά, ενώ η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη της σκεδαζόμενης από τη σκέδαση Rayleigh. Η ένταση αυτή αντιπροσωπεύει το 10^{-5} με 10^{-7} της προσπίπτουσας έντασης. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει κυκλική συχνότητα ω' μικρότερη της προσπίπτουσας ω_0, τότε η διαδικασία είναι γνωστή ως σκέδαση Stokes (σκέδαση ενεργειακής απώλειας), ενώ όταν η συχνότητα της είναι μεγαλύτερη της προσπίπτουσας, τότε έχουμε τη διαδικασία σκέδασης Anti-Stokes (σκέδαση ενεργειακού κέρδους). Η μεταβολή $\Delta\omega = |\omega_0 - \omega'| = \omega$ της αρχικής συχνότητας που αναφέρεται ως μετατόπιση Raman (Raman shift) ή συχνότητα Raman, αντιστοιχεί στη συχνότητα του μηχανικού τρόπου ταλάντωσης και είναι θεωρητικά ίδια για κάθε ζεύγος ζώνης Stokes και Anti-Stokes.

Συνεπώς ισχύει

$$\omega = \Delta\omega_S = \omega_0 - \omega_S' > 0 \text{, ζώνη Stokes}$$

$$\omega = \Delta\omega_{AS} = \omega_0 - \omega_{AS}' < 0 \text{, ζώνη Anti-Stokes} \qquad \textbf{(3.1)}$$

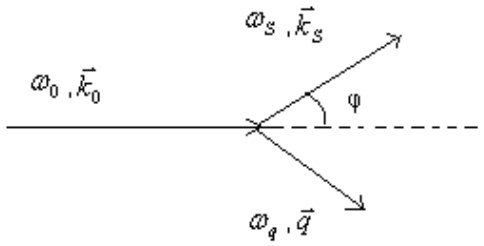
Οι αντίστοιχες συχνότητες της σκεδαζόμενης δέσμες για τις ζώνες Stokes και Anti-Stokes θα είναι $\omega_S' = \omega_0 - \omega$ και $\omega_{AS}' = \omega_0 + \omega$. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα της σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσει της συχνότητας (μετατόπισης) Raman όπου στην αρχή των αξόνων η συχνότητα είναι ω=0 (ζώνη της σκέδασης Rayleigh) και εκατέρωθεν της ζώνης αυτής, οι ζώνες της σκέδασης Brillouin και οι ζώνες Stokes (αριστερά) και Anti-Stokes (δεξιά) που αντιστοιχούν σε μετατοπισμένες κορυφές από την αρχή των αξόνων. Για πρακτικούς λόγους, σε ένα φάσμα Raman οι μετατοπίσεις συχνότητας εκφράζονται συνήθως σε κυματαριθμός που προκύπτουν από τη σχέση $\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \dfrac{10^4}{\lambda(\mu m)}$ με το λ να είναι το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη συχνότητα ω του τρόπου ταλάντωσης.



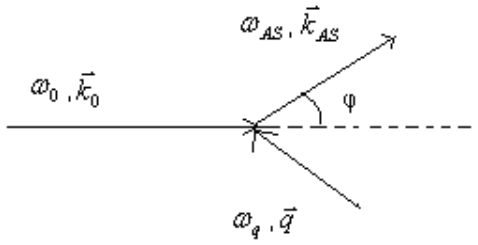
Σχήμα 3.1: Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman [Τατ 08].

Παρατηρούμε ότι οι κορυφές των ζωνών Stokes και Anti-Stokes είναι συμμετρικές και η ένταση της πρώτης είναι μεγαλύτερη της έντασης της δεύτερης. Όπως θα δούμε παρακάτω η σχετική ένταση των δύο ζωνών εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Επίσης με αύξηση της μετατόπισης Raman Δω η διαφορά αυτή γίνεται εντονότερη.

Στα μόρια εκτός από τις ταλαντωτικές μεταβάσεις υπάρχουν και οι περιστροφικές που εμπλέκονται στη σκέδαση Raman δίνοντας διαφορετικά διαγράμματα μετατόπισης Raman. Οι εντάσεις Stokes και Anti-Stokes των περιστροφικών μεταπτώσεων είναι συγκρίσιμες καθώς τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, σε αντίθεση με τις ταλαντωτικές μεταβάσεις, όπου υπερισχύει η Stokes. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τους κρυστάλλους, οι οποίοι ανάλογα με τη γεωμετρία, τη συμμετρία τους και το είδος των δεσμών, καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της σκέδασης Raman. Τα φωνόνια αλληλεπιδρούν με την προσπίπτουσα ακτινοβολία με αποτέλεσμα την επανεκπομπή της σε διαφορετικές συχνότητες.. Στην περίπτωση Stokes έχουμε τη δημιουργία ενός φωνονίου, δηλαδή μιας ταλάντωσης πλέγματος, με συχνότητα ω_q όπως και στην περίπτωση Anti-Stokes την καταστροφή ενός φωνονίου με συχνότητα ω_q. Η κινηματική των δύο αυτών αλληλεπιδράσεων φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 3.2.



(a)



(b)

Σχήμα 3.2: Αναπαράσταση της κινηματικής της σκέδασης a) Raman Stokes και b) Anti-Stokes

Στην πρώτη περίπτωση το προσπίπτον φωτόνιο διεγείρει ένα φωνόνιο και σκεδάζεται με μικρότερη συχνότητα ω αφού ένα μέρος της ενέργειας του προσφέρεται στο πλέγμα. Αντίθετα, στη δεύτερη περίπτωση, η πρόσπτωση ενός φωτονίου ενεργοποιεί την καταστροφή μιας ταλάντωσης πλέγματος, η οποία αποδίδει την ενέργεια της στο αρχικό φωτόνιο με αποτέλεσμα αυτό να σκεδάζεται με

μεγαλύτερη συχνότητα. Με βάση τις αρχές διατήρησης της ενέργειας και της ορμής θα ισχύει αντίστοιχα για τις δύο καταστάσεις:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_S + \hbar\omega_q \quad \text{Stokes}$$

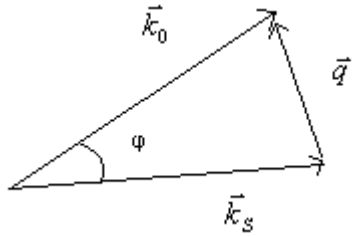
$$\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}_S + \hbar\vec{q}$$

(3.2)

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_{AS} - \hbar\omega_q \quad \text{Anti-Stokes}$$

$$\hbar k_0 = \hbar k_{AS} - \hbar q$$

όπου $\vec{k}_0$, $\vec{k}_S / \vec{k}_{AS}$ και $\vec{q}$ τα κυματανύσματα του προσπίπτοντος και σκεδαζόμενου φωτονίου καθώς και του φωνονίου. Αναπαριστώντας γεωμετρικά τα κυματανύσματα της περίπτωσης Stokes και θεωρώντας ότι $k_0 \approx k_S$ σε συχνότητες ορατού φωτός, τότε το κυματάνυσμα του φωνονίου ως βάση ισοσκελούς τριγώνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3



Σχήμα 3.3: Αναπαράσταση των κυματανυσμάτων κατά τη διατήρηση ορμής στη σκέδαση Raman (Stokes)

θα δίνεται από τη σχέση

$$q = 2k_0 \sin(\phi / 2) \qquad \textbf{(3.3)}$$

Συνεπώς θα ισχύει $0<q<2k_0$, και δεδομένου ότι τα πειράματα σκέδασης πραγματοποιούνται με ορατή ακτινοβολία, στη σκέδαση Raman συμμετέχουν μόνο φωνόνια από την $1^{η}$ ζώνη Brillouin. Οι ορμές των φωνονίων με βάση τη σχέση 3.3 θα είναι περίπου 3 τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις διαστάσεις της ζώνης, οπότε θεωρούμε ότι φωνόνια Raman έχουν $q \cong 0$.

3.2 ΚΛΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN

Κατά τη διάδοση και σκέδαση ενός ηλεκτρομαγνητικού (Η/Μ) κύματος σε ένα μέσο υπάρχουν δύο μεγέθη χρήσιμα για την περιγραφή της ενέργειας της προσπίπτουσας και τη σκεδαζόμενης. Αυτά είναι η επιφανειακή πυκνότητα ροής της ακτινοβολίας φ (surface flux intensity) και η ακτινοβολούμενη ένταση I. Η πυκνότητα ροής εκφράζει την ενέργεια του κύματος που περνά ανά μονάδα επιφάνειας κάθετα στην επιφάνεια διάδοσης και ανά μονάδα χρόνου και δίνεται από τη σχέση [Lon 77].

$$\phi = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 E_{x0}^2 \ (\mathrm{W/m^2}) \qquad \textbf{(3.4)}$$

Από την άλλη, η ακτινοβολούμενη ένταση εκφράζεται από την ισχύ της ακτινοβολίας σε μια ορισμένη διεύθυνση ανά μονάδα στερεάς γωνίας και έχει μονάδες W/sr. Επίσης η ροή ισχύος του Η/Μ κύματος κατά μήκος της διεύθυνσης διάδοσης εκφράζεται από το διάνυσμα Poynting το οποίο δείχνει την κατεύθυνση στην οποία μεταδίδεται το κύμα και δίνεται από τη σχέση

$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$, όπου Η το μαγνητικό πεδίο. **(3.5)**

Όταν πολωμένη ακτινοβολία με συγκεκριμένη κατεύθυνση διάδοσης προσπέσει σε ένα ισότροπο υλικό, γενικά η πόλωση της σκεδαζόμενης θα είναι σε διαφορετική διεύθυνση λόγω της αλληλεπίδρασης των φωτονίων με τις ταλαντώσεις των ατόμων που καθορίζονται από τη συμμετρία τους. Επίσης ανάλογα με τη διεύθυνση παρατήρησης της σκέδασης, ανιχνεύεται και διαφορετική πόλωση. Ορίζεται ο λόγος αποπόλωσης ρ μιας δέσμης ως ο λόγος της προσπίπτουσας ισχύος του ηλεκτρικού πεδίου που έχει διεύθυνση στην αρχική πόλωση προς την σκεδαζόμενη ισχύ του πεδίου που είναι πολωμένα σε μια άλλη διεύθυνση. Ο λόγος ρ υπολογίζεται ως προς τη διεύθυνση που έχει η σκεδαζόμενη ισχύς σε σχέση με το επίπεδο σκέδασης, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση [Lon 77].

$$\rho_{//} = \frac{{}^{//}I_{\perp}(\theta)}{{}^{//}I_{//}(\theta)} \qquad \textbf{(3.6)}$$

Ο εκθέτης αριστερά του μεγέθους δίνει τη διεύθυνση ταλάντωσης του προσπίπτοντος ηλεκτρικού πεδίου (διεύθυνση πόλωσης ή απλά πόλωση) σε σχέση με το επίπεδο σκέδασης και ο δείκτης δεξιά την διεύθυνση πόλωσης (παράλληλη ή κάθετη) της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με το επίπεδο σκέδασης. Η γωνία θ είναι η γωνία μεταξύ των διευθύνσεων της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης. Όταν ρ=0 το φώς διατηρεί την πόλωση του, όταν ρ=0,75 είναι αποπολωμένο εξολοκλήρου και όταν 0<ρ<1 η το φώς είναι μερικά αποπολωμένο.

Το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θέτει σε εξαναγκασμένη ταλάντωση τα άτομα ή μόρια του υλικού, προκαλώντας την ελαφρά μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους από τον πυρήνα του ατόμου ή ιόντος. Αυτή η στιγμαία ανακατανομή του φορτίου πυρήνα-νέφους

δημιουργεί ένα ηλεκτρικό δίπολο το φορτίο του οποίου ταλαντώνεται στη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου ή σε συχνότητες διαφορετικές του πεδίου καθορισμένες από τις ταλαντώσεις των ατόμων. Στην περίπτωση στατικού ηλεκτρικού πεδίου, το δίπολο ταλαντώνεται με την ιδιοσυχνότητα του τρόπου ταλάντωσης του ατόμου ή μορίου. Ένα μέγεθος που εκφράζει το ποσοστό της ενέργειας που αφαιρείται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε σχέση με το ποσοστό της ενέργειας που διέρχεται ανά μονάδα επιφάνειας κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης είναι η ενεργός διατομή σκέδασης που ισούται με το λόγο της προσπίπτουσας ισχύος προς την ισχύ της ακτινοβολίας δίπολου. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα ηλεκτρικό δίπολο με ίσα και αντίθετα φορτία Q η διπολική ροπή που αναπτύσσεται δίνεται από τη σχέση

$$\vec{p} = Qs \qquad \textbf{(3.7)}$$

όπου s η απόσταση των δύο φορτίων. Για ένα διατομικό μόριο η σχέση μετατρέπεται σε

$$\vec{p} = \sum_i e_i r_i \qquad \textbf{(3.8)}$$

όπου e_i, r_i το φορτίο και το διάνυσμα θέσης του i-οστού ατόμου. Η πόλωση, που είναι η συνολική διπολική ροπή σε όλο τον όγκο θα δίνεται γενικά από τη σχέση

$$\vec{P} = \vec{a} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\vec{\beta} \cdot \vec{E}^2 + \frac{1}{6}\vec{\gamma} \cdot \vec{E}^3 \qquad \textbf{(3.9)}$$

όπου $\vec{a}$, $\vec{\beta}$ και $\vec{\gamma}$ οι τανυστές πολωσιμότητας πρώτης, δεύτερης και τρίτης τάξης. Οι δυο τελευταίοι τανυστές αφορούν το δεύτερης τάξης φαινόμενο και το φαινόμενο hyper-Raman τα οποία παρατηρούνται και συνεισφέρουν σημαντικά στην πόλωση για μεγάλες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου. Ο τανυστής της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας, εκφράζει την ευκολία μετατόπισης των ηλεκτρονίων κατά τη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου και εξαρτάται από το χρόνο. Η πολωσιμότητα δίνεται ως συμμετρικός τανυστής δεύτερης τάξης (για τα $1^{ης}$ τάξης φαινόμενα, αντίστοιχα $3^{ης}$ και $4^{ης}$ τάξης για φαινόμενα ανώτερης τάξης) διότι η διεύθυνση ταλάντωσης των δίπολων είναι εν γένει διαφορετική από την πόλωση του προσπίπτοντος ηλεκτρικού πεδίου οπότε υπάρχει εξάρτηση της πολωσιμότητας από τη διεύθυνση στο τρισδιάστατο σύστημα αξόνων . Η σχέση που περιγράφει τον τανυστή είναι η εξής

$$\vec{a} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \qquad \textbf{(3.10)}$$

Εάν το υλικό είναι ισότροπο, δηλαδή σε κάθε διεύθυνση οι ηλεκτρικές του ιδιότητες παραμένουν οι ίδιες, η πολωσιμότητα μετατρέπεται σε βαθμωτό μέγεθος. Αγνοώντας τους όρους ανώτερης τάξης στη σχέση (3.9) η πόλωση θα δίνεται από τη σχέση

$$\vec{P} = a \cdot \vec{E} \qquad \textbf{(3.11)}$$

όπου θα συμβολίζουμε το $\vec{a}$ με a, για λόγους ευκολίας, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι αναφερόμαστε σε βαθμωτό μέγεθος. Επομένως στην προσέγγιση που κάνουμε, για μικρές τιμές ηλεκτρικού πεδίου, η εξάρτηση της πόλωσης είναι γραμμική και θα δίνεται από τη σχέση

$$\vec{P} = \begin{bmatrix} a_{xx}E_x & a_{xy}E_y & a_{xz}E_z \\ a_{yx}E_x & a_{yy}E_y & a_{yz}E_z \\ a_{zx}E_x & a_{zy}E_y & a_{zz}E_z \end{bmatrix} \qquad \textbf{(3.12)}$$

Υπάρχει ένα ορθογώνιο σύστημα αξόνων στο οποία όλα τα στοιχεία του τανυστή, εκτός από τα στοιχεία της κύριας διαγωνίου, μηδενίζονται. Εάν συμβολίζουμε με X, Y, Z τους άξονες αυτούς, που ονομάζονται κύριοι, τότε παίρνουμε

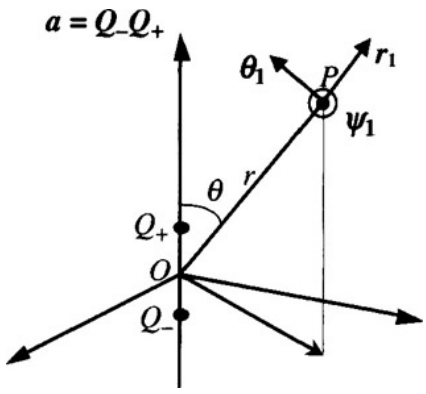
$$a = \begin{bmatrix} a_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & a_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & a_{YY} \end{bmatrix} \qquad \textbf{(3.13)}$$

Οι κύριοι άξονες σε ένα κρύσταλλο είναι παράλληλοι ή συμπίπτουν με τους άξονες συμμετρίας του κρυστάλλου και κάθετοι σε κάθε επίπεδο συμμετρία του. Επομένως εάν θεωρήσουμε ότι οι άξονες αναφοράς του εργαστηρίου συμπίπτουν με τους κυρίους άξονες στην κατάσταση ισορροπίας τότε διευκολύνουμε την ανάλυση του προβλήματος της σκέδασης.

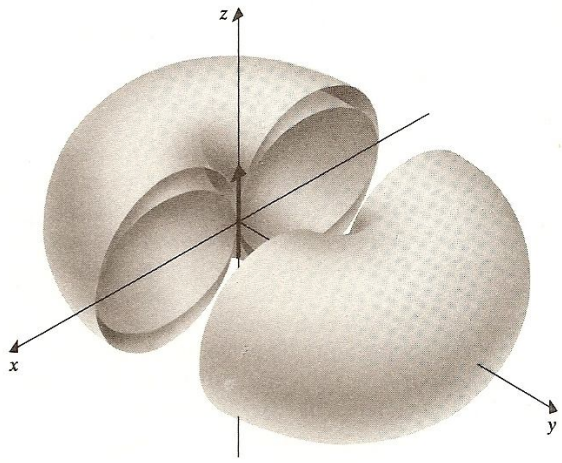
Θεωρώντας ότι το ηλεκτρικό πεδίο του προσπίπτοντος Η/Μ κύματος έχει τη μορφή $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 \cdot t)$, τότε η πόλωση θα είναι χρονοεξαρτώμενη με τη γενική μορφή $\vec{P} = \vec{P}_0 \cos(\omega_0 \cdot t)$. Το δίπολο, στην περίπτωση της σκέδασης Rayleigh, θα επανεκπέμπει την ακτινοβολία σε μια στοιχειώδη στερεά γωνία dΩ σύμφωνα με τη σχέση [Lon 77]

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\omega_0{}^4 P_0 \sin^2\theta}{32\pi^2 c^3 \varepsilon_0} \qquad \textbf{(3.14)}$$

όπου θ είναι η γωνία που σχηματίζουν οι διευθύνσεις διάδοσης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης. Για γωνία θ=0, δηλαδή σε διεύθυνση παράλληλη στον άξονα του δίπολου, δεν εκπέμπεται ακτινοβολία. Η γεωμετρία της ακτινοβολίας του ταλαντούμενου δίπολου και η γωνιακή κατανομή της ισχύος ενός ιδανικού δίπολου παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.4 και 3.5.



Σχήμα 3.4: Γεωμετρία εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ταλαντούμενου ηλεκτρικού δίπολου. Στην κατεύθυνση του μοναδιαίου διανύσματος r_1 βρίσκεται το διάνυσμα Poynting και στις κατευθύνσεις των ψ_1 και θ_1 τα διανύσματα του μαγνητικού και του ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 3.5: Γωνιακή κατανομή του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου και του διανύσματος Poynting ακτινοβολίας ταλαντούμενου ηλεκτρικού δίπολου. Στη διεύθυνση του άξονα z βρίσκεται το διάνυσμα της διπολικής ροπής. [Lon 77].

Η διεύθυνση του διανύσματος Poynting σχηματίζει γωνία θ με το διάνυσμα της πόλωσης και δείχνει την κατεύθυνση του κυματομετώπου του σκεδαζόμενου φωτός. Το μέτρο του διανύσματος Poynting που εκφράζει την ισχύ μειώνεται με το αντίστροφο του τετραγώνου της απόστασης από την αρχή των αξόνων.

Η εμπλοκή των ταλαντώσεων των μορίων ή ατόμων του υλικού στην επανεκπομπή του δίπολου διαμορφώνει την πολωσιμότητα. Η πολωσιμότητα πλέον εξαρτάται και από τις συντεταγμένες Q_k του k-οστού τρόπου ταλάντωσης, που σχετίζονται με τις μικρές μετατοπίσεις που εκτελούν τα άτομα ή τα ιόντα γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Τότε αναπτύσσοντας το ανάπτυγμα Taylor για κάθε στοιχείο του τανυστή πολωσιμότητας γύρω από τη θέση ισορροπίας του (Q_k=0) θα έχουμε

$$a_{ij} = (a_{ij})\big|_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k}\right)\bigg|_0 Q_k + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)\bigg|_0 Q_k Q_l + \ldots \quad \textbf{(3.15)}$$

όπου αγνοώντας του όρους ανώτερης τάξης ως αμελητέους η παραπάνω σχέση γίνεται

$$a_{ij} = (a_{ij})\big|_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k}\right)\Bigg|_0 \qquad \textbf{(3.16)}$$

Θέτουμε $a'_{ij} = \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_k}\right)\Bigg|_0$ και η ποσότητα αυτή γνωστή ως τανυστής διαφορικής πολωσιμότητας (derived polarizability tensor) εκφράζει το ρυθμό μεταβολής του κάθε στοιχείου πολωσιμότητας με τη μεταβολή της συντεταγμένης Q_k. Η μετατόπιση θα δίνεται από μια σχέση απλής αρμονικής ταλάντωσης $Q_k = Q_{k0}\cos(\omega \cdot t + \delta_k)$, όπου ω=$\omega_k$ η συχνότητα του τρόπου ταλάντωσης και δ_k η αρχική φάση.

Επομένως η συνιστώσα P_i της επαγόμενης πόλωσης στην περίπτωση αυτή θα δίνεται από τη σχέση

$$P_i = \sum_j a_{ij0}E_{0j}\cos(\omega_0 \cdot t) + \sum_j \sum_k a'_{ij}E_{0j}Q_{k0}\cos(\omega_0 \cdot t)\cos(\omega \cdot t + \delta_k) \qquad \textbf{(3.17)}$$

Χρησιμοποιώντας την ταυτότητα 2cos(ax)cos(bx)=cos((a+b)x)+cos((a-b)x) η σχέση 3.17 γίνεται

$$P_i = \sum_j a_{ij0}E_{0j}\cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k a'_{ij}E_{0j}Q_{k0}\cos((\omega_0 + \omega_k)\cdot t + \delta_k) + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k a'_{ij}E_{0j}Q_{k0}\cos((\omega_0 - \omega_k)\cdot t - \delta_k)$$

$$\Rightarrow P_i = a_i\cos(\omega_0 \cdot t) + \sum_k b_{ki}\left[\cos((\omega_0 - \omega_k)\cdot t) + \cos((\omega_0 + \omega_k)\cdot t)\right]$$

όπου $a_i = \sum_j a_{ij0}E_{0j}$ και $b_{ki} = \frac{1}{2}\sum_j a'_{ij}E_{0j}Q_{k0}$ **(3.18)**

Ο όρος που περιέχει το $\cos((\omega_0 - \omega)\cdot t) + \delta_k$ αντιστοιχεί στη ζώνη Stokes και ο όρος που περιέχει το $\cos((\omega_0 + \omega)\cdot t) + \delta_k$ αντιστοιχεί στη ζώνη Anti-Stokes. Επομένως οι ταλαντώσεις διαμορφώνουν την προσπίπτουσα συχνότητα γύρω από την ιδιοσυχνότητα τους και επίσης η αρχική φάση του πεδίου μετατοπίζεται κατά $\mp\delta_k$. Η σκεδαζόμενη ένταση στον άξονα z θα είναι σύμφωνα με τη σχέση 3.19

$$I = \frac{1}{4\pi c^2}\sin^2\theta\left|\ddot{P}\right|^2 \qquad \textbf{(3.19)}$$

Η πόλωση αναλύεται σε δύο συνιστώσες P_x και P_y. Η συνιστώσα P_x θα δίνεται από τη σχέση

$$P_x = a_x\cos(\omega_0 \cdot t) + \sum_k b_{kx}[\cos((\omega_0 - \omega_k)\cdot t) + \cos((\omega_0 + \omega_k)\cdot t)]$$

(3.20)

όπου $a_x = a_{xx0}E_{0x}$ και $b_{kx} = \frac{1}{2}(a'_{xx}E_{0x} + a'_{xy}E_{0y} + a'_{xz}E_{0z})Q_{k0}$, όπου $a'_{xx} = \left(\frac{\partial a_{xx}}{\partial Q_k}\right)\Bigg|_0$ κτλ.

Η δεύτερη παράγωγος της θα είναι

$$\ddot{P}_x = -a_x\omega^2\cos(\omega_0\cdot t) - \sum_k b_{kx}\left[(\omega_0-\omega)^2\cos((\omega_0-\omega)\cdot t) + (\omega_0-\omega)^2\cos^2((\omega_0+\omega)\cdot t)\right]\rightarrow$$

$$\rightarrow \ddot{P}_x^{\,2} = a_x^2\omega^4\cos^2(\omega_0\cdot t) + \sum_k b_{kx}^2[(\omega_0-\omega)^4\cos^2((\omega_0-\omega)\cdot t)] + \sum_k b_{kx}^2[(\omega_0+\omega)^4\cos^2((\omega_0+\omega)\cdot t)]$$

$+\,\mu\iota\kappa\tau o\acute{\iota}\acute{o}\rho o\iota$ **(3.21)**

Ομοίως για την $\ddot{P}_y^{\,2}$. Επομένως με βάση τη σχέση (3.19) η ένταση θα δίνεται από τον τύπο

$$I(t) = \frac{1}{4\pi c^2}[A_z\omega^4\cos^2(\omega_0\cdot t) + \sum_k B_{kz}(\omega_0-\omega)^4\cos^2((\omega_0-\omega)\cdot t) + \sum_k B_{kz}(\omega_0+\omega)^4\cos^2((\omega_0+\omega)\cdot t)$$

$+\,\mu\iota\kappa\tau o\acute{\iota}o\rho o\iota$

όπου $A_z = a_x^2 + a_y^2$ και $B_{kz} = b_{kx}^2 + b_{ky}^2$ **(3.22)**

Η μέση τιμή της έντασης ως προς το χρόνο δίνεται από το ολοκλήρωμα $I = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T I(t)dt$ με T την περίοδο του Η/Μ κύματος επομένως η σχέση (3.22) γίνεται

$$I = \frac{1}{8\pi c^3}\left[A_z\omega^4 + \sum_k B_{kz}(\omega_0-\omega)^4 + \sum_k B_{kz}(\omega_0+\omega)^4\right] \quad \textbf{(3.23)}$$

Στην περίπτωση γραμμικά πολωμένου ηλεκτρικού πεδίου, αν υποθέσουμε στη διεύθυνση x, μηδενίζονται οι όροι a_y^2 οπότε και οι δύο τελευταίοι όροι των b_{kx} και b_{ky} μηδενίζονται οπότε η σχέση 3.23 γίνεται

$$I = \frac{I_0}{4c^4}\left[(\omega_0-\omega)^4 + (\omega_0+\omega)^4\right]\cdot\left[(a'_{xx.k}Q_k)^2 + (a'_{yx,k}Q_k)^2\right] \quad \textbf{(3.24)}$$

όπου $I_0 = \frac{c}{8\pi}E_{0x}^2$ η αρχική ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Εάν πάρουμε τώρα τον λόγο των επιμέρους εντάσεων Stokes και Anti-Stokes το αποτέλεσμα θα δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_0+\omega_k}{\omega_0-\omega_k}\right)^4 \quad \textbf{(3.25)}$$

Η σχέση αυτή των δύο εντάσεων δεν συνάδει με τα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς ο λόγος τους προκύπτει μεγαλύτερος της μονάδας με αποτέλεσμα η ένταση της ζώνης Anti-Stokes να προκύπτει μεγαλύτερη από της ζώνης Stokes γεγονός που δεν ισχύει, καθώς η ένταση Stokes διαπιστώνεται πειραματικά ότι είναι μεγαλύτερη από την ένταση της ζώνης Anti-Stokes.

Το διάνυσμα της πόλωσης μπορεί να εκφραστεί και μέσω του τανυστή της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας χ από τη σχέση

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi_0 + \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} Q_k) \vec{E} \qquad \textbf{(3.26)}$$

όπου χ_0, ε_0 η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και διηλεκτρική σταθερά του κενού αντίστοιχα. Επομένως ορίζεται ο 3x3 τανυστής Raman $R_{ij,k}$ που δίνεται από τη σχέση

$$R_{ij,k} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_k} \right)_0 \qquad \textbf{(3.27)}$$

Τα i και j συμβολίζουν την διεύθυνση πόλωσης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης και από το γεγονός αν μηδενίζονται ή όχι κάποια στοιχεία του τανυστή, μπορεί να προσδιοριστεί αν σε συγκεκριμένες πολώσεις εμφανίζονται ενεργοί κατά Raman τρόποι ταλάντωσης. Για κάθε κρυσταλλικό ή άλλο σύστημα και για κάθε είδος των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων των τρόπων ταλάντωσης υπάρχουν και οι αντίστοιχοι τανυστές Raman.

3.3 ΗΜΙΚΒΑΝΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAMAN

Όπως είδαμε στα προηγούμενα εδάφια, η κλασική περιγραφή αδυνατεί να εξηγήσει το φαινόμενο της εξάρτησης των σχετικών εντάσεων Stokes και Anti-Stokes από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του φωνονίου. Η κβαντική θεώρηση της διπολικής ροπής και η κλασική θεώρηση της Η/Μ ακτινοβολίας μας οδηγεί στην ημικβαντική προσέγγιση του φαινομένου. Με βάση αυτήν υπάρχουν κβαντισμένα ταλαντωτικά και ηλεκτρονιακά επίπεδα μέσα στο υλικό τα οποία διαταράσσονται με την πρόσπτωση του Η/Μ κύματος. Εάν θεωρήσουμε ότι το σύστημα μεταβαίνει από την ενεργειακή κατάσταση i (initial) στην τελική κατάσταση f (final) η πόλωση θα δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\vec{P}_{fi} = < \Psi_f \mid a \mid \Psi_i > \vec{E} \qquad \textbf{(3.28)}$$

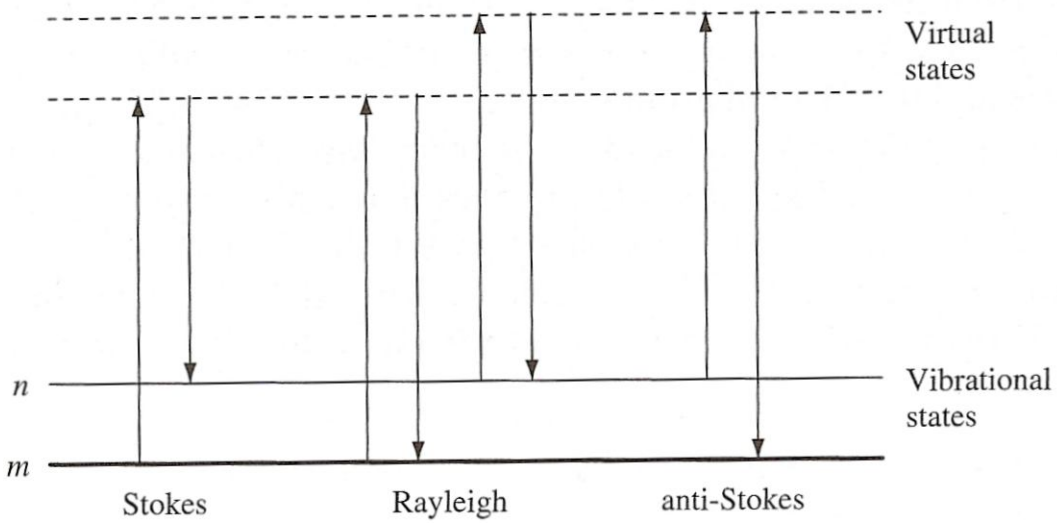
Όπου Ψ_i, Ψ_f οι χρονοεξαρτώμενες κυματοσυναρτήσεις του αρχικής και της τελικής ενεργειακής κατάστασης. Κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια του υλικού, το σύστημα μεταβαίνει σε κάποια δυνητικά (virtual) ενεργειακά επίπεδα που καθορίζουν την τελική ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου. Τα δυνητικά αυτά επίπεδα δεν είναι πραγματικά ενεργειακά επίπεδα αλλά θεωρούμε ότι το σύστημα μπορεί να τα καταλάβει λόγω της διαταραχής που προκαλεί το

ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας στις αδιατάρακτες κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων. Οι διαταραγμένες κυματοσυναρτήσεις μπορούν να εκφραστούν ως γραμμικός συνδυασμός των αδιατάρακτων κυματοσυναρτήσεων όλων των ενεργειακών καταστάσεων του ατόμου ή του μορίου και είναι χρονοεξαρτώμενες.

Κατά την πρόσπτωση της ακτινοβολίας, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο του Η/Μ κύματος και αποκρίνονται ταχύτερα από τον βαρύ πυρήνα, μεταβαίνοντας στιγμιαία στα δυνητικά ενεργειακά επίπεδα, των οποίων ο χρόνος ζωής θεωρείται πολύ μικρότερος από το χρόνο ζωής μιας διεγερμένης κατάστασης κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου. Όταν το πεδίο απομακρυνθεί, τα επίπεδα αυτά παύουν να «υφίστανται» καθώς δημιουργούνται ακριβώς λόγω της διαταραχής που εισάγει το πεδίο. Η ενέργεια και άρα η συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης του laser καθορίζουν την ενέργεια των δυνητικών επιπέδων και την έκταση της διαταραχής.

Για τη σκέδαση της ζώνης Stokes, το προσπίπτον φωτόνιο διεγείρει το σύστημα από τη θεμελιώδη κατάσταση m, όπου η ενέργεια θεωρείται μηδενική, σε μια δυνητική κατάσταση (επίπεδο r), από την οποία στη συνέχεια αποδιεγείρεται σε ένα χαμηλότερης ενέργειας επίπεδο το οποίο όμως αντιστοιχεί σε διεγερμένη ταλαντωτική κατάσταση n. Η ενεργειακή διαφορά των επιπέδων n και m αντιστοιχεί στην ενέργεια που απορρόφησε το σύστημα από το προσπίπτον φωτόνιο για να διεγείρει μια ταλάντωση (φωνόνιο στην περίπτωση κρυστάλλου) από την m στην n κατάσταση. Συνεπώς, όπως αποδείξαμε παραπάνω, το φωτόνιο σκεδάζεται με συχνότητα $\omega_S' = \omega_0 - \omega$, με τη διαφορά των συχνοτήτων του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου να αντιστοιχεί στη συχνότητα μετάβασης m→n.

Αντίθετα, στην περίπτωση σκέδασης στη ζώνη Anti-Stokes το προσπίπτον φωτόνιο διεγείρει το σύστημα από μια ήδη διεγερμένη κατάσταση n, στην οποία υπάρχει μια πιθανότητα στατιστικά να βρεθεί το σύστημα, στη δυνητική κατάσταση (επίπεδο r) από την οποία μεταπίπτει στη συνέχεια στη θεμελιώδη κατάσταση m. Επομένως τελικά το σύστημα μεταβαίνει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, καταστρέφοντας έτσι έναν τρόπο ταλάντωσης και αποδίδοντας την ενέργεια του στο σκεδαζόμενο φωτόνιο. Συνεπώς αντίστοιχα με την Stokes, το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει συχνότητα $\omega_{AS}' = \omega_0 + \omega$ του οποίου η διαφορά με την συχνότητα του προσπίπτοντος φωτονίου αντιστοιχεί στη συχνότητα μετάβασης n→m από την υψηλότερη στη χαμηλότερη κατάσταση. Οι μεταβάσεις των ζωνών Stokes και Anti-Stokes απεικονίζονται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5: Ενεργειακές μεταβάσεις των ζωνών Stokes, Anti-Stokes και σκέδασης Rayleigh [Smi 05].

Αποδεικνύεται ότι ο λόγος των εντάσεων Stokes, Anti-Stokes δίνεται από τη σχέση

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_0 + \omega}{\omega_0 - \omega}\right)^4 epx(-\frac{\hbar\omega}{kT}) \qquad \textbf{(3.29)}$$

Συνεπώς με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση τη συχνότητας του τρόπου ταλάντωσης αυξάνεται και η I_{AS} σε σχέση με την I_S. Το γεγονός αυτό, με βάση και την ανάλυση των δυνητικών ενεργειακών επιπέδων, μπορεί να εξηγηθεί από τη στατιστική φυσική όπου η πιθανότητα να είναι κατειλημμένη μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση για τα μποζόνια εξαρτάται από τη θερμοκρασία και εμφανίζει μια αντίστροφη εκθετική εξάρτηση σύμφωνα με την κατανομή Bose-Einstein

$$\overline{n}_k = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_k}{kT}) - 1} \qquad \textbf{(3.30)}$$

Όπου $\overline{n}_k$ ο μέσος αριθμός κατάληψης της κατάστασης k . Λόγω των θερμικών κινήσεων όλο και εντονότερα ταλαντώνονται τα άτομα του συστήματος, οπότε η πιθανότητα το προσπίπτον φωτόνιο να αλληλεπιδράσει με κάποιον τρόπο ταλάντωσης που έχει καταλάβει μια υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και να αποδιεγείρει το σύστημα στη θεμελιώδη κατάσταση γίνεται μεγαλύτερη. Επομένως με τη βοήθεια της κβαντικής μηχανικής, η ημικβαντική προσέγγιση καταφέρνει να εξηγήσει τη διαφορά των εντάσεων Stokes και Anti-Stokes, όπως και να περιγράψει και άλλες πτυχές της σκέδασης Raman που δεν εξηγούνται από την κλασική προσέγγιση, χωρίς να σημαίνει αυτό ότι η κλασική προσέγγιση είναι λανθασμένη ή άχρηστη. Όπως επισημαίνει εύγλωττα και ο Long στο βιβλίου του "Raman spectroscopy" *"The reader need not fear that the classical edifice we are*

about to erect will be totally demolished subsequently under the hammer of quantum mechanics"(!) [Lon 77]

3.4 ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΕΝΕΡΓΩΝ ΚΑΤΑ RAMAN ΤΡΟΠΩΝ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΣΤΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεν συμμετέχουν όλα τα φωνόνια στη σκέδαση Raman και για αυτό ταξινομούνται σε ενεργά και ανενεργά κατά Raman. Τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας που σκεδάζεται μέσω του φαινομένου Raman συνήθως βρίσκονται στο υπεριώδες και στο ορατό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αντίστοιχα λέμε ότι κάποιοι τρόποι ταλάντωσης είναι ενεργοί στο υπέρυθρο, όταν μιλάμε για φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Υπάρχουν κάποιοι κανόνες επιλογής που καθορίζουν την ενεργότητα ή μη ενός τρόπου ταλάντωσης κατά Raman. Στους κρυστάλλους οι κανόνες αυτοί προκύπτουν από τη σημειακή ομάδα συμμετρίας του κρυσταλλικού συστήματος στην ισορροπία του [Bor 64, Fer 94].

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο υπάρχουν τρείς βασικές τεχνικές προσδιορισμού των τρόπων ταλάντωσης με $q \cong 0$ σε ένα κρύσταλλο, όπου χρησιμοποιείται η θεωρία ομάδων. Συνοπτικά ένας τρόπος ταλάντωσης θα είναι ενεργός κατά Raman εάν ισχύουν τα παρακάτω:

1. Έστω και ένα από τα στοιχεία του τανυστή a'_{ij} να είναι διάφορο του μηδενός, δηλαδή για το κάθε φωνόνιο η κλίση του διαγράμματος του στοιχείου πολωσιμότητας συναρτήσει της συντεταγμένης του φωνονίου να είναι μη μηδενική. Εάν όλα τα στοιχεία του τανυστή είναι μηδενικά τότε ο τρόπος είναι ανενεργός κατά Raman. Αντίστοιχα για την ενεργότητα στο IR πρέπει να μεταβάλλεται τουλάχιστον μια συνιστώσα της μόνιμης διπολικής ροπής.
2. Το φωνόνιο πρέπει να έχει άρτια ομοτιμία (+1) σε πράξεις αντιστροφής, δηλαδή πρέπει να μετασχηματίζεται σύμφωνα με μια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν στα στοιχεία του τανυστή πολωσιμότητας. Οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις για τον τανυστή Raman καταχωρούνται σε πίνακες για τα 32 κρυσταλλογραφικά συστήματα. Αντίστοιχα για σκέδαση στο IR, ο κανόνας της ομοτιμίας ορίζει το φωνόνιο να μετασχηματίζεται σύμφωνα με μια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις που αντιστοιχούν στον τανυστή διπολικής ροπής και να έχει περιττή ομοτιμία (-1) σε πράξεις αντιστροφής. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου ένα φωνόνιο είναι ενεργό κατά Raman και κατά IR.

3. Το φωνόνιο πρέπει να έχει κυματάνυσμα $q \approx 0$, γεγονός βέβαια που ισχύει μόνο για τέλειους, απείρων διαστάσεων κρυστάλλων. Όταν ο κρύσταλλος έχει σημειακές ατέλειες, σκέδαση μπορεί να υπάρξει και από άλλα σημεία της ζώνης Brilluin με τιμές κυματανύσματος διάφορες του μηδενός. Η αταξία σε ένα κρύσταλλο μπορεί να παραβιάσει τον κανόνα επιλογής της ομοτιμίας, επιτρέποντας σε ένα φωνόνιο ενεργό κατά IR να εμφανιστεί και σε φάσματα Raman. Επίσης, την ομοτιμία μπορούν να παραβιάσουν η μερική παραμόρφωση της μοναδιαίας κυψελίδας από αντικατάσταση ιόντος από άλλο μεγαλύτερου ή μικρότερου μεγέθους, ο διαχωρισμός τρόπων ταλάντωσης λόγω μεγάλης εμβέλειας ηλεκτροστατικών δυνάμεων και το φαινόμενο συντονισμού Raman (resonance Raman scattering).

Η συνιστώσα σκέδασης καθορίζει ποια φωνόνια θα εμφανιστούν και ποια όχι σε ένα φάσμα Raman. Η συνιστώσα σκέδασης περιγράφεται από μια τετράδα συμβόλων $k_i(e_i e_S)k_S$ σύμφωνα με τον συμβολισμό του Porto [Por 69]. Το σύμβολο k_i εκφράζει την κατεύθυνση διάδοσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ το k_S την κατεύθυνση της σκεδαζόμενης. Αντίστοιχα τα σύμβολα e_i και e_S αντιπροσωπεύουν τη διεύθυνση πόλωσης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Για παράδειγμα η συνιστώσα x(yx)y υποδηλώνει ότι η διεύθυνση διάδοσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι παράλληλη στον άξονα x και η διεύθυνση παρατήρησης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι παράλληλη στον άξονα y. Μέσα στις παρενθέσεις, το σύμβολό y υποδηλώνει ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι πολωμένη στη διεύθυνση του άξονα y και το σύμβολο x ότι η σκεδαζόμενη πολώνεται στη διεύθυνση x.

Συνεπώς από την επιλογή της πόλωσης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης μπορούμε να συμπεράνουμε ποιές συμμετρίες των ταλαντώσεων πλέγματος, δηλαδή ποια φωνόνια θα εμφανιστούν μελετώντας τον τανυστή Raman της συμμετρίας του κρυστάλλου. Το κάθε στοιχείο του τανυστή $\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k}$ για πόλωση προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης στις διευθύνσεις i,j: x,y,z, αν δεν είναι μηδενικό, δίνει ένα ενεργό κατά Raman τρόπο ταλάντωσης στο φάσμα, του οποίου η ένταση είναι ανάλογη του τετραγώνου του μέτρου του στοιχείου, οπότε όσο μεγαλύτερο είναι ένα στοιχείο σε μια γεωμετρία τόσο εντονότερος είναι ο τρόπος που εμφανίζεται. Από τη διεύθυνση διάδοσης της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης προκύπτει μέσω της διατήρησης της ορμής η διεύθυνση του κυματανύσματος του φωνονίου. Επίσης από τον τανυστή Raman και την μη αναγώγιμη αναπαράσταση προσδιορίζεται η διεύθυνση πόλωσης του φωνονίου η οποία συσχετιζόμενη με το κυματάνυσμα του, χαρακτηρίζει το φωνόνιο σαν διάμηκες ή εγκάρσιο. Υπάρχει περίπτωση το

φωνόνιο να είναι μικτό, δηλαδή συνδυασμός εγκάρσιου και διαμήκους, εάν έχει συνιστώσες πόλωσης κάθετες και παράλληλες με το κυματάνυσμα διάδοσης.

3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Η εκμετάλλευση του φαινομένου Raman καθιέρωσε τη φασματοσκοπία Raman ως βασική πειραματική τεχνική χαρακτηρισμού των υλικών σε ένα μεγάλο φάσμα των επιστημών. Η εξέλιξη της τεχνολογίας υπήρξε καταλυτική για τη διάδοση της. Στην αρχή, μέχρι τη δεκαετία του πενήντα, ως πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας χρησιμοποιούνταν μόνο η λυχνία υδραργύρου που στο ορατό έχει γραμμές εκπομπής στα 406,66nm (ιώδες), 435,83nm (μπλε) και στα 546,07nm (πράσινο). Με την ανάπτυξη των πηγών laser από τη δεκαετία του εξήντα και μετά, ήταν πλέον διαθέσιμες πηγές κατεξοχήν μονοχρωματικού φωτός με μεγαλύτερη ισχύ από τις λυχνίες υδραργύρου. Επίσης έγινε δυνατή η μελέτη φαινομένων πόλωσης καθώς μπορούσαν να παραχθούν πολωμένες δέσμες ακτινοβολίας. Η επίτευξη υψηλά μονοχρωματικών ακτινοβολιών στο ορατό από laser αερίων οδήγησε στη μελέτη συντονισμού σκέδασης σε συχνότητες κοντά στις γραμμές απορρόφησης διαφόρων υλικών. Η ποικιλία των μονοχρωματικών συχνοτήτων οι οποίες μπορούσαν να επιτευχθούν διευκόλυναν στη μελέτη μια πληθώρας υλικών με διαφορετικές γραμμές στο φάσμα Raman [Lon 77, Smi 05].

Οι βασικότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας Raman είναι η ταυτοποίηση χημικών ουσιών και μορίων καθώς κάθε μόριο ή ένωση έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα Raman, όπως επίσης η ταυτοποίηση των ταλαντώσεων ενός κρυστάλλου ή μορίου και η απόδοση συμμετρίας τους. Επίσης είναι δυνατή η μέτρηση της συγκέντρωσης των σκεδαζουσών ουσιών από τις εντάσεις των ταλαντωτικών φασμάτων Raman. Συνηθίζεται ακόμη ο συνδυασμός φασματοσκοπίας Raman και IR για τον χαρακτηρισμό αυτό. Επίσης είναι δυνατός ο προσδιορισμός του μήκος δεσμού σε ένα μόριο, καθώς και άλλων δομικών παραμέτρων από τη μελέτη των καθαρά περιστροφικών ή ταλαντωτικών-περιστροφικών φασμάτων. Επιπρόσθετα από την μεταβολή της τιμής της συχνότητας, της έντασης και του εύρους του κάθε τρόπου ταλάντωσης και την εμφάνιση νέων φωνονίων ανιχνεύονται μεταβολές φάσης με την μεταβολή θερμοκρασίας και πίεσης σε κρυστάλλους, όπως στην παρούσα εργασία. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η μελέτη μεταβολών φάσης έχει εφαρμογές και στη γεωλογία, όπου μελετώνται ορυκτά σε συνθήκες πιέσεων που αντιστοιχούν στο περιβάλλον του μανδύα της Γης, καθώς και για τη συλλογή πληροφοριών όσον αφορά στη διάδοση σεισμικών κυμάτων δια μέσω των ορυκτών αυτών [Bas 74].

Επιπλέον η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για ερευνητικούς σκοπούς σε διάφορους κλάδους της χημείας, της φυσικής, της βιολογίας και της αρχαιολογίας αλλά και στην εφαρμοσμένη

έρευνα όπως για παράδειγμα στην επιστήμη των υλικών, τη φαρμακευτική, τη βιομηχανία και το περιβάλλον. Ενδεικτικά κάποια πεδία εφαρμογής της τεχνικής αυτής είναι τα εξής: η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός ανόργανων υλικών, όπως οι ημιαγωγοί και τα ορυκτά, η μελέτη έργων τέχνης που περιέχουν φυσικές ή συνθετικές χρωστικές όπως επίσης η μελέτη αρχαιολογικών αντικειμένων (πχ κεραμικά, πολύτιμοι λίθοι). Επιπρόσθετα η in situ μελέτη πολυμερών, δηλαδή οργανικών μορίων, που δίνει τη δυνατότητα μελέτης βιομηχανικών υλικών στη γραμμή παραγωγής τους αλλά και των φαρμάκων. Επίσης καθίσταται δυνατή η μελέτη βιολογικών δομών όπως οι πρωτεΐνες και τα πεπτίδια. Ακόμα, στη βιομηχανία, η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιείται στη μελέτη χημικών αντιδράσεων σε πραγματικό χρόνο.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας Raman είναι ότι η χημική σύσταση ή δομή του προς μελέτη υλικού δεν αλλοιώνεται, δηλαδή η τεχνική αυτή είναι μη-καταστρεπτική, μικρά δείγματα επαρκούν, ακόμα και διαστάσεων της τάξης των μm, όπως και το ότι εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Ακόμη, η ένταση της κάθε γραμμής σε ένα φάσμα Raman, παρουσιάζει σχεδόν γραμμική εξάρτηση από την ποσότητα της σκεδάζουσας ουσίας, σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία υπερύθρου όπου η εξάρτηση είναι εκθετική, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολος ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της. Χρήσιμη είναι και η σκέδαση Raman για τη μελέτη ηλεκτρονιακών μεταβάσεων σε ιόντα, όπου χρησιμοποιείται η σκέδαση συντονισμού Raman (resonance Raman scattering) [Smi 05].

Η μελέτη δομικών αλλαγών στο πλέγμα διαφόρων κρυστάλλων που επάγονται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης είναι διαδεδομένη με τη φασματοσκοπία Raman καθώς η αναδιάταξη των ατόμων μέσα στο πλέγμα, οι μεταβολές στις ατομικές σταθερές πλέγματος και η μεταβολή της συμμετρίας λόγω των δομικών διαφοροποιήσεων, εκδηλώνονται ως ποιοτικές και ποσοτικές αλλαγές στα φάσματα Raman. Οι αλλαγές αυτές αφορούν στην εμφάνιση νέων ή εξαφάνιση υπαρχουσών ζωνών, που αντιστοιχούν σε καινούργια και παλιά φωνόνια αντίστοιχα, το διαχωρισμό υπαρχουσών ζωνών σε περισσότερες λόγω άρσης εκφυλισμού και τη μεταβολή εύρους και έντασης των ήδη υπαρχουσών κορυφών.

Επιπρόσθετα τα περισσότερα φωνόνια που διατηρούνται στη νέα φάση έχουν μετατοπιστεί ως προς τη συχνότητα τους σε μεγαλύτερες τιμές. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να υποδηλώνουν μια επερχόμενη μεταβολή φάσης η οποία να μην παρατηρείται τελικά, λόγω εγγενών παραγόντων, όπως η ανισοτροπική συστολή του κρυστάλλου. Οι μεταβολές των συχνοτήτων των ταλαντώσεων ως προς τη θερμοκρασία και την πίεση χρησιμοποιούνται για τη μελέτη αναρμονικότητας ενός κρυστάλλου και το χαρακτηρισμό της φύσης των ατομικών δεσμών (ιοντικός-ομοιοπολικός). Άλλες τεχνικές για τη μελέτη δομικών μεταβολών είναι η φασματοσκοπία ακτίνων-Χ και φωταύγειας.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- W. A. Basset, Ann. Rev. Earth Planet Sci., **7**, 357 (1979).
- M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Claderon, Oxford (1964).
- J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, Inc. (1994).
- D. A. Long, *Raman Spectroscopy,* Mc Graw Hill Inc. (1977).
- S. P. S. Porto, R. S. Krishnan, Bell Telephone Laboratories Inc., vol **43**, No.3 (1967).
- E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: a practical approach*, John Willey & Sons, Hoboken, NJ (2005).
- Α. Τάτση, Φασματοσκοπική μελέτη Raman φωσφορικών αλάτων RPO_4 (R=Y, Tb, Tm) με τετραγωνική δομή ζιρκονίτη σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας και υδροστατικής πίεσης, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2008).

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- D. A. Long, *Raman Spectroscopy,* Mc Graw Hill Inc. (1977).
- E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: a practical approach*, John Willey & Sons, Hoboken, NJ (2005).
- Β. Τ. Μπούκα, Φασματοσκοπική μελέτη Raman του ορθορομβικού κρυστάλλου $EuAlO_3$ σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις και θερμοκρασίες, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2009).
- Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Τομές Φυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα (2010).
- Α. Τάτση, Φασματοσκοπική μελέτη Raman φωσφορικών αλάτων RPO_4 (R=Y, Tb, Tm) με τετραγωνική δομή ζιρκονίτη σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας και υδροστατικής πίεσης, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

4.1 ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η εφαρμογή πίεσης σε ένα κρυσταλλικό υλικό επιφέρει μεταβολές στα δομικά χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας και στα θερμοδυναμικά μεγέθη του κρυστάλλου, διαταράσσοντας την εσωτερική ενεργεία του κρυστάλλου με πιθανό αποτέλεσμα την αναδιάταξη των ατόμων μέσα στο πλέγμα για την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του και την αντιστάθμιση των επιχειρούμενων μεταβολών. Ο κρύσταλλος εάν θεωρηθεί ως θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται από τα μεγέθη της πίεσης P του όγκου V και της θερμοκρασίας T. Οι τιμές τους χαρακτηρίζουν μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τα μεγέθη της εντροπίας S και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs G εξαρτώνται από τις τρεις αυτές παραμέτρους, συνεπώς η μεταβολή μιας ή περισσότερων από αυτών επιφέρει και μεταβολές στα μεγέθη αυτά με αποτέλεσμα τη μεταβολή διάφορων χαρακτηριστικών, όπως οι συχνότητες των φωνονίων ή η συμμετρία του κρυστάλλου.

Εάν εφαρμοστεί πίεση σε ένα κρύσταλλο ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας θα συσταλεί ή θα παραμορφωθεί. Αυτό έχει ως επακόλουθο τη μεταβολή βασικών χαρακτηριστικών των φωνονίων, όπως είναι η μετατόπιση των συχνοτήτων σε υψηλότερες τιμές λόγω ελάττωσης των γραμμικών διαστάσεων του κρυστάλλου, η μείωση της έντασης και η αύξηση του εύρους. Σε πολύ υψηλές τιμές πίεσης, για να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια, τα άτομα μέσα στην κυψελίδα μπορεί να αναδιαταχθούν, όποτε μιλάμε για δομική αλλαγή φάσης, κατά την οποία έχει αλλάξει η κρυσταλλική συμμετρία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ισχύουν διαφορετικοί κανόνες επιλογής και κάποια φωνόνια να εξαφανίζονται και να εμφανίζονται καινούργια στα φάσματα Raman. Η υδροστατική πίεση P, η οποία είναι ίδια προς όλες τις κατευθύνσεις, μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz F σε σταθερή θερμοκρασία από τη σχέση

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad \textbf{(4.1)}$$

Η ελεύθερη ενέργεια F δίνεται από τη σχέση

$$F = \Phi_{el} + F_{vib} + F_{anharm} \qquad \textbf{(4.2)}$$

όπου Φ_{el} η ελαστική ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης ατόμων, F_{vib} το σύνολο της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των ταλαντώσεων των ατόμων και F_{anharm} η ενέργεια μη αρμονικών ταλαντώσεων.

Σύμφωνα με την ημιαρμονική προσέγγιση [Lei 61] οι τρόποι ταλάντωσης είναι ασύζευκτοι μεταξύ τους και η σχέση συχνότητας και σταθεράς ελατηρίου εξαρτάται μόνο από τη συστολή του κρυστάλλου που μεταβάλλει τις ατομικές σταθερές. Οι ταλαντώσεις δεν είναι καθαρά αρμονικές όμως ο όρος της αναρμονικής ενέργειας αγνοείται καθώς τείνει στο μηδέν. Η αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση της σταθεράς ελατηρίων k που αντιπροσωπεύει τη σταθερά δύναμης των δεσμών, στο μοντέλο που θεωρούμε τα άτομα ως μάζες προσδεμένες με μη ιδανικά ελατήρια, μεταξύ των ατόμων ή ιόντων. Αυτό συμβαίνει διότι τα άτομα με τη συμπίεση πλησιάζουν πιο κοντά μεταξύ τους και αυξάνονται οι μεταξύ τους ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb, αφού αυτές έχουν εξάρτηση από το αντίστροφο του τετραγώνου της απόστασης. Καθώς η συχνότητα του κάθε φωνονίου με βάση τον αρμονικό ταλαντωτή είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της σταθεράς ελατηρίου $\omega \propto \sqrt{\frac{k}{m}}$, η αύξηση του k θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση και της συχνότητας του, δηλαδή όπως λέμε τη «σκλήρυνση» του φωνονίου.

Με βάση την παραπάνω σχέση όσο ελαφρύτερα είναι τα άτομα τόσο υψηλότερες θα είναι οι συχνότητες ταλάντωσης τους, ενώ τα βαρύτερα άτομα θα ταλαντώνονται με μικρότερη συχνότητα. Σε πρώτη φάση έτσι εξηγείται γιατί οι εσωτερικές και οι εξωτερικές ταλαντώσεις παρουσιάζουν διαφορές στις συχνότητες, καθώς οι δυνάμεις στις εσωτερικές ταλαντώσεις είναι ισχυρότερες (ομοιοπολικοί δεσμοί) σε σχέση με τις δυνάμεις στις εξωτερικές (καθαρά πλεγματικές ταλαντώσεις) που είναι ιοντικού χαρακτήρα ή Van der Waals. Παρόλα αυτά, όπως περιγράφεται παρακάτω, υπάρχουν και φωνόνια τα οποία με την αύξηση της πίεσης μειώνεται η συχνότητα τους. Η μείωση της έντασης στα φάσματα Raman οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη των ενεργειακών επιπέδων γειτονικών ατόμων. Με την εφαρμογή της πίεσης τα άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους, τα ηλεκτρονιακά τους νέφη τείνουν να αλληλοεπικαλυφθούν και έτσι υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου να αποσπαστεί από τον πυρήνα.

Συνεπώς σε πολύ υψηλές πιέσεις μπορεί να συμβεί «μεταλλοποίηση» του κρυστάλλου με τη ζώνη αγωγιμότητας να επικαλύπτει τη ζώνη σθένους. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται και έτσι η σκεδαζόμενη ένταση μειώνεται, με αποτέλεσμα οι κορυφές να εμφανίζονται με μικρότερη ένταση. Στην οικογένεια των ορθοβαναδιδίων για παράδειγμα, προβλέπεται «μεταλλοποίηση» των $TbVO_4$ και $DyVO_4$ για τιμές

πιέσεων $75 \pm 5\,\mathrm{GPa}$ και $90 \pm 5\,\mathrm{GPa}$ αντίστοιχα [Duc 89]. Αυτό με την προϋπόθεση ότι μετά τη μεταβολή φάσης από δομή τύπου ζιρκονίτη σε τύπου scheelite δεν ακολουθεί άλλη μεταβολή φάσης και ότι η μείωση του ενεργειακού χάσματος E_g παραμένει γραμμική με την αύξηση της πίεσης. Από τη σχέση 4.2 και έχοντας αγνοήσει τον τρίτο όρο η σχέση της πίεσης γίνεται

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi_{el}}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial V}\right)_T \qquad \textbf{(4.3)}$$

Η ταλαντωτική ενέργεια των ημιαρμονικών ταλαντώσεων θα είναι

$$F_{vib} = \frac{1}{2}\sum_k \hbar\omega_k + k_B T \sum_k \ln\left[1 - \exp(-\frac{\hbar\omega_k}{k_B T})\right] \qquad \textbf{(4.4)}$$

Σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση 4.4, η σχέση 4.3 για την υδροστατική πίεση μετατρέπεται ως εξής

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi_{el}}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial \omega_k}\frac{\partial \omega_k}{\partial V}\right)_T \Rightarrow$$

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi_{el}}{\partial V}\right)_T - \left\{\sum_k \frac{\partial}{\partial \omega_k}(\hbar\omega_k) + \sum_k k_B T \frac{-\frac{\partial}{\partial \omega_k}\left(\exp(-\hbar\omega_k / k_B T)\right)}{1 - \exp(\hbar\omega_k / k_B T)}\right\} \cdot \left(\frac{\partial \omega_k}{\partial V}\right)_T \Rightarrow$$

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi_{el}}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{V}\sum_k \gamma_k \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_k + \frac{\hbar\omega_k}{\exp(\frac{\hbar\omega_k}{kT} - 1)}\right] \qquad \textbf{(4.5)}$$

όπου το αδιάστατο μέγεθος γ_k δίνεται από τη σχέση

$$\gamma_k = -\frac{\partial \ln \omega_k}{\partial \ln V} = \frac{1}{\kappa}\frac{\partial \ln \omega_k}{\partial P} = B_0 \frac{\partial \ln \omega_k}{\partial P} \qquad \textbf{(4.6)}$$

$$\text{ή } \gamma_k = \frac{B_0}{\omega_k}\frac{\partial \omega_k}{\partial P} \qquad \textbf{(46α)}$$

και ονομάζεται παράμετρος Grüneisen. Επίσης κ είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα όγκου και B_0 το μέτρο ελαστικότητας όγκου του κρυστάλλου (bulk modulus) και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{και} \quad B_0 = \frac{1}{\kappa} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Η παράμετρος Grüneisen εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της συχνότητας ενός τρόπου ταλάντωσης ως προς τη μεταβολή της πίεσης και θεωρείται μέτρο αναρμονικότητας του κρυστάλλου όπως και μέτρο συμπιεστότητας του κάθε φωνονίου ανά μονάδα μεταβολής όγκου. Η εν λόγω παράμετρος

ισούται με την κλίση ενός διαγράμματος συχνότητας (εκφρασμένη σε κυματαριθμούς) συναρτήσει της πίεσης για κάθε φωνόνιο. Το πρόσημο της δίνει πληροφορίες αν το φωνόνιο είναι μαλακό (soft mode), δηλαδή όταν η τιμή της παραμέτρου Grüneisen είναι αρνητική σημαίνει ότι η συχνότητα μειώνεται με την πίεση. Για τα περισσότερα φωνόνια η τιμή της γ_k είναι θετική, επιβεβαιώνοντας την αύξηση της συχνότητας με αυξανόμενη πίεση. Επίσης από τις τιμές των παραμέτρων Grüneisen για τα φωνόνια ενός κρυστάλλου μελετάται και το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων της κυψελίδας, η ισχύς και το μήκος τους, ενώ εξάγονται συμπεράσματα για την εσωτερική ή εξωτερική φύση των ταλαντώσεων μοριακών κρυστάλλων.

Τα φωνόνια που αφορούν εξωτερικές ταλαντώσεις έχουν παραμέτρους Grüneisen σχεδόν ίσες με τη μονάδα, ενώ στα φωνόνια των εσωτερικών ταλαντώσεων το γ_k λαμβάνει τιμές πολύ μικρότερες της μονάδας. Ειδικότερα στους μοριακούς κρυστάλλους η παράμετρος γ_k των εσωτερικών τρόπων, όπως αποδείχθηκε πειραματικά, [Zal 74,78, Cha 78] μεταβάλλεται και αυτή με τη μεταβολή της συχνότητας, καθώς παρουσιάζει μια εξάρτηση $\gamma_k \propto \frac{1}{\omega_k^2}$ λόγω των διαφορετικής ισχύος δυνάμεων σε σχέση με τους εξωτερικούς. Αντίθετα για κρυστάλλους με ενός είδους δεσμό, η παράμετρος γ_k φαίνεται να μην εξαρτάται από το εκάστοτε φωνόνιο επομένως σε όλα τα φωνόνια η μεταβολή της συχνότητας τους με την πίεση είναι ίδια [Grü 26, Buc 71, Pos 68]. Τότε ισχύει η προσέγγιση $\omega \propto V^{-\gamma}$, όπου V ο συστελλόμενος όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας.

Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του συνδυασμού της επίδρασης της θερμοκρασίας και της πίεσης ξεχωριστά σε ένα υλικό, αντικείμενο όμως με το οποίο δεν εμπλέκεται η παρούσα εργασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα κρύσταλλο έχει γενικά ως αποτέλεσμα την μείωση της συχνότητας των φωνονίων. Το αποτέλεσμα της επίδρασης της θερμοκρασίας σε ένα κρύσταλλο είναι συνιστώσα δύο φαινομένων, του άμεσου και του έμμεσου. Το άμεσο φαινόμενο, το οποίο είναι καθαρά θερμοκρασιακό, προκαλείται από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις των φωνονίων λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας όπου σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενισχύεται η αναρμονικότητα των ταλαντώσεων και έχουμε φαινόμενα άρσης εκφυλισμού κάποιων φωνονίων. Ένα οπτικό φωνόνιο μέσω των αναρμονικών αλληλεπιδράσεων μπορεί να διασπαστεί σε δύο ή τρία ακουστικά φωνόνια ή μπορεί το ίδιο φωνόνιο με την απορρόφηση άλλου ενός φωνονίου να δημιουργήσει ένα ή δύο φωνόνια [Bru 82, Sri 90]. Το έμμεσο φαινόμενο, το οποίο καλείται και φαινόμενο όγκου, προκύπτει από τη θερμική διαστολή του κρυστάλλου, η οποία μεταβάλλει τις πλεγματικές θέσεις των ατόμων και σταθερές της κυψελίδας, επιδρώντας και στις συχνότητες των ταλαντώσεων που αποκτούν εξάρτηση από τον όγκο σε σταθερή πίεση. Η εφαρμογή πίεσης σε ένα κρύσταλλο έχει ως αποτέλεσμα το φαινόμενο της συστολής του όγκου μόνο (έμμεσο φαινόμενο) δηλαδή αντίστοιχο φαινόμενο συστολής που συμβαίνει με μείωση της θερμοκρασίας .

Η επίδραση της πίεσης στους τρόπους ταλάντωσης ενός κρυστάλλου μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό του διαμήκους LO από τον εγκάρσιο τρόπο TO (LO-TO splitting) [Jay 83] που αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου (charge transfer), η οποία λαμβάνει χώρα στις μεταβολές φάσης. Σύμφωνα με τη θεωρία του Born για τα εγκάρσια δυναμικά φορτία e_T^* [Bor 64] η σχέση του διαχωρισμού των τρόπων LO, TO για την μοναδιαία κυψελίδα θα δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{4\pi \cdot e_T^{*2}}{MV\varepsilon_\infty} \qquad \textbf{(4.8)}$$

Όπου ω_{LO}, ω_{TO} οι συχνότητες του διαμήκους και εγκάρσιου τρόπου, M η ανηγμένη μάζα των δύο ειδών ατόμων που συγκροτούν τη κυψελίδα, V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας και ε_∞ η διηλεκτρική σταθερά για μεγάλες συχνότητες, αρκετά μεγαλύτερες από τη συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας, όμως μικρότερες από τις συχνότητες απορρόφησης των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων. Το φαινόμενο του διαχωρισμού εξασθενεί όσο αυξάνεται η πίεση.

4.2 ΜΑΛΑΚΑ ΦΩΝΟΝΙΑ

Όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, υπάρχουν φωνόνια των οποίων η συχνότητα αντί να αυξάνεται με αύξηση της πίεσης, μειώνεται. Τα φωνόνια αυτά καλούνται μαλακοί τρόποι (soft modes) διότι η μείωση της συχνότητας τους αντιστοιχεί σε μια εξασθένηση της ισχύος του δεσμού, δηλαδή την μείωση της σταθεράς k («μαλάκωμα ελατηρίων»). Η ύπαρξη μαλακών τρόπων στην εξέλιξη ενός φάσματος Raman με αύξηση της πίεσης υποδηλώνει ενδεχόμενη μεταβολή φάσης. Η συχνότητα ενός μαλακού φωνονίου με αύξηση της πίεσης τείνει στο μηδέν και θεωρητικά μηδενίζεται όταν η θεμελιώδης κυψελίδα του κρυστάλλου αλλάζει συμμετρία σε μια πιο ευσταθή δομή για τη δεδομένη υψηλή πίεση, όπως συμβαίνει κατά τη διάρκεια μιας δομικής μεταβολής φάσης. Μια εξήγηση για το μηδενισμό έδωσαν οι Cochran [Coh 59] και Anderson [And 60] με βάση την αντιστάθμιση των αλληλεπιδράσεων μικρής και μεγάλης εμβέλειας. Οι μαλακοί τρόποι ταλάντωσης συνδέονται συνήθως με μεταβολές φάσης σιδηροηλεκτρικών κρυστάλλων

Σύμφωνα με τη θεωρία του μέσου πεδίου (Mean Field Theory) [Sta 71], υποθέτοντας ότι το μη αρμονικό κρυσταλλικό δυναμικό δίνεται από τη σχέση $V(x) = ax^2 + bx^4$, η συχνότητα ενός μαλακού τρόπου θα δίνεται από τη σχέση

$$\omega_{soft}^2 = A(T - T_c) \qquad \textbf{(4.9)}$$

όπου A μια σταθερά και T_c η κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει μεταβολή φάσης σε πιο ευσταθή δομή της θεμελιώδους κυψελίδας. Ανάλογη συμπεριφορά έχουμε και στην περίπτωση αύξησης της πίεσης, όπου η σχέση 4.9 διαμορφώνεται με την υδροστατική πίεση να αντικαθιστά τη θερμοκρασία ώστε στη σχέση να παίζει σημαντικό ρόλο η κρίσιμη πίεση P_c στην οποία συμβαίνει η δομική μετάβαση. Επομένως και στην περίπτωση της αυξανόμενης πίεσης η αναλογία του τετραγώνου της συχνότητας του μαλακού φωνονίου με την πίεση είναι γραμμική. Συνεπώς όπως προκύπτει και από τη σχέση 4.9, στην μετάβαση σε σταθερότερη δομή επαγόμενη από υψηλή υδροστατική πίεση, ο κυματαριθμός του μαλακού φωνονίου θεωρητικά μηδενίζεται.

4.3 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΦΑΣΗΣ ΕΠΑΓΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ

Όταν ένας κρύσταλλος βρίσκεται σε ένα μεταβαλλόμενο περιβάλλον πίεσης, θερμοκρασίας ή ενός άλλου μεγέθους, τότε λόγω της επίδρασης του περιβάλλοντος, εξαναγκάζεται σε μεταβολές στο κρυσταλλικό πλέγμα και στα χαρακτηριστικά των ταλαντώσεων του, με απώτερο αποτέλεσμα μια δομική μεταβολή φάσης που αντισταθμίζει τις αλλαγές και ελαχιστοποιεί την εσωτερική ενέργεια του. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι το χαρακτηριστικό θερμοδυναμικό μέγεθος, το οποίο ελαχιστοποιείται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, δηλαδή όταν ο κρύσταλλος έχει μετασχηματιστεί σε μια προτιμότερη ενεργειακά διάταξη των δομικών του μονάδων, με καινούργια κρυσταλλική δομή και διαφορετική συμμετρία. Επίσης η φάση στην οποία θα μετασχηματιστεί ο κρύσταλλος μπορεί να είναι μετασταθής εάν η μεταβολή εξελίσσεται με πολύ μικρό ρυθμό. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση

$$G = U + PV - TS$$

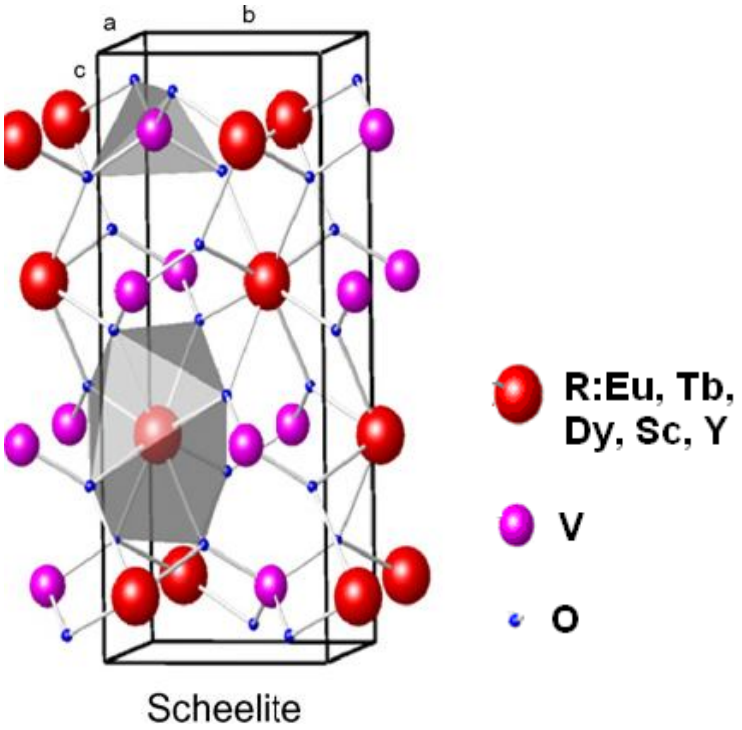
όπου U η εσωτερική ενέργεια του κρυστάλλου. Μια μεταβολή φάσης χαρακτηρίζεται από μια παράμετρο τάξης n που είναι συνάρτηση ενός άλλου θερμοδυναμικού μεγέθους X και ως προς αυτήν συσχετίζεται η ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs, δηλαδή ισχύει $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_X = 0$ για την κρίσιμη τιμή του μεγέθους X. Ένα παράδειγμα παραμέτρου τάξης είναι η μαγνήτιση M που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπου διεξάγουμε πειράματα υψηλών

πιέσεων το μέγεθος το οποίο λαμβάνει μια κρίσιμη τιμή κατά τη μεταβολή φάσης είναι η υδροστατική πίεση P.

Υπάρχουν τριών ειδών μεταβολές φάσης, ανάλογα με το πώς μεταβάλλονται ορισμένα θερμοδυναμικά μεγέθη κατά τη διάρκεια της μεταβολής αυτής. Στην πρώτης τάξης (fist order) μεταβολή φάσης η ενέργεια Gibbs συναρτήσει κάποιων καταστατικών μεγεθών θα πρέπει να είναι συνεχής στο σημείο που γίνεται η μεταβολή, ενώ η παράγωγος της ως προς τις μεταβλητές αυτές θα πρέπει να είναι ασυνεχής. Για την μεταβλητή της πίεσης θα πρέπει η G(P,T) να είναι συνεχής και η $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ ασυνεχής. Επίσης η παράμετρος τάξης μεταβάλλεται απότομα αλλά ασυνεχώς και θερμοδυναμικά μεγέθη συσχετιζόμενα με δεύτερες παραγώγους της ενέργειας G, όπως η συμπιεστότητα και η θερμοχωρητικότητα μεταβάλλονται μη πεπερασμένα. Στη δεύτερης τάξης μετάβαση η συνάρτηση της ενέργειας G και η παράγωγος της θα πρέπει να είναι συνεχείς αλλά η $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$ ασυνεχής. Ακόμα, η παράμετρος τάξης σε τέτοιες μεταβολές μεταβάλλεται απότομα αλλά συνεχώς, ο όγκος μεταβάλλεται συνεχώς ενώ η συμπιεστότητα με πεπερασμένο συνεχή τρόπο.

Τέλος στη διάχυτη (diffused) διαδικασία η μεταβολή φάσης γίνεται σε ένα εύρος θερμοδυναμικών μεταβλητών, κατά τη διάρκεια της οποίας η παλιά και η καινούργια φάση συνυπάρχουν, επομένως η παράμετρος τάξης μεταβάλλεται βαθμιαία. Δύο παραδείγματα πρώτης τάξης μεταβολής φάσης είναι η εξάτμιση και η τήξη. Η μετάπτωση από τη παραμαγνητική στη σιδηρομαγνητική κατάσταση είναι μια μεταβολή δεύτερης τάξης. Διάχυτη μεταβολή φάσης είναι η υαλώδης μετάβαση, κατά την οποία ο όγκος μεταβάλλεται σταδιακά σε αντίθεση με την απότομη μεταβολή του κατά την κρυστάλλωση και το υλικό βρίσκεται σε μια ενδιάμεση κατάσταση υπέρψυκτου υγρού με ταυτόχρονα ιδιότητες ελαστικού στερεού και ρευστού.

Στην οικογένεια των ορθοβαναδιδίων, αρκετοί κρύσταλλοι κάτω από τη επίδραση υψηλής πίεσης υφίστανται δομικές μεταβολές φάσης. Η διαδοχή φάσεων που φαίνεται να ισχύει από τα ως τώρα πειραματικά δεδομένα είναι ζιρκονίτης-scheelite-μονοκλινική δομή [Duc 89]. Για την τρίτη φάση στην οποία κρυσταλλώνεται σε μονοκλινική δομή, η δομή fergusonite είναι η πιθανότερη. Η δομή scheelite που είναι χαμηλότερης συμμετρίας από τη δομή ζιρκονίτη, σε πολύ υψηλές πιέσεις γίνεται ασταθής και έτσι η μοναδιαία κυψελίδα αναδιατάσσει τα άτομα της ώστε να κρυσταλλωθεί σε μια πιο πρόσφορη ενεργειακά δομή. Στην παρούσα εργασία, όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο διαπιστώθηκε μετάβαση από τη δομή ζιρκονίτη του $EuVO_4$ σε δομή scheelite. Η δομή scheelite έχει συμμετρία χώρου C_{4h}^6, όπου τα ιόντα A και B καταλαμβάνουν πλεγματικές θέσεις συμμετρίας S_4 και τα άτομα O θέσεις συμμετρίας C_1 τοποθετημένα στις κορυφές τετραέδρων με κέντρα το ιόντα B. Στο Σχήμα 4.1 δίνεται και μια αναπαράσταση της εν λόγω δομής.



Σχήμα 4.1: Δομή scheelite. Τις κορυφές των τετραέδρων και πολυέδρων RO_8 καταλαμβάνουν άτομα οξυγόνου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 4ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- P. W. Anderson, Fizika Dielektrikov, Acad. Nauk. SSSR, Moscow (1960).
- M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Claderon, Oxford (1964).
- P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, Springer Series in Solid State Sci, Springer, Berlin (1982).
- C. J. Buchenauer, F. Cerdeira, M. Cardona, *Light Scattering in Solids*, ed. by M. Balkanski, p.280, Flamarion, Paris (1971).
- T. Chattopadhyay, C. Carlone, A. Jayaraman, H.G. Von Schnering, Phys. Rev. B, **23**, 2471 (1978).
- W. Cohran, Phys. Rev. Lett., **3**, 412 (1959).
- S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr, J. Phys. Chem. Solids, **50**, No.8, 769-775 (1989).
- E. Grüneisen, *Handuch der Physick*, vol 1, ed. By Geiger and Sheels, Springer, Berlin (1926).
- A. Jayaraman, Rev. Modern Phys., **55**, No.1 (1983).
- G. Leibfried, W. Ludwig, Solid State Physics, **12**, 275 (1961)
- C. Postmus, J. R. Ferraro, Phys. Rev., **174**, 983 (1968).
- G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, Adam Hilger Press, Bristol (1990).
- H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London (1971).
- R. Zallen, Phys. Rev. B, **9**, 4485 (1974).
- R. Zallen, M. L. Slade, Phys. Rev, **174**, 983 (1978).

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 4ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- Β. Τ. Μπούκα, Φασματοσκοπική μελέτη Raman του ορθορομβικού κρυστάλλου $EuAlO_3$ σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις και θερμοκρασίες, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2009).
- Α. Τάτση, Φασματοσκοπική μελέτη Raman φωσφορικών αλάτων RPO_4 (R=Y, Tb, Tm) με τετραγωνική δομή ζιρκονίτη σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας και υδροστατικής πίεσης, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

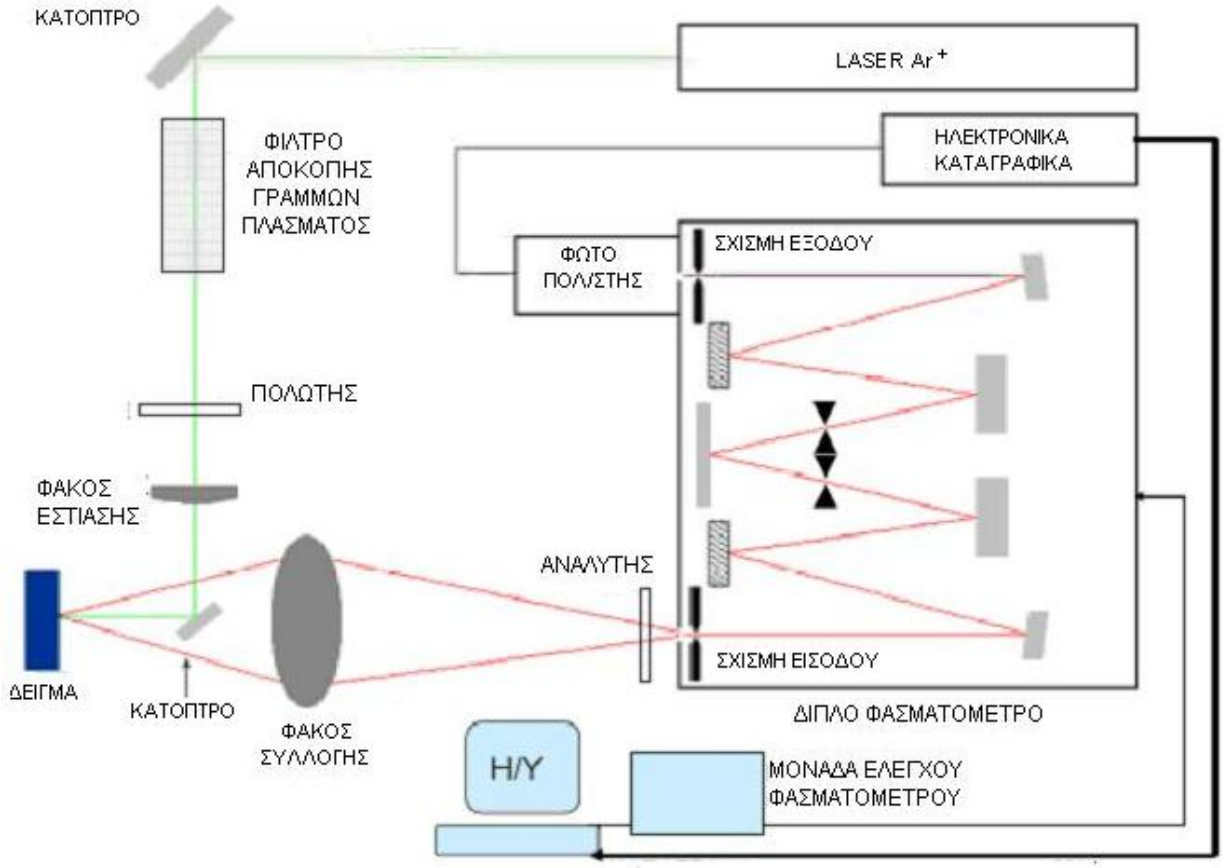
5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Οι δύο κύριες μονάδες της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια των πειραμάτων είναι η πηγή laser που εκπέμπει τη διεγείρουσα ακτινοβολία που αλληλεπιδρά με το δείγμα και το φασματόμετρο, το οποίο αναλύει το σκεδαζόμενο φως δίνοντας τη δυνατότητα καταγραφής του φάσματος Raman. Η δέσμη εξέρχεται από τη κοιλότητα του laser και κατευθύνεται πρώτα μέσα από μια οπτική διάταξη πρισμάτων για την αποκοπή συχνοτήτων πλάσματος, οι οποίες εμπεριέχονται στη διεγείρουσα ακτινοβολία και είναι ανεπιθύμητες στην ανίχνευση. Στη συνέχεια διέρχεται μέσα από έναν πολωτή για τον καθορισμό της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός. Μέσω της διαδοχικής ανάκλασης από δύο επίπεδα κάτοπτρα (τα οποία δεν φαίνονται στο Σχήμα 5.1) η δέσμη οδηγείται στον φακό εστίασης ο οποίος εστιάζει την παράλληλη δέσμη στο υπό μελέτη δείγμα μέσω ενός μικρού κατόπτρου που τοποθετείται και κατευθύνει τη δέσμη ανάλογα με την επιθυμητή γεωμετρία σκέδασης.

Για γεωμετρία οπισθοσκέδασης 180^0 το μικρό κάτοπτρο τοποθετείται έτσι ώστε η εστιασμένη από τον φακό δέσμη όταν ανακλαστεί σε αυτό να διαδίδεται σε αντίθετη κατεύθυνση σε σχέση με τη σκεδαζόμενη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Όταν η γεωμετρία είναι 90^0, η εστιασμένη δέσμη προσπίπτει από τη μία πλευρά του δείγματος και η σκεδαζόμενη συλλέγεται υπό γωνία 90^0. Για την ταυτοποίηση των τρόπων ταλάντωσης του κρυστάλλου σε κανονικές συνθήκες, το δείγμα συγκρατείται σε κατάλληλη διάταξη στήριξης εκτεθειμένο στις συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ για τη διεξαγωγή μετρήσεων μεταβαλλόμενης πίεσης τοποθετείται σε μια κυψελίδα άκμονος διαμαντιού (DAC) υψηλών πιέσεων.

Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συγκεντρώνεται από το φακό συλλογής και οδηγείται στην είσοδο του φασματόμετρου. Για την επιλογή της πόλωσης της σκεδαζόμενης δέσμης, ώστε σε συνδυασμό με την πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης να αναδειχτούν οι τρόποι που ορίζει κάθε κανόνας επιλογής, μπροστά από τη σχισμή εισόδου του φασματόμετρου τοποθετείται ένας αναλύτης. Το φως εισερχόμενο στο διπλό φασματόμετρο SPEX 1403 αναλύεται στα μήκη κύματος του μέσω περίθλασης από ανάκλαση σε δύο ολογραφικά φράγματα. Μετά από τη σχισμή εξόδου βρίσκεται ένας φωτοπολλαπλασιαστής ο οποίος ενισχύει το ασθενές οπτικό σήμα μετατρέποντας τα φωτόνια σε πλήθος ηλεκτρονίων που συγκροτούν αρνητικούς παλμούς. Το ηλεκτρικό σήμα αυτό πρώτα ενισχύεται από έναν ενισχυτή, στη συνέχεια περνάει από ένα μονοκαναλικό αναλυτή (single

channel analyzer) και μετατρέπεται σε τετραγωνικό παλμό, χωρίς παρασιτικούς παλμούς μικρού πλάτους. Επίσης υπάρχει ένα ρυθμόμετρο (ratemeter) που μετράει το ρυθμό των τετραγωνικών παλμών. Το σήμα τελικά οδηγείτε σε ένα απαριθμητή (counter) συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου απεικονίζεται το φάσμα Raman της έντασης, στην ουσία των απαριθμημένων παλμών, συναρτήσει του κυματαριθμού. Επίσης υπάρχει μια μονάδα ελέγχου του φασματόμετρου, που ελέγχει την κίνηση των φραγμάτων του και τη βαθμονόμηση. Η σχηματική αναπαράσταση των διατάξων που περιγράφηκαν παραπάνω δίνεται στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Σχεδιάγραμμα της συνολικής πειραματικής διάταξης.

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται ξεχωριστά τα κυριότερα μέρη της πειραματικής διάταξης δηλαδή η πηγή laser, το φασματόμετρο, ο φωτοπολλαπλασιαστής και τέλος η κυψελίδα άκμονος διαμαντιού

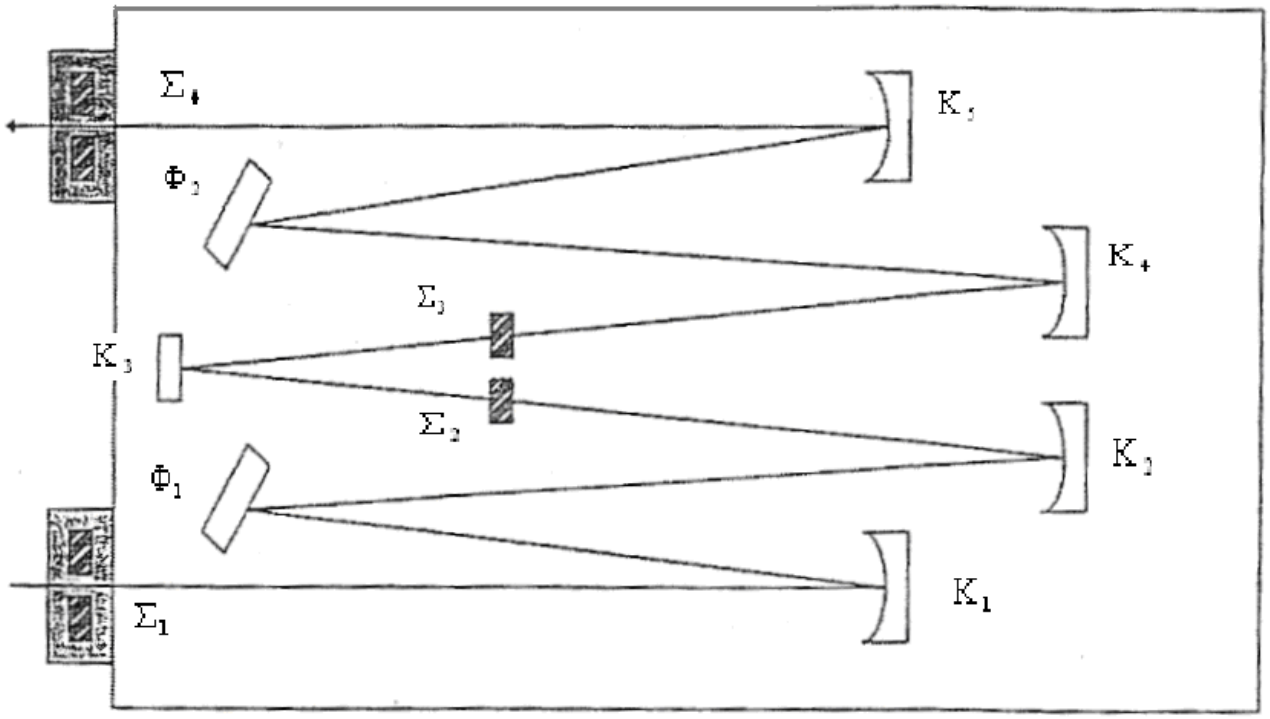
5.1.α Πηγή laser

Στο εργαστήριο υπάρχουν δύο πηγές laser, ένα laser Ar^+ (ιόντων αργού) με γραμμές εκπομπής στο μπλε και πράσινο και ένα laser Kr^+ (ιόντων κρυπτού) με γραμμές εκπομπής στο κίτρινο και κόκκινο με πιο ισχυρή γραμμή στα 647,1nm. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε κυρίως το laser Ar^+ συνεχούς λειτουργίας (CW) της Spectra Physics με δυνατότητα εκπομπής στα μήκη κύματος 454,4nm, 457,9nm, 465,8nm, 472,7nm, 476,5nm, 488nm, 501,7nm και 514,5nm. Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν κυρίως η γραμμή εκπομπής στα 514,5nm και για τη διευκρίνιση κάποιας ζώνης σε συνθήκες περιβάλλοντος η γραμμή εκπομπής στα 488nm. Επίσης χρησιμοποιήθηκε η γραμμή εκπομπής του laser Kr^+ στα 647,1nm προκειμένου να αποσαφηνιστεί αν το μεγάλο εύρος δύο ζωνών οφείλεται σε εκπομπή φωταύγειας. Σε αμφότερα τα προαναφερθέντα μήκη κύματος του laser Ar^+ η ακτινοβολία είναι η ισχυρότερη. Το ρεύμα λειτουργίας που εφαρμόστηκε ήταν από 15 έως 35 A. Η ψύξη του laser γίνεται με σύστημα κυκλοφορίας κρύου νερού.

5.1.β Διπλό φασματόμετρο

Για την ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το διπλό φασματόμετρο τύπου SPEX 1403. Το διπλό φασματόμετρο περιλαμβάνει τέσσερα κοίλα κάτοπτρα K_1, K_2, K_4, K_5, ένα επίπεδο κάτοπτρο K_3, δύο ολογραφικά φράγματα περίθλασης (gratings) Φ_1 και Φ_2 με πυκνότητα χαραγών $1800mm^{-1}$ και ενεργό επιφάνεια $10x10cm^2$ και τέσσερις σχισμές Σ_1, Σ_2, Σ_3 και Σ_4. Τα φράγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην ορατή ακτινοβολία. Η ακτινοβολία εισέρχεται μέσω της σχισμής εισόδου Σ_1, της οποίας το εύρος μπορεί να ρυθμίζεται από ένα βερνιέρο, ώστε να επιτρέπει λιγότερη ή περισσότερη ακτινοβολία να εισέρχεται. Μέσα από τη διαδρομή που φαίνεται στο Σχήμα 5.2 η δέσμη αφού εστιαστεί από τα κάτοπτρα K_1, K_2

διέρχεται από την σχισμή Σ_2 και ανακλάται σε ένα επίπεδο κάτοπτρο K_3. Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται από μια παρόμοια σχισμή Σ_3, ακολουθεί αντίστοιχη πορεία και αναλύεται περαιτέρω από το φράγμα Φ_2. Τελικά η δέσμη εξέρχεται από τη σχισμή εξόδου Σ_4 και εισέρχεται στον φωτοπολλαπλασιαστή.

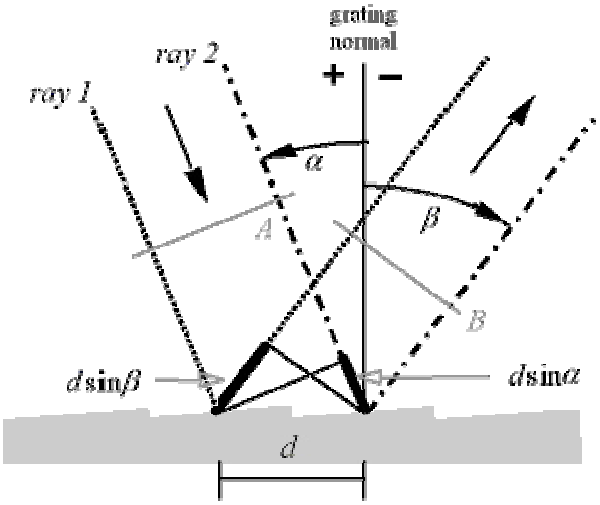


Σχήμα 5.2: Διπλό φασματόμετρο.

Ο μεγάλος αριθμός χαραγών του φράγματος επιφέρει καλύτερη φασματική διακριτική ικανότητα, ταυτόχρονα όμως προκαλεί εξασθένηση στο σήμα, επομένως το εύρος των τεσσάρων σχισμών αυξάνεται ώστε να εκμεταλλεύεται το όργανο περισσότερο φως. Το εύρος των σχισμών εισόδου και εξόδου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 250μm και κάποιες φορές 200 μm και για τις δύο σχισμές όσον αφορά την ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας του κρυστάλλου $EuVO_4$ και 50μm για την ανάλυση της φωταύγειας του ψήγματος ρουμπινιού στην κυψελίδα καθώς υπάρχει εξάρτηση του ανοίγματος των σχισμών από τη συχνότητα. Η φασματική διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου ήταν περίπου $3cm^{-1}$ για την περιοχή γύρω από τη γραμμή διέγερσης του laser Ar^+ στα 514,5nm και για τα παραπάνω εύρη σχισμών που χρησιμοποιήθηκαν. Για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε μικρές περιοχές μήκων κύματος Δλ είναι αναγκαία η περιστροφή των φραγμάτων ώστε κάθε φορά να περιθλάται, ανάλογα με τη γωνία πρόπτωσης στο φράγμα, διαφορετικό τμήμα $\Delta\tilde{\nu}$ κυματαριθμών από το συνολικό φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Με βάση το νόμο του Bragg για ένα φράγμα περίθλασης από ανάκλαση θα ισχύει η παρακάτω σχέση

$$d(\sin a + \sin \beta) = m\lambda \qquad \textbf{(5.1)}$$

Όπου d η απόσταση των χαραγών, α η γωνία πρόσπτωσης, β η γωνία περίθλασης και m η τάξη της περίθλασης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3: Ανάλυση φωτός από φράγμα περίθλασης. [Pal 05].

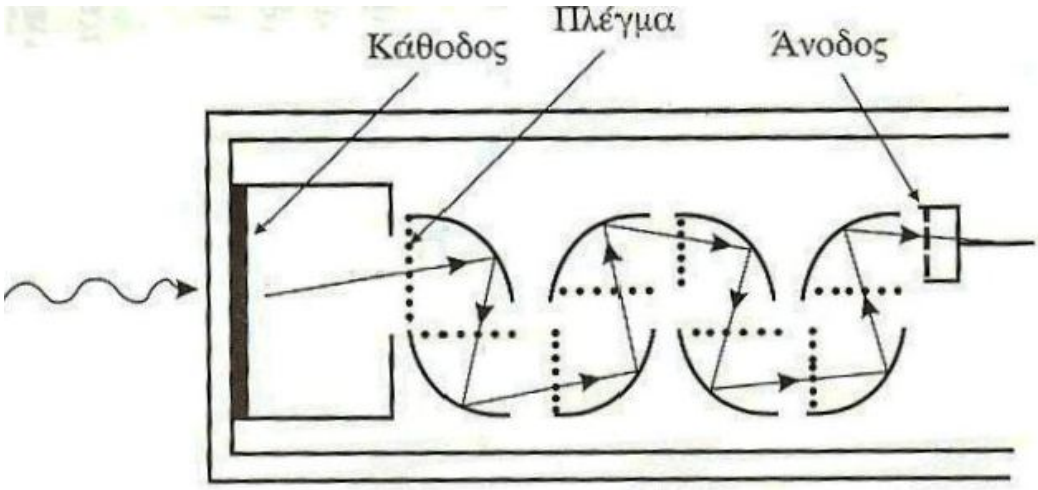
Για να ρυθμίζεται η περιστροφή των φραγμάτων υπάρχει μια μονάδα ελέγχου της κίνησης του φασματόμετρου και μια εφαρμογή του λογισμικού που μας επιτρέπει να καθορίζουμε από τον Η/Υ τα όρια του φάσματος που θέλουμε να αναλυθεί, το βήμα μεταβολής του κυματαριθμού και το χρόνο παραμονής του φράγματος στο κάθε βήμα, δηλαδή την ταχύτητα περιστροφής του. Το βήμα και ο χρόνος παραμονής (ολοκλήρωσης) καθορίζονται από την ένταση του σήματος και την διακριτική ικανότητα που επιθυμούμε, ώστε η επεξεργασία του φάσματος να είναι αξιόπιστη. Παραδείγματος χάριν, για θορυβώδη σήματα από τον φωτοπολλαπλασιαστή, το βήμα πρέπει να είναι μικρότερο και ο χρόνος παραμονής μεγαλύτερος, που σημαίνει βέβαια μεγαλύτερη αναμονή στη λήψη του φάσματος.

Η απόδοση ενός φασματόμετρου βελτιώνεται με την ευθυγράμμιση του οργάνου καθώς οι μη γραμμικές μετατοπίσεις των φραγμάτων λόγω αλλαγής φασματικής περιοχής και η συστολή ή διαστολή από τις αλλαγές της θερμοκρασίας του εργαστηρίου το απευθυγραμμίζουν. Η ευθυγράμμιση του φασματόμετρου γίνεται με τη μετατόπιση των 2 φραγμάτων και του επίπεδου κατόπτρου K_3 ώστε να μεγιστοποιηθεί το σήμα της ισχυρότερης από τη κορυφές μιας λάμπας υδραργύρου Hg που τοποθετείται μπροστά από τη σχισμή εισόδου. Η ισχυρότερη αυτή κορυφή βρίσκεται στα $17268 cm^{-1}$. Πριν την έναρξη κάθε σειράς μετρήσεων Raman, γίνεται ευθυγράμμιση του φασματόμετρου.

5.1.γ Φωτοπολλαπλασιαστής

Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι μια συσκευή για τη ενίσχυση ενός οπτικού σήματος και την μετατροπή του σε ηλεκτρικό αναλογικό σήμα για την επεξεργασία από ηλεκτρονικά συστήματα. Στη φασματοσκοπία Raman, όπου το σήμα που προκύπτει από τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι πολύ ασθενές, είναι αναγκαία η χρήση του φωτοπολλαπλασιαστή. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.4, το φώς εισέρχεται από το παράθυρο εισόδου και προσπίπτει στη φωτοκάθοδο. Η απορρόφηση των φωτονίων από το υλικό της φωτοκαθόδου δημιουργεί ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία εξερχόμενα από το υλικό επιταχύνονται προς την πρώτη δύνοδο. Μεταξύ της φωτοκαθόδου και των δυνόδων εφαρμόζεται υψηλή τάση η οποία κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλες τις δυνόδους και δημιουργεί ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο με αποτέλεσμα την επιτάχυνση των φωτοηλεκτρονίων. Η πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στην μεταλλική δύνοδο «γεννά» πλήθος άλλων δευτερογενών ηλεκτρονίων, τα οποία με τη σειρά τους προσπίπτουν στην επόμενη δύνοδο.

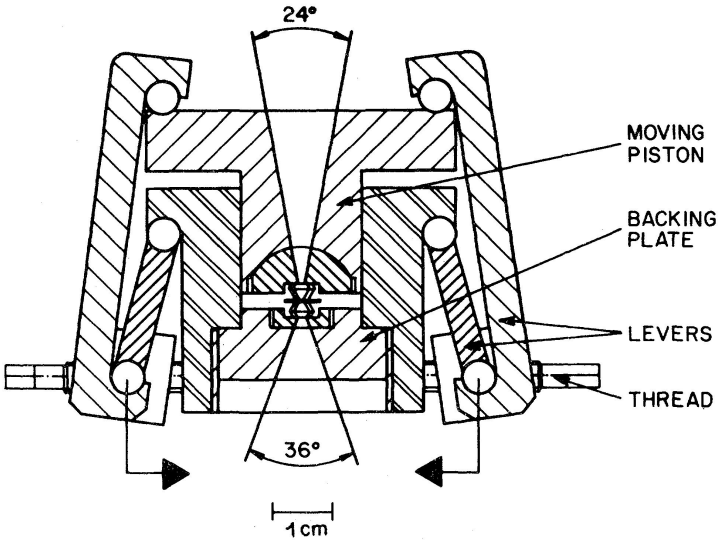
Επομένως στο τέλος των δυνόδων έχει δημιουργηθεί μια μετρήσιμη ροή ηλεκτρονίων η οποία σχηματίζει ένα ηλεκτρικό παλμό για κάθε προσπίπτον φωτόνιο. Η κυριότερη πηγή θορύβου του σήματος του φωτοπολλαπλασιαστή προκαλείται από την αυθόρμητη εκπομπή ηλεκτρονίων από την κάθοδο και τις δυνόδους, όταν δεν προσπίπτει καθόλου φως. Ο θόρυβος αυτός ονομάζεται θερμικός θόρυβος ή ρεύμα «σκότους» και μπορεί να μειωθεί με ψύξη του φωτοπολλαπλασιαστή. Ο συγκεκριμένος φωτοπολλαπλασιαστής ψύχεται με σύστημα κυκλοφορίας κρύου νερού περίπου στους -10^{0}C. Είναι χαρακτηριστικό ότι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όταν η ψύξη του φωτοπολλαπλασιαστή δεν γίνονταν σωστά, λόγω κάποιας απρόβλεπτης διακοπής παροχής νερού, παρατηρούσαμε αυξημένο υπόβαθρο θορύβου και στενές, μεγάλης έντασης κορυφές, που οφείλονταν σε στιγμιαίους παλμούς, λόγω συσσώρευσης υγρασίας στα άκρα των δυνόδων.



Σχήμα 5.4: Φωτοπολλαπλασιαστής.

5.1.δ Κυψελίδα Άκμονος Διαμαντιού

Για την εφαρμογή υψηλών πιέσεων χρησιμοποιήθηκε μια κυψελίδα άκμονος διαμαντιού (diamond anvil cell, DAC) τύπου Syassen-Holzapfel [Hub 77]. Η βασική ιδέα της άσκησης πίεσης μέσω της κυψελίδας είναι η μετάδοση της πίεσης που ασκείται από ένα διαμάντι με μηχανικό τρόπο μέσω ενός υδροστατικού υγρού στο δείγμα. Στο εσωτερικό της κυψελίδας βρίσκονται δύο διαμάντια οκταγωνικού σχήματος με επίπεδες και παράλληλες τις απέναντι επιφάνειες τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Κυψελίδα άκμονος διαμαντιού Syassen-Holzapfel [Hub 77].

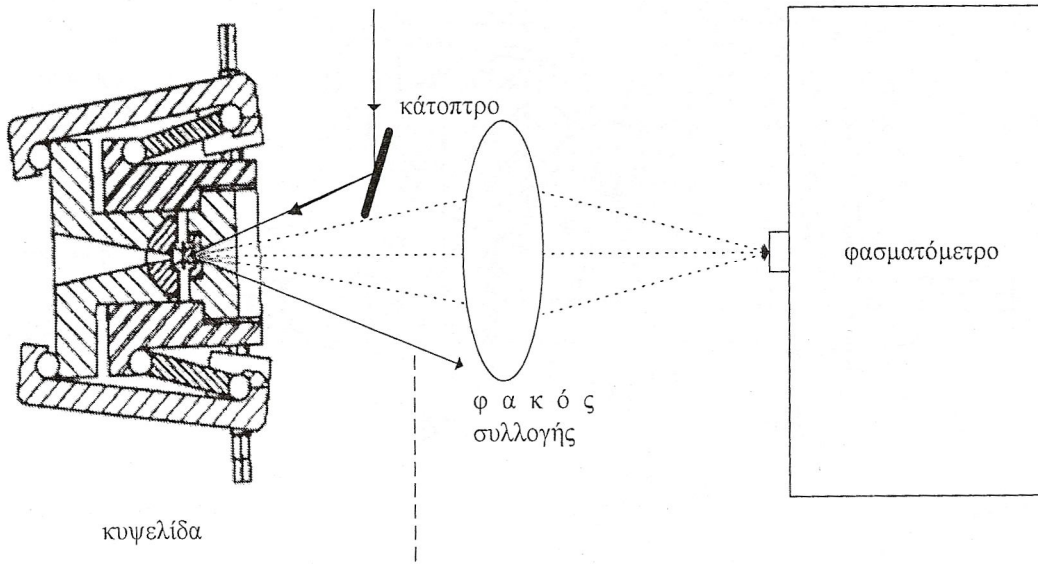
Το άνω διαμάντι βρίσκεται προσαρμοσμένο σε ένα πιστόνι το οποίο αφαιρείται και είναι αυτό που ασκεί την πίεση μέσω ενός γωνιώδους μοχλοβραχίονα. Ο μοχλοβραχίονας κινείται μέσω του βιδώματος ενός κοχλία, που προσαρμόζεται στο ένα από τα δύο ζευγάρια βιδών που υπάρχουν στα πλαϊνά μέρη της βάσης της κυψελίδας. Το άνοιγμα του κυλίνδρου του εμβόλου σχηματίζει γωνία 24^0. Το κάτω διαμάντι βρίσκεται ενσωματωμένο πάνω σε ένα ζαφειρένιο δίσκο που βρίσκεται στο λεγόμενο «σώμα» της κυψελίδας, οποίος δεν μπορεί να κινηθεί. Οι ακμές του οκταγώνου της επιφάνειας των διαμαντιών βρίσκονται ακριβώς απέναντι μεταξύ τους και στο χώρο που υπάρχει ανάμεσα τους, τοποθετείται ένα μεταλλικό παρέμβυσμα (gasket). Στο παρέμβυσμα, πριν τη άσκηση της πίεσης, έχει αποτυπωθεί το σχήμα της επιφάνειας των διαμαντιών, ώστε οι ακμές του ίχνους να εφάπτονται τέλεια με τις ακμές των διαμαντιών.

Στο κέντρο του παρεμβύσματος ανοίγεται μια οπή διαμέτρου περίπου 200μm και στο εσωτερικό της οπής τοποθετούνται το δείγμα του υπό μελέτη κρυστάλλου και ένα ψήγμα ρουμπινιού, το οποίο χρησιμεύει στη βαθμονόμηση της πίεσης. Το δείγμα πρέπει να έχει διαστάσεις της τάξης των 50μm και το ρουμπίνι να είναι ακόμη μικρότερο ώστε να μην έρχονται σε

επαφή με τις επιφάνειες των διαμαντιών, ούτε μεταξύ τους ή με τα τοιχώματα της οπής.. Το παρέμβυσμα επίσης εμποδίζει την αστοχία των επιφανειών των διαμαντιών, λόγω της συγκέντρωσης τάσεων στα άκρα των επιπέδων. Το κυκλικό παρέμβυσμα έχει πάχος 200 έως 300μm και το βάθος της οπής που ανοίγεται κυμαίνεται από 100 έως 150μm. Στο εσωτερικό της οπής εισάγεται το υδροστατικό μέσο (μίγμα μεθανόλης- αιθανόλης σε αναλογία 4:1) το οποίο περικλείει το δείγμα και το ρουμπίνι και μεταδίδει την πίεση. Με την τοποθέτηση του πιστονιού κλείνεται η κυψελίδα και με το βίδωμα του κοχλία ο μοχλοβραχίονας ωθεί το έμβολο προς τα κάτω, όπου από το διαμάντι η πίεση μεταφέρεται μέσω του μίγματος στο δείγμα. Με το μηχανισμό του γωνιώδους μοχλοβραχίονα μπορούν να ασκηθούν δυνάμεις έως 5kN και καθώς οι επιφάνειες που ασκείται η δύναμη είναι πολύ μικρές αναπτύσσονται τεράστιες πιέσεις χιλιάδων ατμοσφαιρών.

Μια κυψελίδα άκμονος διαμαντιού μπορεί να φτάσει έως πιέσεις 500kbar ή αλλιώς 50GPa. Το μίγμα μεθανόλης-αιθανόλης παραμένει υδροστατικό έως τα 10,4GPa σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις στερεοποιείται έχοντας ακόμα σχεδόν υδροστατική πλαστική συμπεριφορά μέχρι τα 20GPa. Προσθήκη νερού στο μίγμα με αναλογία 16:3:1 μπορεί να παρατείνει την υδροστατικότητα του μέχρι τα 14,5GPa. Στην έρευνα έχει καταγραφεί η χρήση και αέριων υδροστατικών μέσων τα οποία είναι κατά κύριο λόγο συμπυκνωμένα αδρανή αέρια, όπως το νέον (Ne), ήλιο (He) ή αργό (Ar), ή και το δευτέριο (D_2), το υδρογόνο (H_2) κτλ [Jay 83]. Στη βάσης της κυψελίδας υπάρχουν δύο οπές, μια για την είσοδο της προσπίπτουσας δέσμης και μια για την έξοδο της ανακλώμενης από το δείγμα, οι οποίες βρίσκονται συμμετρικά τοποθετημένες περί του άξονα της κυψελίδας.

Η προσπίπτουσα δέσμη διερχόμενη υπό γωνία 30-35^0 μέσα από την οπή υπόκειται σε συνεχείς διαθλάσεις από το ζαφειρένιο δίσκο και το κάτω διαμάντι και προσπίπτει σχεδόν κάθετα στο δείγμα. Η ανακλώμενη ακολουθεί αντίστροφη πορεία και διέρχεται υπό την ίδια γωνία της δεύτερης οπής. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία διαφεύγει από ένα κωνικό άνοιγμα 36^0 και συλλέγεται από τον φακό συλλογής που την οδηγεί στην είσοδο του φασματόμετρου. Οι διαθλάσεις που υφίσταται η δέσμη μέσα στην κυψελίδα και η διαθλαστική λειτουργία των παραθύρων ζαφειριού (backing plates) αποπολώνουν τη δέσμη με αποτέλεσμα σε πειράματα υψηλών πιέσεων να μην μπορούν να ληφθούν πολωμένα φάσματα. Στο Σχήμα 5.6 αναπαρίσταται η γεωμετρία οπισθοσκέδασης με το δείγμα μέσα στην κυψελίδα DAC.



Σχήμα 5.6: Γεωμετρία οπισθοσκέδασης με τη κυψελίδα άκμονος διαμαντιού.

Το διαμάντι χρησιμοποιείται ως μέσο άσκησης πίεσης καθώς είναι το σκληρότερο υλικό στον κόσμο και κατάλληλο για οπτικές μετρήσεις, αφού είναι σχετικά διαφανές στις ακτίνες X και στο ορατό φως. Προέρχεται από κατάλληλα κομμένους πολύτιμους λίθους. Οι επιφάνειες των διαμαντιών είναι κομμένες παράλληλα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (100) ή (110) και ο άνω άκμονας έχει εμβαδό περίπου 0,45mm^2 ενώ ο κάτω άκμονας έχει εμβαδό από 8 έως 12mm^2 [Jay 83]. Σε πειράματα σκέδασης επιλέγονται διαμάντια με χαμηλή φωταύγεια ώστε να μην επηρεάζουν τις μετρήσεις. Όμως τα διαμάντια που δεν παρουσιάζουν καθόλου φωταύγεια (καθαρά διαμάντια) είναι πολύ σπάνια και για αυτό πολύ ακριβά, ενώ τα τεχνητά διαμάντια, των οποίων οι ιδιότητες μπορούν να ρυθμίζονται κατά την κατασκευή, είναι πιο προσιτά σε κόστος. Η κυψελίδα άκμονος διαμαντιού, εκτός της φασματοσκοπίας Raman, χρησιμοποιείται σε πειράματα περίθλασης ακτίνων X και οπτικής απορρόφησης, καθώς και σε συνδυασμό με θέρμανση του δείγματος με ακτίνες laser.

Η χρήση της κυψελίδας DAC, εκτός των άλλων, έχει βοηθήσει τους γεωφυσικούς να προσομοιώσουν τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν σε βάθος έως και περίπου 2800km, δηλαδή στο σύνορο μεταξύ μανδύα-γήινου πυρήνα, ώστε να μελετήσουν τις μεταβολές φάσης σε ορυκτά και πετρώματα υπό υψηλές πιέσεις [Bas 79]. Όμως σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει αβεβαιότητα στη βαθμονόμηση της πίεσης για αυτό τα αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά και όχι ποσοτικά

5.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Για την ακριβή γνώση της πίεσης μέσα στην κυψελίδα κάθε φορά που ασκείται η δύναμη μέσω του γωνιώδους μοχλοβραχίονα, εκμεταλλευόμαστε τη φωταύγεια του ρουμπινιού (ruby) το οποίο είναι το γνωστό ζαφείρι Al_2O_3 με προσμίξεις ιόντων χρωμίου Cr^{+3}. Πρώτοι οι Forman et al [For 72] το 1972 ανακάλυψαν ότι οι γραμμές R (R-lines) εκπομπής της φωταύγειας του ρουμπινιού μετατοπίζονταν γραμμικά στο φάσμα στο εύρος υδροστατικών πιέσεων 1-22kbar και ότι οι γραμμές αυτές διευρύνονταν όταν οι συνθήκες έπαυαν να είναι υδροστατικές. Επομένως με αναφορά τις δύο γραμμές R_1 και R_2 της φωταύγειας στα 6927 $\overset{o}{A}$ ($\tilde{\nu}_1 = 14436{,}3cm^{-1}$) και 6942 $\overset{o}{A}$ ($\tilde{\nu}_2 = 14405{,}1cm^{-1}$) αντίστοιχα σε ατμοσφαιρική πίεση, από τη φωταύγεια του ψήγματος ρουμπινιού που έχουμε τοποθετήσει στην κυψελίδα, λαμβάνουμε στο φάσμα Raman τις μετατοπισμένες αυτές γραμμές και υπολογίζουμε την πίεση μέσω της γραμμικής σχέσης πίεσης-μετατόπισης:

$P(kbar) = 0{,}757\Delta\tilde{\nu}$, όπου $\Delta\tilde{\nu}$ η μετατόπιση των γραμμών φωταύγειας του ρουμπινιού. **(5.2)**

Στα πειράματα υψηλών πιέσεων η σχέση γραμμικής εξάρτησης της μετατόπιση από την πίεση έχει χρησιμοποιηθεί έως τα 500kbar [Pier 75] και τα 1Mbar [Mao 76] . Με βάση τα αποτελέσματα τους μετά τα 20GPa εισάγεται μια θετική διόρθωση στη γραμμικότητα της με αποτέλεσμα να αποδίδονται μεγαλύτερες τιμές πίεσης. Επομένως προτάθηκε η παρακάτω σχέση

$$P(Mbar) = 3{,}808\left[\left(\frac{\delta\lambda}{6942}+1\right)^5 - 1\right] \qquad \textbf{(5.3)}$$

που συσχετίζει την πίεση με τη μετατόπιση του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην $\Delta\tilde{\nu}$ των γραμμών φωταύγειας. Η σχέση αυτή ισχύει για πάνω από τα 30GPa σε συμφωνία με τα μέχρι στιγμής πειράματα. Επιπρόσθετα σημειώνεται ότι οι δύο γραμμές του ρουμπινιού παρουσιάζουν μετατόπιση με αύξηση της θερμοκρασίας .

5.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Για την ταυτοποίηση των ζωνών των φασμάτων Raman που καταγράφηκαν στη διάρκεια των πειραμάτων, δηλαδή την εύρεση της συχνότητας της κάθε ζώνης, του εύρους και του ύψους της χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα DATLAB, όπου η προσαρμογή κάθε φασματικής γραμμής για κάθε ζώνη έγινε κυρίως με την συνάρτηση Psevoigt που είναι μίξη των συναρτήσεων Lorentz και Gauss. Για τις ευρείες φασματικές γραμμές, των οποίων η προσαρμογή με μια ζώνη ήταν δύσκολη ή μη ικανοποιητική, έγινε προσαρμογή με δύο ζώνες με τις συναρτήσεις Psevoigt και Voigt, ώστε να αποδοθούν δύο συχνότητες κάτω από μια διευρυμένη κορυφή και η προσαρμογή να είναι καλύτερη. Για την παρουσίαση των φασμάτων και την κατασκευή διαγραμμάτων συχνότητας συναρτήσει της πίεσης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Origin. Επίσης σε όλες τις σειρές μετρήσεων οι υπολογισμένοι κυματαριθμοί των ζωνών που προκύπτουν διορθώθηκαν με βάση την συχνότητα Raman του ζαφειριού του οπτικού παράθυρου της κυψελίδας υψηλών πιέσεων στα 417 cm^{-1}. Η εν λόγω συχνότητα Raman του ζαφειριού χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση Raman των ζωνών του κρυστάλλου $EuVO_4$, καθώς επίσης όλες οι συχνότητες τους δίδονται σε σχέση με την τιμή της γραμμής του laser.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 5ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- W. A. Basset, Annu. Rev. Earth Planet. Sci., **7**, 357 (1979).
- R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, Science, **176**, 284 (1972).
- G. Huber, K Syassen, W. Holzapfel, Phys. Rev. B, **15**, 5123 (1977).
- A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys., **55**, No. 1 (1983).
- H. K. Mao, P. M. Bell, Science, **191**, 851 (1976b).
- C. Palmer, E. Loewen, *Diffraction Grating Handbook*, 6th edition, Newport Corporation, New York (2005).
- G. J. Piermarini, S. Block, Rev. Sci. Instrum., **46**, 973 (1975).

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 5ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Τομές Φυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα (2010).
- Α. Τάτση, Φασματοσκοπική μελέτη Raman φωσφορικών αλάτων RPO_4 (R=Y, Tb, Tm) με τετραγωνική δομή ζιρκονίτη σε συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας και υδροστατικής πίεσης, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$ ΣΕ ΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πολωμένα φάσματα Raman του κρυστάλλου $EuVO_4$ για τις γεωμετρίες οπισθοσκέδασης 180^0 (backscattering) και 90^0 και αποδίδονται οι συμμετρίες των φωνονίων στις εμφανιζόμενες ζώνες με βάση τους κανόνες επιλογής που υπαγορεύει η ομάδα συμμετρίας χώρου της δομής ζιρκονίτη. Για τη διέγερση των φασμάτων Raman, χρησιμοποιήθηκαν οι γραμμές του laser Ar^+ στα 514,5nm (κυρίως) και 488nm, καθώς και η γραμμή του laser Kr^+ στα 647,1nm. Η γραμμή στα 488nm χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση μίας ζώνης για την οποία υπήρχε αμφιβολία αν αντιστοιχεί σε κάποιο φωνόνιο. Τα επιπλέον φάσματα δεν έδωσαν κάποια περαιτέρω πληροφορία για την ζώνη αυτή. Η γραμμή στα 647,1nm χρησιμοποιήθηκε για να αποσαφηνιστεί το μεγάλο εύρος δύο ζωνών, οι οποίες ενδέχεται να οφείλονται σε φωταύγεια του κρυστάλλου όταν διεγείρεται με την πράσινη γραμμή στα 514,5nm. Δεδομένου ότι με την κόκκινη γραμμή στα 647,1nm δεν παρατηρείται φωταύγεια θα περίμενε κάποιος να αλλάζουν και τα εύρη των ζωνών αν η υπόθεση ήταν σωστή. Η ένταση που χρησιμοποιήθηκε ποίκιλε από τα 100mW (514,5nm) στα 300mW (647,1nm) μέχρι τα 500mW (488nm). Η σκέδαση ήταν πλέον αποτελεσματική (ισχυρότερο σήμα) όταν τα φάσματα Raman διεγείρονταν με τη γραμμή στα 514,5nm.

Για την εφαρμογή των κανόνων επιλογής είναι απαραίτητη η γνώση των τανυστών Raman της συμμετρίας D_{4h}^{19} για κάθε μη αναγώγιμη αναπαράσταση των τρόπων ταλάντωσης. Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι τανυστές Raman για όλες τις συμμετρίες της τετραγωνικής δομής.

Tetragonal		$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & d & \\ d & -c & \\ & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & d \\ & & f \\ e & f & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & -f \\ & & e \\ -f & e & \end{pmatrix}$		
4	C_4	A(z)	B	E(x)	E(y)		
$\bar{4}$	S_2	A	B(z)	E(x)	E(-y)		
4/m	C_{4h}	A_g	B_g	E_g	E_g		
		$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & & \\ & & f \\ & f & \end{pmatrix}$	
4mm	C_{4v}	$A_1(z)$	B_1	B_2	E(x)	E(y)	
422	D_4	A_1	B_1	B_2	E(-y)	E(x)	
$\bar{4}2m$	D_{2d}	A_1	B_1	$B_2(z)$	E(y)	E(x)	
4/mmm	D_{4h}	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	E_g	

Πίνακας 6.1: Τανυστές Raman του τετραγωνικού κρυσταλλικού συστήματος. [Ραπ 10].

Με βάση τα μη μηδενικά στοιχεία του τανυστή $R_{ij,k}$ συμπεραίνουμε τις πολώσεις i της προσπίπτουσας και j της σκεδαζόμενης για τις οποίες θα έχουμε το φαινόμενο της σκέδασης Raman. Σε συνδυασμό με τη γεωμετρία οπισθοσκέδασης όπου η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη βρίσκονται στον ίδιο άξονα έστω x και των 90^0, όπου η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη σχηματίζουν ορθή γωνία με την προσπίπτουσα να διέρχεται στον άξονα y και την σκεδαζόμενη στον άξονα x, (βλέπε Σχήμα 6.1) προκύπτουν οι πιθανές γεωμετρίες που αναδεικνύουν τα αντίστοιχα φωνόνια. Ο κρύσταλλος τοποθετήθηκε έτσι ώστε ο κύριος άξονας c να είναι παράλληλος στον άξονα z και οι ακμές παράλληλες στις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις a και b να βρίσκονται στο επίπεδο xy. Καθώς οι δύο διευθύνσεις είναι ισοδύναμες δεν παίζει ρόλο σε ποια από τις διευθύνσεις a ή b εισέρχεται η προσπίπτουσα.

(α) (β)

Σχήμα 6.1: Κάτοψη του xy επιπέδου με τον άξονα z να κατευθύνεται από τη σελίδα προς τον αναγνώστη (α) Γεωμετρία οπισθοσκέδασης (β) Γεωμετρία 90^0.

Οι πιθανές συνιστώσες σκέδασης των γεωμετριών 180^0 και 90^0, μαζί με τη συμμετρία των φωνονίων, περιγράφονται παρακάτω με βάση το συμβολισμό του Porto [Por 69]. Ο συμβολισμός της παύλας πάνω από τα σύμβολα υποδηλώνει ότι η δέσμη έχει αντίθετη κατεύθυνση στον αντίστοιχο άξονα.

Οπισθοσκέδαση (180^0)

$\bar{x}(yy)x$ (ή ισοδύναμα $\bar{y}(xx)y$): $A_{1g}+B_{1g}$.

$\bar{x}(zz)x$: A_{1g}.

$\bar{x}(yz)x$: E_g.

$\bar{x}(zy)x$: E_g. Η συνιστώσα σκέδασης αυτή είναι ισοδύναμη με την προηγούμενη.

Αντίστοιχα οι συνιστώσες σκέδασης $\bar{y}(xz)y$ και η $\bar{y}(zx)y$ είναι ισοδύναμες και αναδεικνύουν φωνόνια συμμετρίας E_g. Η γεωμετρία οπισθοσκέδασης και οι διάφορες συνιστώσες που προκύπτουν από το συνδυασμό προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης φαίνονται στο Σχήμα 6.2.

Σκέδαση 90^0

$\bar{y}(zz)x$: A_{1g}.

$\bar{y}(xy)x$ (ή ισοδύναμα $\bar{x}(yx)y$): B_{2g}.

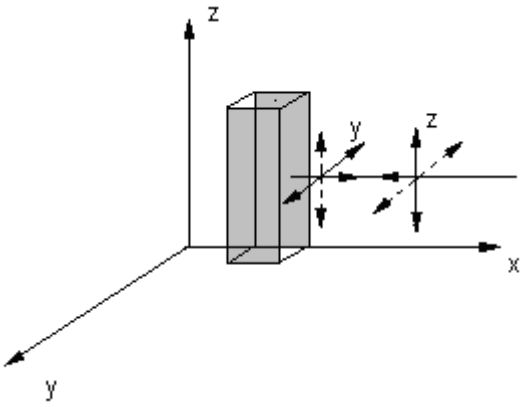
$\bar{y}(zy)x$ (ή ισοδύναμα $\bar{x}(yz)y$): E_g.

$\bar{y}(xz)x$ (ή ισοδύναμα $\bar{x}(zx)y$: E_g.

Η γεωμετρία σκέδασης 90^0 και οι διάφορες συνιστώσες που προκύπτουν παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3. Τελικά οι συνιστώσες σκέδασης με τις οποίες πήραμε τα φάσματα είναι οι $\bar{x}(yy)x$, $\bar{x}(zz)x$, $\bar{x}(yz)x$, $\bar{x}(zy)x$ και $\bar{y}(xy)x$. Επίσης ελήφθησαν φάσματα στις γεωμετρίες $\bar{y}(zy)x$, $\bar{y}(xz)x$ και $\bar{y}(zz)x$.

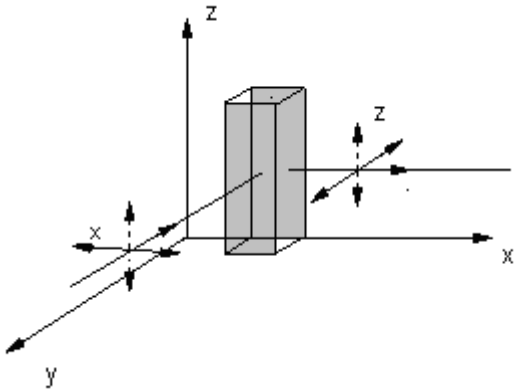
Οι συνιστώσες σκέδασης επιτυγχάνονται με την κατάλληλη περιστροφή του πολωτή και του αναλύτη (κάθετη ή οριζόντια θέση), ώστε κάθε φορά να αναδεικνύεται και η αντίστοιχη διεύθυνση πόλωσης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης στους τρεις άξονες xyz. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο κύριος άξονας c του κρυστάλλου προσανατολίστηκε στη διεύθυνση z. Στη γεωμετρία οπισθοσκέδασης η διεύθυνση προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης είναι η ίδια, αλλάζουν μόνο οι διευθύνσεις πόλωσης τους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2 για τη γεωμετρία 180^0, τα βέλη κάθετα στον άξονα x δείχνουν κάθε φορά τα διανύσματα πόλωσης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης και ανάλογα με το συνδυασμό των δύο διανυσμάτων

αναδεικνύεται η επιθυμητή συνιστώσα σκέδασης. Για παράδειγμα ο συνδυασμός των διανυσμάτων που είναι παράλληλα στους άξονες y και z αναδεικνύουν την συνιστώσα σκέδασης $\bar{x}(zy)x$.



Σχήμα 6.2: Διάταξη το κρυστάλλου $EuVO_4$ στη γεωμετρία σκέδασης 180^0. Τα βέλη συμβολίζουν τα διανύσματα πόλωσης της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης.

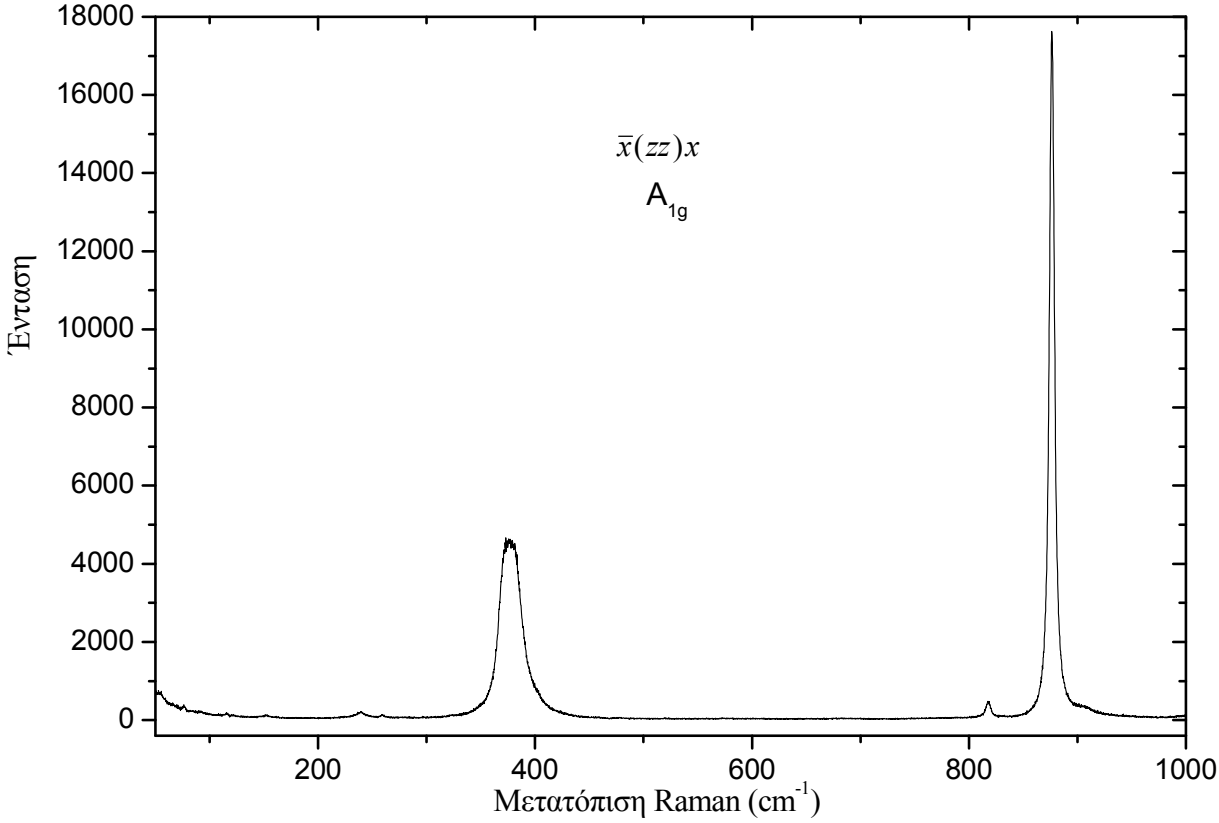
Αντίστοιχα για την σκέδαση 90^0 ο κρύσταλλος παραμένει τοποθετημένος στην ίδια θέση μόνο που τώρα η συλλογή της σκεδαζόμενης δέσμης γίνεται υπό γωνία 90^0 όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3. Στο ίδιο σχήμα, όπως και στο Σχήμα 6.2, τα βέλη κάθετα στους άξονες y και x δείχνουν τις διευθύνσεις πόλωσης της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης αντίστοιχα. Για παράδειγμα ο συνδυασμός των πολώσεων παράλληλα στον άξονα x και y αναδεικνύουν την συνιστώσα σκέδασης $\bar{y}(xy)x$.



Σχήμα 6.3: Διάταξη του κρυστάλλου $EuVO_4$ στη γεωμετρία σκέδασης 90^0.

6.2 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΤΗΣ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΥΠΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΤΗ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$

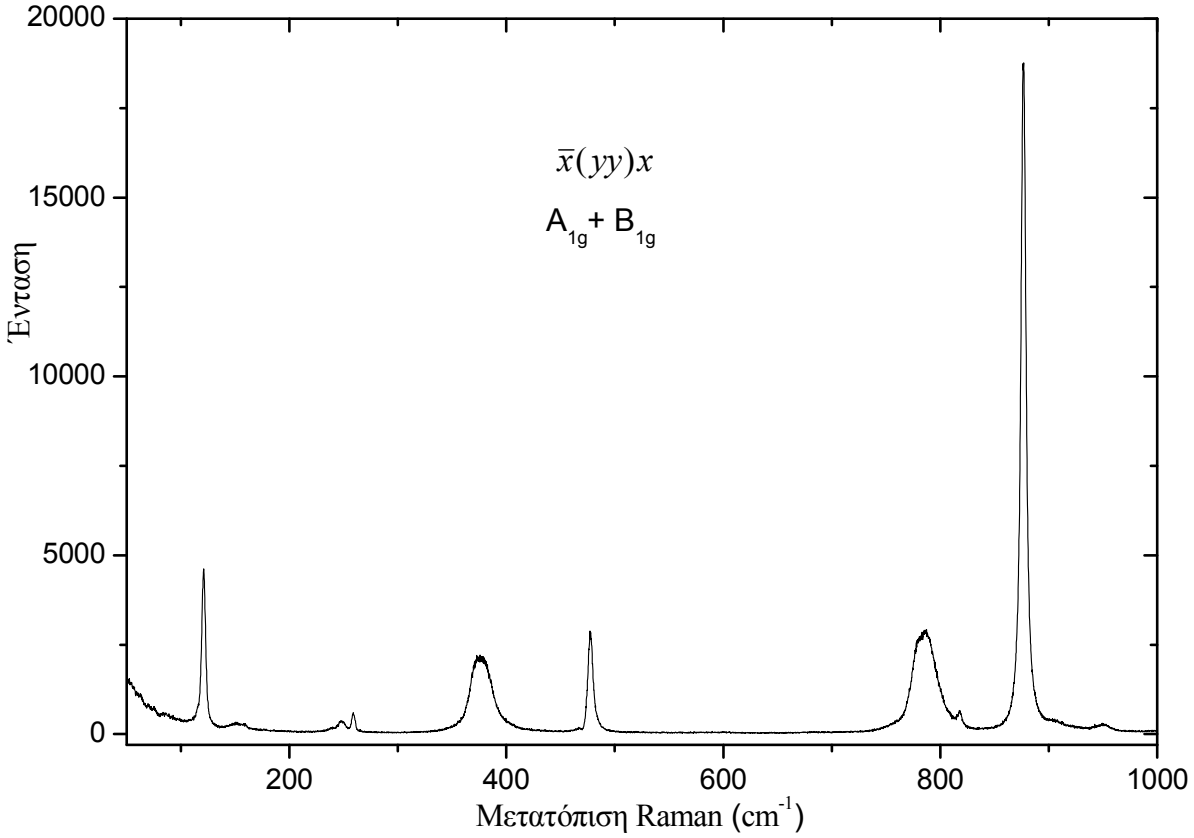
Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζεται το φάσμα Raman του κρυστάλλου $EuVO_4$ που καταγράφηκε στη συνιστώσα σκέδασης $\bar{x}(zz)x$. Σε αυτή τη συνιστώσα σκέδασης εμφανίζονται μόνο φωνόνια συμμετρίας A_{1g} και πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται δύο μόνο ζώνες στα 377 και στα 877 cm^{-1}, συνεπώς οι δύο ζώνες αυτές ταυτοποιούνται ως φωνόνια συμμετρίας A_{1g}. Επίσης εμφανίζονται άλλες δύο πολύ αδύναμες ζώνες στα 239 και 818 cm^{-1} που οφείλονται σε διαρροές πόλωσης, όπως θα δούμε παρακάτω, από φωνόνια διαφορετικής συμμετρίας.



Σχήμα 6.4: Πολωμένο φάσμα Raman του $EuVO_4$ στην συνιστώσα $\bar{x}(zz)x$.

Στο Σχήμα 6.5 ακολουθεί το πολωμένο φάσμα Raman στη συνιστώσα σκέδασης $\bar{x}(yy)x$ στην οποία κανονικά, αναδεικνύονται φωνόνια συμμετρίας A_{1g} και B_{1g}. Στο φάσμα του Σχήματος 6.5 παρατηρούνται ζώνες στα 122, 152, 248, 260, 377, 478, 786, 818 και 877 cm^{-1}. Οι ζώνες στα 377 και 877 cm^{-1} έχουν ήδη ταυτοποιηθεί ως φωνόνια συμμετρίας A_{1g}, ενώ από τις υπόλοιπες οι πλέον έντονες στα 122, 478 και 786 cm^{-1} ταυτοποιούνται ως φωνόνια συμμετρίας B_{1g}. Η ασθενής ζώνη στα 248 cm^{-1}, δεν εμφανίζεται σε κανένα άλλο φάσμα όμως οι δύο άλλες στα 260 και 818 cm^{-1}

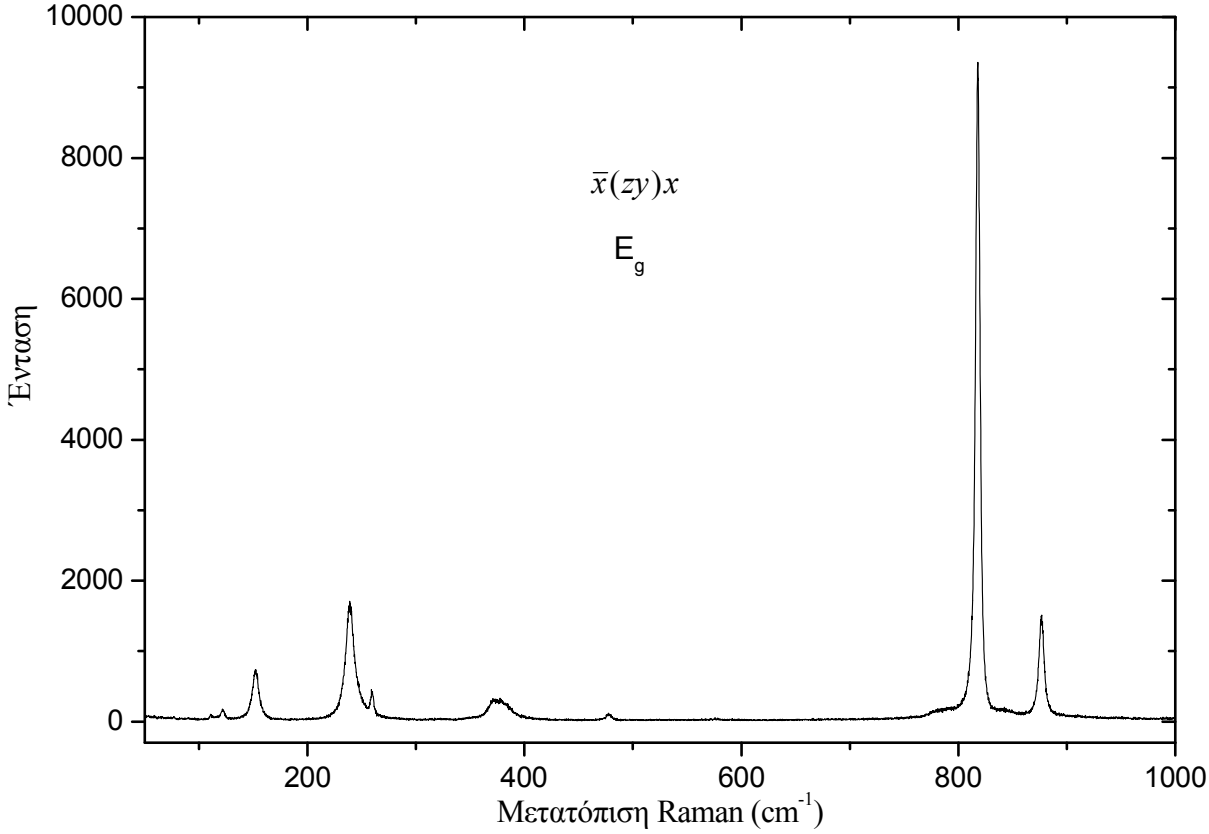
θεωρούνται διαρροές πόλωσης φωνονίων που αναδεικνύονται σε άλλες συνιστώσες σκέδασης. Πρέπει να αναφερθεί ότι επειδή οι ζώνες στα 377 και 786 cm^{-1} παρουσιάζουν μεγάλο εύρος και η προσαρμογή σε μια ζώνη ήταν δύσκολη, καθώς φαίνεται να περιέχουν κάποια ασυμμετρία, δοκιμάστηκε προσαρμογή δύο ζωνών. Για τη ζώνη στα 377 cm^{-1} η προσαρμογή με δύο ζώνες έδωσε τιμές στα 371 και 380 cm^{-1}, ενώ για τη ζώνη στα 786 cm^{-1} προέκυψαν οι τιμές 778 και 788 cm^{-1}. Τελικά επικράτησε η προσαρμογή σε μια ζώνη. Για τη διερεύνηση της φύσης αυτών των κορυφών χρησιμοποιήθηκε για τη διέγερση των φασμάτων και η κόκκινη γραμμή εκπομπής του laser Kr^{+}.



Σχήμα 6.5: Πολωμένο φάσμα Raman του $EuVO_4$ στη συνιστώσα σκέδασης $\bar{x}(yy)x$.

Στο φάσμα Raman της συνιστώσας σκέδασης $\bar{x}(zy)x$ (Σχήμα 6.6), στην οποία προβλέπεται η εμφάνιση φωνονίων συμμετρίας E_g, εμφανίζονται ζώνες στα 113, 122, 152, 239, 260, 377, 478, 818 και 877 cm^{-1}. Όπως ήταν αναμενόμενο η ένταση της ζώνης στα 877 cm^{-1} (έχει ήδη ταυτοποιηθεί ως φωνόνιο συμμετρίας A_{1g}) είναι σημαντικά μειωμένη, ενώ αναδεικνύεται η ζώνη στα 818 cm^{-1} που στις προηγούμενες συνιστώσες σκέδασης ήταν αμελητέα. Συνεπώς η ζώνη στα 818 cm^{-1} αποδίδεται σε φωνόνιο συμμετρίας E_g. Επίσης αυξάνεται σημαντικά η ένταση των ζωνών στα 152 και 239 cm^{-1} σε σχέση με το προηγούμενο φάσμα (Σχήμα 6.5) ενώ η κορυφή στα

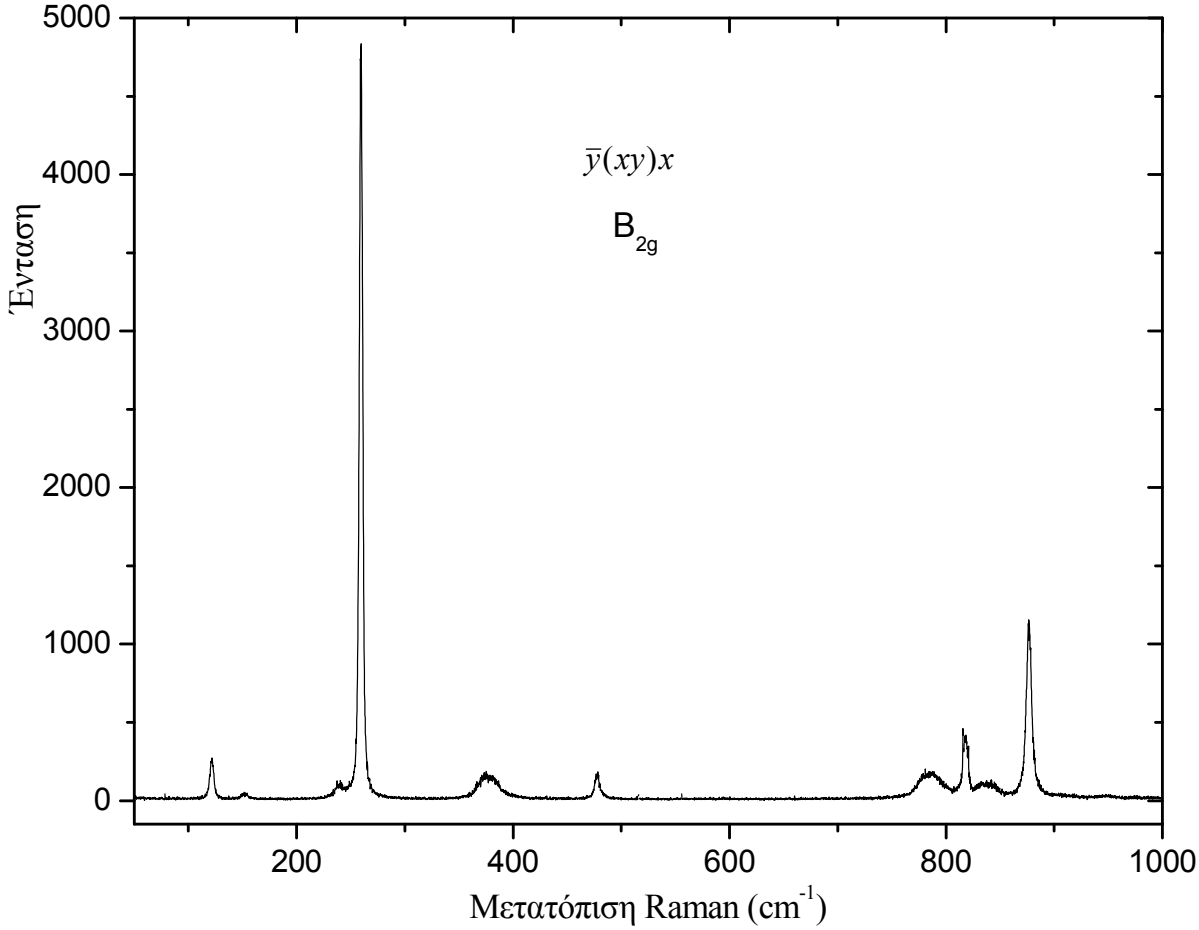
259 cm^{-1} δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή. Συνεπώς και οι ζώνες στα 152 και 239 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε φωνόνια συμμετρίας E_g. Η ίδια εικόνα κυριαρχεί και στο φάσμα Raman της συνιστώσας σκέδασης $\bar{x}(yz)x$. Επιπρόσθετα η ταυτοποίηση των φωνονίων συμμετρίας E_g επιβεβαιώνεται και από τα διασταυρωμένα φάσματα της γεωμετρίας 90^0 στις συνιστώσες σκέδασης $\bar{y}(zy)x$ και $\bar{y}(xz)x$, με διαφορετικές εντάσεις κορυφών καθώς τα στοιχεία του τανυστή στη γεωμετρία 90^0 είναι διαφορετικά από αυτά του τανυστή στη γεωμετρία της οπισθοσκέδασης. Όλες οι υπόλοιπες ζώνες αποδίδονται σε διαρροές πόλωσης φωνονίων εκτός από την πολύ ασθενή ζώνη στα 113 cm^{-1}, που όπως θα δούμε παρακάτω, δεν έχει χαρακτηριστικά κάποιου προβλεπόμενου φωνονίου.



Σχήμα 6.6: Πολωμένο φάσμα Raman του $EuVO_4$ στη συνιστώσα σκέδασης $\bar{x}(zy)x$.

Τέλος παρουσιάζεται το πολωμένο φάσμα Raman $\bar{y}(xy)x$ που καταγράφηκε στη γεωμετρία 90^0 (Σχήμα 6.7) στο οποίο αναμένεται η παρατήρηση του μοναδικού φωνονίου συμμετρίας B_{2g}, σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής. Πράγματι, σε αυτό το φάσμα αναδεικνύεται έντονα μόνο η ζώνη στα 260 cm^{-1}, ενώ οι υπόλοιπες ζώνες εμφανίζονται υποβαθμισμένες και προφανώς οφείλονται σε διαρροές πόλωσης από άλλες συνιστώσες σκέδασης. Έτσι, η έντονη ζώνη στα 260 cm^{-1} αποδίδεται στο μοναδικό φωνόνιο συμμετρίας B_{2g}. Επίσης, η ευρεία ζώνη στα 838 cm^{-1}

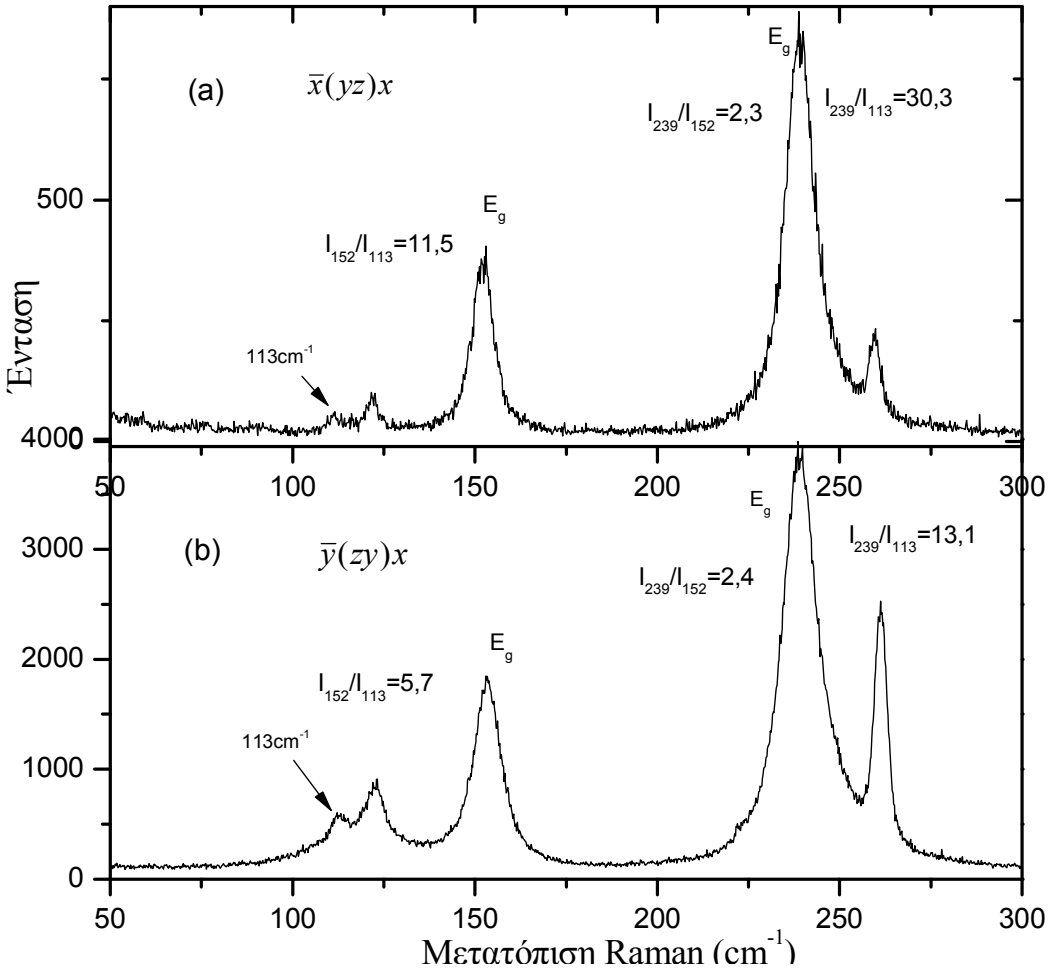
εμφανίζεται μόνο στα φάσματα $\bar{y}(zy)x$, $\bar{y}(xz)x$ και $\bar{y}(xy)x$ των 90^0 αλλά δεν έχει χαρακτήρα κάποιου φωνονίου. Επίσης σε κάποια φάσματα εμφανίστηκε μια πολύ ασθενής, ευρεία ζώνη περίπου στα 750 cm^{-1}, που όμως δεν έχει χαρακτήρα κάποιου φωνονίου και πιθανώς να οφείλεται σε δεύτερης τάξης σκέδαση Raman.



Σχήμα 6.7: Πολωμένο φάσμα Raman του $EuVO_4$ στην συνιστώσα σκέδασης $\bar{y}(xy)x$.

Προκειμένου να διευκρινιστεί η προέλευση της ασθενούς ζώνης στα 113 cm^{-1}, η οποία δεν αναδεικνύεται καθαρά σε κάποια από τα φάσματα, κρίθηκε σκόπιμο να καταγραφούν ακριβέστερα φάσματα με την γραμμή του laser Ar^+ στα 488nm. Συγκεκριμένα καταγράφηκαν πιο αναλυτικά φάσματα σε μικρότερη φασματική περιοχή γύρω από την κορυφή στα 113 cm^{-1}, μέσα στην οποία εμφανίζονται τα φωνόνια συμμετρίας E_g στα 152 και 239 cm^{-1}. Ο λόγος των εντάσεων των υπόλοιπων ζωνών προς την ένταση της ζώνης στα 113 cm^{-1} είναι ένα ενδεικτικό στοιχείο αν η ζώνη αυτή συμπεριφέρεται ως φωνόνιο συμμετρίας E_g, καθώς προβλέπεται να μεταβάλλεται η ένταση της ομοιόμορφα με τις ταυτοποιημένες ως E_g συμμετρίας, δηλαδή ο λόγος των εντάσεων τους να είναι ο ίδιος σε όλες τις γεωμετρίες. Επομένως καταγράφηκαν δύο φάσματα σε γεωμετρία 180^0 (ένα διασταυρωμένων πολώσεων $\bar{x}(yz)x$ και ένα $\bar{y}(zz)x$) και δύο διασταυρωμένα σε

γεωμετρία 90^0. Ενδεικτικά κάποια από αυτά τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8 με υπολογισμένους τους λόγους των εντάσεων. Στο ίδιο Σχήμα δίνονται διάφοροι λόγοι εντάσεων των ζωνών στα 113, 152 και 239 cm^{-1}. Από τη σύγκριση των εντάσεων προκύπτει ότι η ζώνη στα 113 cm^{-1} δεν μπορεί να προέρχεται από σκέδαση Raman κάποιου φωνονίου.



Σχήμα 6.8: Πολωμένα φάσματα Raman $\bar{x}(yz)x$ (a) και $\bar{y}(zy)x$ (b) του $EuVO_4$ στην περιοχή 50 έως 300cm^{-1} που έχουν διεγερθεί με τις γραμμές του laser Ar^+ στα 488nm και 514,5nm αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα εννέα από τα δώδεκα που προβλέπονται για τη δομή τύπου ζιρκονίτη φωνόνια του $EuVO_4$ που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τα εξής φωνόνια: $2A_{1g}+3B_{1g}+B_{2g}+3E_g$. Τα τρία πρώτα φωνόνια είναι εξωτερικά, ενώ όλα τα υπόλοιπα εσωτερικά.

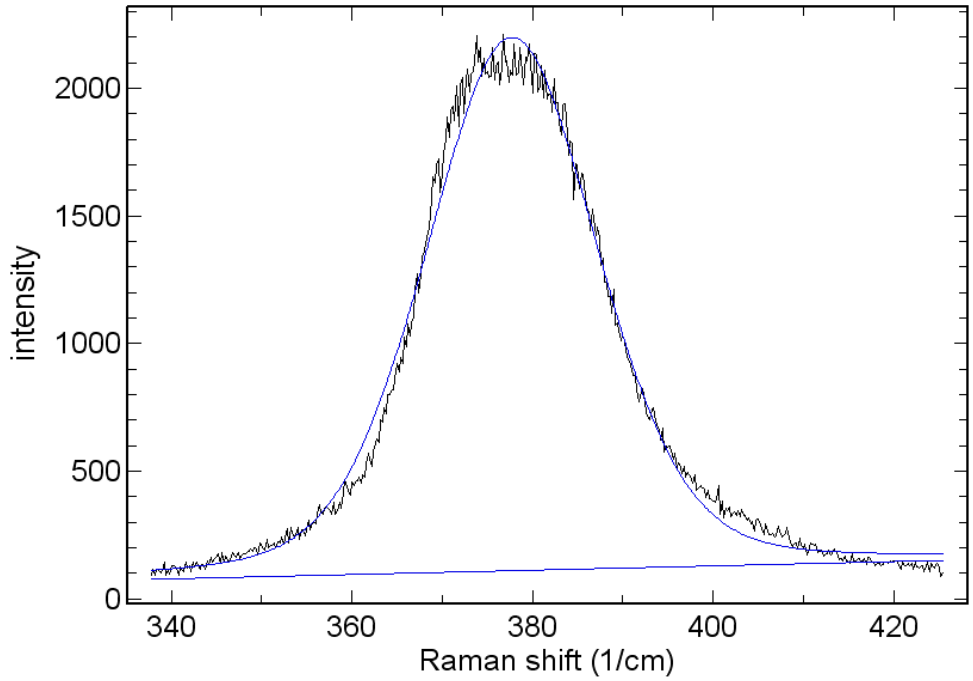
EuVO4		
ω (cm^{-1})	συμμετρία	χαρακτήρας
122,0 ± 0,3	B_{1g}	εξωτ. μεταφορικός
152,4 ± 1,1	E_g	εξωτ. μεταφορικός
239,1 ± 0,8	E_g	εξωτ. περιστροφικός
260,0 ± 0,8	B_{2g}	εσωτερικός
377,0 ± 1,2	A_{1g}	εσωτερικός
477,7 ± 0,5	B_{1g}	εσωτερικός
786,0 ± 1,3	B_{1g}	εσωτερικός
817,5 ± 0,4	E_g	εσωτερικός
876,7 ± 0,4	A_{1g}	εσωτερικός

Πίνακας 6.2: Τιμές συχνοτήτων και συμμετρίες που αποδίδονται για τα ενεργά κατά Raman φωνόνια του $EuVO_4$.

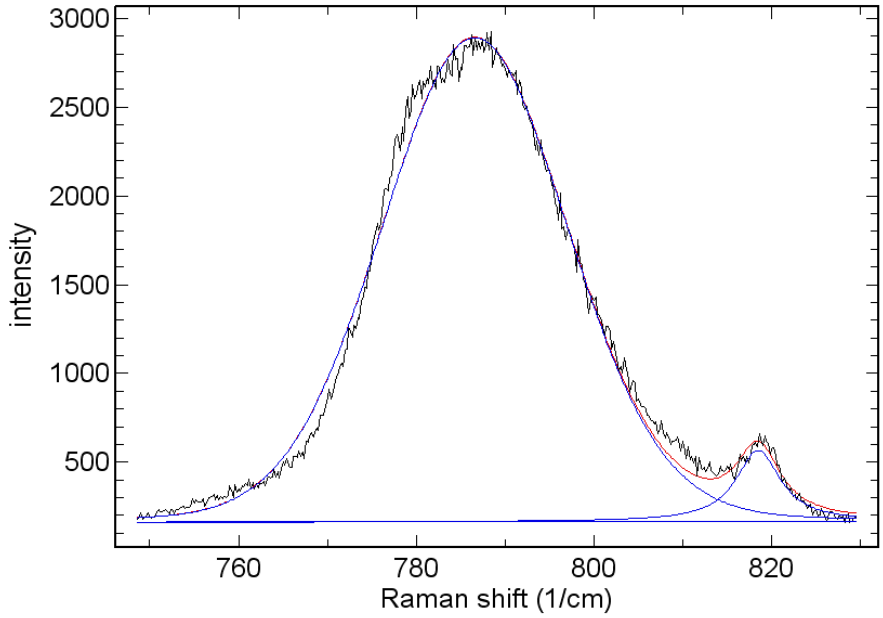
Σύμφωνα με άλλα πειράματα φασματοσκοπίας Raman για τα $TbVO_4$ και $DyVO_4$ [Duc 89], οι συχνότητες των αντίστοιχων φωνονίων που καταγράφηκαν είναι πολύ κοντά σε τιμή με τις συχνότητες των φωνονίων του κρυστάλλου $EuVO_4$. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα άτομα Tb και Dy έχουν μικρή διαφορά στο ατομικό τους βάρος με το $EuVO_4$ καθώς γειτνιάζουν με το Eu στον περιοδικό πίνακα, επομένως οι μάζες των κατιόντων Tb, Dy και Eu μεταξύ των βαναδίδιων αυτών δεν μεταβάλλουν σημαντικά τις συχνότητες των φωνονίων τους. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με τα πειράματα των Duclos et al, δύο ζώνες στα φάσματα Raman σε κανονικές πιέσεις των $TbVO_4$ και $DyVO_4$, οι οποίες έχουν συχνότητες παρόμοιες με τις ζώνες του $EuVO_4$ στα 239 και 260 cm^{-1} ταυτοποιούνται ως φωνόνια συμμετρίας B_g και E_g αντίστοιχα, ενώ στην παρούσα εργασία ταυτοποιούνται ως συμμετρίας E_g και B_{2g} αντίστοιχα. Όλες οι υπόλοιπες ταυτοποιήσεις συμφωνούν με την συγκεκριμένη αναφορά [Duc 89].

Μελέτη των κορυφών στα 377 και 786 cm^{-1}

Οι ζώνες με συχνότητες 377 και 786 cm^{-1}, οι οποίες είναι συμμετρίας A_{1g} και B_{1g} αντίστοιχα, είναι αρκετά διευρυμένες και αυτό αποτυπώνεται και στη δυσκολία προσαρμογής με μία ζώνη των κορυφών αυτών, όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.9 και 6.10.

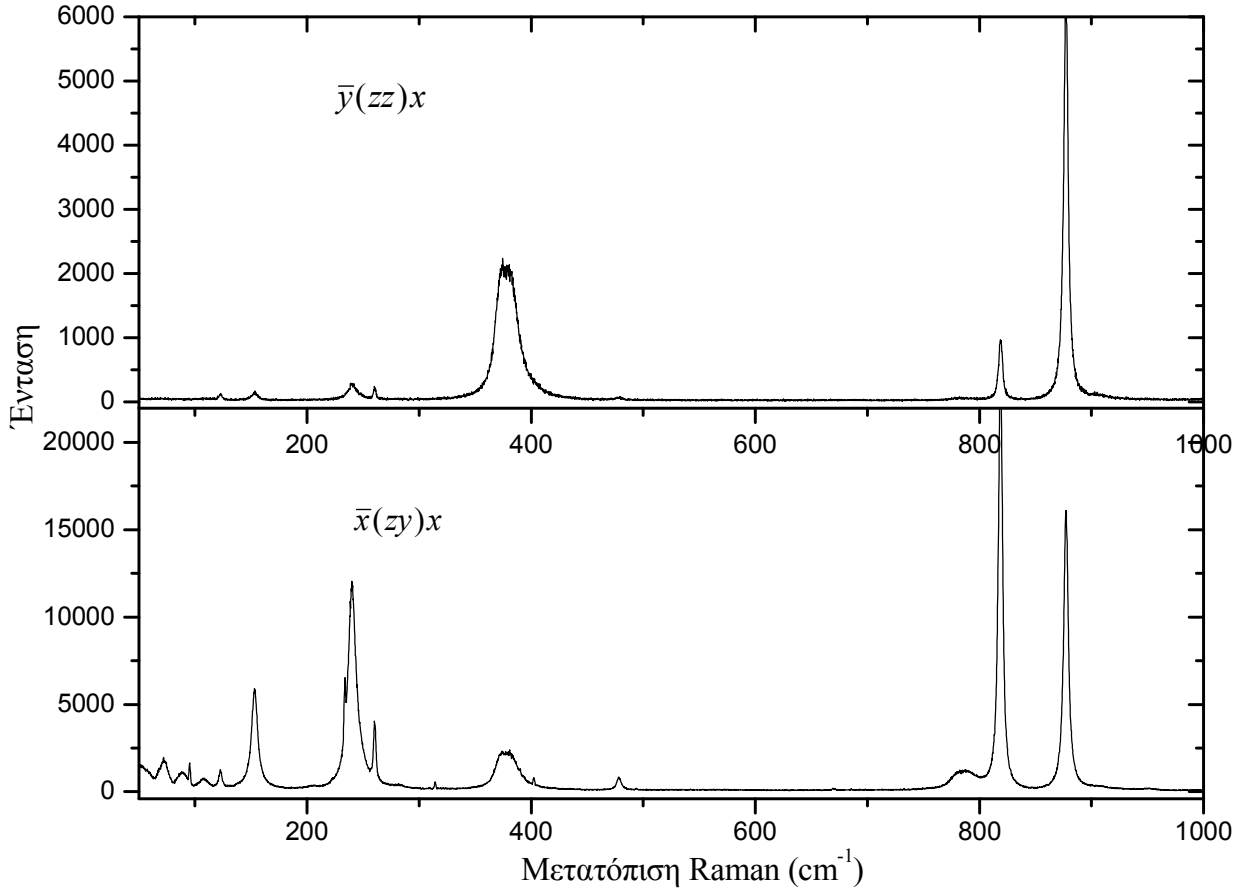


Σχήμα 6.9: Η ζώνη στα 377 cm^{-1} όπως καταγράφηκε και μετά από προσαρμογή (συνεχής καμπύλη) σε μια ζώνη.



Σχήμα 6.10: Η ζώνη στα 786 cm^{-1} όπως καταγράφηκε και μετά από προσαρμογή (συνεχής καμπύλη) σε μια ζώνη.

Για να διαπιστωθεί εάν το μεγάλο εύρος των δύο ζωνών οφείλεται σε φωταύγεια όταν η διέγερση γίνεται με τη γραμμή στα 514,5nm του laser Ar^+, χρησιμοποιήθηκε και η κόκκινη γραμμή του laser Kr^+ στα 647,1nm, διότι με αυτό το μήκος κύματος διέγερσης δεν παρουσιάζεται φωταύγεια. Καταγράφηκαν δύο φάσματα Raman $\bar{x}(yy)x$ και $\bar{x}(zy)x$ στη γεωμετρία οπισθοσκέδασης, ενώ στη γεωμετρία 90^0 καταγράφηκαν φάσματα $\bar{y}(xy)x$, $\bar{y}(zy)x$, $\bar{y}(xz)x$ και $\bar{y}(zz)x$. Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζονται ενδεικτικά δύο φάσματα στη σκέδαση 180^0 και 90^0. Οι ζώνες που εμφανίζονται στα φάσματα που προέκυψαν με την κόκκινη γραμμή στα 95 cm^{-1}, 233 cm^{-1} και 314 cm^{-1} αντιστοιχούν στις γραμμές πλάσματος του laser Kr^+ στα 647,1nm με συχνότητες 97 cm^{-1}, 236 cm^{-1} και 310 cm^{-1}.



Σχήμα 6.11: Δύο ενδεικτικά φάσματα $\bar{x}(zz)x$ και $\bar{y}(zy)x$ του $EuVO_4$ με διέγερση μέσω της γραμμής στα 647,1nm του laser Kr^+.

Όπως διαπιστώθηκε από όλα τα φάσματα και όπως παρατηρούμε από τα δύο παραπάνω φάσματα $\bar{y}(zy)x$ και $\bar{y}(zz)x$ τα εύρη των ζωνών 377 και 787 cm^{-1} δεν μεταβάλλονται σημαντικά, συνεπώς το μεγάλο εύρος τους δεν οφείλεται σε φαινόμενα φωταύγειας.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 6ου ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr, J. Phys. Chem. Solids, **50**, No.8, 769-775 (1989).
- S. P. S. Porto, R. S. Krishnan, Bell Telephone Laboratories Inc., vol **43**, No.3 (1967).
- Ι. Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Τομές Φυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα (2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman σε υψηλές πιέσεις του κρυστάλλου $EuVO_4$ και μια επισκόπηση της βιβλιογραφίας για άλλα υλικά σε υψηλές πιέσεις, συναφή με τον υπό μελέτη κρύσταλλο. Η συμπίεση του κρυστάλλου έγινε με την κυψελίδα άκμονος διαμαντιού (DAC) στην οποία έγινε αναφορά σε προηγούμενο κεφάλαιο και όλα τα μη πολωμένα φάσματα διεγέρθηκαν με την ισχυρότερη γραμμή του laser Ar^+ στα 514,5nm και σε ένταση που ποίκιλε μεταξύ 200 και 300mW. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρείς σειρές μετρήσεων με αύξηση της πίεσης και στη συνέχεια μείωση, ενώ η μέγιστη πίεση η οποία εφαρμόστηκε ήταν 8,5GPa. Παρατηρήθηκε μια μεταβολή φάσης περίπου στα 6,0GPa από τη δομή ζικρονίτη στη δομή scheelite με εμφάνιση νέων κορυφών, εξαφάνιση παλαιών και επιπλέον διαχωρισμός της κορυφής που αντιστοιχεί στο φωνόνιο A_{1g} στα 377 cm^{-1} σε δύο κορυφές με συχνότητες στα 362 cm^{-1} και 381 cm^{-1}. Διαπιστώθηκε ότι η μεταβολή φάσης είναι μη αντιστρεπτή καθώς κατά την αποσυμπίεση του κρυστάλλου η μορφή του φάσματος Raman δε μεταβάλλεται. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι γενικά σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες περίθλασης ακτίνων-Χ [Err 09] και φωταύγειας [Che 89] όσον αφορά στη μεταβολή φάσης από ζιρκονίτη σε scheelite σε υψηλές πιέσεις. Εντούτοις η κρίσιμη πίεση στην οποία συμβαίνει η μεταβολή φάσης διαφέρει από τις μελέτες φωταύγειας, όπου η μεταβολή συμβαίνει στα 4,5GPa και περίθλασης ακτίνων-Χ στα 7,8GPa.

Στις επόμενες ενότητες γίνεται επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με την επίδραση της πίεσης σε κρυστάλλους ορθοβαναδιδίων, παρατίθενται και σχολιάζονται τα φάσματα Raman του $EuVO_4$ με αυξανόμενη πίεση και παρουσιάζονται τα διαγράμματα που δίνουν την επίδραση της

πίεσης στη συχνότητα των φωνονίων Raman. Υπολογίζεται ο ρυθμός μεταβολής των κυματάριθμων $\frac{d\omega}{dP}$ του κάθε φωνονίου απ' όπου υπολογίζονται οι παράμετροι Grüneisen για κάθε φωνόνιο. Από τις τιμές και το πρόσημο των παραμέτρων Grüneisen βγάζουμε συμπεράσματα για τον χαρακτήρα των ταλαντώσεων και την μεταβολή φάσης. Επίσης γίνεται σύγκριση με τις μεταβάσεις φάσης σε δομή scheelite άλλων κρυστάλλων βαναδιδίων.

7.2 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΟΡΘΟΒΑΝΑΔΙΔΙΩΝ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ

Εκτός από τις συνήθεις μεταβολές στη συχνότητα, το εύρος και την ένταση των φωνονίων η εφαρμογή υδροστατικής πίεσης σε μια πληθώρα κρυστάλλων τετραγωνικής δομής ζιρκονίτη, όχι μόνο βαναδιδίων, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δομικών μεταβολών φάσης σε μια κρίσιμη πίεση, ή μια σειρά μεταβολών φάσης με αυξανόμενες πιέσεις. Κρύσταλλοι χρωμιδίων (chromates), όπως το $CaCrO_4$ και αρσενιδίων (arsenates) μεταβαίνουν από τη δομή ζιρκονίτη σε δομή scheelite [Lon 05, Duc 89], φωσφίδια όπως το $TbPO_4$ μεταβαίνουν από τη δομή ζιρκονίτη σε μονοκλινική δομή, πιθανώς δομή μοναζίτη ($P2_1/n$ κατά Hermann-Mauguin) [Tat 08] , ενώ αρκετοί κρύσταλλοι βαναδιδίων σπάνιων γαιών, όπως το $DyVO_4$, $TbVO_4$, YVO_4, $ScVO_4$ και το $LuVO_4$ μεταβαίνουν από τη δομή ζιρκονίτη στη δομή scheelite [Err 09, Duc 89, Jay 87]. Εξαίρεση αποτελεί ο κρύσταλλος $CeVO_4$ ο οποίος σε υψηλές πιέσεις ακολουθεί την αλληλουχία μεταβολών φάσης ζιρκονίτης→μοναζίτης→scheelite [Liu 86]. Επίσης υπάρχουν ενδείξεις ότι στα προηγούμενα βαναδίδια συμβαίνει και μια δεύτερη μεταβολή φάσης από scheelite σε μονοκλινική δομή, πιθανώς δομή fergusonite (I2/a) [Err 09, Duc 89].

Ο κρύσταλλος $LuVO_4$ υφίσταται μια μη αντιστρεπτή μεταβολή φάσης κοντά στα 8,9GPa, όπως προκύπτει από πειράματα περίθλασης ακτίνων-X [Err 09] και μέχρι τα 14,4GPa φαίνεται να συνυπάρχουν η δομή scheelite με την αρχική φάση. Στα 21,9GPa συμβαίνει καθαρή μετάβαση στη φάση fergusonite, όμως η μετάβαση αυτή είναι αντιστρεπτή. Στα ίδια πειράματα παρατηρήθηκε δομική μεταβολή φάσης στο $ScVO_4$ από ζιρκονίτη σε scheelite περίπου στα 8,7GPa, ενώ μέχρι το ανώτερο όριο στα 27,2GPa δεν παρατηρήθηκε κάποια άλλη μεταβολή. Δεδομένου ότι το $ScVO_4$

είναι το λιγότερο συμπιεστό από όλα τα βαναδίδια η μείωση του όγκου του κατά τη μεταβολή φάσης είναι κατά 9% μικρότερη από κάθε άλλο βαναδίδιο [Err 09]. Επιπρόσθετα, το $ScVO_4$ έχει μελετηθεί και με φασματοσκοπία Raman σε υψηλές πιέσεις, όπου και διαπιστώθηκε η ίδια μη αντιστρεπτή μεταβολή φάσης σε πίεση 8,5GPa [Pan 11].

Το φάσμα Raman των ορθοβαναδιδίων RVO_4 κανονικές συνθήκες πίεσης χωρίζεται χοντρικά σε δύο περιοχές, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (250 έως 500 cm^{-1}), που περιέχει τις ταλαντώσεις κάμψης και την περιοχή υψηλών συχνοτήτων (800 έως 950 cm^{-1}) που περιέχει τις συμμετρικές ή αντισυμμετρικές ταλαντώσεις έκτασης. Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων παρατηρούνται καθαρές ταλαντώσεις πλέγματος που οφείλονται σε μεταφορικές (T) ή περιστροφικές (R) κινήσεις των ιόντων R^{+3} και $(VO_4)^{-3}$. Σε αρκετά ορθοβαναδίδια έχει παρατηρηθεί το μαλάκωμα δύο φωνονίων συμμετρίας B_{2g} και $T(E_g)$ με την πίεση γεγονός που αποτελεί ένδειξη για επερχόμενη μεταβολή φάσης [Pan 11]. Στη φάση της δομής scheelite χαμηλότερης συμμετρίας τα βαναδικά τετράεδρα VO_4 είναι πυκνά στοιβαγμένα στη θεμελιώδη κυψελίδα καθώς επιτρέπονται ευκολότερα οι σύμφωνες περιστροφές των τετραέδρων σε σχέση με την υψηλότερης συμμετρίας δομή ζιρκονίτη. Το μήκος των δεσμών V-O δεν αλλάζει σημαντικά, καθώς τα βαναδικά τετράεδρα θωρείται ότι παραμένουν συμπαγή, ενώ αντίθετα μεταβάλλεται η ακτίνα του κατιόντος R του κρυστάλλου.

Η μεταβολή φάσης από δομή ζιρκονίτη σε δομή scheelite έχει παρατηρηθεί και στο YVO_4 στα 7,5GPa που μελετήθηκε με χρήση φασματοσκοπιών Raman και απορρόφησης [Jay 87]. Κατά τη μετάβαση στη δομή scheelite μειώνονται οι συχνότητες των φωνονίων υψηλής συχνότητας που υπήρχαν στη δομή ζιρκονίτη και για την εξήγηση αυτής της μείωσης έχουν προταθεί δύο πιθανοί μηχανισμοί. Ο πρώτος είναι η μεταφορά φορτίου (charge transfer) από το οξυγόνο στο βανάδιο, ή από οξυγόνο στο ύττριο (ή στο εκάστοτε κατιόν R σπάνιας γαίας) και ο δεύτερος είναι η αύξηση μήκους των δεσμών V-O. Ο πρώτος μηχανισμός θεωρείται και ο πιο πιθανός καθώς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα βαναδικά τετράεδρα θεωρούνται συμπαγείς δομές των οποίων το μήκος των δεσμών που συγκρατούν τα οξυγόνα και τα βανάδια δε μεταβάλλεται. Στις μετρήσεις οπτικής απορρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια εργασία [Jay 87], παρατηρήθηκε απότομη μεταβολή της απορρόφησης κοντά στην κρίσιμη πίεση των 7,5GPa. Αυτό υποδηλώνει μια αναδιάταξη των ηλεκτρονιακών σταθμών του κρυστάλλου και μείωση της απόστασης των ενεργειακών επιπέδων. Η μεταφορά φορτίου είναι η μία πιθανή εξήγηση της παρατήρησης αυτής, ενώ λιγότερο πιθανή είναι η μεταβολή στο μήκος του δεσμού V-O που συνεπάγεται τη μεταβολή της ενέργειας της στάθμης d του βαναδίου.

Δύο άλλοι κρύσταλλοι βαναδιδίων σπάνιων γαιών που έχουν μελετηθεί είναι το $TbVO_4$ και $DyVO_4$ τα οποία υφίστανται δομική μετάβαση στη φάση scheelite στα 6,6GPa και 6,5GPa αντίστοιχα [Duc 89]. Στην ίδια εργασία των Duclos et al έγινε η ίδια υπόθεση για τους δύο μηχανισμούς που συνοδεύουν την μεταβολή στην οπτική απορρόφηση των κρυστάλλων. Από τις οπτικές μετρήσεις προέκυψε μια σχεδόν γραμμική μείωση της ενέργειας των φωτονίων με την αύξηση της πίεσης. Από θεωρητικούς υπολογισμούς σε πιέσεις στα 75GPa και 90GPa, το $TbVO_4$ και το $DyVO_4$ αντίστοιχα, «μεταλλοποιούνται», με την αυθαίρετη προϋπόθεση ότι η αύξηση της πίεσης θα συνεχίζεται χωρίς καινούργια μετάβαση φάσης. Εντούτοις η δομή scheelite φαίνεται να είναι σταθερή μέχρι τα 30GPa και σε μεγαλύτερες πιέσεις τα υλικά μεταβαίνουν σε καινούργια φάση μονοκλινικής δομής. Η μεταβολή φάσης από τη δομή ζιρκονίτη στη δομή scheelite είναι πρώτης τάξης, που σημαίνει ότι συμβαίνει απότομα, ενώ η μετάβαση από τη δομή scheelite στη μονοκλινική δομή είναι δεύτερης τάξης και είναι αντιστρεπτή.

Αναφορικά με τον κρύσταλλο $EuVO_4$ έχουν γίνει μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X [Err 09] και φωταύγειας [Che 94] σε υψηλές πιέσεις. Στην περίπτωση των πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X παρατηρήθηκε μια πρώτη μεταβολή φάσης από ζιρκονίτη σε scheelite στα 7,8GPa με ανάδειξη καινούργιων κορυφών περίθλασης ενώ στα 15,1GPa εξαφανίζονται πλήρως οι κορυφές της φάσης ζιρκονίτη. Η μεταβολή φάσης αποδείχτηκε μη αντιστρεπτή. Στη συνέχεια με περαιτέρω αύξηση της πίεσης στα 20,9GPa λαμβάνει χώρα μια δεύτερη μεταβολή φάσης από τη δομή scheelite σε μονοκλινική δομή, πιθανότατα σε δομή fergusonite, η οποία είναι αντιστρεπτή. Επίσης, προκύπτει ότι στη δομή scheelite ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας μειώνεται κατά 10% λόγω μείωσης των διαστάσεων της, ενώ κατά τη δεύτερη μετάβαση δεν παρατηρείται μεταβολή του όγκου.

Κατά την εφαρμογή πίεσης σε κρυστάλλους με δομές ζιρκονίτη και scheelite η συστολή στους τρείς άξονες είναι ανισοτροπική. Στην πρώτη περίπτωση ο άξονας c είναι ο λιγότερο συμπιεστός από τους τρεις άξονες της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο ίδιος άξονας είναι ο περισσότερο συμπιεστός. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι κατά τη μεταβολή φάσης τα τετράεδρα VO_4 διατάσσονται κατά μήκος του άξονα a και θεωρούμενα ως συμπαγείς μονάδες τον καθιστούν λιγότερο συμπιεστό από τον c [Err 09]. Επιπρόσθετα, το μέτρο ελαστικότητα όγκου είναι μεγαλύτερο στη δομή scheelite γεγονός που σημαίνει ότι η δομή scheelite είναι λιγότερη συμπιεστή από τη δομή ζιρκονίτη. Επίσης οι Prewitt και Hazen [Haz 97] διαπίστωσαν ότι το μέτρο ελαστικότητας όγκου συσχετίζεται με τη συμπιεστότητα των πολυέδρων AO_8 και ότι η μείωση του μήκους των δεσμών A-O αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας.

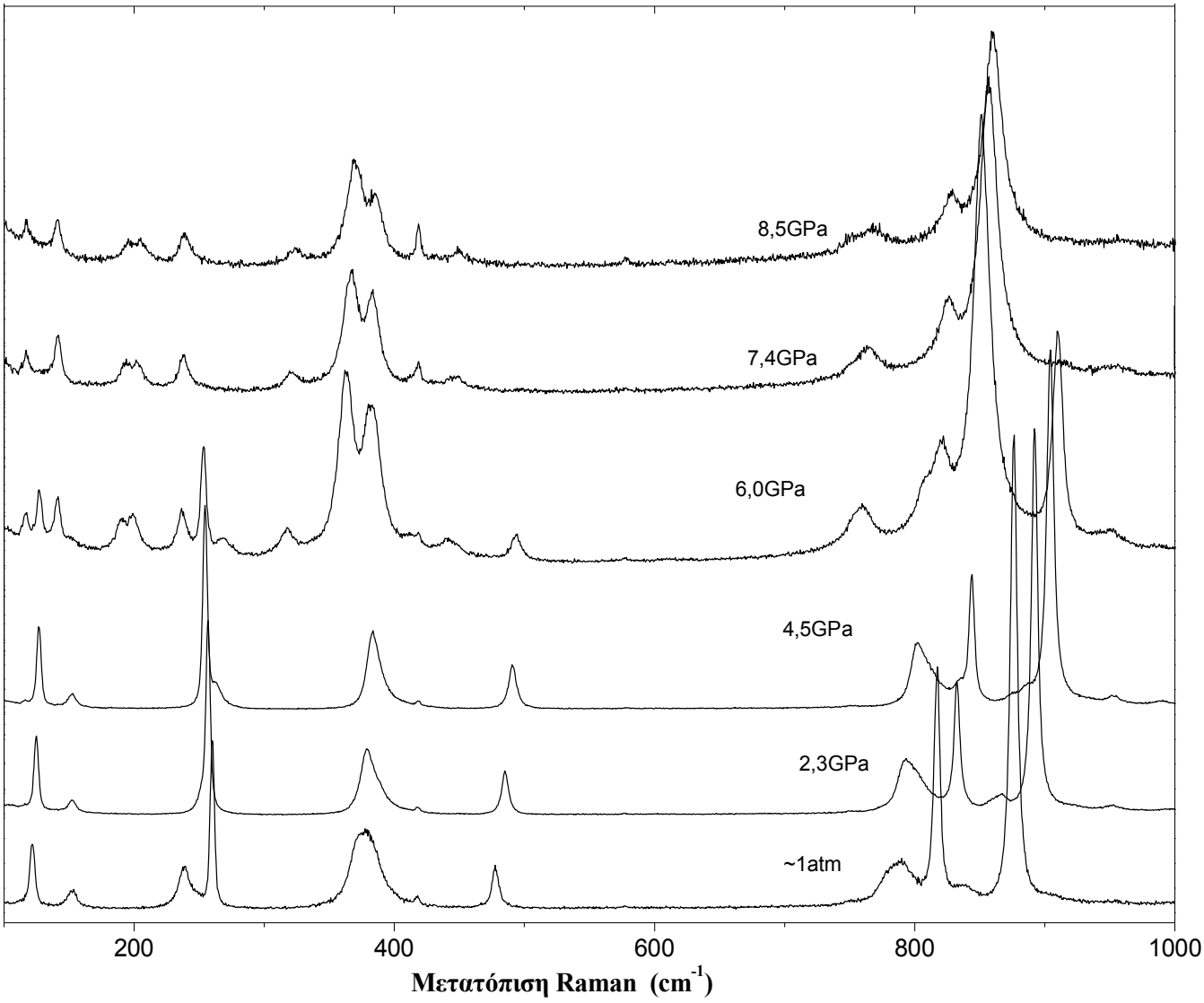
Το γεγονός ότι, άλλοι κρύσταλλοι ABO_4 με δομή ζιρκονίτη, όπως οι κρύσταλλοι $LuVO_4$ και $EuVO_4$ παρουσιάζουν μεταβολή φάσης σε δομή scheelite σε υψηλές πιέσεις είναι σημαντικό για τον ακόλουθο λόγο: Αρχικά είχε θεωρηθεί ότι στα μέταλλα των λανθανίδων η σύζευξη των

ταλαντώσεων πλέγματος με το ηλεκτρονιακό σπίν της υποστιβάδας 4f θα μπορούσε να προκαλέσει ανωμαλίες στους κρυστάλλους ABO_4 σε υψηλές πιέσεις. Όμως με βάση τα αποτελέσματα, τα ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 4f σε υψηλές πιέσεις δεν επηρεάζουν τη δομική συμπεριφορά των ορθοβαναδιδίων στη δομή scheelite τουλάχιστον έως τα 27GPa. Αντίθετα, στα βαναδίδια και τα χρωμίδια η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων της υποστιβάδας 3d των μετάλλων μετάπτωσης (V, Cr) μπορεί να κάνει τη δομή ζιρκονίτη πιο ασταθή υπό συνθήκες πίεσης.

Οι μετρήσεις φωταύγειας που πραγματοποιήθηκαν στον κρύσταλλο $EuVO_4$ [Che 94] έδειξαν μια μη αντιστρεπτή μεταβολή φάσης στα 4,5GPa, μέσω της εμφάνισης ανωμαλιών στο φάσμα φθορισμού του κρυστάλλου, ενώ στα 5,6GPa η μεταβολή φάσης δείχνει να έχει ολοκληρωθεί με την εμφάνιση δύο καινούργιων κορυφών. Το φάσμα στην καινούργια φάση υποδηλώνει γραμμές φωταύγειας από ιόντα Eu^{+3} που καταλαμβάνουν θέσεις συμμετρίας D_{2d} και όχι S_4, όπως ισχύει στη δομή ζιρκονίτη. Αφού στη δομή scheelite τα κατιόντα καταλαμβάνουν θέσεις D_{2d} αυτό συνηγορεί ότι η μεταβολή φάσης γίνεται προς αυτή τη δομή. Η κρίσιμη πίεση της μεταβολής στα 4,5GPa είναι μικρότερη σε σχέση με αυτές των υπόλοιπων βαναδιδίων που προαναφέρθηκαν και ειδικά των $TbVO_4$ και $DyVO_4$, τα κατιόντα των οποίων είναι πολύ κοντά στον περιοδικό πίνακα με το Eu. Αυτό με βάση τους Chen et al [Che 09] αποδίδεται στη μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε θερμοκρασία δωματίου της μετάβασης στο $EuVO_4$ σε σχέση με τις αντίστοιχες ενέργειες των $TbVO_4$ και $DyVO_4$. Όπως θα δούμε παρακάτω η κρίσιμη τιμή πίεσης για τη μετάβαση φάσης στα φάσματα Raman είναι μεγαλύτερη από την τιμή που παρατηρήθηκε στις μετρήσεις φωταύγειας.

7.3 ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ $EuVO_4$ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ-ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ GRÜNEISEN.

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια από τα μη πολωμένα φάσματα Raman που καταγράφηκαν υπό συνθήκες αυξανόμενης υδροστατικής πίεσης μέχρι και τα 8,5GPa. Από τα φάσματα του Σχήματος 7.1 διαπιστώνεται ότι σε κανονικές συνθήκες πίεσης (~1atm) παρατηρούνται εννέα ζώνες Raman που αντιστοιχούν σε ισάριθμα φωνόνια, δηλαδή δεν παρατηρούνται μόνο 3 φωνόνια, όπως και στην περίπτωση των πολωμένων φασμάτων (Σχήματα 6.4 έως 6.7). Αναλυτικά παρατηρούνται τα ακόλουθα φωνόνια: B_{1g} στα 122, E_g στα 152, E_g στα 239, B_{2g} στα 260, A_{1g} στα 377, B_{1g} στα 478, B_{1g} στα 786, E_g στα 818 και A_{1g} στα 877cm^{-1}.

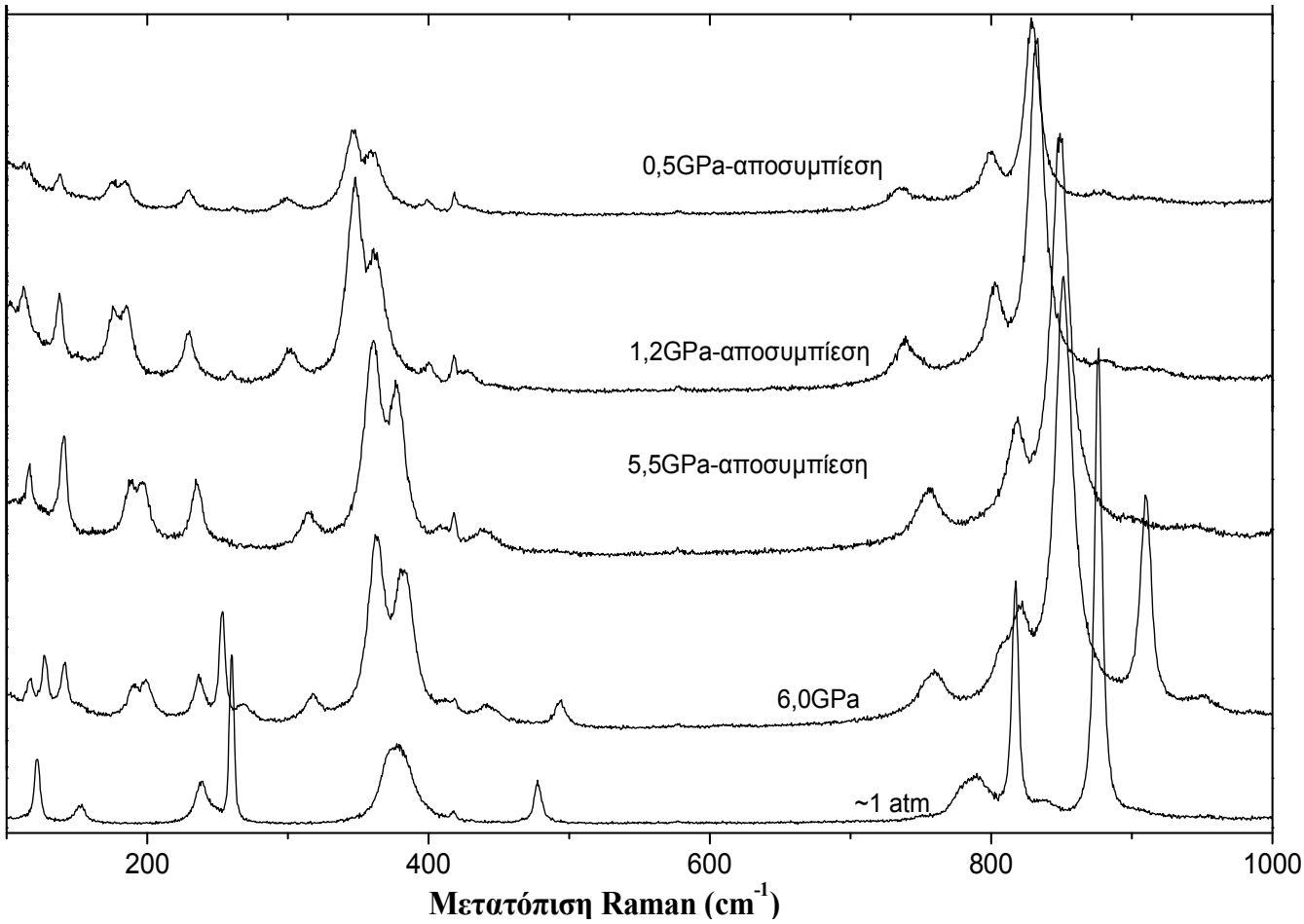


Σχήμα 7.1: Μη πολωμένα φάσματα Raman του $EuVO_4$ σε διάφορες τιμές αυξανόμενης πίεσης..

Οι παρατηρούμενες ζώνες στα 417cm^{-1}, της οποίας η συχνότητα δεν μεταβάλλεται με αύξηση της πίεσης, καθώς και στα 578 cm^{-1} που αναδεικνύεται σε υψηλότερες πιέσεις, οφείλονται σε σκέδαση Raman από το ζαφείρι του οπτικού παραθύρου της κυψελίδας υψηλών πιέσεων. Επίσης η ευρεία ζώνη στα 838 cm^{-1} που δεν αντιστοιχεί σε κάποιο φωνόνιο μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες στην αλληλουχία των φασμάτων μέχρι τα 6,0GPa. Οι συχνότητες των περισσότερων φωνονίων, εκτός από τις ζώνες στα 152 και 260 cm^{-1} με συμμετρίες E_g και B_{2g}, αντίστοιχα, αυξάνονται με την πίεση μέχρι τα 6,0GPa. Αντίθετα, οι συχνότητες των φωνονίων E_g και B_{2g} στα 152 και 260 cm^{-1}, αντίστοιχα, μειώνονται υποδηλώνοντας ότι αυτά τα δύο φωνόνια αντιστοιχούν σε μαλακούς τρόπους ταλάντωσης. Παρατηρούμε ότι στο φάσμα των 2,3GPa, το φωνόνιο B_{2g} στα 260 cm^{-1} υπερκαλύπτει το γειτονικό του E_g στα 239 cm^{-1}. Τα περισσότερα φωνόνια της δομής ζιρκονίτη παρουσιάζουν μείωση της έντασης τους μέχρι τα 6,0GPa. Εξάλλου, τα εύρη μερικών ζωνών που αντιστοιχούν σε φωνόνια της δομής ζιρκονίτη μειώνονται καθώς αυξάνεται η πίεση, ενώ αξιοσημείωτη είναι η μείωση του εύρους δύο διευρυμένων ζωνών που αντιστοιχούν σε φωνόνια A_{1g} και B_{1g} στα 377 και 786 cm^{-1}, αντίστοιχα, οι οποίες γίνονται περισσότερο ασύμμετρες από τη μια πλευρά. Η ένταση του φωνονίου B_{1g} στα 786 cm^{-1} μειώνεται συνεχώς με την πίεση και τελικά εξαφανίζεται στα 6,0GPa. Επίσης, για πιέσεις πάνω από 6,0GPa το φωνόνιο A_{1g} στα 377 cm^{-1} διαχωρίζεται σε δύο ζώνες στα 362 και 381 cm^{-1}, υποδηλώνοντας ότι κάποια μεταβολή φάσης λαμβάνει χώρα.

Το φάσμα Raman του κρυστάλλου σε πίεση 6,0GPa αλλάζει δραστικά, καθώς μερικά φωνόνια της δομής ζιρκονίτη εξαφανίζονται και εμφανίζονται νέες ζώνες Raman. Συγκεκριμένα εμφανίζονται νέες ζώνες στα 116, 141, 189, 199, 236, 317, 362, 381, 442 και 758 και 820 cm^{-1}, ενώ παραμένουν μερικά φωνόνια της δομής ζιρκονίτη. Πάνω όμως από τα 7,4Pa σχεδόν όλα αυτά τα φωνόνια της δομής ζιρκονίτη εξαφανίζονται, υποδηλώνοντας ότι οι δύο φάσεις πιθανότατα συνυπάρχουν στην περιοχή μεταξύ 6,0GPa και 7,4GPa. Στα φάσματα της νέας φάσης παραμένει μόνο η ζώνη στα 851 cm^{-1} η οποία αποτελεί συνέχεια του φωνονίου E_g στα 818 cm^{-1}. Η μορφή των φασμάτων καθώς και το πλήθος των φωνονίων που παρατηρούνται πάνω από 6,0GPa υποδηλώνει μια δομική μεταβολή φάσης του $EuVO_4$ σε μια φάση μικρότερης κρυσταλλογραφικής συμμετρίας. Τα φωνόνια της νέας φάσης παρουσιάζουν αύξηση της συχνότητας τους με την πίεση, εκτός από αυτό στα 141 cm^{-1} το οποίο φαίνεται ότι «μαλακώνει». Παρόλα αυτά, όπως προκύπτει παρακάτω, οι τιμές της συχνότητας του φωνονίου στα 141 cm^{-1} κατά την αποσυμπίεση μειώνονται, ενώ στην περίπτωση μαλακού τρόπου θα έπρεπε να αυξάνονται.

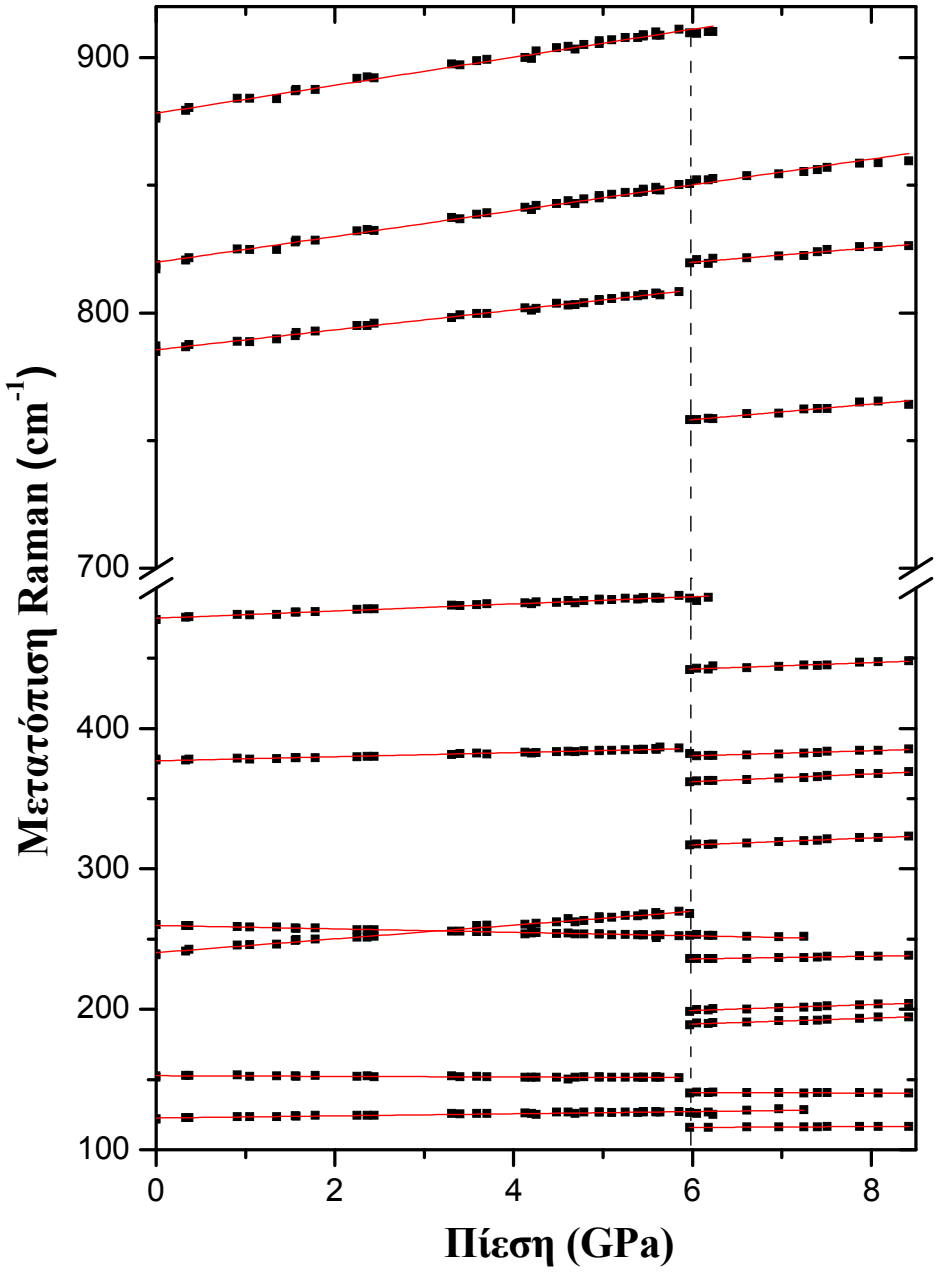
Από τη μορφή των φασμάτων που καταγράφηκαν στη διαδικασία της αποσυμπίεσης προκύπτει ότι η μετάβαση φάσης του $EuVO_4$ στη δομή scheelite είναι μη αντιστρεπτή (Σχήμα 7.2). Επιπλέον, κάτω από τα 5,5GPa εμφανίζεται μια ζώνη στα 409 cm^{-1} η οποία εμφανίζεται μόνο κατά την αποσυμπίεση. Όπως αναμένονταν, με την αποσυμπίεση του κρυστάλλου, οι συχνότητες των φωνονίων μειώνονται καθώς οι σταθερές του πλέγματος μεγαλώνουν με αποτέλεσμα οι σταθερές των δυνάμεων να μειώνονται. Οι μεταβολές αυτές όμως δεν επιφέρουν ξανά αλλαγή συμμετρίας στον κρύσταλλο.



Σχήμα 7.2: Μη πολωμένα φάσματα Raman του $EuVO_4$ σε διάφορες τιμές αυξανόμενης και μειούμενης πίεσης. Δραστικές αλλαγές παρατηρούνται στο φάσμα σε μία πίεση περίπου 6GPa με την εξαφάνιση μερικών ζωνών Raman και την εμφάνιση νέων ζωνών.

Στο Σχήμα 7.3 δίνονται τα διαγράμματα εξάρτησης των συχνοτήτων των φωνονίων Raman του $EuVO_4$ με την πίεση στη διαδικασία της αυξανόμενης πίεσης. Από την ασυνέχεια που εμφανίζουν τα περισσότερα διαγράμματα επιβεβαιώνεται ότι μια μεταβολή φάσης πρώτης τάξης συμβαίνει σε

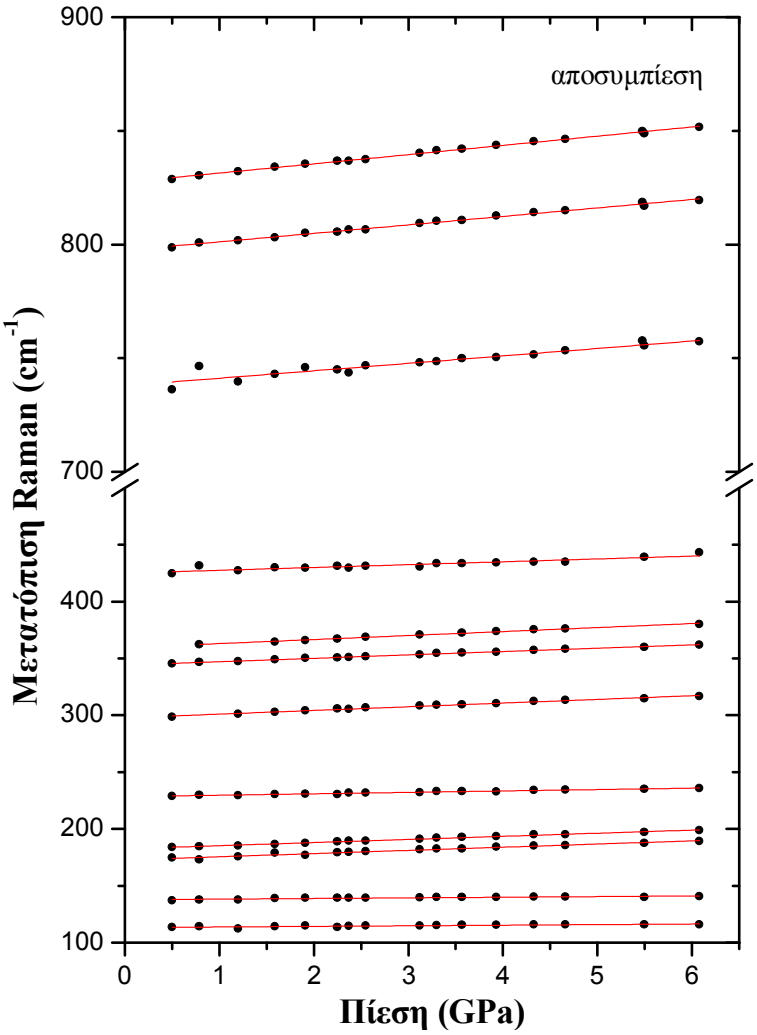
πίεση $P_C \approx 6{,}0$GPa. Όλα τα πειραματικά σημεία στις δύο φάσεις, δηλαδή κάτω και πάνω από την P_C, είναι προσαρμοσμένα σε βέλτιστες ευθείες ελαχίστων τετραγώνων.



Σχήμα 7.3: Διάγραμμα συχνοτήτων των φωνονίων του $EuVO_4$ συναρτήσει της πίεσης στη σειρά μετρήσεων με αυξανόμενη πίεση. Οι ασυνέχειες που παρατηρούνται στις φωνονιακές συχνότητες σε πίεση περίπου 6,0GPa σηματοδοτούν τη μεταβολή φάσης από δομή τύπου ζιρκονίτη σε δομή τύπου scheelite. Οι ευθείες γραμμές αποτελούν τις βέλτιστες ευθείες ελαχίστων τετραγώνων.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 7.3, οι κλίσεις σχεδόν όλων των φωνονίων της δομής ζιρκονίτη είναι θετικές καθώς οι συχνότητες τους αυξάνουν, ενώ οι αρνητικές κλίσεις των φωνονίων E_g και B_{2g} στα 152 και 260 cm^{-1}, αντίστοιχα, υποδηλώνουν χαρακτήρα «μαλακού» τρόπου. Μάλιστα λόγω της μείωσης της συχνότητας του φωνονίου στα 260 cm^{-1} με την πίεση, η πορεία του διασταυρώνεται με το φωνόνιο E_g στα 239 cm^{-1} σε μια πίεση περίπου 3,1GPa. Επίσης, υπάρχει

ασυνέχεια στην εξέλιξη του φωνονίου A_{1g} στα 377 cm^{-1} το οποίο διασπάται σε δύο κορυφές 362 και 381 cm^{-1} κατά τη μεταβολή φάσης. Επομένως η κορυφή στα 381 cm^{-1} δεν αποτελεί συνέχεια του φωνονίου A_{1g}. Οι κλίσεις των ζωνών στη νέα φάση είναι θετικές και μικρότερες των κλίσεων των φωνονίων στη δομή ζιρκονίτη (εκτός από την μικρή αρνητική κλίση της ζώνης στα 141 cm^{-1}), γεγονός που σημαίνει ότι αυτή είναι λιγότερο συμπιεστή από την προηγούμενη. Αυτό υποδηλώνει ότι η δομή scheelite για το $EuVO_4$ είναι πιο συμπαγής και σταθερή στις υψηλές πιέσεις και γενικότερα φαίνεται σταθερότερη σε σχέση με τη δομή ζιρκονίτη αφού παραμένει και μετά την αποσυμπίεση (βλέπε Σχήματα 7.2 και 7.4). Στο Σχήμα 7.4 δίνονται τα διαγράμματα συχνότητας των φωνονίων Raman της φάσης scheelite του $EuVO_4$ κατά τη χαλάρωση της πίεσης. Οι κλίσεις των διαγραμμάτων στην αποσυμπίεση είναι μικρότερες από τις κλίσεις της φάσης ζιρκονίτη. Επίσης παρατηρούμε ότι η κλίση του φωνονίου στα 137,8 cm^{-1}, το οποίο αποτελεί συνέχεια του φωνονίου στα 141 cm^{-1} κατά την αποσυμπίεση, είναι θετική.



Σχήμα 7.4: Διάγραμμα συχνοτήτων των φωνονίων του $EuVO_4$ στη δομή scheelite συναρτήσει της πίεσης κατά τη διαδικασία αποσυμπίεσης. Οι ευθείες γραμμές αποτελούν τις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων.

Από τις κλίσεις $\frac{d\omega}{dP}$(cm^{-1}/GPa) των Σχημάτων 7.3 και 7.4 και με βέλτιστες γραμμικές προσαρμογές υπολογίζουμε τις παραμέτρους Grüneisen γ_k για τα φωνόνια της δομής ζιρκονίτη και της νέας φάσης υψηλών πιέσεων του $EuVO_4$. Με βάση τη βιβλιογραφία από μετρήσεις σε υψηλές πιέσεις για το $EuVO_4$ [Err 09, Che 93] και από τη σύγκριση των φασμάτων Raman του $EuVO_4$ σε υψηλές πιέσεις με φάσματα άλλων κρυστάλλων ορθοβαναδιδίων προκύπτει ότι η νέα φάση αντιστοιχεί στη δομή scheelite. Το μέτρο ελαστικότητας όγκου της δομής ζιρκονίτη είναι B_0= 149GPa [Nie 02], ενώ της δομής scheelite είναι B_0= 199GPa [Ric 76]. Οι τιμές των παραμέτρων Grüneisen μαζί με τις κλίσεις των ευθειών και τις συχνότητες των αντίστοιχων φωνονίων για τις δύο φάσεις, παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.1 και 7.2, αντίστοιχα. Στον πίνακα 7.2 οι κλίσεις $\frac{d\omega}{dP}$ υπολογίστηκαν με βάση το διάγραμμα συχνότητας φωνονίων συναρτήσει της πίεσης κατά την αποσυμπίεση του Σχήματος 7.4.

ω (cm^{-1}) σε συνθήκες περιβάλλοντος στη δομή ζιρκονίτη	Συμμετρία	$\frac{d\omega}{dP}(cm^{-1}/GPa)$	γ_k Δομή ζιρκονίτη
122,0 ± 0.3	B_{1g}	0,76 ± 0,05	0,93 ± 0,06
152,4 ± 1,1	E_g	-0,23 ± 0,04	-0,22 ± 0,04
239,1 ± 0,8	E_g	4,90 ± 0,1	3,10 ± 0,06
260,0 ± 0,8	B_{2g}	-1,23 ± 0,04	-0,71 ± 0,02
377,0 ± 1,2	A_{1g}	1,46 ± 0,04	0,58 ± 0,02
477,7 ± 0,5	B_{1g}	2,56 ± 0,07	0,80 ± 0,03
786,0 ± 1,3	B_{1g}	3,90 ± 0,05	0,74 ± 0,01
817,5 ± 0,4	E_g	5,05 ± 0,07	0,92 ± 0,02
876,7 ± 0,4	A_{1g}	5,06 ± 0,15	0,93 ± 0,03

Πίνακας 7.1: Συχνότητες, συμμετρίες, κλίσεις $\frac{d\omega}{dP}$ και παράμετροι Grüneisen των φωνονίων Raman του $EuVO_4$ για τη φάση ζιρκονίτη.

ω (cm^{-1}) σε συνθήκες πίεσης ~0,5GPa Δομή scheelite	$\frac{d\omega}{dP}(cm^{-1}/GPa)$	γ_k Δομή scheelite
114,2 ± 0,5	0,52 ± 0,09	0,91 ± 0,16
137,8 ± 0,1	0,56 ± 0,08 (-0,10 ± 0,06 κατά την συμπίεση)	0,81 ± 0,12
175,1 ± 0,2	2,80 ± 0,14	3,18 ± 0,15
184,6 ± 0,2	2,74 ± 0,07	2,95 ± 0,08
229,3 ± 0,1	1,25 ± 0,07	1,08 ± 0,07
299,0 ± 0,3	3,23 ± 0,10	2,15 ± 0,07
345,9 ± 0,1	2,97 ± 0,05	1,71 ± 0,04
361,1 ± 0,3	3,52 ± 0,11	1,94 ± 0,07
425,3 ± 0,7	2,50 ± 0,28	1,17 ± 0,14
736,8 ± 0,3	3,27 ± 0,30	0,88 ± 0,09
799,2 ± 0,2	3,73 ± 0,08	0,93 ± 0,03
829,2 ± 0,1	3,47 ± 0,1	0,83 ± 0,05

Πίνακας 7.2: Συχνότητες, κλίσεις $\frac{d\omega}{dP}$ και παράμετροι Grüneisen των φωνονίων Raman του $EuVO_4$ για τη φάση scheelite.

Με βάση τον Πίνακα 7.1 οι τιμές των γ_k των εξωτερικών φωνονίων συμμετρίας B_{1g} και E_g στα 122 και 239 cm^{-1} αντίστοιχα, δεν διαφέρουν σημαντικά από τις τιμές των εσωτερικών φωνονίων. Ειδικότερα, το εξωτερικό φωνόνιο E_g στα 239 cm^{-1} έχει τη μεγαλύτερη τιμή από όλα τα φωνόνια, γεγονός που εξηγείται από την μεγαλύτερη σμίκρυνση των αποστάσεων μεταξύ των κατιόντων Eu^{+3} και τετραέδρων $(VO_4)^{-3}$ σε σχέση με τις ατομικές αποστάσεις V-O εντός των πιο συμπαγών τετραέδρων. Το γεγονός ότι το περιστροφικό φωνόνιο E_g στα 239 cm^{-1} αφορά περιστροφικές

κινήσεις των βαναδικών τετραέδρων υποδηλώνει το σημαντικό ρόλο του στη μεταβολή φάσης κατά την οποία έχουμε αναδιάταξη των τετραέδρων. Οι μικρότερες τιμές γ_k των εσωτερικών φωνονίων στα 377, 478, 786 cm^{-1} υποδηλώνουν ύπαρξη ισχυρότερων δυνάμεων στο εσωτερικό των βαναδικών τετραέδρων, καθώς οι εσωτερικές ταλαντώσεις είναι λιγότερο ενδοτικές στη μεταβολή της πίεσης. Στον Πίνακα 7.2 οι τιμές των φωνονίων της δομής scheelite έχουν αποδοθεί με βάση το φάσμα Raman σε πίεση περίπου 0,5GPa, στη χαμηλότερη τιμή πίεσης που εφαρμόσαμε κατά την αποσυμπίεση. Επιπλέον, οι τιμές των παραμέτρων γ_k στη δομή scheelite είναι υψηλότερες από τις τιμές στη δομή ζιρκονίτη. Οι μικρότερες κλίσεις της πίεσης συναρτήσει της συχνότητας, το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας όγκου και οι υψηλότερες τιμές των παραμέτρων γ_k στη δομή scheelite υποδηλώνουν μια πιο συμπαγή δομή σε σχέση με τη δομή ζιρκονίτη. Η κλίση $\frac{d\omega}{dP}$ του φωνονίου στα 137,8 cm^{-1} κατά την αποσυμπίεση είναι θετική, σε αντίθεση με την αρνητική κλίση του φωνονίου στα 141 cm^{-1} που εμφανίζεται στα 6,0GPa κατά τη συμπίεση, οπότε το φωνόνιο στα 137,8 cm^{-1} δεν παρουσιάζει χαρακτήρα μαλακού τρόπου ταλάντωσης.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και όπως διαπιστώνεται από τις αναφορές που έγιναν στην Ενότητα 7.2 η νέα δομή στην οποία μετασχηματίζεται το $EuVO_4$ είναι η τετραγωνική δομή scheelite συμμετρίας C_{4h}^6 ($I4_1$/amd). Επιπρόσθετα, το φάσμα Raman της νέας δομής παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με τα φάσματα των $TbVO_4$ και $DyVO_4$ στη δομή scheelite στην οποία μεταβαίνουν στα 6,6 και 6,5GPa, αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται δηλαδή και για τον κρύσταλλο $EuVO_4$ η διαδοχή φάσεων ζιρκονίτη→scheelite που παρουσιάζουν αρκετά ορθοβαναδίδια σε υψηλές πιέσεις. Η δομή scheelite είναι λιγότερο συμπιεστή, γεγονός που οφείλεται στην κατάλληλη αναδιάταξη των βαναδικών τετραέδρων VO_4 κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης a και την μείωση μήκους του δεσμού Eu-O στα δωδεκάεδρα EuO_8 με αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας όγκου [Haz 97]. Η δομή scheelite εμφανίζει 13 ενεργά κατά Raman φωνόνια, ενώ στην παρούσα εργασία εντοπίστηκαν 12 ζώνες. Τα φωνόνια της δομής scheelite χωρίζονται σε εσωτερικά $\Gamma_{internal}=2A_g+3B_g+2E_g$ και εξωτερικά $\Gamma_{external}=A_g+2B_g+3E_g$ ($2B_g+2E_g$: μεταφορικά, A_g+E_g: περιστροφικά). Το ένα επιπλέον φωνόνιο στη δομή scheelite σε σχέση με τη δομή ζιρκονίτη προέρχεται από το ανενεργό κατά Raman φωνόνιο A_{2g} της δομής ζιρκονίτη που εξελίσσεται σε ενεργό κατά Raman φωνόνιο A_g στη δομή scheelite. Πρόκειται για εξωτερικό τρόπο ταλάντωσης και πιο συγκεκριμένα περιστροφικό. Ο μεγαλύτερος αριθμός φωνονίων της δομής scheelite σε σχέση με τη δομή ζιρκονίτη είναι αναμενόμενος δεδομένου ότι η δομή scheelite είναι χαμηλότερης συμμετρία

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 7^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- G. Chen, R. G. Haire, J. R. Peterson, M. M. Abraham, J. Chem. Solids, **55**, No. 4, 313-316 (1994).
- S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr, J. Phys. Chem. Solids, **50**, No.8, 769-775 (1989).
- D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S. N. Achary, A. Tyagi, Phys. Rev. B, **79**, 184104 (2009).
- D. Errandonea, F. J. Manjon, Mater. Res. Bull., **44**, 807 (2009).
- M. Flórez, J. Contreras-Garcia, J. M. Recio, M. Marquez, Phys. Rev. B, **79**, 094109 (2000).
- R. M. Hazen, C. T. Prewitt, Am. Mineral., **62**, 309 (1997).
- A. Jayraman, B. Batlogg, L. G. Van Uitert, Phys. Rev. B, **31**, 5423 (1985).
- A. Jayraman, G. A. Kourouklis, G.P. Espinosa, A. S. Cooper, L. G. Van Uitert, J. Chem. Solids, **48**, No. 8, 755-759 (1987).
- L. Liu, W. A. Basset, *Elements, Oxides, Silicates: High-Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior*, Oxford Monographs on Geology and Geophysics No. 4, Claderon Press, Oxford and references there in (1986).
- Y. W. Long, W. W. Zhang, L. X. Yang, Y. Yu, R. C. Yu, S. Ding, Y. L. Liu, C. Q. Jin, Appl. Phys. Lett., **87**, 181901 (2005).
- U. G. Nielsen, A. Boisen, M. Brorson, C. J. H Jacobsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, Inorg. Chem., **41**, 6432 (2002).
- V. Panchal, F. J. Manjon, D. Errandonea, P. Rodriguez-Hernandez, J. López-Solano, A. Munoz, S. N. Achary, A. K. Tyagi, Phys. Rev. B, **83**, 064111(2011).
- C. E. Rice, W. R. Robinson, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem., **32**, 2232 (1976).
- M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, V. Yu. Kazimirov, R. Guinebretiere, Phys. Rev. B, **78**, 094109 (2008).
- A. Tatsi, E. Stavrou, Y. C. Boulmetis, A. G. Kontos, Y. S. Raptis, C. Raptis, Phys. :Condens. Matter, **20**, 425216 (2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman που διεξήχθησαν σε συνθήκες περιβάλλοντος στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας καταγραφήκαν και ταυτοποιήθηκαν εννέα από τα δώδεκα ενεργά κατά Raman φωνόνια του κρυστάλλου $EuVO_4$ που κρυσταλλώνεται στη δομή ζιρκονίτη σε κανονικές συνθήκες πίεσης. Από την εξέλιξη των μη πολωμένων φασμάτων Raman σε υψηλές πιέσεις διαπιστώθηκε μια μεταβολή φάσης από τη δομή ζιρκονίτη στην επίσης τετραγωνική δομή scheelite σε πίεση περίπου 6,0GPa, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες με άλλες τεχνικές Υπολογίστηκαν οι παράμετροι Grüneisen των φωνονίων της δομής ζιρκονίτη των οποίων οι τιμές μεταξύ εξωτερικών και εσωτερικών φωνονίων δεν παρουσιάζουν, γενικά, μεγάλη διαφορά. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας επαληθεύουν πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ [Err 09] και φωταύγειας [Che 09] στα οποία έχει διαπιστωθεί ότι ο κρύσταλλος $EuVO_4$ μεταβαίνει στη δομή scheelite υπό την επίδραση υψηλής πίεσης. Η ίδια μεταβολή φάσης έχει παρατηρηθεί σε ένα μεγάλο αριθμό ορθοβαναδιδίων όπως το $ScVO_4$ [Err 09, Pan 11], $LuVO_4$ [Err 09], YVO_4 [Jay 87], $TbVO_4$ και $DyVO_4$ [Duc 89].

Κατά τη μεταβολή φάσης του $EuVO_4$ στη δομή scheelite παρατηρείται διαχωρισμός του φωνονίου A_{1g} στα 377 cm^{-1} σε δύο ζώνες στα 362 και 381 cm^{-1}. Το μαλάκωμα του εξωτερικού φωνονίου $T(E_g)$ στα 152 cm^{-1} και του εσωτερικού φωνονίου B_{2g} στα 260 cm^{-1} αποτελεί ένδειξη για την επερχόμενη μεταβολή φάσης καθώς η ίδια συμπεριφορά με την πίεση έχει παρατηρηθεί και σε άλλα ορθοβαναδίδια που υφίστανται μεταβολή φάσης ση δομή scheelite [Pan 11]. Επιπλέον, από τα φάσματα Raman στη διαδικασία αποσυμπίεσης συμπεραίνουμε ότι ο κρύσταλλος δεν επιστρέφει στη δομή ζιρκονίτη. Η δομή scheelite είναι λιγότερο συμπιεστή και έχει μικρότερη πυκνότητα από τη δομή ζιρκονίτη. Αυτό γίνεται εμφανές από τις μικρότερες κλίσεις των διαγραμμάτων συχνότητας φωνονίων-πίεσης της δομής scheelite. Η μικρότερη συμπιεστότητα της δομής scheelite οφείλεται στη μείωση του δεσμού Eu-O που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας όγκου, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο του μήκους του δεσμού [Err 09]. Αντίθετα τα βαναδικά τετράεδρα, τα οποία θεωρούνται συμπαγείς μονάδες, αναδιατάσσονται στο χώρο χωρίς να υπάρχει αξιοσημείωτη μεταβολή στους δεσμούς V-O. Οι τιμές των παραμέτρων γ_k στη φάση της δομής scheelite είναι γενικά μεγαλύτερες από τις τιμές στη φάση της δομής ζιρκονίτη και αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η δομή scheelite είναι πιο συμπαγής από τη δομή ζιρκονίτη.

Όσον αφορά μελλοντικές μελέτες σχετικές με τον κρύσταλλο $EuVO_4$, θα μπορούσαν να διεξαχθούν μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman σε πιέσεις μεγαλύτερες των 8,5GPa, το οποίο ήταν το ανώτερο όριο πίεσης στα πειράματα της παρούσας εργασίας, για να διαπιστωθεί εάν ο κρύσταλλος μετασχηματίζεται από τη δομή scheelite στην μονοκλινική δομή fergusonite. Σύμφωνα με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ έχει διαπιστωθεί ότι το $EuVO_4$ υφίσταται μεταβολή φάσης στη δομή fergusonite περίπου στα 20,9GPa [Err 09]. Επιπρόσθετα, σε άλλες μελέτες ορθοβαναδιδίων σε υψηλές πιέσεις έχει διαπιστωθεί, με θεωρητικούς υπολογισμούς [Pan 11, Duc 89, Wan 04] ή πειράματα [Err 09], μια δεύτερης τάξης μεταβολή φάσης σε πιέσεις πάνω από τα 20GPa σε δομή fergusonite, καθώς η δομή scheelite παύει να είναι πια ευσταθής σε ένα εύρος πιέσεων από 20 έως 30GPa. Συνεπώς μια μελέτη του $EuVO_4$ σε υψηλότερες πιέσεις θα μπορούσε να επιβεβαιώσει την υπόθεση για την αλληλουχία μεταβολών φάσης ζιρκονίτης→ scheelite→ fergusonite. Επιπρόσθετα, θα μπορούσαν να ληφθούν φάσματα Raman του $EuVO_4$ σε χαμηλές θερμοκρασίες για τη διερεύνηση μεταβολής φάσης, καθώς έχει βρεθεί ότι βαναδίδια σπάνιων γαιών υφίστανται μεταβολή φάσης που συσχετίζεται με το φαινόμενο Jahn-Teller σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες [Geh 75, Got 86]. Ειδικότερα, οι κρύσταλλοι $DyVO_4$ και $TbVO_4$ παρουσιάζουν μεταβολή φάσης σε ορθορομβική δομή στους 14 και 33K αντίστοιχα [Har 71].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 8^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- G. Chen, R. G. Haire, J. R. Peterson, M. M. Abraham, J. Chem. Solids, **55**, No. 4, 313-316 (1994).
- S. J. Duclos, A. Jayaraman, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, R. G. Maines, Sr, J. Phys. Chem. Solids, **50**, No.8, 769-775 (1989).
- D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S. N. Achary, A. Tyagi, Phys. Rev. B, **79**, 184104 (2009).
- G. A. Gehring, K. A. Gehring, Rep. Prog. Phys., **38**, 1 (1975).
- T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura, H. Unoki, Japan J. Phys. Soc., **55**, 1613 (1986).
- R. T. Harley, W. Hayes, S. R. P. Smith, Solid State Commun., **9**, 515-517 (1971).
- A. Jayraman, G. A. Kourouklis, G.P. Espinosa, A. S. Cooper, L. G. Van Uitert, J. Chem. Solids, **48**, No. 8, 755-759 (1987).
- V. Panchal, F. J. Manjon, D. Errandonea, P. Rodriguez-Hernandez, J. López-Solano, A. Munoz, S. N. Achary, A. K. Tyagi, Phys. Rev. B, **83**, 064111(2011).
- X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hafland, B. Ferrand, Phys. Rev. B, **70**, 064109 (2004).