



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ

ΚΑΙ

ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη του Σιδηροελαστικού

Sb₅O₇I

με χρήση φασματοσκοπίας Raman

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Μαδέση Ιωάννη

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Οκτώβριος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη του Σιδηροελαστικού Sb_5O_7I με χρήση φασματοσκοπίας Raman

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Μαδέση Ιωάννη

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από τη τριμελή εξεταστική επιτροπή την 15^η Οκτωβρίου 2012

(Υπογραφή)

.....
Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Ιωάννης Ράπτης
Αν.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Κωνσταντίνος Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Οκτώβριος 2012

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο κατά το ακαδημαϊκό έτος 2011-2012. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Ευθύμιο Λιαροκάπη, όχι μόνο για την εμπιστοσύνη που επέδειξε αναθέτοντας μου το παρόν θέμα, αλλά και για την βοήθεια που παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης το Αν.Καθ.Ιωάννη Ράπη για τη βοήθεια που παρείχε τόσο στον εργαστηριακό εξοπλισμό, όσο και στη λειτουργία του. Ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να δώσω στον κ.Πίσση για τη διάθεση του εργαστηρίου Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης και στο κ.Π.Κλώνο για την βοήθειά του στην εκτέλεση του πειράματος, καθώς και στην κα. Bussmann από το πανεπιστήμιο της Βασιλείας για την παροχή των δειγμάτων Sb_5O_7I .

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των πολυετών σπουδών μου, καθώς και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση,την πίστη και την βοήθειά τους.

Περίληψη

Ο κρύσταλλος $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ εμφανίζει μια αλλαγή φάσης στην θερμοκρασία των 481K. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 481K παρουσιάζει σιδηροελαστικές ιδιότητες, οι οποίες χάνονται όταν η θερμοκρασία του ξεπεράσει τους 481K. Σκοπός αυτός της διπλωματικής, είναι η μελέτη της Αλλαγής Φάσης που παρουσιάζει το $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ στους 481K με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Raman.

Διενεργήθηκαν μετρήσεις Φασματοσκοπίας Raman σε $z(xx)z$ και $z(xy)z$ διάταξη, σε θερμοκρασίες από 80K μέχρι και πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης. Ο προσανατολισμός του κρυσταλλογραφικού συστήματος έγινε με αυτοσχέδια διάταξη μέτρησης της Γωνίας Εξάλειψης (Optical Extinction Angle). Έγινε σύγκριση με παλαιότερα στοιχεία, επιβεβαίωση των μετρήσεων με Μεθόδους Θεωρίας Ομάδων, καθώς και μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για την επιβεβαίωση της θερμοκρασίας μετάβασης. Οι μετρήσεις Φασματοσκοπίας Raman έδωσαν μια καινούργια κορυφή με χαρακτηριστικά Παραμέτρου Τάξης, η οποία μελετήθηκε, και τα αποτελέσματά της παρουσιάζονται εδώ. Επίσης έγινε ποσοτική μελέτη στον μέχρι τώρα ποιοτικά μελετημένο Μαλακό Τρόπο Ταλάντωσης.

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Βρόγχος υστέρησης φορτίου - καταπόνησης για το σιδηροελαστικό β'- $Au_{26}Cu_{30}Zn_{44}$ στους 298 K.(Nakanishi <i>et al</i> 1971)	6
1.2	Μαρτενσιτική Θερμοελαστικότητα(i)και Σιδηροελαστικότητα(ii) - Θερμοκρασία δωματίου	7
1.3	Αναπαράσταση μεταβασης από ορθορομβική σε δύο ισοδύναμες μονοκλινείς συμμετρίες με δυνατότητα εναλλαγής.	9
1.4	Σύγκριση των εναλλαγών των σιδηρών καταστάσεων σε μονοκλινή κρύσταλλο συμμετρίας C_2	13
1.5	Κατά την αλλαγή, ο άξονας y παύει να είναι άξονας συμμετρίας.	24
2.1	Παράδειγμα εξάρτησης της πολωσιμότητας από την απομάκρυνση των ατόμων σε διατομικό μόριο.	29
2.2	Πιθανές μεταβάσεις προς μια δυνητική κατάσταση $j \gg 0$ κατά την οποία το j δεν είναι υποχρεωτικά ακέραιος \rightarrow πιθανή ενεργειακή κατάσταση.	32
2.3	Προσεγγιστική μορφή των ελλειψοειδών πολωσιμότητας για τα διάφορα modes του CO_2	36
2.4	Προσεγγιστική μορφή της πολωσιμότητας για τα modes 1 και 2 του CO_2	37
2.5	Σχηματική απεικόνιση του φασματόμετρου μRaman.	42
2.6	Ρυθμιζόμενο Φίλτρο Διέγερσης.	43
3.1	Διάταξη Θέρμανσης Εξάχνωσης.	47
3.2	Δυνατές δομές domain με τη χρήση πολωμένου φωτός	50
3.3	(A):Απλό κυβοκτάεδρο. (B):Κυβοκτάεδρα τοποθετημένα στο χώρο.	52
3.4	Προβολή του πλέγματος των Sb και I της Μοναδιαίας Κυψελίδας του Sb_5O_7I στο επίπεδο $a - c$	53
3.5	Προοπτική του πλέγματος των Sb και O και ανάλυση σε επίπεδα και 9-εδρα Sb_2O_6	54
3.6	Δείγμα της Μοναδιαίας Κυψελίδας με τη χρήση του πακέτου GDIS.	55

3.7	Χειραγώγηση του κρυσταλλογραφικού συστήματος με την εφαρμογή ομοαξονικής δύναμης.	58
3.8	Δημιουργία και καταστροφή διαχωριστικών τοιχωμάτων των Domain.	59
3.9	Προβολή της Θεμελιώδους Κυψελίδας (α) και της 1 ^{ης} Ζώνης Brillouin (β) του Sb ₅ O ₇ I στη Αρχική και Σιδηρή Φάση	69
3.10	Χαρτογράφηση των ενεργών κατα Raman αναπαραστάσεων	70
3.11	Χαρτογράφηση των αναπαραστάσεων - Σχέσεις Συσχετισμού.	72
3.12	Παλαιότερες μετρήσεις για τη περιοχή από 6 έως 60cm ⁻¹	73
3.13	Εντάσεις των κορυφών που παρουσιάζουν συμπεριφορά παραμέτρου τάξης.	74
3.14	Δυνατές θέσεις του \vec{q}_M στη Αρχική Φάση	76
4.1	Φάσμα του Sb ₅ O ₇ I στους 80K.	86
4.2	Φάσμα του Sb ₅ O ₇ I στους 499K.	88
4.3	Πρώτος κύκλος DSC με ρυθμό 10 βαθμούς/λεπτό	91
4.4	Δεύτερος κύκλος DSC με ρυθμό 25 βαθμούς/λεπτό	92
4.5	Ροή ψύξης των δύο κύκλων DSC	93
4.6	Παλαιότερες μετρήσεις για τη περιοχή από 6 έως 60cm ⁻¹	94
4.7	Φάσματα σε εύρος θερμοκρασιών από 80K έως 333K για το Soft Mode	98
4.8	Εξάρτηση της συχνότητας του εν δυνάμει Soft Mode από τη θερμοκρασία.	99
4.9	Εντάσεις των κορυφών που παρουσιάζουν συμπεριφορά παραμέτρου τάξης.	100
4.10	Εξάρτηση της έντασης της κορυφής C από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 273K έως 494K	101
4.11	Εξάρτηση της έντασης της κορυφής C από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 494K έως 499K	102
4.12	Ενδεικτικά της κορυφής G φάσματα στη περιοχή από 140cm ⁻¹ έως 350cm ⁻¹	103
4.13	Εξάρτηση της έντασης της κορυφής G από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 273K έως 494K	104
4.14	Εξάρτηση της έντασης της κορυφής G από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 494K έως 499K	105
A.1	Τυπική οθόνη χρήσης του λογισμικού FitYK	109
A.2	Τυπική οθόνη χρήσης του λογισμικού DatLab	113

Περιεχόμενα

1 Σιδηροελαστικότητα	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Σιδηρή υλικά - Σιδηροελαστικότητα	6
1.3 Σιδηρείς κρύσταλλοι	10
1.4 Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης	15
1.4.1 Ορθές Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης.	15
1.4.2 Μη Ορθες Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης.	15
1.4.3 Άρρητες αλλαγές φάσης.	16
1.5 Θεωρία του Landau για τις αλλαγές Φάσης Δευτέρας Τάξης	16
1.5.1 Θεωρία του Landau για τις Αλλαγές Φάσης - Θερμοδυναμική προσέγγιση.	16
1.5.2 Μαλακοί Τρόποι (Soft Modes)	19
1.5.3 Θεωρία του Landau για τις Αλλαγές Φάσης - Θεωρία Ομάδων	20
1.6 Διαχωρισμός τομέων - Domain Walls	22
2 Φασματοσκοπία Raman	26
2.1 Εισαγωγή	26
2.2 Κλασική Θεωρία Φασματοσκοπίας Raman	26
2.3 Κβαντική Θεωρία Φασματοσκοπίας Raman	29
2.4 Κανόνες Επιλογής Raman	33
2.4.1 Εισαγωγή	33
2.4.2 Κανόνες Επιλογής Raman - Πολωσιμότητα	34
2.5 Κανόνες Επιλογής Raman - Συμμετρία	37
2.5.1 Βασικές Αρχές Θεωρίας Ομάδων	37
2.5.2 Εφαρμογή Θεωρίας Ομάδων στην Ευρεση modes	37
2.6 Διάταξη εργαστηρίου	41
3 Ο κρύσταλλος Sb_5O_7I	45
3.1 Εισαγωγή	45
3.2 Παρασκευή των δειγμάτων	46

3.3	Βασικές Ιδιότητες	49
3.4	Δομή	51
3.5	Πολύτυπα του Sb_5O_7I - Ονοματολογία	55
3.6	Σιδηροελαστική Ιδιότητα - Συμπεριφορά Τομέων (Domains)	57
3.7	Τανυστής Raman για το Sb_5O_7I	59
3.7.1	Εισαγωγή	59
3.7.2	Χρήση των πινάκων συμμετρίας [14]	60
3.7.3	Παράδειγμα : $BaTiO_3$	61
3.7.4	Εύρεση modes της Σιδηρής Φάσης του Sb_5O_7I	64
3.7.5	Εύρεση modes της Αρχικής Φάσης του Sb_5O_7I	65
3.8	Μετάβαση - Ενεργειακές Ζώνες	68
3.8.1	Εισαγωγή - Σύνοψη	68
3.8.2	Προηγούμενες μελέτες του Sb_5O_7I	71
3.8.3	Μηχανισμός της μετάβασης	74
3.8.4	Ενεργός Αναπαράσταση	75
3.8.5	Αυθόρμητη Εσωτερική Τάση	77
3.8.6	Εξάρτηση γραμμών Raman από τη θερμοκρασία	81
4	Μετρήσεις - Αποτελέσματα	84
4.1	Μετρήσεις Raman και DSC	85
4.1.1	Μετρήσεις Φωνονίων - Έλεγχος Θεωρίας Ομάδων	85
4.1.2	Μετρήσεις DSC	90
4.2	Επεξεργασία Μετρήσεων Raman	94
4.2.1	Επεξεργασία των μετρήσεων	95
4.2.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων για το Soft Mode	97
4.2.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων για τη C κορυφή.	100
4.2.4	Μελέτη νέας κορυφής G	103
4.3	Συμπεράσματα	107
A'	Συλλογή δεδομένων	108
A'.1	Λογισμικό FitYK	108
A'.2	Λογισμικό DatLab	112

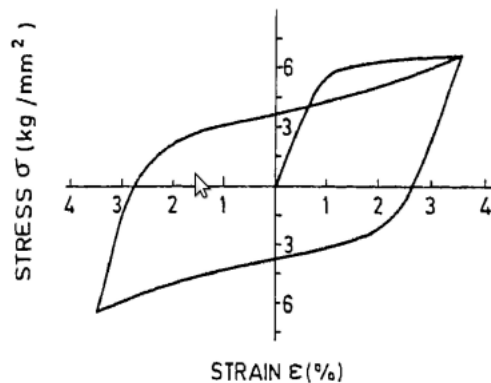
Κεφάλαιο 1

Σιδηροελαστικότητα

1.1 Εισαγωγή

Η ελαστική απόκριση των υλικών κατά την εφαρμογή εξωτερικών φορτίων μπορεί να χαρακτηριστεί στη πλειονότητα των περιπτώσεων ως γραμμική όπως εφαρμόζεται στα περισσότερα κρυσταλλικά υλικά ή ακόμα και σε πολυμερή σταυρωτού δεσμού. Μη-γραμμική συμπεριφορά παρατηρείται σε κυτταρικές δομές όπως το ξύλο και σε διάφορα ελαστομερή εξαιτίας της διαφορετικής φύσης και γεωμετρίας των μορίων τους. Ο γενικός κανόνας λέει πως η ανακτίσιμη καταπόνηση που μπορεί να προκληθεί σε ένα υλικό είναι συνάρτηση μιας μεταβλητής και εξαρτάται από την ασκούμενη φόρτιση. Υπάρχει μια κατηγορία υλικών των οποίων η ελαστική απόκριση δεν είναι ούτε γραμμική, ούτε απλή συνάρτηση της ασκούμενης πίεσης. Τα σιδηροελαστικά υλικά ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία.

Η ιδιότητα της σιδηροελαστικότητας γίνεται καλύτερα κατανοητή κατ' αναλογία με το φαινόμενο του σιδηροηλεκτρισμού (ή του σιδηρομαγνητισμού). Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα να διατηρούν μια αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση χωρίς εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Παράλληλα, η δομή τους είναι τέτοια, ώστε με την εφαρμογή κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου, να έχουμε μετακίνηση των ατόμων σε ισοδύναμες θέσεις, έτσι ώστε η πόλωση που είχαν παρουσιάσει να αναπροσανατολίζεται. Άρα, τα σιδηροηλεκτρικά υλικά είναι δομημένα σε τομείς (domains), οι οποίες μεταβάλλονται με τη χρήση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, παρουσιάζοντας το γνωστό βρόγχο υστέρησης πεδίου πόλωσης. Ολοκληρώνοντας την αναλογία, τα σιδηροελαστικά υλικά, είναι υλικά τα οποία παρουσιάζουν μια μόνιμη καταπόνηση (strain) στο εσωτερικό τους αντί για ηλεκτρική πόλωση. Αυτή η καταπόνηση μπορεί να αναπροσανατολιστεί με τη χρήση μιας ομοαξονικής (με σαφή διεύθυνση, όπως



Σχήμα 1.1: Βρόγχος υστέρησης φορτίου - καταπόνησης για το σιδηροελαστικό β'- $Au_{26}Cu_{30}Zn_{44}$ στους 298 K.(Nakanishi *et al* 1971)

το ηλεκτρικό πεδίο) φόρτισης. Τέλος παρουσιάζουν και αυτά τη δομή σε τομείς, όπως και τον αντίστοιχο βρόγχο υστέρησης, με τους άξονες να αντιστοιχούν σε φορτίο - καταπόνηση (Σχ. 1.1).

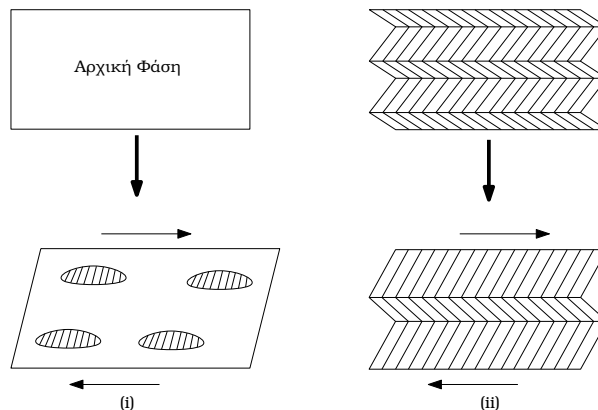
Η μεγαλύτερη συνεισφορά στον τρόπο με τον οποίο αντιλαμβανόμαστε το παραπάνω φαινόμενο έγινε από τον Aizu το 1970, σύμφωνα με τον οποίο οι σιδηροελαστικές φάσεις αποτελούν μέρος της μεγαλύτερης κατηγορίας των *Σιδηρών Αλληλαγών Φάσης*. Αυτές είναι οι μεταβάσεις οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή της Ομάδας Σημείου στην οποία ανήκει ο κρύσταλλος. Μια *σιδηροελαστική* αλλαγή φάσης, εξ ορισμού, δεν συνεπάγεται μόνο την αλλαγή της Ομάδας Σημείου, αλλά και την αλλαγή του κρυσταλλογραφικού συστήματος (Θεωρώντας πάντα το τριγωνικό και το εξαγωνικό σύστημα ως ένα ενιαίο.)

1.2 Σιδηρή υλικά - Σιδηροελαστικότητα

Βασική προϋπόθεση για τη πλήρη κατανόηση του όρου σιδηροελαστικότητα, είναι να διαχωρίσουμε την έννοια της σιδηροελαστικότητας από την έννοια της υπερελαστικότητας. Ο όρος “υπερελαστικότητα” είχε πρωτοχρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τη συμπεριφορά του κράματος χρυσού - καδμίου, και το φαινόμενο μνήμης το οποίο παρουσιάζει. Πιο συγκεκριμένα, το συγκεκριμένο υλικό είχε τη δυνατότητα να συμπιεστεί έως και 10% και παρουσίαζε πλήρη επαναφορά του κρυσταλλογραφικού του συστήματος κατά την αποφόρτιση από το εξωτερικό φορτίο. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να διαχωρίσουμε αυτή την διαδικασία από την έννοια της “Σιδηροελαστικότητας”. Η κυρίαρχη διαφορά μεταξύ των δύο φαινομένων βρίσκεται στο αν η δύναμη εφαρμόζεται σε θερ-

μοκρασία υψηλότερη ή χαμηλότερη της θερμοκρασίας μετάβασης. Στο σχήμα 1.2 φαίνονται και οι δύο περιπτώσεις: Στη πρώτη περίπτωση έχουμε *ψευδοελαστικότητα από μετασχηματισμό* ενώ στη δεύτερη *ψευδοελαστικότητα από αναπροσανατολισμό* (Warlimont 1976). Στη πρώτη περίπτωση αριστερά, έχουμε μια δομή σε μια συγκεκριμένη φάση. Κατά την εφαρμογή της δύναμης μέρη του δοκιμίου "αναγκάζονται" να μετασχηματιστούν σε μια άλλη φάση. Με την άρση της δύναμης, το δοκίμιο επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Αυτή η συμπεριφορά είναι γνωστή και ως Μαρτενσιτική Θερμοελαστικότητα (Lieberman *et al* 1975). Η σιδηροελαστική συμπεριφορά δεν περιλαμβάνει αλλαγές φάσης λόγω καταπόνησης που εφαρμόζεται στο δοκίμιο. Η καταπόνηση αποτελεί ένα αίτιο για να εκδηλωθεί η σιδηροελαστική συμπεριφορά.

Κατά το φαινόμενο της σιδηροελαστικότητας, όπως φαίνεται και από το σχήμα, το υλικό βρίσκεται ήδη στη σιδηροελαστική του φάση, δηλαδή κάτω από την T_c (Θεωρούμε ότι η T_c θερμοκρασία μετάβασης είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου). Επίσης, είναι εφικτό να έχουμε στο ίδιο δοκίμιο παραπάνω από μια δυνατές εκφάνσεις της σιδηροελαστικότητας, χωρισμένες σε τομείς (Domains). Όπως βλέπουμε στο σχήμα 1.2, στο δεξί δοκίμιο, με την εφαρμογή της δύναμης, έχουμε μια κατάρρευση των διαχωριστικών τοιχωμάτων ανάμεσα από τους διάφορους τύπους τομέων, και ενοποίηση των τομέων αυτών.



Σχήμα 1.2: Μαρτενσιτική Θερμοελαστικότητα(i)και Σιδηροελαστικότητα(ii) - Θερμοκρασία δωματίου

Όπως θα δούμε παρακάτω, η επιστροφή του δοκιμίου στην αρχική του κατάσταση μετά την αφαίρεση της δύναμης δεν είναι αναγκαίος όρος για να θεωρηθεί το υλικό σιδηροελαστικό. Οποιαδήποτε επαναφορά του υλικού στη προηγούμενη κατάστασή του οφείλεται πρωτίστως στην ανάγκη για σταθερό όγκο. Ανεξάρτητα της προέλευσής της, η εκδήλωση των ιδιοτήτων της σιδηρο-

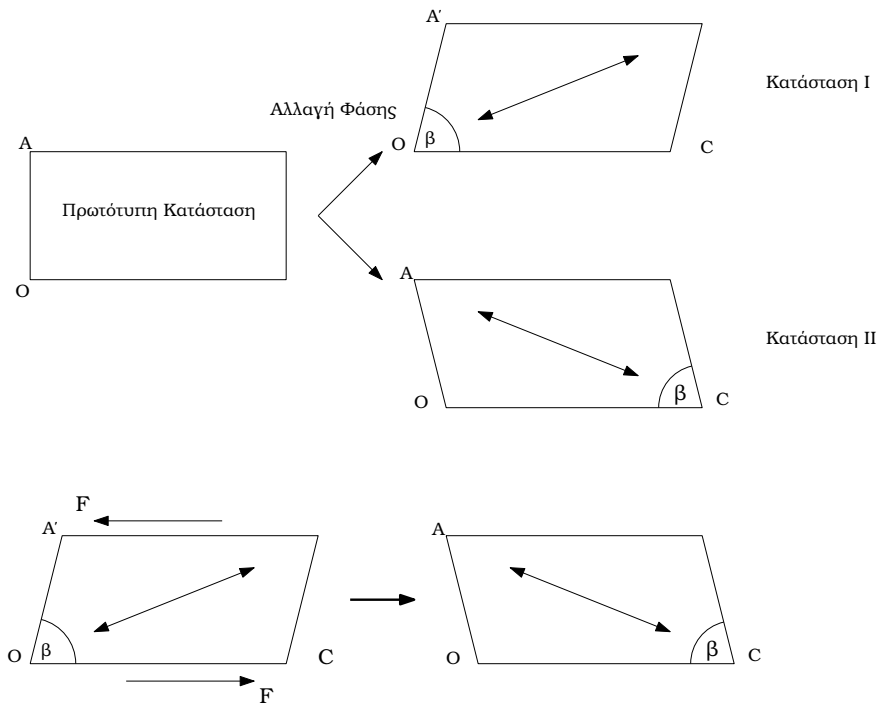
ελαστικότητας δεν σχετίζεται με αλλαγές φάσης.

Ο όρος σιδηροελαστικότητα, με τον παρόντα ορισμό χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1969 από τους Alefeld και παράλληλα από τον Aizu σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Η πρώτη με τον Alefeld αφορά τη μελέτη προσμίξεων υδρογόνου σε μέταλλα όπως το Νιόβιο (Nb) και το Παλλάδιο (Pd), ενώ ο Aizu αντιμετώπισε τη σιδηροελαστικότητα ως αποτέλεσμα της δόμησης σε τομείς, το οποίο είναι και ο βασικός τρόπος με τον οποίο αναλύεται το φαινόμενο.

Αναφορικά, το υδρογόνο τοποθετείται σε θέσεις μεταξύ των πλεγματικών θέσεων του μετάλλου και εκτοπίζει τα άτομά του δημιουργώντας τοπικές ατέλειες και τάσεις όπως και μια ανηγμένη παραμόρφωση σε όλο το δοκίμιο. Σημειακές προσμίξεις που προκαλούν παραμορφώσεις στο πλέγμα - παραλήπτη ονομάζονται *ελαστικά δίπολα*. Γενικά η παραμόρφωση είναι ανιστροπική και εκφράζεται με ένα τανυστή 2^{ns} τάξης (ε_{ij}^d) για να περιγραφεί το πεδίο καταπόνησεων γύρω από τη πρόσμιξη. Αν εφαρμόσουμε μια ομοαξονική καταπόνηση στο παραπάνω σύστημα, θα παρατηρήσουμε μια διάχυση των ατελειών σε γειτονικές θέσεις το οποίο θα οδηγήσει σε αναπροσανατολισμό των ανιστροπικών δίπολων. Αυτή η χρονοεξαρτώμενη ή μη-ελαστική χαλάρωση ονομάζεται *Snoek Effect*. Προφανώς, θα προκύψει ένας βρόγχος υστέρησης όπως αυτός του σχήματος 1.1. Αν οι προσμίξεις έχουν υψηλή κινητικότητα, τότε είναι εφικτό να δούμε την *χαλάρωση Gorsky*, κατά την οποία η κατευθυνόμενη διάχυση των προσμίξεων σε μεγάλες πλεγματικές αποστάσεις πραγματοποιείται μέσω της βαθμωτής καταπόνησης.

Προφανώς, σιδηροελαστική συμπεριφορά που βασίζεται σε προσμίξεις στο υλικό, δεν θα υφίσταται κατά την απουσία των προσμίξεων. Αυτή είναι η διαφορά στην έννοια της σιδηροελαστικότητας κατά τον Aizu από τον Alefeld. Κατά τον Aizu η σιδηροελαστική συμπεριφορά προέρχεται από τη ψευδοσυμμετρία η οποία είναι αποτέλεσμα δομικής αλλαγής φάσης που υφίσταται το υλικό και όχι αποτέλεσμα προσμίξεων. Βασικό σημείο της προσέγγισης αυτής είναι η έννοια της *αρχικής* ή *πρωτοτυπικής συμμετρίας*. Η πρωτότυπη φάση είναι η υψηλότερη συμμετρία που μπορεί να ισορροπήσει ένας κρύσταλλος χωρίς να αναδιατάξει τους χημικούς του δεσμούς. Μια σιδηροελαστική φάση, ή γενικότερα μια *σιδηρής φάση* προκύπτει από την Αρχική φάση με μια διαδικασία μείωσης της συμμετρίας, η οποία συμβαίνει εξαιτίας μιας μικρής, αυθόρμητης διαταραχής που εξαρτάται από μια παράμετρο όπως η θερμοκρασία.

Το σχήμα 1.3 περιγράφει σχηματικά μια δομική αλλαγή φάσης, όπου ένα σχήμα με ορθορομβική συμμετρία $mmm (D_{2h})$ θεωρείται Αρχική φάση. Μια δομική αλλαγή φάσης, τέτοια ώστε η συμμετρία να μειωθεί σε μονοκλινή, μπορεί να οδηγήσει σε δύο ισοδύναμες καταστάσεις I,II, εξίσου σταθερές με την απομάκρυνσή της εξωτερικής δύναμης. Παρόλο που η ουσιαστική συμμετρία του συστήματός μας είναι πλέον μονοκλινής, κανείς μπορεί να χαρακτηρίσει



Σχήμα 1.3: Αναπαράσταση μεταβασης από ορθορομβική σε δύο ισοδύναμες μονοκλινείς συμμετρίες με δυνατότητα εναλλαγής.

την συμμετρία ως *ψευδο-ορθορομβική* καθώς είναι αποτέλεσμα μια μικρής διαταραχής πάνω στην αρχική συμμετρία. Εφόσον λοιπόν, οι δύο καταστάσεις I και II δεν διαφέρουν παρά ελάχιστα μεταξύ τους, αρκεί η εφαρμογή ενός καλά προσανατολισμένου, ομοαξονικού φορτίου για να μεταβούμε από την I στη II και αντίστροφα. Η πιθανότητα να προκύψουν παραπάνω από μια καταστάσεις προσανατολισμού είναι η αιτία για τη σιδηροελαστική συμπεριφορά, και συγκεκριμένα για το βρόγχο υστέρησης.

Έχοντας προσδιορίσει τα παραπάνω, μπορούμε πλέον να διατυπώσουμε τον ορισμό που δόθηκε από τον Aizu (1969): “*Σιδηροελαστικό υλικό καλείται ένας κρύσταλλος ο οποίος έχει δύο ή περισσότερες εξίσου σταθερές καταστάσεις σαφούς προσανατολισμού, όπου μπορεί να τις εναλλάξει με τη χρήση μια καλώς ορισμένης ομοαξονικής δύναμης*”. Από τη στιγμή που οι δυνατές καταστάσεις είναι εξίσου σταθερές, δεν υπάρχει περίπτωση το υλικό να επιστρέψει στη προηγούμενη κατάστασή του μετά την απομάκρυνση της δύναμης που το έφερε στην τωρινή του.

1.3 Σιδηρείς κρύσταλλοι

Σιδηρός - Φερροικός κρύσταλλος, λέγεται ο κρύσταλλος ο οποίος παρουσιάζει μια σιδηρή αλλαγή φάσης. Είναι ιδιαίτερα σημαντικός ο ορισμός της σιδηρούς μετάβασης υπό το πρίσμα της αλλαγής της ομάδας σημείου, καθώς διευκολύνει τη ταξινόμηση των σιδηρών υλικών βάσει των μακροσκοπικών τους ιδιοτήτων. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό, είναι ότι οι μακροσκοπικές ιδιότητες ενός τέτοιου υλικού περιγράφονται από την Ομάδα Σημείου στην οποία ανήκει και η σιδηροελαστική φάση είναι αποτέλεσμα της μείωσης της συμμετρίας της Αρχικής φάσης. Έτσι, η μετάβαση από τη μια κατάσταση στην άλλη πρέπει να συνοδεύεται από την εμφάνιση τουλάχιστον μιας μη-μηδενικής συνιστώσας ενός μακροσκοπικού τανυστή που περιγράφει μακροσκοπική ιδιότητα.

Έστω ένας κρύσταλλος ο οποίος βρίσκεται στη προσανατολισμένη κατάσταση I που περιγράφηκε παραπάνω, ο οποίος βρίσκεται υπό την επίρεια ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (E_i), ενός μαγνητικού H_i , και ενός φορτίου σ_{ij} . Η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας για αυτή τη κατάσταση θα δίνεται από τη σχέση:

$$d\Phi = SdT - P_i dE_i - M_i dH_i - \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} \quad (1.1)$$

όπου S είναι η εντροπία, P_i είναι η πόλωση, M_i είναι η μαγνήτιση και ε_{ij} η ανηγμένη καταπόνηση. Τα $P_i, (M_i)$ και (ε_{ij}) αποτελούνται από ένα αυθόρμητο σκέλος (αν αυτό υπάρχει) και ένα κυρίως σκέλος, το οποίο έχει προκληθεί από τα εξωτερικά πεδία. Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (1.1) μπορούμε να βρούμε την ελεύθερη ενέργεια Φ_I για τη προσανατολισμένη κατάσταση I. Αντίστοιχα μπορούμε να υπολογίσουμε την ελεύθερη ενέργεια Φ_{II} για τη κατάσταση II. Η διαφορά $\Delta\Phi = \Phi_{II} - \Phi_I$ είναι η ποσότητα που θα προσδιορίσει αν η εναλλαγή από τη κατάσταση $I \rightarrow II$ ή ανάποδα από την $II \rightarrow I$ απαιτεί την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων. Το τελικό ανάπτυγμα της $\Delta\Phi = \Phi_{II} - \Phi_I$ έχει τη παρακάτω μορφή [1, 3]:

$$\begin{aligned} -\Delta\Phi &= \Delta P_i^0 E_i + \Delta M_i^0 H_i + \Delta \varepsilon_{ij}^0 \sigma_{ij} \\ &+ \frac{1}{2} \Delta \kappa_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \Delta \chi_{ij} H_i H_j + \frac{1}{2} \Delta s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \\ &+ \Delta \alpha_{ij} E_i H_j + \Delta d_{ijk} E_i \sigma_{jk} + \Delta Q_{ijk} H_i \sigma_{jk} \\ &+ \frac{1}{6} \Delta e_{ijk} E_i E_j E_k + \dots \end{aligned} \quad (1.2)$$

Το $\Delta P_i^0 = P_{II-i}^0 - P_{I-i}^0$ είναι η διαφορά του i-οστού στοιχείου της αυθόρμητης πόλωσης μεταξύ των καταστάσεων II και I, και με τον ίδιο τρόπο ορίζουμε

όλους τους υπόλοιπου όρους που υποδεικνύουν μια διαφορά(Δ). Τα κ_{ij} , χ_{ij} και s_{ijkl} είναι τα στοιχεία του τανυστή ηλεκτρικής επιδεκτικότητας, του τανυστή μαγνητικής επιδεκτικότητας και του τανυστή της ελαστικότητας. Αντίστοιχα τα α_{ij} , d_{ijk} και Q_{ijk} είναι στοιχεία του μαγνητοηλεκτρικού, πιεζοηλεκτρικού και πιεζομαγνητικού τανυστή αντίστοιχα. Τέλος έχει μείνει το e_{ijk} , το οποίο εκφράζει τα στοιχεία του 3^{ης} τάξεως τανυστή της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας. Με την εξίσωση (1.2) είμαστε σε θέση να αναγνωρίσουμε τα διάφορα είδη των σιδηρών κρυστάλλων. Σιδηροηλεκτρικός κρύσταλλος είναι ένας κρύσταλλος ο οποίος έχει τουλάχιστον ένα ζεύγος καταστάσεων τέτοιο ώστε $\Delta P_i^0 \neq 0$, για μία ή περισσότερες τιμές του i . Παρόμοια, σιδηροελαστικός, είναι ένας κρύσταλλος ο οποίος έχει $\Delta \varepsilon_{ij}^0 \neq 0$, για τουλάχιστον ένα ζεύγος προσανατολισμένων καταστάσεων. Και με τον ίδιο τρόπο βγαίνει ο ορισμός για τον σιδηρομαγνητικό κρύσταλλο. Οι παραπάνω κρύσταλλοι κατηγοριοποιούνται ως *πρωταρχικά σιδηρή*.

Όπως αναφέρθηκε, ένα σιδηρές υλικό, περιλαμβάνει δύο ή και περισσότερες καταστάσεις στη Σιδηρή Φάση μειωμένης συμμετρίας. Το γεγονός ότι μεταξύ δύο καταστάσεων υπάρχει μια ποσότητα η οποία μεταβάλλεται, είτε αυτή είναι στοιχείο τανυστή, είτε μια πόλωση, δεν εξασφαλίζει ότι σε οποιοδήποτε ζεύγος δυνατών καταστάσεων θα υπάρχει διαφορά σε μια συγκεκριμένη ποσότητα. Και αυτή η συνθήκη είναι που καθορίζει το αν ένα σιδηρές υλικό θα είναι *πλήρως* ή *μερικώς* σιδηρές.

Είναι φανερό από την (1.2) ότι υπάρχουν και άλλου τύπου σιδηροί κρύσταλλοι. Για παράδειγμα αν ένας κρύσταλλος εμφανίσει $\Delta s_{ijkl} \neq 0$ για ένα ή περισσότερα ζεύγη προσανατολισμένων καταστάσεων, τότε είναι *σιδηροδιελαστικός*, με το χαλαζία να είναι το πιο γνωστό παράδειγμα. Οι δίδυμοι σχηματισμοί που παρατηρούνται στον α-χαλαζία διαφέρουν ως προς το πρόσημο του στοιχείου s_{1123} του τανυστή ελαστικότητας. Οπότε, παρόλο που οι δύο δίδυμες καταστάσεις του χαλαζία, δεν διαφέρουν ως προς την αυθόρμητη καταπόνηση (Αρα δεν είναι σιδηροελαστικός), μπορούμε να δημιουργήσουμε μια διαφορά στη προκληθείσα καταπόνηση με την εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής δύναμης, και στη συνέχεια με μια 2^η δύναμη, να προκαλέσουμε την εναλλαγή στις πιθανές καταστάσεις.

Συνεχίζοντας τη διερεύνηση της (1.2) βλέπουμε ότι υπάρχουν περαιτέρω μορφές σιδηρούς συμπεριφοράς. Διαφορές στο πιεζοηλεκτρικό τανυστή μεταξύ δύο καταστάσεων οδηγούν στο φαινόμενο της *σιδηροηλεκτροελαστικότητας*, την εναλλαγή των καταστάσεων με τη χρήση ταυτόχρονα ηλεκτρικού πεδίου και δύναμης. Υπό αυτό το μοτίβο έχουμε τις έξι διαφορετικές εκφάνσεις της *δευτερεύουσας σιδηρότητας* αναλυτικά παρακάτω[4, 6]:

1. Σιδηροδιπλοελαστικότητα ($\Delta \Phi \sim \sigma^2$)

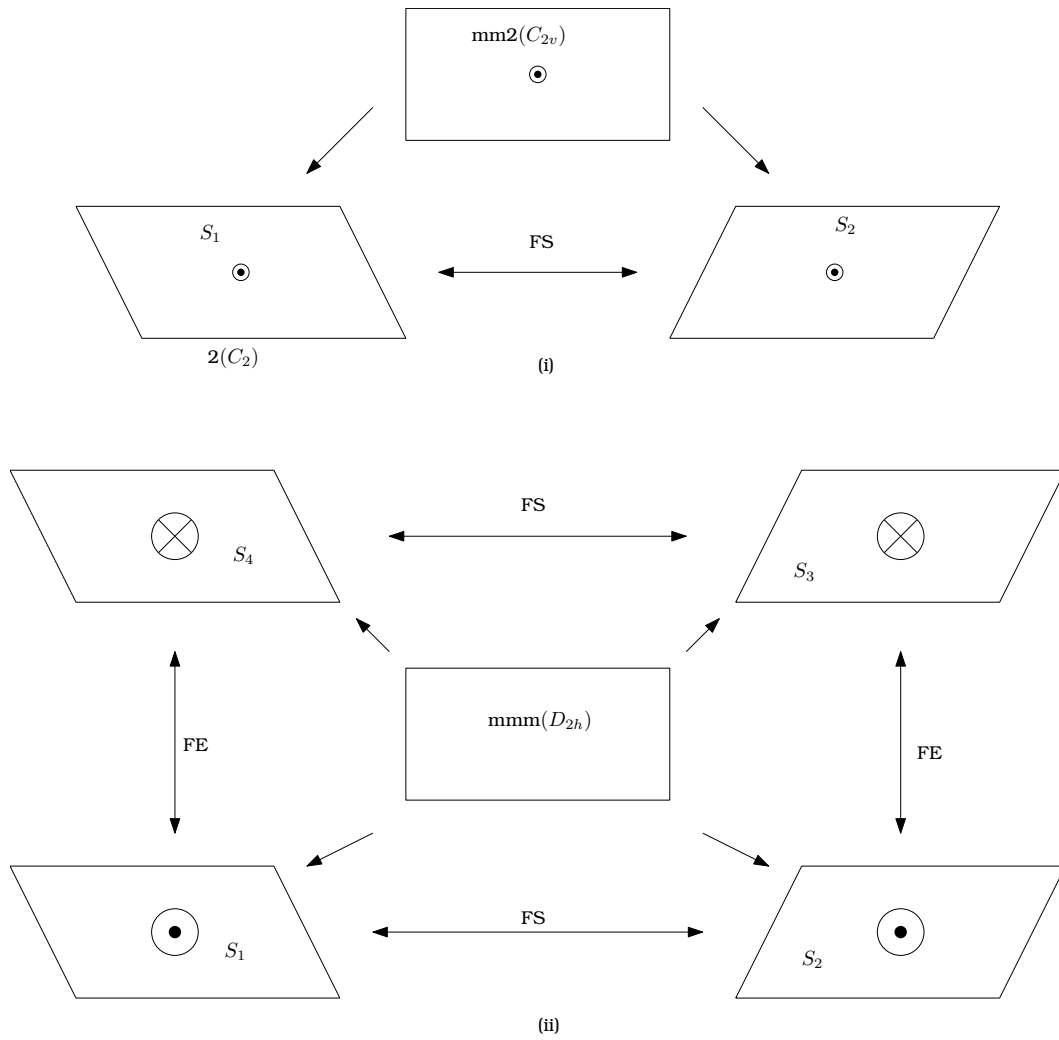
2. Σιδηροδιπλοηλεκτρικότητα ($\Delta\Phi \sim E^2$)
3. Σιδηροδιπλομαγνητικότητα ($\Delta\Phi \sim H^2$)
4. Σιδηροελαστοηλεκτρικότητα ($\Delta\Phi \sim \sigma E$)
5. Σιδηρομαγνητοελαστικότητα ($\Delta\Phi \sim \sigma H$)
6. Σιδηρομαγνητοηλεκτρικότητα ($\Delta\Phi \sim HE$)

Ο Αίζυ το 1970 χαρτογράφησε 773 δυνατούς συνδυασμούς *πρωτότυπης* και *σιδηράς* ομάδας σημείου στους κρυστάλλους, έχοντας θεωρήσει ότι:

1. Οποιοδήποτε “χρονικά συμμετρική” [5] ομάδα σημείου μπορεί να αποτελέσει τη Αρχική ομάδα σημείου
2. Εφόσον προσδιοριστεί μια Αρχική ομάδα σημείου, οποιαδήποτε υποομάδα της μπορεί να αποτελέσει τη σιδηρή ομάδα σημείου της
3. Έχοντας προσδιορίσει Αρχική και σιδηρά ομάδα σημείου, το πλήθος των δυνατών ειδών που μπορούν να υπάρξουν είναι ίσο με το πλήθος των τρόπων με τους οποίους τα στοιχεία της μια ομάδας σημείου μπορούν να αντιστοιχιστούν στην άλλη[8].

Εναλλαγές των καταστάσεων ενός υλικού, οι οποίες περιλαμβάνουν τη πλήρη πρωταρχική σιδηρή ιδιότητα, ονομάζονται Αλλαγές 1^{ης} Τάξης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια είναι ανάλογες του πεδίου που τις προκαλεί. Σε ένα μερικώς σιδηροελαστικό υλικό, η εφαρμογή μιας ομοαξονικής δύναμης μόνο, μπορεί να προκαλέσει αλλαγή κατάστασης, αλλά ακριβώς επειδή είναι μερικώς σιδηροελαστικό, δεν είναι εφικτές όλες οι εναλλαγές καταστάσεων. Οι υπόλοιπες αλλαγές που δεν ήταν εφικτές, λέγονται Αλλαγές 2^{ας} Τάξης. Αυτές θα προκληθούν από τους σ^2, σ^3 όρους. Στο γενικό κανόνα για ένα Σιδηρή υλικό που μπορεί να παρουσιάζει συνδυασμό Σιδηρικών ιδιοτήτων, οι Αλλαγές 2^{ας} Τάξης προκαλούνται είτε από το τετράγωνο του εφαρμοσμένου πεδίου είτε από συνδυασμούς πεδίων. Για τη καλύτερη κατανόηση μπορεί κανείς να δει το παρακάτω παράδειγμα:

Έστω ένας κρύσταλλος [9] με C_{2v} συμμετρία στη Αρχική φάση και C_2 συμμετρία στη σιδηρή του φάση, όπως στο σχήμα 1.4(i). Έστω μια αλλαγή μεταξύ των καταστάσεων S_1 και S_2 με τη χρήση ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό σημαίνει ότι $E \neq 0$ και $\sigma = 0$. Θεωρούμε τον άξονα z κάθετο στο επίπεδο και τα x, y κάθετα στα δύο επίπεδα ανάκλασης της Αρχικής φάσης. Για να μελετήσουμε τη συμπεριφορά της αυθόρμητης πόλωσης $P_{(s)}$ υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, θα δούμε πρώτα ότι από τη στιγμή που η σιδηρή φάση έχει



Σχήμα 1.4: Σύγκριση των εναλλαγών των σιδηρών καταστάσεων σε μονοκλινή κρύσταλλο συμμετρίας C_2 . i) Η Αρχική συμμετρία είναι $mm2C_{2v}$. Ο κρύσταλλος δεν είναι σιδηροηλεκτρικός καθώς μεταξύ των καταστάσεων S_1 και S_2 δεν υπάρχει διαφορά στο διάνυσμα της πόλωσης. Αλλαγές σιδηροελαστικής φύσεως όμως είναι δυνατές, με την εφαρμογή της κατάλληλης τάσης. ii) Σε αυτή τη περίπτωση η Αρχική συμμετρία είναι $mmmD_{2h}$, και καταλήγει σε Σιδηρή Φάση με 4 δυνατές καταστάσεις: S_1, S_2, S_3 και S_4 . Σιδηροηλεκτρικές (FE) εναλλαγές έχουμε μεταξύ του S_1 με το S_4 και μεταξύ του S_2 με το S_3 . Αντίστοιχα σιδηροελαστικές(FS) εναλλαγές έχουμε μεταξύ του S_1 με το S_2 και μεταξύ του S_3 με το S_4 .

συμμετρία C_2 , το $P_{(s)}$ μπορεί να έχει μόνο τη μορφή $(0, 0, P_{(s)3})$. Αυτό σημαίνει ότι οι υπόλοιπες συνιστώσες είναι $P_{(s)1} = P_{(s)2} = 0$ σε μια τυχαία εκ των

δύο καταστάσεων, έστω την S_1 . Αυτή η μορφή των συντεταγμένων περιγράφεται λέγοντας ότι ο τανυστής που περιγράφει την υπό μελέτη ιδιότητα έχει πάρει τη *συμμετρική μορφή* του. Για να υπολογιστούν οι ιδιότητες του τανυστή στις άλλες δυνατές προσανατολισμένες καταστάσεις, αρκεί η εφαρμογή των διεργασιών που υπάρχουν στη Αρχική Φάση, αλλά όχι στη Σιδηρή, οι *Φ-Διεργασίες* όπως θα φανεί παρακάτω.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.4(i), μια ανάκλαση στο yz-επίπεδο είναι μια κατανοητή Φ-Διεργασία η οποία χάθηκε κατά τη μετάβαση στη Σιδηροηλεκτρική Φάση. Αυτή διεργασία παίρνει ένα τυχαίο σημείο (x,y,z) και το μεταφέρει στο (-x,y,z). Όπως είναι προφανές, αυτό δεν επηρεάζει οτιδήποτε έχει συντεταγμένες με τη μορφή $(0, 0, P_{(s)3})$. Άρα η διαφορά της πολωσιμότητας μεταξύ των δύο καταστάσεων $\Delta P_{(s)3} = P_{(s11)3} - P_{(s1)3} = 0$. Άρα η δομή αυτή (mmm(C_{2v})) δεν είναι σιδηροηλεκτρική, καθώς η πολωσιμότητα που εκφράζεται μέσω ενός διανύσματος, δηλαδή τανυστή 1^{ης} τάξης, δεν διαφέρει στις δύο καταστάσεις S_1 και S_2 . Στη συνέχεια, μια μελέτη της συμπεριφοράς του τανυστή της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας, καθαρά από θέμα συμμετρίας, θα δώσει τα εξής στοιχεία.

Έστω ότι στη κατάσταση S_1 ο τανυστής έχει τη μορφή $\kappa_{(I)ij} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & 0 \\ \kappa_{21} & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{bmatrix}$.

Τότε στη κατάσταση S_2 θα είναι $\kappa_{(II)ij} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & -\kappa_{12} & 0 \\ -\kappa_{21} & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{bmatrix}$. Αυτό δίνει ένα

$\Delta\kappa_{12} = -2\kappa_{12} \neq 0$. Από τη στιγμή που υπάρχει μια αλλαγή ηλεκτρικής κατάστασης 2^{ης} τάξης, το υλικό αυτό ανήκει στη κατηγορία των σιδηροδιπλοηλεκτρικών.

Αν τώρα θεωρηθεί ότι $E = 0$ και $\sigma \neq 0$ τότε, ο τανυστής των τάσεων, που είναι επίσης 2^{ης} τάξης θα παρουσιάσει την ίδια συμπεριφορά. Αρκεί να αντικατασταθεί στους προηγούμενους πίνακες το κ_{ij} με ε_{ij} . Έτσι, οι πίνακες

θα είναι: Στη κατάσταση S_1 ο τανυστής έχει τη μορφή $\varepsilon_{(I)ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$.

και στη κατάσταση S_2 θα είναι $\varepsilon_{(II)ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & 0 \\ -\varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$. Αυτό δίνει ένα

$\Delta\varepsilon_{12} = -2\varepsilon_{12} \neq 0$. Άρα οι εναλλαγές στο υλικό είναι μηχανικά 1^{ης}, συνεπώς το υλικό αυτό είναι σιδηροελαστικό 1^{ης} τάξης.

Πηγαίνοντας στο σχ. 1.4(ii) είναι ορατή μια πιο σύνθετη περίπτωση όπου μια συμμετρία mmm D_{2h} μειώνεται σε C_2 , δίνοντας τέσσερις δυνατές καταστάσεις. Σιδηροηλεκτρικές (FE) εναλλαγές έχουμε μεταξύ της S_1 με την S_4 και μεταξύ της S_2 με την S_3 . Αντίστοιχα σιδηροελαστικές(FS) εναλλαγές έχουμε μεταξύ

της S_1 με την S_2 και μεταξύ της S_3 με την S_4 . Άρα το υλικό είναι μερικώς σιδηροηλεκτρικό, μερικώς σιδηροελαστικό, και με τρόπο που αποδεικνύεται παραπάνω είναι και αυτό σιδηροηλεκτρικό 2^{ns} τάξης και σιδηροελαστικό 1^{ns} τάξης.

1.4 Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης

Όπως έχει αναφερθεί, οι Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης ουσιαστικά χαρακτηρίζονται από μια αλλαγή στο κρυσταλλικό σύστημα. Η παραμόρφωση στο πλέγμα, εξαιτίας την οποίας έχουμε αλλαγή του κρυσταλλικού συστήματος, αποτελεί μέρος της αυθόρμητης τάσης που αναπτύσσεται.

1.4.1 Ορθές Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης.

Αποτελούν μια από τις υποκατηγορίες σιδηροελαστικών αλλαγών φάσης, χωρίς να σημαίνει ότι δεν παρουσιάζουν περαιτέρω υποδιαιρέσεις. Για την ακρίβεια, χωρίζονται σε *Ορθοαληθείς* και *Ορθοψευδείς*. Στις Ορθοαληθείς, η βασική αιτία για τη παραμόρφωση του πλέγματος είναι ακριβώς αυτή η αυθόρμητη τάση που αναπτύσσεται. Στις Ορθοψευδείς αλλαγές, η αυθόρμητη τάση μπορεί να συνδέεται, αλλά δεν είναι η βασική αιτία. Παράδειγμα αποτελεί το $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, στο οποίο η αυθόρμητη εσωτερική τάση δημιουργείται εξαιτίας ενός όρου σύζευξης της μορφής $K_1 Q \varepsilon$, και εκδηλώνεται με ένα ενεργό κατά Raman οπτικό ρυθμό. Σε μια τέτοια περίπτωση, η ελεύθερη ενέργεια αναπτύσσεται ως εξής:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{a}{2}(T - T')Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 + \frac{C_0 a}{2} \frac{a}{2} + \frac{B}{4} + \varepsilon^4 + K_1 Q \varepsilon \quad (1.3)$$

και προκύπτει η ποσότητα $(T_C - T') = K_1^2 / a C_0$. Το T' είναι η θερμοκρασία στην οποία ο Οπτικός Μαλακός Ρυθμός που αναφέρθηκε παραπάνω, θα μηδενιζόταν κατά τη ψύξη, εάν δεν είχε ήδη συμβεί η αλλαγή φάσης στη T_C . Η διαφορά μεταξύ της αληθο-ορθής και ψευδο-ορθής αλλαγής φάσης απαλείφεται όσο $K_1 \rightarrow 0$. Στη πλειονότητά τους, οι σιδηροελαστικές αλλαγές φάσης είναι ψευδο-ορθές, ενώ η μετατόπιση της θερμοκρασίας μπορεί να φτάσει και τους 160K.

1.4.2 Μη Ορθες Σιδηροελαστικές Αλλαγές Φάσης.

Σε αυτές τις σιδηροελαστικές αλλαγές φάσης, η αυθόρμητη τάση που αναπτύσσεται μέσα στο υλικό, αποτελεί δευτερεύον φαινόμενο κατά τη μη γραμμική σύζευξή του με την παράμετρο τάξης. Οπότε το ανάπτυγμα θα περιέχει έναν

όρο $\varepsilon\eta^n$ όπου το η είναι το μέτρο της παραμέτρου τάξης και το n είναι ένας πεπερασμένος ακέραιος που ονομάζεται *δείκτης εξασθένησης*. Η τιμή της αυθόρμητης τάσης μεταβάλλεται συναρτήσει του μέτρου της παραμέτρου τάξης. Όσο μεγαλύτερο είναι το n , τόσο μικρότερη είναι η αυθόρμητη τάση.

1.4.3 Άρρητες αλλαγές φάσης.

Υπάρχει μια κατηγορία αλλαγών φάσης, κατά την οποία παραμορφώσεις του πλέγματος που μειώνουν τη συμμετρία, οι στατικές μετατοπίσεις δηλαδή, περιγράφονται από ένα παγωμένο κύμα κυματανυσμάτων \mathbf{k} το οποίο είναι ρητό κλάσμα του αντιστρόφου πλέγματος της Αρχικής Φάσης υψηλής συμμετρίας \mathbf{r}^* στην ίδια κατεύθυνση

$$\mathbf{k} = (n_1/n_2)\mathbf{r}^* \quad (1.4)$$

όπου $n_1, n_2 \in \mathbb{Q}$. Στις Δυσανάλογες αλλαγές φάσης, ο αριθμός n_1/n_2 , δηλαδή το κλάσμα του \mathbf{k} ως προς το \mathbf{r}^* είναι άρρητος. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν υπάρχει ζεύγος ατόμων που να παρουσιάζουν την ίδια μετατόπιση. Άρα δεν υπάρχει συμμετρία μετατόπισης, κατά τη διεύθυνση του \mathbf{k} . Αυτό δεν σημαίνει ότι χάνεται οποιαδήποτε έννοια συμμετρίας. Η Σιδηροελαστική φάση, έχει καλώς καθορισμένη συμμετρία.

Παρόλα αυτά, έχει το βασικό μειονέκτημα ότι δεν παρουσιάζει κάποια μακροσκοπική ιδιότητα που μπορεί να περιληφθεί στο ανάπτυγμα Landau, καθώς οι όποιες παραμορφώσεις υπάρξουν, απλά καταλήγουν σε μια συνολικά μηδενική κατά μέσο όρο ισορροπία. Όμως, κατά τη μείωση της θερμοκρασίας, το σύστημα μπορεί να φτάσει σε μια μετάβαση “κλειδώματος” στην οποία παρατηρείται σύζευξη της παραμέτρου τάξης και μιας μακροσκοπικής ιδιότητας. Μέχρι τώρα, οι μεταβάσεις “κλειδώματος” που έχουν παρατηρηθεί, είναι πρώτης τάξης.

1.5 Θεωρία του Landau για τις αλλαγές Φάσης Δευτέρας Τάξης

1.5.1 Θεωρία του Landau για τις Αλλαγές Φάσης - Θερμοδυναμική προσέγγιση.

Είναι προφανές ότι μια αλλαγή φάσης μεταξύ φάσεων που χαρακτηρίζονται από τις συμμετρίες τους, δεν μπορεί να συμβεί με συνεχή τρόπο (2^{ns} τάξης μετάβαση). Η μετάβαση από μια συμμετρία σε μια άλλη είναι απότομη καθώς ένα υλικό είτε βρίσκεται στη μια συμμετρία, είτε στην άλλη.[6]. Παρόλα αυτά

είναι εφικτό να έχουμε μια 2^{ης} τάξης μετάβαση στο σύστημα, και παρόλα αυτά να υπάρχει ασυνέχεια στη συμμετρία του συστήματος.

Αρχικά θα ορίσουμε το *σημείο μετάβασης*. Σημείο μετάβασης είναι η κατάσταση στην οποία συνυπάρχουν και οι δύο φάσεις. Οπότε, με αυτό το σκεπτικό, στο σημείο μετάβασης υπάρχουν όλες οι πράξεις των δύο συμμετριών. Αργότερα θα φανεί ότι οι συμμετρίες που υπάρχουν στη θερμοκρασία μετάβασης είναι αυτές που αντιστοιχούν στη κατάσταση χαμηλής συμμετρίας. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, στη πλειονότητα των περιπτώσεων αντιστοιχεί η υψηλή θερμοκρασία ($T > T_c$) στην υψηλή συμμετρία και η χαμηλή θερμοκρασία ($T < T_c$) στην χαμηλότερη συμμετρία.

Ορίζοντας τη *παράμετρο τάξης* θεωρούμε ότι είναι μια ποσότητα η οποία έχει μη-μηδενικές τιμές σε θερμοκρασίες μικρότερης της θερμοκρασίας μετάβασης T_c , και μηδενίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_c . Είναι σημαντικό να τονιστεί εδώ ότι η συμμετρία αυξάνεται όταν μηδενιστεί η παράμετρος τάξης, καθώς κάθε πεπερασμένη τιμή διάφορη του μηδενός, θα μειώνει τη συμμετρία.

Εφόσον οι ουσιαστικές μεταβολές συμβαίνουν με συνεχή τρόπο στο σύστημά μας κατά τη μετάβαση, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλονται και οι θερμοδυναμικές ποσότητες του συστήματός μας. Μελετώντας τη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, γνωρίζουμε ότι αυτή σχετίζεται με την ελαχιστοποίηση του θερμοδυναμικού δυναμικού. Διαχωρίζοντας την παράμετρο τάξης από οποιαδήποτε φυσική ποσότητα, μπορούμε να ορίσουμε το δυναμικό μας ως συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της παραμέτρου τάξης (η). Στη συνέχεια αναπτύσσουμε γύρω από το σημείο μετάβασης σε δυνάμεις της παραμέτρου τάξης:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha_1\eta + \alpha_2\eta^2 + \alpha_3\eta^3 + \alpha_4\eta^4 \dots \quad (1.5)$$

θεωρώντας ότι οι παράμετροι του αναπτύγματος είναι συναρτήσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας $\alpha_i = \alpha_i(p, T)$. Το Φ_0 αντιστοιχεί στο $T = T_c$. Αυτό που μένει είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά των υπόλοιπων παραμέτρων.

Μελετώντας το πρώτο όρο $\alpha_1(p, T)$, είναι εύκολο να δούμε ότι θα μπορούσε να συνεπάγεται ένα $\eta \neq 0$ για μια αυθαίρετη θερμοκρασία T , το οποίο είναι αντίθετο με τον ορισμό της παραμέτρου τάξης να μηδενίζεται για $T \geq T_c$, άρα θεωρούμε ότι $\alpha_1(p, T) \equiv 0$. Επίσης είναι εύκολο να δούμε ότι το $\alpha_2(p, T)$ μηδενίζεται στο σημείο μετάβασης, άρα $\alpha_2(p, T_c) = 0$. Στη φάση υψηλής συμμετρίας έχουμε ότι $\eta = 0$ οπότε πρέπει $\alpha_2 > 0$ για να υπάρχει ένα ελάχιστο για το Φ , ενώ στη φάση χαμηλής συμμετρίας πρέπει $\alpha_2 < 0$, οπότε $\alpha_2(p, T_c) = 0$. Λαμβάνοντας υπόψιν τα προηγούμενα, πρέπει να αποκλείσουμε το 3^ο όρο καθώς θα καθιστούσε ασταθές το σημείο μετάβασης, $\alpha_3(p, T_c) = 0$. Τέλος, η παράμετρος 4^{ης} είναι > 0 , έτσι ώστε να υπάρχει ένα ολικό ελάχιστο, το οποίο ισχύει

και στη περιοχή του σημείου μετάβασης. Αυτό όμως οδηγεί στην υπόθεση ότι $\alpha_3(p, T) \equiv 0$ εξαιτίας της συμμετρίας του συστήματος. Σε αυτή τη περίπτωση, το σημείο μετάβασης ορίζεται αποκλειστικά από τη συνθήκη $\alpha_2(p, T)$ η οποία οδηγεί στην κρίσιμη γραμμή $T = T(p)$ στο P-T διάγραμμα φάσεων. Στην αντίθετη περίπτωση, αυτή που $\alpha_3(p, T) \neq 0$, έχουμε μεμονωμένα σημεία μετάβασης, τα οποία θα προσδιορίζονται από την εξίσωση: $\alpha_2(p, T) = \alpha_3(p, T) = 0$.

Υποθέτοντας ότι το $\alpha_2(p, T) \equiv 0$ και λαμβάνοντας υπόψιν ότι το $\alpha_2(p, T)$ μπορεί να αναπτυχθεί στη χαμηλότερης τάξης παράμετρο μετάβασης $\Delta T = T - T_c$, $\alpha_2(p, T) = \tilde{a}(p)(\Delta T)$, μπορούμε να γράψουμε:

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + \tilde{a}(p)(\Delta T)\eta^2 + \alpha_4(p)\eta^4 \quad (1.6)$$

Απαιτώντας $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$ παίρνουμε μια μη-τετριμμένη λύση για το $\alpha_2 < 0$,

$$\eta^2 = -\frac{\alpha_2}{2\alpha_4} = \frac{\tilde{a}(T_c - T)}{2\alpha_4} \quad (1.7)$$

Για να ελέγξουμε το κατά πόσο συνεπής σε μια αλλαγή φάσης 2^{ης} τάξης είναι η παραπάνω εξίσωση, αρκεί να επιβεβαιώσουμε ότι οι καταστατικές μεταβλητές που συνδέονται με το θερμοδυναμικό δυναμικό, είναι με τη σειρά τους συνεχείς συναρτήσεις της παραμέτρου τάξης. Για την εντροπία, ορίζοντάς την ως $S = -\partial\Phi/\partial T = S_0 - (\partial\alpha_2(p, T)/\partial T)\eta^2$ παίρνουμε $S = S_0 + (\frac{\tilde{a}^2}{(T-T_c)}2\alpha_4)$. Παρόλα αυτά, παράγωγοι υψηλότερης τάξης, παρουσιάζουν μια ασυνέχεια στο σημείο μετάβασης. Η ειδική θερμότητα συγκεκριμένα $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ παίρνει τιμές $C_p^0 \neq C_p^0(T)$ στη κατάσταση υψηλής συμμετρίας, ενώ είναι $C_p = C_p^0 + (\frac{\tilde{a}^2(T_c)}{2\alpha_4})$ στη σιδηρή φάση. Αυτό συνεπάγεται μια θετική συνεισφορά κατά τη μετάβαση.

Τέλος, κατά την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου, γενικά, αυτό συνεπάγεται τη προσθήκη ενός όρου της μορφής $H_h = -\eta hV$ στη Χαμιλτονιανή. Το h υποδηλώνει την παράμετρο ισχύος του πεδίου, η οποία συνδέεται με της παράμετρο που χρησιμοποιούμε. Το θερμοδυναμικό δυναμικό έχει έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας, εισάγοντας μια μη-μηδενική τιμή ισορροπίας της παραμέτρου τάξης $\bar{\eta}$, προσδιορισμένη από τη σχέση $V\bar{\eta} = -\partial\Phi(p, T, h)/\partial h$. Αντίστοιχα τροποποιούμε το δυναμικό (1.5)

$$\Phi(p, T, h) = \Phi_0(p, T) + \tilde{a}^2[T - T_c]\eta^2 + \alpha_4\eta^4 - \eta hV \quad (1.8)$$

Εύκολα βλέπουμε ότι η ύπαρξη οποιουδήποτε πεδίου, αναγκάζει την Παράμετρο Τάξης να παίρνει μη-μηδενικές τιμές σε κάθε θερμοκρασία καταστρέφοντας την αρχική συμμετρία. Πλέον δεν έχουμε αλλαγή φάσης, ενώ οποιαδήποτε ασυνέχεια εξομαλύνεται.

1.5.2 Μαλακοί Τρόποι (Soft Modes)

Οι δομικές αλλαγές φάσης συνοδεύονται πολύ συχνά από παρατηρήσιμες ακουστικές ανωμαλίες. Σε κάποιες περιπτώσεις, μια ελαστική σταθερά ή ένας συνδυασμός ελαστικών σταθερών μπορεί να πέσει στο μηδέν, κατά την αλλαγή φάσης. Σε πολλά υλικά τέτοιες ανωμαλίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ακουστικών τρόπων ταλάντωσης και άλλων ηλεκτρονιακών ή δονητικών τρόπων ταλάντωσης μέσα στο πλέγμα, οι οποίοι χάνουν ενέργεια καθώς προσεγγίζεται το σημείο αλλαγής φάσης. Οι τρόποι αυτοί λέγονται Soft Modes. Παρόλο που πιο γενικές προσεγγίσεις είναι εφικτές, μπορούμε να συνδέσουμε τα φωνόνια των Μαλακών Τρόπων με την παράμετρο τάξης η εάν θεωρήσουμε τη σχέση που δίνει την ελεύθερη ενέργεια ως το δυναμικό μονοδιάστατου ταλαντωτή, ανεπτυγμένο σε δυνάμεις της μετατόπισης η . Στην αρμονική προσέγγιση έχουμε:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = m\omega^2 = A$$

έτσι ώστε

$$\omega = \text{const.} |T_c - T|^{1/2} \quad (1.9)$$

Η περιγραφή ενός Soft Mode είναι ισοδύναμη με τη περιγραφή που έχουμε κάνει για την παράμετρο τάξης. Πρόκειται ουσιαστικά για μια ταλάντωση του πλέγματος, τέτοια ώστε, να εξαρτάται από τη θερμοκρασία $\omega(T)$ έτσι ώστε $|\omega(T)| = 0$ όταν $T \rightarrow T_c$, σε μεταβάσεις 2^{ης} τάξης. Όπως έχουμε αναφέρει $\eta \neq 0$ για $T < T_c$. Η ύπαρξη μιας μη-μηδενικής τιμής για το η υποδεικνύει κάποια διάταξη μακράς εμβέλειας στη χαμηλή σιδηρή φάση. Οι ατομικές μετατοπίσεις οι οποίες σχετίζονται με τη παραπάνω διάταξη, διέπονται από τη ταλάντωση του πλέγματος που αλλάζει συχνότητα. Καθώς η θερμοκρασία κατεβαίνει προς το T_c , το πλάτος της ταλάντωσης που αντιστοιχεί στο Μαλακό Τρόπο αυξάνεται σταδιακά, μέχρι η συχνότητα να πάρει τη τιμή μηδέν.

Η μετατόπιση \mathbf{u}_{ls} ενός ατόμου μάζας m_s στην -ιοστή μοναδιαία κυψελίδα ενός κρυστάλλου με N κυψελίδες, μπορεί να αναλυθεί σε σειρά Fourier, με τους συντελεστές να είναι οι κανονικές συντεταγμένες $Q_j(\mathbf{k})$ (Cochran 1973).

$$\mathbf{u}_{ls} = (Nm_s)^{1/2} \sum_{\mathbf{k}, j} Q_j \mathbf{e}_{sj}(\mathbf{k}) \cos[\mathbf{k}\mathbf{r}_{ls} - \omega_j(\mathbf{k})t + \alpha_j(\mathbf{k})] \quad (1.10)$$

Εδώ το \mathbf{e}_{sj} υποδηλώνει το ιδιοδιάνυσμα της πόλωσης ενός τρόπου ταλάντωσης με κυματόνυσμα \mathbf{k} και ιδιοσυχνότητα $\omega_j(\mathbf{k})$. Η μέση τιμή του τετραγώνου του πλάτους $Q_j(\mathbf{k})$ ορίζεται από τη παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{1}{2}\omega_j^2(\mathbf{k})|Q_j(\mathbf{k})|^2 = (\tilde{n}_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2})\hbar\omega_j(\mathbf{k}) \quad (1.11)$$

όπου

$$\tilde{n}_j(\mathbf{k}) = [\exp(\hbar\omega_j(\mathbf{k})/K_B T) - 1]^{-1} \quad (1.12)$$

Υποθέτουμε ότι για ένα συγκεκριμένο (\mathbf{k}) , $\omega_j(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ καθώς το $T \rightarrow T_c$. Τότε το δεξί σκέλος της (1.11) τείνει στο $K_B T_c$, το οποίο είναι σταθερά. Στο αριστερό σκέλος εφόσον το $\omega_j(\mathbf{k})$ τείνει στο 0, το πλάτος $Q_j(\mathbf{k})$ θα αυξάνεται αυθαίρετα μέχρι να περιοριστεί από το κρύσταλλο. Επίσης, όταν $\omega_j(\mathbf{k})=0$ η (1.10) μας δείχνει ότι η μετατόπιση εξαιτίας του Μαλακού Τρόπου δεν είναι μια ταλαντωτική, αλλά στατική.

Η μετατροπή ενός ρυθμού σε μαλακό οδηγεί σε μια αυθόρμητη παραμόρφωση του πλέγματος, που ισοδυναμεί με μια μείωση της συμμετρίας. Η εξίσωση (1.10) μας δείχνει ότι για να είναι αυτή η παραμόρφωση ομοιογενής, δηλαδή ίδια σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα της αρχικής φάσης, πρέπει να ισχύει $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Οι αλλαγές φάσεις που προκαλούνται από ρυθμούς μηδενικού κυματανύσματος λέγονται *σιδηροστρεβλωτικές* (ferrodistortive). Για αυτές τις μεταβάσεις θα ισχύει ότι δεν αλλάζει ο αριθμός Z που συμβολίζει τον αριθμό που συναντάται ο χημικός τύπος στη θεμελιώδη κυψελίδα. Μεταβάσεις που έχουν ως έναρξη κυματανύσματα με $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$, και προφανώς αλλάζουν το Z λέγονται *αντισιδηροστρεβλωτικές* (antiferrodistortive). Σε αυτή τη περίπτωση, ένας ρυθμός από την άκρη της ζώνης Brillouin μπορεί να μετατραπεί σε μαλακό. Σε αυτή η περίπτωση έχουμε διπλασιασμό της κυψελίδας κατά τη διεύθυνση του \mathbf{k} . Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να γίνει μια αναδίπλωση της Ζώνης Brillouin και ο ρυθμός να έρθει στο κέντρο της ζώνης.

1.5.3 Θεωρία του Landau για τις Αλλαγές Φάσης - Θεωρία Ομάδων

Έχοντας ορίσει την παράμετρο τάξης διατυπώσαμε το ανάπτυγμα του θερμοδυναμικού δυναμικού βασισμένοι σε κάποιες ιδιότητες συμμετρίας στην κατάσταση ισορροπίας. Παρόλα αυτά, αυτή η προσέγγιση αδυνατεί να προβλέψει το αν μια μετάβαση είναι εφικτή, και αφετέρου, δεν προσδιορίζει τη προέλευση της παραμέτρου τάξης. Υπό αυτό το σκεπτικό, θα μελετήσουμε τις αλλαγές φάσης, ως αλλαγές στη συμμετρία του κρυστάλλου.

Οι θέσεις των ατόμων θα προσδιορίζονται με τη χρήση της *συνάρτησης πυκνότητας* $\rho(x, y, z)$, η οποία προσδιορίζει την κατανομή πιθανότητας. Η συμμετρία ενός κρυστάλλου (και συγκεκριμένα η Ομάδα Χωρικής Συμμετρίας),

προσδιορίζεται από το σύνολο των διεργασιών οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν στο κρύσταλλο και το ρ να μείνει αμετάβλητο. Ορίζοντας ως \mathbf{G}_0 τη πλήρη συμμετρία του κρυστάλλου στο σημείο της μετάβασης και γενικότερα στη κατάσταση της υψηλής συμμετρίας, η συνάρτηση πυκνότητας του κρυστάλλου μπορεί να γραφτεί στη βάση συναρτήσεων f_i , αποτελώντας έναν αμετάβλητο υπό τις διεργασίες της \mathbf{G}_0 χώρο.

$$\rho = \sum_i \eta_i f_i \quad (1.13)$$

Ο χώρος αυτός δεν μπορεί να θεωρηθεί μη-αναγωγίμος. Παρόλα αυτά, με τη κατάλληλη επιλογή των συναρτήσεων f_i , μπορούμε να κατασκευάσουμε αμετάβλητους χώρους που να είναι μη-αναγωγίμοι. Έτσι, μπορούμε να αναλύσουμε τη συνάρτηση πιθανότητας ρ σε άθροισμα μη-αναγωγίμων υποχώρων, μέσω μη-αναγωγίμων αναπαράστασεων.

$$\rho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (1.14)$$

Πρέπει να διευκρινιστεί εδώ ότι μεταξύ των συναρτήσεων βάσης $\phi_i^{(n)}$ της n -οστής μη-αναγωγίμης αναπαράστασης υπάρχει μια η οποία παραμένει αναλλοίωτη κάτω από όλες τις διεργασίες της \mathbf{G}_0 , δηλαδή είναι η μοναδιαία αναπαράσταση, μιας και έχουμε ορίσει την \mathbf{G}_0 να είναι η ολική συμμετρία της συνάρτησης πυκνότητας στο σημείο μετάβασης. Αυτή τη μοναδική συνάρτηση θα την ονομάσουμε ρ_0 , καθώς ανταποκρίνεται στη \mathbf{G}_0 . Με αυτή τη διάκριση, μπορούμε να χωρίσουμε τη ρ σε ρ_0 και $\delta\rho$. Η παρέκκλιση αυτή, από τη κυρίαρχη συμμετρία μπορεί με τη σειρά της να γραφτεί σαν άθροισμα.

$$\delta\rho = \sum_n' \sum_i \eta_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (1.15)$$

με τη διαφορά ότι σε αυτό το άθροισμα ΔΕΝ περιλαμβάνεται η μοναδιαία αναπαράσταση, είναι δηλαδή το άθροισμα των υπόλοιπων αναπαράστασεων.

Έχοντας χωρίσει τη συνάρτηση πιθανότητας, είναι εύκολο να δούμε ότι το ρ_0 δεν σχετίζεται με τη μείωση της συμμετρίας που λαμβάνει χώρα κατά την αλλαγή φάσης. Για την ακρίβεια παραμένει σταθερό πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την αλλαγή φάσης. Επίσης, το $\delta\rho$ είναι μια μικρή ποσότητα, συγκριτικά με το ρ_0 , άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια μεταβλητή ποσότητα.

Το 2^ο βασικό πλεονέκτημα που προσφέρει ο παραπάνω διαχωρισμός είναι ότι η μια από τις δύο φάσεις, και συγκεκριμένα η Αρχική φάση έχει ακριβώς τη συμμετρία \mathbf{G}_0 που έχουμε κατά την αλλαγή φάσης. Αφαιρώντας το γενικά συμμετρικό σκέλος ρ_0 , εξασφαλίζουμε ότι οι εναπομείναντες συντελεστές της

αναπαράστασης, $\eta_i^{(n)}$ μηδενίζονται. Με αυτό το τρόπο συνδέεται η παράμετρος τάξης με τους συντελεστές των μη-αναγώγιμων αναπαραστάσεων.

Κατά την διαφοροποίηση των εξωτερικών συνθηκών, οι συντελεστές της πιθανότητας πυκνότητας ρ μεταβάλλονται με τρόπο εξαρτώμενο από τη πίεση και τη θερμοκρασία, $\eta_i^{(n)} = \eta_i^{(n)}(p, T)$, αναλόγως τις συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, απαιτώντας να ισχύει ότι το θερμοδυναμικό δυναμικό θα έχει πάντα την ελάχιστη δυνατή τιμή. Απαιτώντας αυτό να ισχύει και για τις δύο δυνατές φάσεις, πλέον μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συμμετρία \mathbf{G} της χαμηλής Θερμοκρασίας, την συμμετρία δηλαδή του $\delta\rho$. Εφόσον εξ' ορισμού, η κατάσταση στο σημείο μετάβασης χαρακτηρίζεται από συμμετρία \mathbf{G}_0 , όλοι οι συντελεστές $\eta_i^{(n)}$ της (1.15) είναι ίσοι με το μηδέν. Καθώς η συνάρτηση πιθανότητας μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, μπορούμε να βρούμε το ανάπτυγμα Taylor του θερμοδυναμικού δυναμικού $\Phi(p, T, \rho)$, γύρω από το σημείο αλλαγής φάσης. Για κάθε μορφή του δυναμικού αρκεί να αναπτύξουμε μόνο για τη μεταβολή της $\delta\rho$ συνάρτησης πυκνότητας. Οποιαδήποτε αλλαγή στη δομή του υπό μελέτη συστήματος, πρέπει να αφήνει την $\Phi(p, T, \rho_0 + \delta\rho)$ αμετάβλητη. Επιλέγοντας διεργασίες της \mathbf{G}_0 , κατά τις διεργασίες της οποίας το ρ_0 παραμένει αμετάβλητο, έχουμε $\Phi(p, T, \rho_0 + \delta\rho) = \Phi(p, T, \rho_0 + \delta\rho')$, το οποίο υπονοεί μεταβολή μόνο για αλλαγές του $\delta\rho$ για σταθερό ρ_0 .

1.6 Διαχωρισμός τομέων - Domain Walls

Η μηχανική συμπεριφορά ενός σιδηροελαστικού κρυστάλλου καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή των τομέων του. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση ενός τέτοιου υλικού σχετίζεται άμεσα με την ευκολία που έχει ο χρήστης να ελέγξει τη μορφοποίηση των διαχωριστικών γραμμών των τομέων. Σημαντικός όγκος πληροφορίας για το τρόπο με τον οποίο θα διαμορφωθούν αυτά τα τοιχώματα μπορεί να αντληθεί από τις πράξεις συμμετρίας που εφαρμόζονται στο κρύσταλλο. Η πώση της συμμετρίας από τη Αρχική στη σιδηρή κατάσταση δημιουργεί δύο ή περισσότερες δυνατές καταστάσεις σαφούς προσανατολισμού. Με αυτό το τρόπο η ενιαία ομοιόμορφη Αρχική φάση καταλήγει σε δύο ή περισσότερες σιδηρές φάσεις που είναι διαφορετικές μεταξύ τους όσον αφορά το προσανατολισμό ή την αμοιβαία αλλαγή θέσης.

Διατηρώντας τα στοιχεία της θεωρίας του Landau, χρειαζόμαστε μια *παράμετρο τάξης*, μέσω της οποίας θα γίνει η μείωση της συμμετρίας. Η συμμετρία \mathbf{G} της θυγατρικής φάσης προσδιορίζεται από την \mathbf{G}_0 συμμετρία της Αρχικής φάσης και τη συμμετρία Γ της παραμέτρου τάξης. Το \mathbf{G} μπορεί να βρεθεί από την υπέρθεση των δύο παραπάνω συμμετριών [7], κατά την Αρχή της Curie. Σύμφωνα με αυτή την αρχή, “Όταν διάφορα φυσικά φαινόμενα υ-

περιτίθενται το ένα με το άλλο, σχηματίζοντας ένα ενιαίο σύστημα, οι ασυμμετρίες τους προστίθενται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επιβιώνουν μόνο οι κοινές σε όλα τα φαινόμενα συμμετρίες.” Αν για παράδειγμα δύο φυσικά φαινόμενα ενός κρυστάλλου, χαρακτηρίζονται από συμμετρίες G_1 και G_2 , τότε η ολική συμμετρία του υλικού, δεν πρόκειται να είναι μεγαλύτερη από τη τομή των δύο παραπάνω συνόλων. Αν θεωρήσουμε τις ομάδες συμμετρίας $G_i \forall i = 1, 2, 3...$ Τότε, η συμμετρία του παραπάνω κρυστάλλου θα είναι ίση με τη τομή όλων των παραπάνω :

$$G_i = G_1 \cap G_2 \cap G_3... \quad (1.16)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν και τη Αρχή NMC (Neumann-Minnigerode-Curie) έχουμε

$$G_i \supseteq G \quad (1.17)$$

το οποίο σημαίνει ότι το G υπάρχει σε κάθε G_i , άρα αποτελεί υποομάδα του κάθε G_i . Συνδυάζοντας τις (1.16) και την (1.17) παίρνουμε την εξής εξίσωση :

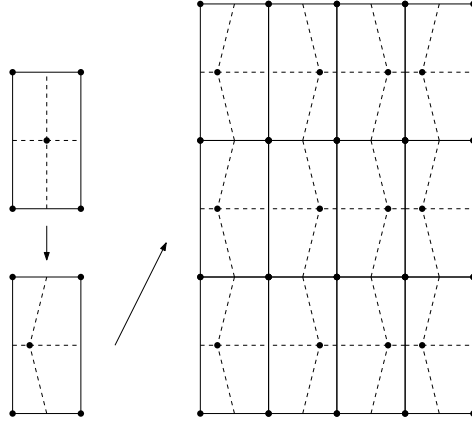
$$G_i \supseteq G \cap G_i \quad (1.18)$$

Στο πλαίσιο της αλλαγής φάσης, η οποία αναδεικνύει μια παράμετρος τάξης με συμμετρία Γ , είναι φυσικό επακόλουθο να ισχύει

$$G = G_0 \cap \Gamma, \quad (1.19)$$

όπου πλέον το G_0 είναι η συμμετρία στην Αρχική κατάσταση. Το G είναι η μεγαλύτερη υποομάδα του G_0 η οποία αφήνει την παράμετρο τάξης αμετάβλητη.

Η Αρχή της Curie μπορεί να εφαρμοστεί όχι μόνο για να προσδιορίζει τις συμβατότητες μεταξύ των G_0, G και Γ , αλλά και για να κατανοηθούν καλύτερα οι σχέσεις που συνδέουν τους τομείς μεταξύ τους. Θεωρούμε ότι ένας κρύσταλλος υπόκειται σε μια αλλαγή φάσης από συμμετρία σε G_0 σε G κατά τη διάρκεια μιας ψύξης. Η ψύξη είναι ένα φαινόμενο που ελέγχεται από μια βαθμωτή παράμετρο ελέγχου, τη θερμοκρασία. Αυτό, μακροσκοπικά θα αποδώσει το συνδυασμό δύο συμμετριών, στο σύνολο του κρυστάλλου. Δηλαδή θα αποτελεί το συνδυασμό των \mathbf{G}_0 και της γραμμικής συμμετρίας, ο οποίος συνδυασμός είναι η \mathbf{G}_0 καθαυτή. Οπότε, σε μακροσκοπικό επίπεδο, ο κρύσταλλος ακόμα και στη θυγατρική του φάση ($T < T_c$), χαρακτηρίζεται από την \mathbf{G}_0 , χωρίς αυτό να αναιρεί ότι σε μικροσκοπικό επίπεδο έχει μεταβάλλει τη συμμετρία του από \mathbf{G}_0 σε \mathbf{G} . Συνδυάζοντας τις δύο αυτές προτάσεις, είναι πλέον εύκολο να φτάσουμε σε συμπέρασμα ότι ο κρύσταλλος διαχωρίζεται σε *τομείς*, στη σιδηρή του φάση. Συνεπάγεται επίσης, ότι οι διεργασίες που “χάνονται” κατά τη μετάβαση φάσης και τη μείωση της συμμετρίας είναι και αυτές που θα χαρτογραφήσουν τον ένα τομέα σε σχέση με τον άλλο (Janovec 1976)).



Σχήμα 1.5: Κατά την αλλαγή, ο άξονας y παύει να είναι άξονας συμμετρίας, με αποτέλεσμα να ορίζει τη κατεύθυνση μεταξύ των δύο διαφορετικών εκδοχών της μετατόπισης του κεντρικού ατόμου.

Αυτές οι διεργασίες είναι γνωστές ως “ Φ -πράξεις” (“ Φ – operations”), κατά τον Aizu, 1974. Πιο συγκεκριμένα, επίπεδα ανάκλασης που χάνονται κατά την μείωση της συμμετρίας έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν τα διαχωριστικά τοιχώματα των τομέων που θα σχηματιστούν (Νόμος του Mallard).

Έστω ότι τα \mathbf{G}'_0 και \mathbf{G}' είναι οι ομάδες σημείου των \mathbf{G}_0 και \mathbf{G} αντίστοιχα. Αν n_p και n_f είναι οι τάξεις αυτών των ομάδων, τότε ο μέγιστος αριθμός προσανατολισμένων καταστάσεων ή περιστραμμένων τομέων δίνεται από τη σχέση $q' = \frac{n_p}{n_f}$ [8]. Οποιαδήποτε διεργασία ανήκει στο \mathbf{G}'_0 αλλά όχι στο \mathbf{G}' ονομάζεται F -διεργασία. Αυτές οι διεργασίες δείχνουν τις θέσεις των προσανατολισμένων καταστάσεων μεταξύ τους. Έχοντας κοινό σημείο αναφοράς για όλες τις καταστάσεις μεταξύ τους, αν η \mathbf{G}' είναι η ομάδα σημείου για μια συγκεκριμένη προσανατολισμένη κατάσταση S_1 και f μια οποιαδήποτε F -διεργασία τέτοια ώστε να κάνει τη μετάβαση από το S_1 στο S'_1 , τότε το σύνολο των F -διεργασιών από το S_1 σε οποιοδήποτε S'_1 είναι ίσο με $f\mathbf{G}'$ (Aizu 1970; Janovec 1972). Πλέον το \mathbf{G}'_0 μπορεί να αναλυθεί σε ένα άθροισμα q' αριστερών συνσυνόλων της υποομάδας \mathbf{G}' :

$$\mathbf{G}'_0 = f_1\mathbf{G}' + f_2\mathbf{G}' + f_3\mathbf{G}' \dots + f_{q'}\mathbf{G}'. \quad (1.20)$$

Το συνσύνολο $f_r\mathbf{G}'$ έχει όλες τις διεργασίες που μας πάνε από τη κατάσταση S_1 στη κατάσταση S_r . Υπάρχει “1-1” σχέση μεταξύ των τομέων και των αριστερών συνσυνόλων. Επεκτείνοντας τον παραπάνω ορισμό από τις Ομάδες Σημείου στις Χωρικές Ομάδες, με αντίστοιχο δείκτη q , έχουμε:

$$\mathbf{G}_0 = \phi_1\mathbf{G} + \phi_2\mathbf{G} + \phi_3\mathbf{G} \dots + \phi_q\mathbf{G}. \quad (1.21)$$

Και σε αυτή τη περίπτωση υπάρχει “1-1” σχέση μεταξύ των αριστερών συνόλων και μιας πιθανής κατασκευαστικής διαμόρφωσης η οποία είναι γνωστή ως *περιοχή* ή *κατάσταση*. Τα ϕ 's είναι αναπαράσταση των Φ -διεργασιών από μια συγκεκριμένη κατάσταση προς όλες τις άλλες q καταστάσεις. Ένας τομέας μπορεί να περιέχει διάφορες περιοχές, αλλά μια περιοχή είναι εξ ορισμού ένας τομέας.

Υπάρχει ένα χρήσιμο θεώρημα [8] που χρησιμοποιήθηκε πριν με τη βοήθεια του οποίου μπορεί κανείς να προσδιορίσει το πλήθος των δυνατών καταστάσεων, και συνεπώς τους δυνατούς τομείς: *Το πλήθος των δυνατών βάσει προσανατολισμού καταστάσεων ισούται με το λόγο της τάξης της Ομάδας Σημείου της Αρχικής φάσης προς τη τάξη της Ομάδας Σημείου της σιδηρής τάξης.*

Κεφάλαιο 2

Φασματοσκοπία Raman

2.1 Εισαγωγή

Η Φασματοσκοπία Raman είναι ένα φαινόμενο που βασίζεται στη μη-ελαστική σκέδαση του φωτός. Με τον όρο σκέδαση εννοούμε οποιαδήποτε ανακατεύθυνση της ΗλεκτροΜαγνητική ακτινοβολίας όταν αυτή συναντήσει εμπόδιο ή κάποια ανομοιογένεια στη πορεία της. Κατά την αλληλεπίδραση της Η/Μ ακτινοβολίας με την ύλη, προκαλείται μια περιοδική διαταραχή στα τροχιακά των ατόμων, με περιοδικότητα ίση με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αντιμετωπίζοντας το σύστημα πυρήνα-ηλεκτρονίου σαν δύο φορτία που συνδέονται με ένα ελατήριο σταθεράς K , μια σχέση που περιγράφει την μεταξύ τους αλληλεπίδραση είναι της μορφής του νόμου του Hooke (Classical Electron Oscillator - CEO Model). Συνδυάζοντας τα δύο παραπάνω, την περιοδική διαταραχή, και τη σχέση ελατηρίου μεταξύ του κέντρου του πυρήνα και του κέντρου του ηλεκτρονιακού νέφους, βλέπουμε εύκολα ότι το τελικό αποτέλεσμα είναι μια περιοδική ταλάντωση μεταξύ πυρήνα και νέφους που είναι ισοδύναμη με μια περιοδική διπολική ροπή. Αυτό λειτουργεί σαν μια πηγή Η/Μ ακτινοβολίας. Η πλειονότητα την εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι σε συχνότητα ίδια με τη συχνότητα της προσπίπτουσα ακτινοβολίας (Ελαστική σκέδαση). Παρόλα αυτά, είναι δυνατό να έχουμε σκέδαση σε διαφορετικές συχνότητες, ένα φαινόμενο γνωστό ως ανελαστική σκέδαση. Και πάνω σε αυτό το φαινόμενο βασίζεται η φασματοσκοπία Raman.

2.2 Κλασική Θεωρία Φασματοσκοπίας Raman

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, η Η/Μ ακτινοβολία δύναται να μετατοπίσει πυρήνα και ηλεκτρονιακό νέφος έτσι ώστε να σχηματιστεί διπολική ροπή. Η

ένταση της διπολικής ροπής δίνεται από τη σχέση :

$$\vec{P} = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

με το $\tilde{\alpha}$ να είναι η πολωσιμότητα, και το \vec{E} να είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος H/M κύματος. Στο γενικό κανόνα, τα δύο αυτά διανύσματα δεν είναι παράλληλα, το οποίο συνεπάγεται ότι το $\tilde{\alpha}$ είναι ένας τανυστής 2^{ης} τάξης, κάτι με το οποίο θα ασχοληθούμε παρακάτω. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο δίνεται από τη σχέση :

$$\bar{E} = E_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (2.2)$$

όπου ν_o είναι η συχνότητα του κύματος, και E_o η μέγιστη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Συνδυάζοντας τους τύπους (2.1) και (2.2) έχουμε την εξίσωση

$$P = aE_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (2.3)$$

η οποία αναδεικνύει τη χρονική εξάρτηση της πόλωσης που προκαλείται στο υλικό.

Η ικανότητα να διαταράσσεται το τοπικό ηλεκτρονιακό νέφος μιας δομής εξαρτάται από τη θέση του ατόμου μέσα στο υλικό. Κάθε άτομο, μέσω των μοριακών δεσμών, είναι δεσμευμένο σε συγκεκριμένα modes, με συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες. Οι ενεργειακές στάθμες κάθε mode δίνονται από τη σχέση :

$$E_{vib} = (j + \frac{1}{2})h\nu_{vib} \quad (2.4)$$

με το j να είναι ο κβαντικός αριθμός - δείκτης ενεργειακής στάθμης, το ν_{vib} είναι η συχνότητα του συγκεκριμένου mode και h είναι η σταθερά του Planck. Έστω dQ η μετατόπιση ενός ατόμου από τη θέση ισορροπίας. Τότε η μετατόπιση που υφίσταται ένα άτομο εξαιτίας ενός mode θα δίνεται από τη σχέση :

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \quad (2.5)$$

όπου Q_0 είναι η μέγιστη απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας. Μια τυπική επιμήκυνση ενός διατομικού μορίου, όπως το N_2 είναι της τάξης του 10%. Μια τόσο μικρή παραμόρφωση, μας επιτρέπει να αναπτύξουμε τη πολωσιμότητα σε σειρά Taylor ως εξής :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} dQ \quad (2.6)$$

με το α_0 να είναι η πολωσιμότητα στη θέση ισορροπίας. Αντικαθιστώντας στη σχέση (2.6) την (2.5), θα έχουμε :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \quad (2.7)$$

την οποία αντικαθιστώντας την στην (2.3) θα μας δώσει την εξίσωση

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.8)$$

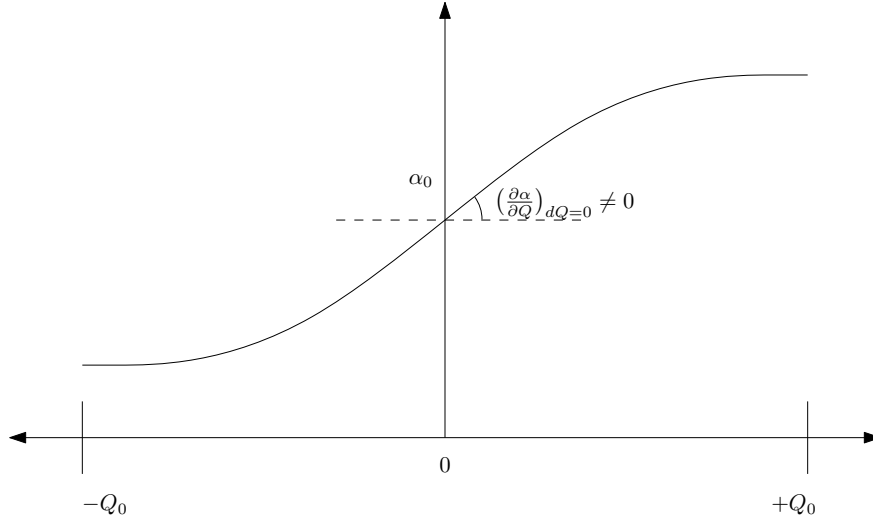
όπου με τη χρήση τριγωνομετρικής ταυτότητας φτάνουμε στην

$$P = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \right) \left\{ \underbrace{\cos [2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t]}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\cos [2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t]}_{\text{Anti-Stokes}} \right\} \quad (2.9)$$

Είναι ξεκάθαρο ότι προκύπτουν δίπολα σε τρεις διαφορετικές συχνότητες, και συνεπώς έχουμε ακτινοβολία σε αυτές τις τρεις συχνότητες: ν_0 , $(\nu_0 - \nu_{vib})$ και $(\nu_0 + \nu_{vib})$. Αρχικά έχουμε τη συχνότητα ν_0 το οποίο είναι και η συχνότητα της διεγείρουσας δέσμης, η οποία αντιστοιχεί στο φαινόμενο της ελαστικής σκέδασης. Οι άλλες δύο συχνότητες που προκύπτουν, αποτελούν τη σκέδαση Raman. Βλέπουμε ότι οι άλλες δύο συχνότητες είναι μετατοπισμένες, άρα είναι αποτέλεσμα μη-ελαστικών σκεδάσεων. Οι δύο αυτές συχνότητες χωρίζονται σε :

1. Στην συχνότητα $(\nu_0 - \nu_{vib})$ η οποία είναι ουσιαστικά η διεγείρουσα η οποία έχει μετατοπιστεί προς τα κάτω, και συνιστά τη Stokes σκέδαση, και
2. Στην συχνότητα $(\nu_0 + \nu_{vib})$ η οποία είναι η διεγείρουσα μετατοπισμένη προς τα πάνω, με μικρότερο μήκος κύματος (άθροιση συχνοτήτων) και η οποία συνιστά τη σκέδαση Anti-Stokes.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί εδώ ότι απαραίτητη συνθήκη για να παρατηρηθούν οι παραπάνω συχνότητες, είναι $(\partial \alpha / \partial Q)_{dQ=0} \neq 0$. Άρα, για να είναι παρατηρήσιμη μια μετατόπιση ατόμων, πρέπει να είναι τέτοια ώστε να οδηγήσει σε αλλαγή της πολωσιμότητας. Έστω ένα διατομικό μόριο "A-B". Εάν απομακρύνουμε τα δύο άτομα μεταξύ τους από L σε $L + Q_0$, το ηλεκτρονικό νέφος επηρεάζεται λιγότερο από τους δύο πυρήνες και είναι πιο επιρρεπές σε διαταραχές από εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία. Άρα, έχει υψηλότερη πολωσιμότητα. Στην αντίθετη περίπτωση, κατά των οποία έχουμε συμπίεση του ατόμου, και ο δεσμός μειώνεται από L σε $L - Q_0$, το ηλεκτρονικό νέφος είναι καλύτερα θωρακισμένο από εξωτερικά πεδία, άρα, έχει χαμηλότερη πολωσιμότητα.



Σχήμα 2.1: Παράδειγμα εξάρτησης της πολωσιμότητας από την απομάκρυνση των ατόμων σε διατομικό μόριο.

Κάνοντας τη γραφική παράσταση, όπως βλέπουμε στο σχήμα 2.1, βλέπουμε ότι στη θέση ισορροπίας, ισχύει πράγματι ότι $(\partial\alpha/\partial Q)_{dQ=0} \neq 0$. Αυτή η απαραίτητη συνθήκη μπορεί να θεωρηθεί και ως η βάση για τους Κανόνες Επιλογής Raman, που θα συζητηθούν παρακάτω.

Ενώ τα παραπάνω αποτελούν ένα σχετικά συμπαγές πλαίσιο για τη διαδικασία της σκέδασης Raman, αφήνουν κάποια ουσιώδη κενά στις παρατηρήσεις, όπως η διαφορά των εντάσεων των συμμετρικών γύρω από την ν_0 συχνότητα κορυφών $\nu_0 - \nu_{vib}$ και $\nu_0 + \nu_{vib}$. [10]

2.3 Κβαντική Θεωρία Φασματοσκοπίας Raman

Στα πλαίσια της κβαντικής ερμηνείας [10, 11], πρέπει κανείς να μελετήσει το φαινόμενο χρησιμοποιώντας αυστηρά κβαντομηχανικά μεγέθη. Υπό αυτό το πρίσμα, θα θεωρήσουμε την εισερχόμενη ακτινοβολία ως ένα σύνολο φωτονίων συγκεκριμένης συχνότητας, άρα και ενέργειας $E_i = \hbar\omega_i$ και ορμής $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$, όπου κατά τα γνωστά, $\omega_i = ck_i = c(2\pi/\lambda_i)$, και c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός, k_i το κυματόνυσμα, και λ_i το μήκος κύματος. Επίσης, οι πλεγματικές ταλαντώσεις ανάγονται σε ένα πλήθος φωνονίων, με ενέργεια $E_0 = \hbar\omega_0$ και ορμή $\vec{p}_0 = \hbar\vec{q}_0$ με τη κατάλληλη σχέση διασποράς $\omega_0 = \omega(\vec{q}_0)$. Στη συνέχεια, θα κάνουμε τη σύνδεση μεταξύ πολωσιμότητας (διπολική ροπή ανά μονάδα) και ηλεκτρικού πεδίου με τη χρήση της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας $\tilde{\chi}$ ανα-

πύσσοντάς την ταυτόχρονα σε πρώτη τάξη ως προς μια εσωτερική διέγερση Q :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left(\tilde{\chi}_0 + \frac{\partial \chi}{\partial Q} Q \right) \vec{E} \quad (2.10)$$

ενώ η Χαμιλτονιανή γράφεται:

$$H = - \int_V \vec{P} \cdot \vec{E} d^3 r \quad (2.11)$$

Εκφράζοντας τα σχετικά πεδία με τη χρήση τελεστών δημιουργίας και καταστροφής, έχουμε:

$$Q(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q}}}} \left(c_{\vec{k}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \quad (2.12)$$

και

$$\vec{E}(\vec{r}) = -i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 V}} \left(\vec{\alpha}_{\vec{k}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} - \vec{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \quad (2.13)$$

Αντικαθιστώντας την (2.10) στην (2.11) θα πάρουμε

$$H = - \int_V \varepsilon_0 \left(\tilde{\chi}_0 + \frac{\partial \chi}{\partial Q} Q \right) \vec{E} \cdot \vec{E} d^3 r \quad (2.14)$$

Καθώς όμως, όπως και στη κλασική προσέγγιση, δεν μας ενδιαφέρει ο “σταθερός” όρος, έτσι και εδώ, η Χαμιλτονιανή, απαιτεί μόνο τον όρο $-\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} Q \right) \vec{E} \cdot \vec{E}$, το οποίο θα μας δώσει:

$$H_{Raman} = - \int_V \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} Q \right) \vec{E} \cdot \vec{E} d^3 r = -\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \int_V Q \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} d^3 r \quad (2.15)$$

και στη συνέχεια αντικαθιστώντας σε αυτή τις (2.12) και (2.13), έχουμε ολόκληρη τη Χαμιλτονιανή:

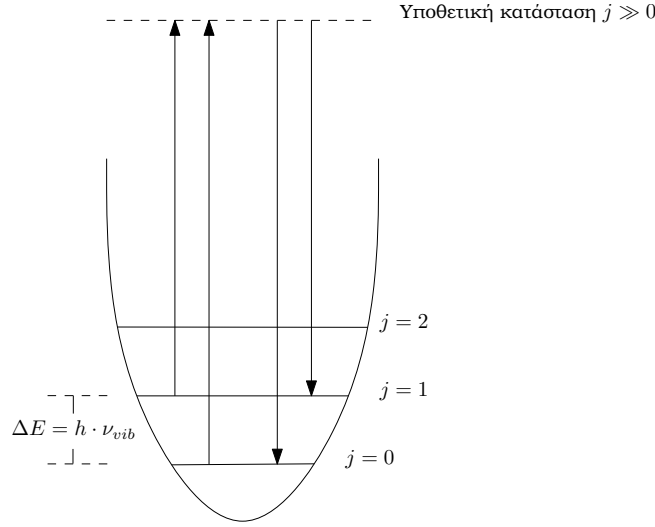
$$\begin{aligned} H_{Raman} = & -\varepsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) \int_V \left[\sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\vec{q}}}} \left(c_{\vec{k}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \right] \\ & \times \left[-i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 V}} \left(\vec{\alpha}_{\vec{k}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} - \vec{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \right] \\ & \times \left[-i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 V}} \left(\vec{\alpha}_{\vec{k}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} - \vec{\alpha}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) \right] d^3 r \end{aligned} \quad (2.16)$$

Ολοκληρώνοντας τους εκθετικούς όρους ως προς d^3r , έχουμε σαν αποτέλεσμα δ -συναρτήσεις της μορφής $\delta(\vec{k} - \vec{q} - \vec{k}')$ και $\delta(\vec{k} + \vec{q} - \vec{k}')$ τα οποία έχουν σαν αποτέλεσμα την διατήρηση της ορμής είτε σε εκπομπή $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q}$, είτε κατά την απορρόφηση $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ φωτονίου. Το \vec{k}' είναι το εκπεμπόμενο φωτόνιο.

Το μέχρι τώρα αποτέλεσμα, είναι ίδιο με τη κλασική προσέγγιση. Εξηγήθηκαν οι δίδυμες κορυφές γύρω από τη συχνότητα διέγερσης του laser. Τώρα, με τη κβαντική προσέγγιση, θα μελετηθεί η διαφορά στις εντάσεις των κορυφών Stokes και Anti-Stokes. Το πρώτο στάδιο είναι να διαχωρίσουμε μια αρχική και μια τελική κατάσταση. Στην αρχή υπάρχει ένα φωτόνιο με κυματόνυσμα \vec{k} και ένα υλικό με μια κατανομή φωνονίων που υπακούει σε μια κατανομή. Μετά το φαινόμενο, θα έχουμε φωτόνιο με κυματόνυσμα \vec{k}' το οποίο έχει είτε απορροφήσει, είτε εκπέμψει ένα φωνόνιο ορμής \vec{q} . Κατά την εκπομπή φωνονίων, ο ρυθμός σκέδασης είναι αποτέλεσμα των τελικών καταστάσεων που διατηρούν ορμή και ενέργεια, και ίσως με:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_{Raman} | i \rangle| \delta(E_f - E_i) \quad (2.17)$$

όπου ο τελευταίος όρος δίνει τη διατήρηση της Ενέργειας $\rightarrow \hbar\omega_{\vec{k}'} = \hbar\omega_{\vec{q}} \pm \hbar\omega_{\vec{k}}$. Επίσης από τη κβαντική περιγραφή έχουμε αποκομίσει και την αρχή διατήρησης της ορμής η οποία εκφράζεται από τη σχέση $\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{q} \pm \hbar\vec{k}$. Για να ολοκληρώσουμε τη περιγραφή αυτή, χρειάζεται να κατανοήσουμε λίγο καλύτερα, πάντα στα πλαίσια της κβαντικής προσέγγισης, το τι συμβαίνει. Όπως φαίνεται και από το τύπο (2.4), τα φωνόνια που υπάρχουν, βρίσκονται σε διακριτές ενεργειακές στάθμες, οι οποίες απέχουν ενεργειακά $\Delta E = \hbar \cdot \nu_{vib}$. Η βασική ιδέα είναι ότι τα φωνόνια διεγείρονται σε μια δυνητική ενεργειακή στάθμη, η οποία δεν είναι υποχρεωτικό ότι ανήκει στις ενεργειακές στάθμες του εκάστοτε φωνονίου, ή αλλιώς $j \in \mathbb{R}_{\geq 0} \supset \mathbb{N}$. Φτάνοντας σε αυτή τη κατάσταση, έχει πιθανότητα να γυρίσει σε οποιαδήποτε κατάσταση ακέραιου j , χάνοντας τα αντίστοιχα ακέραια πολλαπλάσια του $\hbar \cdot \nu_{vib}$. Όμως πρέπει να ληφθεί υπόψιν η κατανομή Planck που ακολουθούν τα φωνόνια η οποία ευνοεί τις καταστάσεις με $j = 0$. Έχοντας αυτό υπόψιν, ποιοτικά, μπορούμε αρχικά να ισχυριστούμε ότι η πλειονότητα των φωνονίων που διεγείρονται αρχικά έχουν $j = 0$ συγκριτικά με το πλήθος αυτών που έχουν $j = 1$. Εφόσον οι καταστάσεις που μπορεί να καταλήξει μετά την αποδιέγερση από την εικονική κατάσταση που προαναφέραμε, έχουν υψηλότερη ενέργεια, είναι εύκολο να δούμε ότι επικρατεί το φαινόμενο απορρόφησης μέρους του φωτονίου (εκπομπή φωνονίου ίδιας ενέργειας), άρα οι Stokes κορυφές, που ισχύει $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q}$. Μελετώντας το φαινόμενο αναλυτικά, χρησιμοποιώντας τη σχέση (2.17), ο ρυθμός εκπομπής



Σχήμα 2.2: Πιθανές μεταβάσεις προς μια δυνητική κατάσταση $j \gg 0$ κατά την οποία το j δεν είναι υποχρεωτικά ακέραιος \rightarrow πιθανή ενεργειακή κατάσταση.

φωονίων υπολογίζεται σε:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{(\hbar\omega_{k'})^2}{4V} (1 + n_q) D(E_{k'}) \quad (2.18)$$

όπου $n_q(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1}$ είναι ο θερμικός παράγοντας Bose-Einstein και

$D(E_{k'}) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 (c/\eta)^3} E_{k'}^2$ η πυκνότητα καταστάσεων του σκεδαζόμενου Η/Μ πεδίου και η ο δείκτης διάθλασης του υλικού. Αυτό οδηγεί στις εξισώσεις:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{\omega_{k'}^4}{(c/\eta)^3} (1 + n_q) \quad (2.19)$$

και

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Anti-Stokes} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{\omega_{k'}^4}{(c/\eta)^3} n_q \quad (2.20)$$

από τις οποίες προκύπτει ότι

$$\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_{laser} + \nu_{vib}}{\nu_{laser} - \nu_{vib}} \right)^4 \cdot e^{\hbar\nu_{vib}/k_B T} \quad (2.21)$$

με τη χρήση του οποίου μπορούμε πλέον να υπολογίσουμε τη θερμοκρασία της περιοχής δειγματοληψίας λύνοντας το ως προς T :

$$T = \frac{-\nu_{vib} \times 1.43879}{\left[\ln \left(\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} \right) + 4 \ln \frac{\nu_{laser} - \nu_{vib}}{\nu_{laser} + \nu_{vib}} \right]} \quad (2.22)$$

Πριν προχωρήσουμε, θα αποπειραθούμε να περιγράψουμε τη παραπάνω δυνητική virtual κατάσταση με ένα θεωρητικό μοντέλο: Κατά την διαδικασία που το φωτόνιο ενέργειας $\hbar\omega_0$ φτάνει στο κρύσταλλο, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τα άτομα του κρυστάλλου, λόγω κατανομής καταστάσεων βρίσκεται ως επί το πλείστον στη θεμελιώδη κατάσταση $j = 0$. Η απορρόφηση του φωτονίου από το κρύσταλλο, ισοδυναμεί με μια διαταραχή που προστίθεται στις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων. Είναι λογικό να υπάρχει υψηλότερη απορρόφηση από τα ηλεκτρόνια, καθώς αποτελούν ελαφρύτερα σώματα. Ο κρύσταλλος έχει πλέον διεγερθεί όχι σε μια αρμονική ενός φωνονικού τρόπου ταλάντωσης όπως έχουμε θεωρήσει (Σχ.2.2 αλλά με ένα χρονοεξαρτώμενο γραμμικό συνδυασμό των διεγερμένων καταστάσεων των ηλεκτρονίων, ένα χρονικά εξαρτώμενο μείγμα αυτών. Ο κρύσταλλος πλέον βρίσκεται σε μία ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Υπάρχουν δύο ενδεχόμενα. Στη πλειονότητα των περιπτώσεων, ο κρύσταλλος, θα επανεκπέμψει το φωτόνιο αυτούσιο με την ίδια ενέργεια $\hbar\omega_0$. Αυτό που έχουμε ονομάσει σκέδαση Rayleigh. Υπάρχει όμως και μια μικρότερη περίπτωση, ένας τυχαίος φωνονικός τρόπος ταλάντωσης mode να απορροφήσει τη κατάλληλη ποσότητα ενέργειας, τέτοια ώστε να διεγερθεί στη πρώτη διεγερμένη του κατάσταση $\hbar\omega_s$ μέσω του μηχανισμού CEO - Classical Electron Oscillator ή αλλιώς Lorenz Oscillator. Σε αυτή τη περίπτωση θα έχουμε εκπομπή ενός ανελαστικά σκεδασμένου φωτονίου με ενέργεια $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_s$, αυτό που έχουμε ονομάσει Σκέδαση Stokes. Το φωτόνιο πλέον θα έχει δηλαδή ενέργεια μειωμένη κατά την ενέργεια ενός φωνονικού mode. Κατά παρόμοιο τρόπο, το φωτόνιο μπορεί να προσδέσει σε μια μοναδιαία κυψελίδα που λόγω στατιστικής να έχει ένα διεγερμένο φωνόνιο και να το απορροφήσει με τον ίδιο μηχανισμό που περιγράψαμε με αποτέλεσμα να εκπνευθεί ένα φωτόνιο με ενέργεια αυξημένη κατ την ενέργεια ενός φωνονικού mode (Σκέδαση Anti-Stokes).

2.4 Κανόνες Επιλογής Raman

2.4.1 Εισαγωγή

Όσο αυξάνεται το πλήθος των ατόμων σε ένα μόριο (ή θεμελιώδη κυψελίδα) τόσο αυξάνεται και το πλήθος των κανονικών τρόπων ταλάντωσης που μπορούν να υπάρξουν σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, για μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για N άτομα και τρεις κατευθύνσεις στο χώρο που μπορούν να κινηθούν, τότε έχουμε αυτόματα $3N$ τρόπους ταλάντωσης. Από αυτούς, αρκεί να αφαιρέσουμε τα τρία σενάρια να κινηθούν όλα τα άτομα προς μια από τις διευθύνσεις (μεταφορική κίνηση του μορίου) καθώς και τις τρεις δυνατές περιστροφές (Δύο

για γραμμικά μόρια τα οποία δε θα μας απασχολήσουν στη παρούσα εργασία και καμία για στερεούς κρυστάλλους.). Αυτό μας οδηγεί σε $3N - 6$ δυνατούς τρόπους ταλάντωσης για κάθε N-ατομικό υλικό στη γενική περίπτωση. Έχοντας αυτό υπόψιν, εύκολα γίνεται κατανοητό ότι όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα ενός υλικού, τόσο αυξάνονται και οι κορυφές που θα παρατηρηθούν σε ένα φάσμα Raman. Για να γίνει όμως σαφώς η σύνδεση μεταξύ των κορυφών ενός φάσματος, και των ρυθμών ενός μορίου-κρυστάλλου, χρειάζεται να γίνει ο προσδιορισμός των κανόνων επιλογής (Selection Rules). Οι κανόνες επιλογής συνιστούν ακριβώς αυτό που προαναφέραμε, δηλαδή, το πώς συναρτηθεί της γεωμετρίας της διάταξης, μπορούμε να προβλέψουμε τι θα είναι ορατό στο φάσμα, και τι όχι. Με αυτό το τρόπο μπορούμε όχι μόνο να ταυτοποιήσουμε τις κορυφές, αλλά και να εντοπίσουμε αλλαγές που συμβαίνουν στο υλικό καθώς και πιθανές προσμίξεις.

2.4.2 Κανόνες Επιλογής Raman - Πολωσιμότητα

Θα αναπτύξουμε αναφορικά τη λογική πίσω από την οποία μπορούμε να βρούμε τους τρόπους ταλάντωσης (modes) οι οποίοι είναι ανιχνεύσιμοι με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Raman. Όπως προαναφέραμε, σε απλά μόρια λίγων ατόμων, η εύρεση είναι μια εύκολη διαδικασία, αλλά όσο η δομή γίνεται πολυπλοκότερη, θα χρειαστεί μια διαφορετική προσέγγιση που θα δούμε παρακάτω.

Όπως προαναφέρθηκε, στην εξίσωση (2.1), ο συντελεστής α είναι ένας συντελεστής 2^{ns} τάξης. Ανάλογα με τη συμμετρία που εμφανίζει το υλικό μπορεί να είναι βαθμωτό μέγεθος, αλλά στη γενική περίπτωση τον αντιμετωπίζουμε ως τανυστή. Είτε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.1) αναπτύσσοντας το α κατά Taylor (Σχ.(2.6)) από τη κλασική προσέγγιση, είτε την σχέση (2.10) από τη κβαντική προσέγγιση, έχουμε δει ότι το σκέλος που μας ενδιαφέρει είναι οι εσωτερικές διεγέρσεις που παρατηρούνται στο σύστημα, και όχι η πολωσιμότητα στη θέση ηρεμίας. Και στις δύο περιπτώσεις έχει αποδειχθεί ότι οι εσωτερικές διεγέρσεις οδηγούν στις μη-ελαστικές σκεδάσεις. Έχοντας αυτό κατά νου, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η ζητούμενη προς μέτρηση ακτινοβολία είναι η εξής [12]:

$$\vec{P}_{anelastic} \sim \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot \vec{E} \quad (2.23)$$

όπου $\vec{P}_{anelastic}$ είναι η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, και \vec{E} η διεγείρουσα. Γράφοντας αναλυτικά στις καρτεσιανές συντεταγμένες έχουμε:

$$(P_{anelastic})_i \sim \sum_{j=x,y,z} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot E_j \quad i = x, y, z \quad (2.24)$$

το οποίο αν γραφεί αναλυτικά μας οδηγεί στον εξής πίνακα

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{xx}}{\partial Q} \right)_{Q=0} & \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{xy}}{\partial Q} \right)_{Q=0} & \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{xz}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \\ \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{yx}}{\partial Q} \right)_{Q=0} & \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{yy}}{\partial Q} \right)_{Q=0} & \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{yz}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \\ \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{zx}}{\partial Q} \right)_{Q=0} & \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{zy}}{\partial Q} \right)_{Q=0} & \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{zz}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

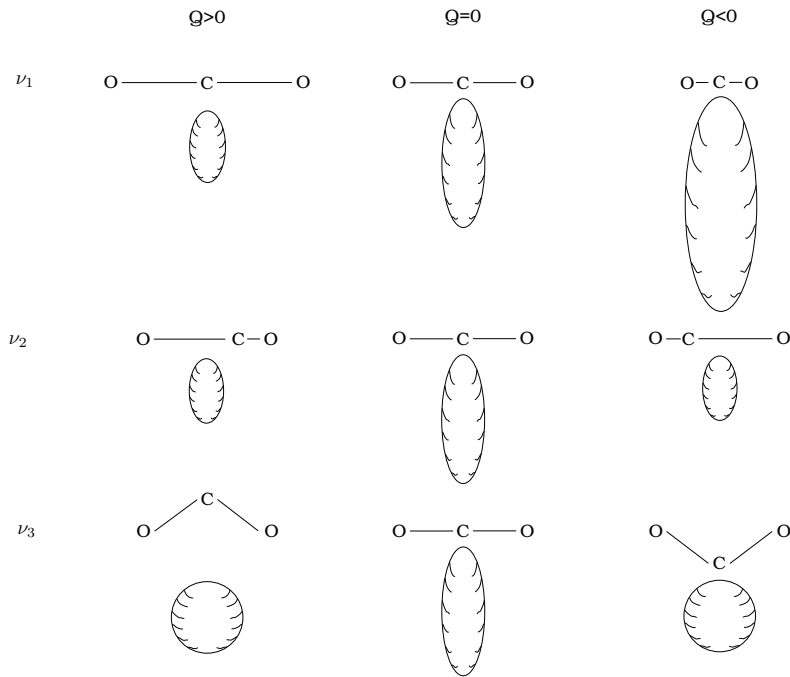
το οποίο για συντομία μπορεί να γραφεί:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{zy} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

εάν κάνουμε τη παραδοχή ότι $a_{ij} = \left(\frac{\partial \tilde{\chi}_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \sim \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=0}$ για ευκολία στην ανάγνωση. Ο πρώτος πίνακας στο δεξί σκέλος της εξίσωσης (2.25), λέγεται Τανυστής Raman, και μέσω αυτού του πίνακα είμαστε σε θέση να εντοπίσουμε ποια φωνόνια είναι ενεργά κατά Raman.

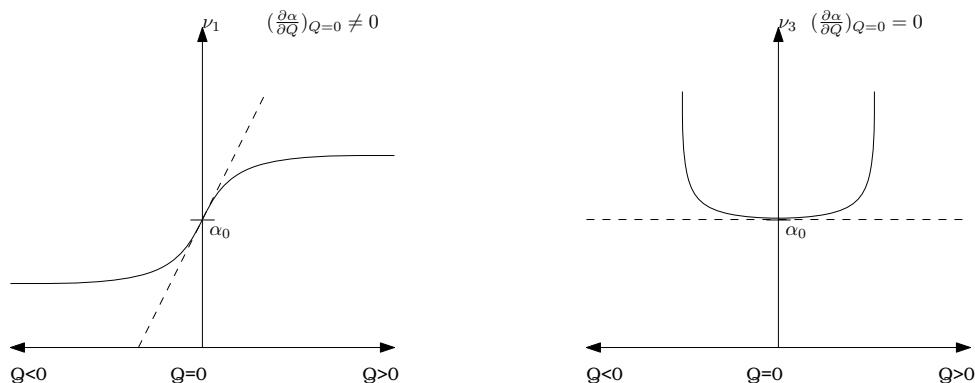
Στη περίπτωση μικρών μορίων, μπορούμε εύκολα να βρούμε τους ρυθμούς οι οποίοι ανιχνεύονται με Raman Φασματοσκοπία. Όπως γνωρίζουμε, η πολωσιμότητα ενός μορίου συνδέεται άμεσα με τα ηλεκτρόνια που συνδράμουν στους δεσμούς του. Καθότι ακόμα και απλά μόρια μπορούν να αποτελούνται από αρκετούς δεσμούς, κατά σύμβαση, χρησιμοποιείται το *ελλειψοειδές της πολωσιμότητας*. Υπολογίζοντας το $\tilde{\alpha}_i$ προς ως προς τις τρεις κατευθύνσεις ($i = x, y, z$) καταλήγουμε σε μια τρισδιάστατη επιφάνεια. Αν αντί αυτής της επιφάνειας, σχεδιάσουμε την επιφάνεια $1/\sqrt{|\tilde{\alpha}_i|}$, με κέντρο το κέντρο βάρους του μορίου, τότε θα καταλήξουμε στο ελλειψοειδές της πολωσιμότητας. Υπενθυμίζοντας ότι το Q εκφράζει τη κανονική συντεταγμένη ενός ρυθμού, είναι πλέον αρκετά εύκολο να προχωρήσουμε σε ένα παράδειγμα που να χρησιμοποιεί το παρόν τρόπο μελέτης της μεταβλητότητας της πολωσιμότητας. Έστω το μόριο του CO_2 [12]. Όπως γνωρίσουμε, πρόκειται για ένα ευθύγραμμο μόριο με τη μορφή $O = C = O$. Άρα θα ισχύει ο κανόνας $3N - 5 = 4$ όπου και ισχύει. Ο 4^{ος} τρόπος ταλάντωσης είναι όμοιος του Q_3 απλά οι μετατοπίσεις είναι κάθετες στο επίπεδο (σχ.2.3).

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3, μπορούμε να δούμε προσεγγιστικά τη μορφή που παίρνει το ελλειψοειδές της πολωσιμότητας για ακραίες τιμές του εκάστοτε Q . Σε πρώτη φάση, θα θεωρήσουμε ότι έχουμε μεταβολή του ελλειψοειδούς όταν αλλάζουν το *σχήμα*, το *μέγεθος* ή ο *προσανατολισμός* του. Κατά τον Q_1 τρόπο ταλάντωσης (συχνότητας ν_1 βλέπουμε ότι το μέγεθος του ελλειψοειδούς αλλάζει. Τα a_{xx}, a_{yy} και a_{zz} αλλάζουν ταυτόχρονα. Οπότε ο Q_1 τρόπος είναι ενεργός κατά Raman. Αν ελέγξουμε και το ελλειψοειδές του



Σχήμα 2.3: Προσεγγιστική μορφή των ελλειψοειδών πολωσιμότητας για τα διάφορα modes του CO_2 .

Q_2 βλέπουμε ότι ενώ αλλάζει μέγεθος, κοιτώντας προσεκτικότερα, θα παρατηρήσουμε ότι στις δύο ακραίες θέσεις $+Q$ και $-Q$ το ελλειψοειδές έχει την ίδια μορφή και μέγεθος. Άρα, αν θεωρήσουμε ότι στη πραγματικότητα έχουμε μετατοπίσεις $q \ll Q$ είναι εύκολο να δούμε ότι στη περιοχή γύρω από το α_0 η πολωσιμότητα παραμένει σταθερή. Σε αυτή τη περιοχή, η παράγωγος είναι ίση με το μηδέν, άρα μικρές μετατοπίσεις δεν συνεισφέρουν στη μεταβολή της (Σχ.2.4). Παρομοίως περιγράφεται και ο Q_3 τρόπος ταλάντωσης, όπου και πάλι το ελλειψοειδές καταλήγει στην ίδια μορφή στις δύο ακραίες ταλαντώσεις. Είναι προφανές ότι δεν χρειάζεται τόσο ο σαφής υπολογισμός του ελλειψοειδούς, όσο μια στέρεα αντίληψη του πώς αυτό μετασχηματίζεται, για να γίνει κατανοητό το ποιό ρυθμοί είναι ανιχνεύσιμοι και ποια όχι.



Σχήμα 2.4: Προσεγγιστική μορφή της πολωσιμότητας για τα modes 1 και 2 του CO_2 .

2.5 Κανόνες Επιλογής Raman - Συμμετρία

2.5.1 Βασικές Αρχές Θεωρίας Ομάδων

Όπως προαναφέρθηκε, στο πλαίσιο των μικρών μορίων, η εύρεση της πολωσιμότητας και η μελέτη της μεταβλητότητάς της κατά τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του κάθε μορίου είναι σχετικά εύκολη. Όμως πάλι με το κανόνα του $3N - 6, 5, 3$ διαπιστώνεται ότι η δυσκολία του προσδιορισμού και της μελέτης των παραπάνω modes αυξάνεται γεωμετρικά όσο προχωράμε σε πολυπλοκότητα μορίου. Για αυτό το λόγο σε κρυσταλλικά συστήματα οι τρόποι ταλάντωσης του συστήματος προσδιορίζονται με μεθόδους Θεωρίας Ομάδων.

2.5.2 Εφαρμογή Θεωρίας Ομάδων στην Ευρεση modes

Συνοπτικά υπάρχουν 3 τρόποι[14] για να προσδιοριστούν τα modes:

1. Ανάλυση Ομάδας Παραγόντων - Factor Group Analysis. Η βασική ιδέα που κυριαρχεί είναι η ομαδοποίηση των ατόμων του πλέγματος που έχουν κοινά χαρακτηριστικά. Κατά αυτή τη μέθοδο ο προσδιορισμός των Κανονικών Τρόπων Ταλάντωσης γίνεται με τρόπο παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται στα ελεύθερα μόρια, λαμβάνοντας πάντα υπόψιν τις διαφορές μεταξύ Ομάδας Σημείου και Ομάδας Παραγόντων (Factor Group). Οι βασικές τους διαφορές είναι ότι στην Ομάδα Παραγόντων:

- (α) Δεν υπάρχει ανάγκη για τουλάχιστον ένα σταθερό σημείο σε κάθε διεργασία της ομάδας.

- (β) Ένα σημείο θεωρείται αμετάβλητο όχι μόνο αν μείνει στην ίδια θέση, αλλά και αν μεταφερθεί σε μια γειτονική Μοναδιαία Κυψελίδα (ΜΚ), σε σημείο που θα μπορούσε να βρεθεί με μια απλή μεταφορά κατά μια ΜΚ.
- (γ) Υπάρχουν διεργασίες της ομάδας που περιλαμβάνουν μεταφορές μικρότερες από το μέγεθος της ΜΚ, όπως Ελικοειδείς Άξονες κλπ. Σε αυτή τη περίπτωση, κατηγοριοποιούνται στην ίδια κλάση με τις διεργασίες χωρίς τα μεταφορικά στοιχεία. Για παράδειγμα, οι προαναφερθέντες Ελικοειδείς Άξονες αντιστοιχίζονται/κατηγοριοποιούνται σε άξονες περιστροφής.
- (δ) Μια κλάση της Ομάδας Παραγόντων μπορεί να περιλαμβάνει πρόσθετα στοιχεία συγκριτικά με την αντίστοιχη κλάση της Ομάδας Σημείου.

Η ανάλυση επιτυγχάνεται με την εφαρμογή όλων των διεργασιών της Ομάδας Παραγόντων σε κάθε άτομο στη μοναδιαία κυψελίδα και ανάγοντας το αποτέλεσμα στις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις για να υπολογιστεί ο αριθμός των ρυθμών που αντιστοιχούν σε κάθε μη-αναγώγιμη αναπαράσταση.

Εάν θεωρήσουμε μια ΜΚ με N άτομα, τότε μια διεργασία συμμετρίας της Ομάδας Παράγοντα R αφήνει $U(R)$ άτομα αμετάβλητα. Κάθε τέτοιο αμετάβλητο άτομο συνεισφέρει κατά $\chi_T(R)$ στο ίχνος της i -στης κλάσης της αναγώγιμης αναπαράστασης. Άρα η συνολική συνεισφορά όλων των ατόμων σε μια αναγώγιμη αναπαράσταση (Γ) για μια διεργασία R θα προσδιορίζεται από το $\chi(R) = U(R) \cdot \chi_T(R)$. Για μια ομάδα σημείου με m κλάσεις, θα έχουμε πλέον ένα $\chi(R)$ για κάθε κλάση, m το σύνολο. Αυτά είναι οι χαρακτήρες της αναγώγιμης αναπαράστασης που περιγράφει τις κινήσεις των ατόμων της ΜΚ. Η αναπαράσταση αυτή μπορεί να αναχθεί, με το συνηθισμένο τύπο $n_j = \frac{1}{H} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$ αλλά από τη στιγμή που οι διεργασίες είναι κατανομημένες σε m κλάσεις με κοινά $\chi(R)$ μπορούμε ισοδύναμα να γράψουμε

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_k g_k \chi(R_k) \chi_j(R_k) \quad (2.26)$$

όπου H είναι η τάξη της Ομάδας Σημείου, $\chi_j(R)$ είναι ο χαρακτήρας της μη-αναγώγιμης αναπαράστασης, $\chi(R_k)$ και $\chi_j(R_k)$ είναι οι χαρακτήρες της αναγώγιμης και της μη-αναγώγιμης αναπαράστασης αντιστοίχως για την k -οστή κλάση της αναπαράστασης, οποία περιέχει g_k διεργασίες της ομάδας. Η εξίσωση (2.26) δίνει το πόσες φορές εμφανίζεται η

μη-αναγώγιμη αναπαράσταση της συμμετρίας τύπου Γ_j στην αναγώγιμη αναπαράσταση, άρα το πλήθος των modes ενός πλέγματος με συμμετρία Γ_j . Σα μέθοδος έχει δύο βασικά μειονεκτήματα :

- (α) Διεργασίες όπως αυτές που αναφέραμε όπως οι *Ελικοειδείς Περιστροφές (Screw Axes)* και τα *Επίπεδα Ολίσθησης (Glide Planes)*, δεν αφήνουν κανένα σημείο του πλέγματος αμετάβλητο, και αυτό συνεπάγεται ότι είτε θα πάνε κάποια σημεία που δεν είναι ισοδύναμα, είτε σε ισοδύναμα σημεία γειτονικών κυψελίδων. Άρα, για το σωστό προσδιορισμό του $U(R)$ θέλει ξεχωριστή μελέτη για τα σημεία αυτά.
- (β) Μεταξύ των διεργασιών μιας κλάσης υπάρχει το ενδεχόμενο το $U(R)$ να διαφέρει από στοιχείο σε στοιχείο, οπότε η ομαδοποίηση και η χρήση του g_k μπορεί να επιφέρει προβλήματα.

Όταν το υπό μελέτη πλέγμα μπορεί να διαχωριστεί σε υποπλέγματα ή μόρια, όπως θα δούμε ότι είναι εφικτό στο υλικό μας, μπορούμε εύκολα να διαχωρίσουμε τους εσωτερικούς από τους εξωτερικούς τρόπους ταλάντωσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο χαρακτήρας μιας τυχαίας διεργασίας είναι $U(R)\chi_T(R)$. Τα μεταφορικά modes του πλέγματος παράγουν το χαρακτήρα $[U_M(R) + U_A(R)]\chi_T(R)$ όπου το $[U_M(R)]$ είναι το πλήθος των πολυατομικών μονάδων που παραμένουν αμετάβλητες (πιθανώς περιστραμμένα)κατά την εφαρμογή του R , ενώ $U_A(R)$ είναι το πλήθος των ατόμων που παραμένουν αμετάβλητα κατά το R και επίσης δεν ανήκουν σε καμία μοριακή (πολυατομική) μονάδα. Παρόμοια, ο χαρακτήρας των αναπαραστάσεων των περιστροφικών modes είναι $U_m\chi_{rot}(R)$. Λαμβάνοντας αυτά υπόψιν, είναι φανερό ότι το συνολικό πλήθος των εξωτερικών τρόπων ταλάντωσης είναι $[U_M(R) + U_A(R)]\chi_T(R) + U_m\chi_{rot}(R)$. Άρα, για να υπολογιστούν οι εσωτερικοί τρόποι ταλάντωσης, αρκεί να αφαιρεθούν από το συνολικό αριθμό που έχουν υπολογιστεί $\rightarrow [U(R) - U_M(R) - U_A(R)]\chi_T(R) - U_m\chi_{rot}(R)$.

2. Αναλυση Ομάδας Μοριακής Τοποθεσίας - Molecular Site Group Analysis

Σε αυτή τη προσέγγιση, η βασική ιδέα είναι ότι γίνεται υπέρθεση των συμμετριών που έχουν σαφείς μοριακοί σχηματισμοί μέσα στο πλέγμα σε συνδυασμό με τη συμμετρία του πλέγματος. Έστω μια ομαδοποίηση ατόμων, με τη μορφή μορίου M το οποίο έχει συμμετρία που περιγράφεται από την Ομάδα Σημείου G_M και βρίσκεται σε μια ΜΚ η οποία περιγράφεται από την ομάδα σημείου G . Το μόριο M πρέπει να βρίσκεται σε μια από τις χαρακτηριστικές τοποθεσίες του πλέγματος. Έστω ότι αυτή

η τοποθεσία χαρακτηρίζεται από συμμετρία g_i , με n τέτοιες ισοδύναμες τοποθεσίες μέσα στη ΜΚ. Σύμφωνα με τα παραπάνω, εξυπακούεται ότι το g_i θα είναι υποομάδα και της G_M και της G . Μια πρώτη ανάλυση θα ήταν να θεωρηθεί το μόριο ως ένα μεμονωμένο σώμα το οποίο έχει αποκλειστικά τρεις περιστροφικούς και τρεις μεταφορικούς τρόπους ταλάντωσης ως ένα συμπαγές σώμα, το οποίο επαναλαμβάνεται στη ΜΚ n φορές υπακούοντας στη συμμετρία της.

Μια εκτενής ανάλυση, απαιτεί να μην επιβάλλονται περιορισμοί ως προς τη κίνηση και να ληφθούν υπόψιν όλες οι δυνατές κινήσεις είτε του μορίου είτε του πλέγματος. Θεωρώντας ένα μεμονωμένο μόριο M με τη συμμετρία G_M , όπως προαναφέραμε, έχει συνολικά q βαθμούς ελευθερίας ως μόριο, και επιπρόσθετους τρεις περιστροφικούς και τρεις μεταφορικούς τρόπους ταλάντωσης που προαναφέρθηκαν. Όταν αυτό το μόριο βρεθεί σε μια τοποθεσία συμμετρίας g_i ίσης ή μικρότερης από τη συμμετρία G_M (Η συμμετρία του μορίου), πρέπει να υπάρξει ένας συσχετισμός μεταξύ των μη-αναγώγιμων αναπαραστάσεων της G_M και της g_i . Με αυτό το τρόπο, οι διάφοροι ρυθμοί του μορίου θα προσαρμοστούν επί της τοποθεσίας όπου αυτό τοποθετήθηκε. Καθώς η g_i αποτελεί υποομάδα της G_M , η μείωση της συμμετρίας, μπορεί να οδηγήσει στην ανάδειξη ρυθμών οι οποίοι είναι ανενεργοί. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, το τελικό στάδιο για την εύρεση των τρόπων ταλάντωσης είναι ο συσχετισμός με τη συμμετρία της ΜΚ. Ο συσχετισμός πραγματοποιείται με τη χρήση συγκεκριμένων πινάκων, ενώ αυτή η διαδικασία μπορεί να προκαλέσει επιπλέον διαχωρισμό στις συχνότητες του ελεύθερου μορίου. Αυτή η διαδικασία λέγεται *Διαχωρισμός Πεδίου Συσχετισμού*, και προέρχεται από την αλληλεπίδραση των n ισοδύναμων μορίων στη ΜΚ.

3. Ανάλυση Ομάδας Ατομικής Τοποθεσίας - Nuclear Site Group Analysis

Αυτή είναι και η τελική μέθοδος η οποία είναι η πιο συνηθισμένη. Πριν αναλυθεί όμως, θα πρέπει να οριστεί η *τοποθεσία* και η *συμμετρία τοποθεσίας*.

Έστω μια ΜΚ. Μέσα σε αυτή υπάρχουν ισοδύναμα σημεία τα οποία έχουν ταυτόσημο περιβάλλον μεταξύ τους. Αυτά τα σημεία ορίζονται ως *τοποθεσίες*, αποτελούν ένα σύνολο σημείων ενώ οι διεργασίες οι οποίες σχετίζονται με αυτά τα σημεία ορίζουν μια *Ομάδα Συμμετρίας Τοποθεσίας*, η οποία είναι υπο-ομάδα της Ομάδας Παραγόντων. Ο αριθμός ισοδύναμων σημείων σε ένα σύνολο ισούται με το λόγο της τάξης της Ομάδας Παραγόντων προς τη τάξη της ομάδας της Ομάδας Τοποθεσίας. Για παράδειγμα σε μια ομάδα D_{3d} υπάρχουν συνολικά 12 ισοδύναμες τοποθεσίες με συμμετρία

C_1 , ενώ υπάρχουν 3 με συμμετρία C_{2h} καθώς $12/4 = 3$.

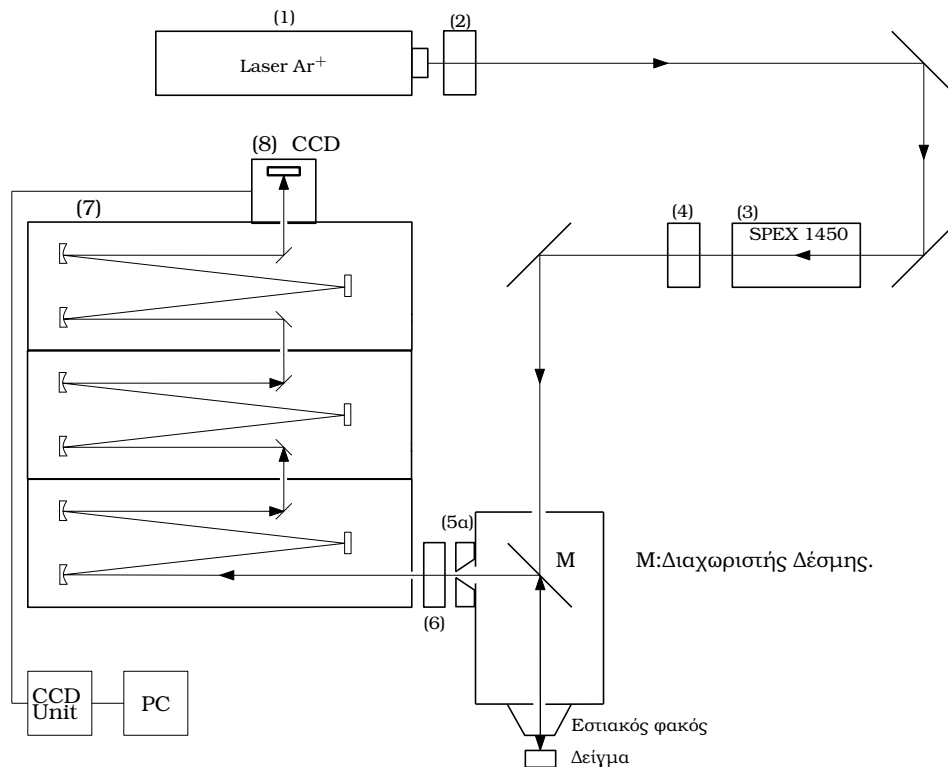
Η ανάλυση της μεθόδου της Nuclear Site Group Analysis, ξεκινάει θεωρώντας μια Ομάδα Παραγόντων G τάξης H . Έστω ένα σύνολο τοποθεσιών n το πλήθος, που χαρακτηρίζεται από μια Ομάδα Τοποθεσίας g η οποία είναι υποσύνολο της G και είναι τάξης h . Έχει ήδη αναφερθεί ότι $n = H/h$. Κάθε κλάση της g θα χαρτογραφείται σε μια από τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της G . Επίσης, αυτές οι τοποθεσίες ονομάζονται Τοποθεσίες Wyckoff. Έστω το i -στο σύνολο ατόμων βρίσκεται σε σημεία με συμμετρία g_i σε μια ΜΚ που αντιστοιχίζεται στην Ομάδα Σημείου G . Στην υπο-ομάδα g_i , μία, δύο ή τρεις από τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις θα αντιστοιχίζονται στην συμπεριφορά των τριών συνιστωσών ενός διανύσματος. Οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της G στις οποίες χαρτογραφούνται πάνω στις οποίες οι IR-ενεργές μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της g_i δίνουν τις συμμετρίες των πλεγματικών τρόπων ταλάντωσης οι οποίοι προκαλούνται από το i -στο σύνολο ατόμων που βρίσκεται στις αντίστοιχες θέσεις.

Η χρήση της παραπάνω τεχνικής είναι απλή, και βασίζεται στη χρήση συγκεκριμένων πινάκων. Για την εφαρμογή της χρειάζεται μόνο να είναι γνωστό το πλήθος των ατόμων της κάθε συμμετρίας μέσα στη Μοναδιαία Κυψελίδα. Με τη χρήση εξειδικευμένων πινάκων είναι δυνατή η εύρεση των πλεγματικών τρόπων ταλάντωσης.

2.6 Διάταξη εργαστηρίου

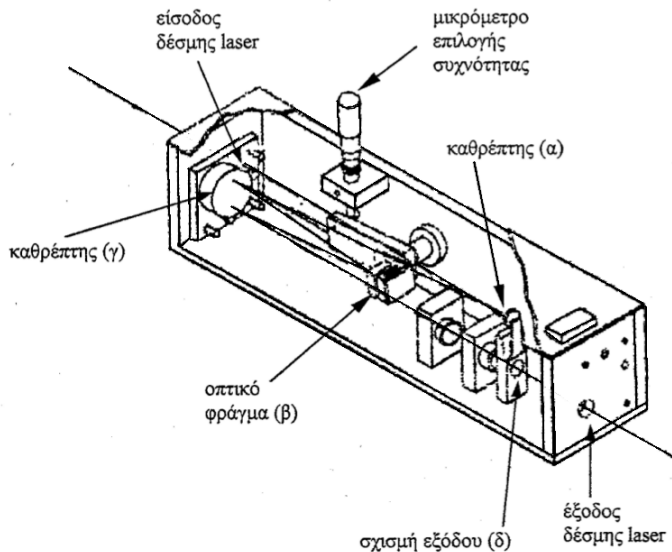
Οι μετρήσεις που έγιναν για τη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν σε κανονικές συνθήκες πίεσης με μεταβλητή θερμοκρασία. Η λήψη των φασμάτων μικρο-Raman έγινε με ένα φασματόμετρο T64000 Jobin-Yvon το οποίο καταγράφει τα φάσματα με τη χρήση CCD - Charged Coupled Device ψύξεως υγρού αζώτου. Για την οπτική διέγερση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε laser αερίου Αργού Ar^+ με χρήση της γραμμής των 514.5nm για το σύνολο των μετρήσεων. Για τη θέρμανση και ψύξη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μια θερμοαντική διάταξη THSM600 μαζί με τη μονάδα ελέγχου, και το απαραίτητο δοχείο αζώτου για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών.

Καθώς η δέσμη του laser έχει κάποια χαρακτηριστικά τα οποία ενδέχεται να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα του πειράματος, πρέπει να υπάρξει η συγκεκριμένη προετοιμασία σε αυτή, έτσι ώστε να είναι κατάλληλη. Η πρώτη διάταξη που χρησιμοποιείται είναι ο απορροφητής, (2) στο σχήμα 2.5. Η χρησιμότητά του βασίζεται στην ανάγκη για ακτίνα laser ισχύος μικρότερη από



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση του φασματομέτρου μ Raman.

την χαμηλότερη επιτρεπτή που εξασφαλίζει τη καλή λειτουργία του laser. Στη συνέχεια η δέσμη περνάει από το (3) το οποίο είναι το Ρυθμιζόμενο Φίλτρο Διέγερσης (SPEX 1450 Tunable Excitation Filter Monochromator), το οποίο φαίνεται καθαρότερα στο σχ.2.6. Το φίλτρο αυτό αποτελείται από (α) έναν καθρέπτη ο οποίος αυξάνει τη διάμετρο του ίχνους του laser στο φράγμα περίθλασης, αφού αυτό ανακλαστεί πρώτα στον μεγάλο καθρέπτη, (β) το ίδιο το φράγμα περίθλασης, το οποίο έχει περιοχής λειτουργίας από 400 έως 633 nm, εύρος ζώνης διέλευσης 0,5nm (ή $17-20 \text{ cm}^{-1}$ αναλόγως του μήκους κύματος του laser), βαθμού απόδοσης 50%, 1200 εγχαράξεων ανά mm και διαστάσεων $12,7\text{mm} \times 12,7\text{mm}$, το οποίο προκαλεί την φασματική διασπορά της εισερχόμενης δέσμης λέιζερ και (γ) έναν μεγάλο καθρέπτη ο οποίος μετά τη δεύτερη ανάκλαση της δέσμης που έχει πλέον υποστεί διασπορά, εστιάζει και κατευθύνει το φως διαμέσου της σχισμής εξόδου (δ). Οι γραμμές πλάσματος εμποδίζονται από το σώμα της σχισμής. Η επιλογή του μήκους κύματος επιτυγχάνεται μέσω ενός μικρόμετρου συνδεδεμένου με τη βάση στήριξης του οπτικού φράγματος. Το τυπικό εύρος της ζώνης διέλευσης των φίλτρων συμβολής είναι περίπου 1nm ή ισοδύναμα από $35 \text{ έως } 40\text{cm}^{-1}$.



Σχήμα 2.6: Ρυθμιζόμενο Φίλτρο Διέγερσης.

Το επόμενο στάδιο που περνά η δέσμη είναι ένας πολωτής δέσμης με τη χρήση του οποίου ρυθμίζουμε τη πόλωση της προσπίπτουσας στο δείγμα δέσμης, μια διαδικασία που όπως έχουμε περιγράψει στους Κανόνες Επιλογής, αποτελεί μια από τις βασικές διεργασίες εύρεσης των φωνονίων. Στη συνέχεια, η δέσμη περνάει από ένα διαχωριστή δέσμης M , φωτοβολεί το δείγμα, και με οπισθοσκέδαση, η δέσμη ανακλάται στο διαχωριστή M , όπου και υπεισέρχεται στο τριπλό στάδιο του T64000. Βασικό στοιχείο στο στάδιο πριν το τριπλό στάδιο, είναι η δυνατότητα τοποθέτησης ενός αναλυτή στην σκεδασμένη δέσμη, μέσω της οποίας διαχωρίζονται οι πολώσεις της, και να είναι εφικτή η δειγματοληψία στον εκάστοτε επιθυμητό συνδυασμό πολώσεων. Παρόλα αυτά, χωρίς να είναι πάντα εφικτό, η χρήση του αποφεύγεται καθώς δύναται να μειώσει κατά $2/3$ την ισχύ της δέσμης, γεγονός που σε υλικά που παρουσιάζουν φθορισμό ή υψηλή αναλογία θορύβου προς σήμα μπορεί να μειώσει σημαντικά τη χρησιμότητα των φασμάτων. Στο φασματοόμετρο, η δέσμη αναλύεται, και το τριπλό στάδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε αθροιστικά το οποίο προσφέρει υψηλότερη ανάλυση, είτε αφαιρετικά δίνοντας τη δυνατότητα να παρατηρηθούν φωνόνια έως και 5cm^{-1} από τη γραμμή Rayleigh.

Τέλος, βασική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν το θερμαντικό στοιχείο THMS600. Το THMS600 είναι ουσιαστικά μια οπτικά διαπερατή κυψελίδα η οποία έχει τη δυνατότητα να πηγαίνει σε θερμοκρασίες από τους 77K έως τους 873K με ελεγχόμενο ρυθμό. Επίσης παρέχει δυνατότητα flashing με άζωτο

για την αποφυγή οξείδωσης των δειγμάτων, ενώ παράλληλα παρέχει αξιοπιστία στην ένδειξη της θερμοκρασίας στην επιφάνειά του, της τάξης των 0.1K.

Κεφάλαιο 3

Ο κρύσταλλος Sb_5O_7I

3.1 Εισαγωγή

Το Sb_5O_7I είναι ένα κρυσταλλικό υλικό το οποίο είναι προϊόν μια ερευνητικής "έκρηξης" των δεκαετιών 1960 και 1970 με αφορμή τις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες που παρουσίασε το $SbSI$ [16]. Πάνω στην χρήση του αντιμονίου(III), έγιναν οι πρώτες προσπάθειες για τη σύνθεση κρυστάλλων και παρασκευάστηκαν το 1973 συνδυασμοί των $Sb_2O_3:SbI_3$. Συνολικά, επιτεύχθηκαν 4 διαφορετικές αναλογίες για αυτό το μείγμα, 5:2, 8:2, 11:2 και 14:2. Από αυτές τις ενώσεις, αυτή η οποία αποτελεί και το θέμα της παρούσας διπλωματικής είναι η 14:2. Παίρνοντας τις αναλογίες έχουμε ένα "συνολικό" μόριο $Sb_{30}O_{42}I_6$ ή πιο απλά Sb_5O_7I . Το Sb_5O_7I ήταν ένα υλικό το οποίο παρουσίαζε ένα σύνολο ιδιοτήτων, τέτοιο ώστε να πυροδοτήσει μια σειρά πειραμάτων μελέτης του. Οι ιδιότητες αυτές που το χαρακτήρισαν σαν ιδιαίτερο σιδηρές υλικό, ήταν [15] οι εξής:

1. Σαν υλικό παρουσιάζει 8 συνολικά παραλλαγές ως προς τη παρασκευή του, με κάθε παραλλαγή να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες. Ανάλογα με τη συμμετρία που παρουσιάζει κάθε παραλλαγή, το υλικό μπορεί να είναι σιδηροελαστικό είτε ταυτόχρονα σιδηροηλεκτρικό και σιδηροελαστικό.
2. Οι μονοκλινείς, ψευδοεξαγωνικοί κρύσταλλοι έχουν τρεις πιθανούς προσανατολισμούς για την αυθόρμητη καταπόνηση (πολωσιμότητα) που παρουσιάζουν, οι οποίοι προσανατολισμοί μπορούν να εναλλαχτούν με τη χρήση εξωτερικής πίεσης (Εξωτερικού Πεδίου).
3. Η εφαρμογή του εξωτερικού φορτίου μπορεί να προκαλέσει την περιστροφή των αξόνων a και c κατά $\pm 120^\circ$. Αυτό συνεπάγεται άμεσα από τη παραπάνω ιδιότητα, καθώς είναι τέτοια η συμμετρία του κρυστάλλου,

όπου η μετατόπιση (displacement) που συμβαίνει είναι αυτή που προσδιορίζει τον άξονα a του κρυστάλλου. Η αυθόρμητη καταπόνηση λοιπόν, που παρουσιάζει, είναι εκτρεπόμενη, και όχι αντιστρέψιμη.

4. Η θερμοκρασία μετάβασης Curie (T_c) για όλες τις δυνατές παραλλαγές του κρυστάλλου, είναι μεταξύ των 438K και 481K.
5. Τέλος, η παραγωγή των διαφόρων παραλλαγών του κρυστάλλου γίνεται με την τεχνική εναπόθεσης ατμών. Είναι διαφανείς σε μήκη κύματος μεταξύ 390-8300 nm. Έχουν μηχανική σταθερότητα, ενώ αντέχουν σε θερμοκρασίες της τάξης των 650K.

Από τις 8 παραλλαγές οι οποίες είναι εφικτές, θα μελετηθεί η γνωστή ως a - Sb_5O_7I , ή με τις καθορισμένη ονοματολογία, 2MC. Παρακάτω θα γίνει μια σαφής περιγραφή των δυνατών δομών, καθώς και της ονοματολογίας που διέπει αυτές τις παραλλαγές. Το συγκεκριμένο είδος, πραγματοποιεί μια αλλαγή φάσης στους 481K, κατά την οποία (μειώνοντας τη θερμοκρασία) αλλάζει τη συμμετρία του από $C_{6h}^2 \rightarrow C_{2h}^5$ πηγαίνοντας από τη Αρχική φάση υψηλής θερμοκρασίας στη σιδηρή φάση χαμηλής θερμοκρασίας.

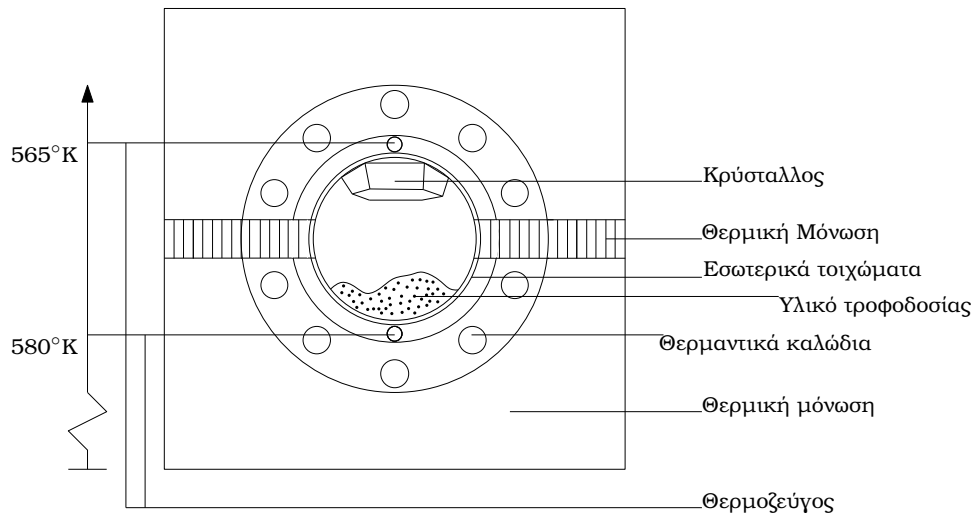
3.2 Παρασκευή των δειγμάτων

Η παρασκευή των δειγμάτων, έχουμε ήδη αναφέρει ότι γίνεται με της χρήση ατμών. Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία αναλύεται στα εξής βήματα [15, 16]:

Αρχικά, αναμειγνύονται Sb_2O_3 , Sb και I σε αναλογίες 7:1:3 και τοποθετούνται σε κενό (10^{-7} ατμόσφαιρες) για 3 έως 5 μέρες στους 830K έως 850K. Το αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι μια λευκή κρυσταλλική σκόνη, σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Αναλόγως το περιβάλλον που βρίσκεται, η θερμοκρασία στην οποία μπορεί να θερμανθεί μέχρι να προχωρήσει σε διεργασίες οξείδωσης ή διάσπασης μεταβάλλεται. Πιο αναλυτικά:

- Σε απλό αέρα έχουμε οξείδωση στους 690K
- Σε περιβάλλον με άζωτο, η διάσπαση του κρυστάλλου σε SbI_3 και Sb_2O_3 ξεκινάει περίπου στους 770K.
- Σε περιβάλλον με τη χρήση ατμών SbI_3 , οι οποίοι αποτελούν παράγωγο της διεργασίας, η θερμοκρασία που παραμένει σταθερό αυξάνει στους 870K.

Βάσει των παραπάνω, κρίθηκε ότι η βέλτιστη διαδικασία για τη παρασκευή των κρυστάλλων είναι με τη τεχνική της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών.



Σχήμα 3.1: Διάταξη Θέρμανσης Εξάχνωσης.

Έχει βρεθεί ότι σε σωλήνες κενού, που έχουνε μια μικρή βαθμίδα θερμοκρασίας, το Sb_5O_7I έχει τη τάση να κινείται από την υψηλή πλευρά (T_1) προς τη ψυχρή (T_2). Οι κατάλληλες συνθήκες για να επιτευχθεί αυτό είναι οι εξής: $810 < T_1 < 850^\circ K$ και $740 < T_2 < 810^\circ K$. Εάν $T_2 < 720^\circ K$, τότε παρατηρείται μια τάση να σχηματίζεται ένα άλλο μέλος της ομάδας των οξειδίων του Ιωδίου, το $Sb_8O_{11}I_2 (= 11Sb_2O_3 \cdot 2SbI_3)$. Όπως σαφώς υπονοείται, η κίνηση του Sb_5O_7I οφείλεται στη κίνηση των εξαχνωμένων συστατικών του, Sb_2O_3 και SbI_3 , καθώς και στους ρυθμούς της εξάχνωσης αυτής. Αυτοί οι ρυθμοί είναι και οι λόγοι που χρειάζεται να βρεθεί η βέλτιστη ισορροπία τους, το οποίο οδηγεί στα εύρη που κινούνται οι θερμοκρασίες T_1 και T_2 . Καθώς το Sb_2O_3 έχει ένα ρυθμό εξάχνωσης που περιορίζεται από τη χαμηλή πίεση των ατμών του, δεν μπορεί αν αποκλειστεί το ενδεχόμενο το SbI_3 να λειτουργεί ως φορέας μεταφοράς των σωματιδίων Sb_2O_3 .

Δοκιμές που έγιναν στους συνήθεις σωλήνες Κρυσταλλικού Σχηματισμού (Crystal Growth), είτε οριζόντια είτε κάθετα, οδηγούσαν, εξαιτίας του μικρού ρυθμού Μεταφοράς, σε μεγάλο πλήθος Πυρήνων Κρυστάλλωσης, το οποίο με τη σειρά του περιορίζει το μέγεθος των σχηματισμένων κρυστάλλων σε διαστάσεις της τάξης του $1 \times 1 \times 1 mm^3$. Αυτό δημιούργησε την ανάγκη κατασκευής της διάταξης που βλέπουμε στο σχήμα 3.1. Όπως είναι φανερό, διατηρείται η ίδια φιλοσοφία με τους συνηθισμένους σωλήνες, με τη διαφορά ότι η βαθμίδα της θερμοκρασίας δεν εντοπίζεται πλέον κατά μήκος του σωλήνα, αλλά σε δύο αντιδιαμετρικά τόξα του. Ο καινοτόμος αυτός σχεδιασμός έγινε εξαιτίας κάποιων βασικών συνθηκών που χρειαζόταν να υπάρχουν, οι οποίες είναι:

1. Μικρή απόσταση μεταξύ της παραγμένης σκόνης και του κρυστάλλου, με σκοπό να αυξηθεί ο ρυθμός μεταφοράς.
2. Μία μεγάλη, ισοθερμική περιοχή πυρήνων κρυστάλλωσης. Αυτό εξασφαλίζει την αποφυγή φαινομένων όπως σχηματισμό δύο ή περισσότερων κρυστάλλων σε κοντινές αποστάσεις που μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη κρυστάλλου μέσα σε άλλο κρύσταλλο, δημιουργώντας ένα ουσιαστικά άχρηστο δείγμα.
3. Ελεγχόμενο σχηματισμό περιορισμένης ποσότητας δειγμάτων σε επαρκές χώρο.
4. Έλεγχος του μεγέθους των δειγμάτων.

Στο σχήμα 3.1 μπορούμε να δούμε τη διατομή της τελικής διάταξης. Μια τυπική διαδικασία παραγωγής απαρτίζεται από τα εξής βήματα :

1. Καθαρισμός. Αρχικά, ξεκινάει με το καθαρισμό της επιφάνειας κρυστάλλωσης. Για να επιτευχθεί αυτό, εφαρμόζεται αντίστροφη βαθμίδα θερμοκρασίας, δηλαδή υψηλότερη θερμοκρασία στην επιφάνεια κρυστάλλωσης, με τυπικές τιμές $T_{Up}=810\text{K}$ στην πάνω περιοχή κρυστάλλωσης και $T_{Lower}=790\text{K}$ στη χαμηλή περιοχή, έτσι ώστε να μην υπάρχουν κατάλοιπα των συστατικών στη πάνω επιφάνεια, που να οδηγήσουν σε ανεξέλεγκτο σχηματισμό.
2. Σχηματισμός πυρήνων. Σε αυτό το στάδιο, η βαθμίδα της θερμοκρασίας παίρνει τη κανονική μορφή της, με τυπικές θερμοκρασίες να είναι $T_{Up}=780\text{K}$ και $T_{Lower}=840\text{K}$. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας που απαιτεί νέα εξισορρόπηση των θερμοκρασιών, δεδομένων των διαστάσεων της πρωτότυπης διάταξης, σχηματίστηκαν κατά τη διεξαγωγή του πειράματος ([16]) 130 πυρήνες κρυστάλλωσης σε μια περιοχή της τάξης των 3000mm^2 , σε ομοιόμορφο σχηματισμό λόγω της ομαλής κατανομής της θερμοκρασίας. Αυτό οδήγησε σε διαθέσιμο χώρο για κάθε κρύσταλλο της τάξης των 23mm^2 .
3. Σχηματισμός - Ανάπτυξη. Ο χρόνος που διατέθηκε στο πείραμα που έγινε για τον σχηματισμό των κρυστάλλων ([16]) ήταν 4 μέρες, με μέσο όρο εξάχνωσης τα 100mg/h . Στο πείραμα οι 130 πυρήνες οδήγησαν σε :
 - 10 κρύσταλλοι με βάρος 0.1g και μήκος ακμής 3mm .
 - 60 κρύσταλλοι με βάρος 0.07g και μήκος ακμής $1-2\text{mm}$.
 - 60 κρύσταλλοι με βάρος 4.7g και μήκος ακμής $1-2\text{mm}$.

Το γεγονός ότι υπήρξαν μικρές διακυμάνσεις μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων υποδεικνύει ότι ο σχηματισμός των πυρήνων κρυστάλλωσης συμβαίνει κατά μια μικρή σύντομη περίοδο υπερκορεσμού. Με καταγραφή των θερμοκρασιών κατά τη περίοδο του καθαρισμού, παρατηρήθηκε μια περίοδος κατά την οποία η T_{Lower} υπερβαίνει τη σταθερή τιμή της που αποκτά. Κατά τη διάρκεια αυτού του υπερκορεσμού, σχηματίζονται οι πρώτοι πυρήνες κρυστάλλωσης. Ανάλογα με τη διάρκεια του σταδίου του καθαρισμού, διαφοροποιείται και το πλήθος πυρήνων κρυστάλλωσης. Μπορεί να ελεγχθούν ακόμα ο ρυθμός εξάχνωσης, με μέγιστο που έχει επιτευχθεί να είναι στα 800mg/h, ενώ για τη παραγωγή καθαρών κρυστάλλων ο βέλτιστος ρυθμός εξάχνωσης βρέθηκε κοντά στα 100mg/h. Τέλος, ανάλογα τη βαθμίδα της θερμοκρασίας ($\Delta T = T_{Lower} - T_{Up}$), μπορεί να επηρεαστεί το σχήμα. Χαμηλό $\Delta T \sim 15^\circ\text{K}$, οδήγησε σε κρυστάλλους με πυραμιδοειδή μορφή, ενώ για μεγαλύτερες τιμές, $\Delta T \sim 50^\circ\text{K}$, το αποτέλεσμα ήταν επίπεδα πρίσματα.

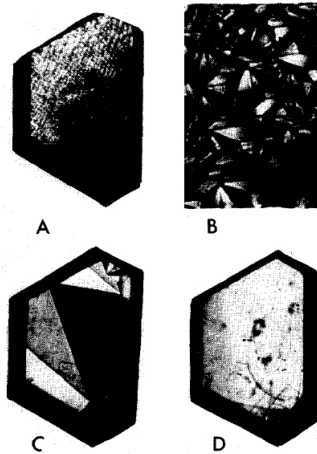
Στη παρούσα διπλωματική εργασία, τα υπό μελέτη δείγματα δόθηκαν από τη κα. Dr. Annette Bussmann-Holder από το University of Basel. Οι υπό μελέτη κρύσταλλοι αποτελούνταν από πυραμιδοειδή δείγματα, καθώς και από δύο επίπεδα πρίσματα.

3.3 Βασικές Ιδιότητες

Η πρώτη μορφή στην οποία υπάρχει το δείγμα, είναι τα κρυσταλλάκια που αναφέρθηκαν στη προηγούμενη ενότητα, τα οποία χαρακτηρίζονται από μια “γαλακτώδη”, λευκή θολή όψη. Ο κρύσταλλος στην αρχική μορφή του αποτελείται από ένα πλήθος τομέων (Domains) σαν αυτούς που περιγράφηκαν στο 1^ο κεφάλαιο. Για να αποκτήσει τη διαυγή μορφή του, χρειάζεται να δημιουργηθεί ένας ενιαίος τομέας. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μιας ομοαξονικής πίεσης σε δύο απέναντι πλευρές του. Με τη σταδιακή εφαρμογή της πίεσης, οι τυχαίοι μικρού εμβαδού τομείς που σχηματίστηκαν κατά τη παρασκευή του, καταρρέουν ο ένας μέσα στον άλλο, και σταδιακά, ενσωματώνονται σχηματίζοντας ολοένα και μεγαλύτερους, με τελικό στάδιο τη δημιουργία ενός μονού τομέα σε όλη την επιφάνεια του κρυστάλλου (Τις πλευρές που είναι παράλληλες στο 6-γωνο). Παρατηρώντας κανείς τους τομείς που σχηματίζονται με τη χρήση Μικροσκοπίας Πολωμένου Φωτός, πριν ενοποιηθούν σε έναν, βγαίνει το συμπέρασμα, ότι σχηματίζονται 3 διαφορετικοί, το οποίο παρακάτω θα αποδειχθεί. Επίσης, μετρήσεις ακτίνων X (XRD) δίνουν για τη δομή τα εξής στοιχεία:

- Μονοκλινές, ψευδοεξαγωνικό πλέγμα.

- Διαστάσεις Θεμελιώδους Κυψελίδας $a = 6.77\text{\AA}$, $b = 12.72\text{\AA}$ και $c = 13.39\text{\AA}$. $\beta = 120.04^\circ$. Ο b άξονας είναι κάθετος στο επίπεδο a, c .
- Η Χωρική Ομάδα που περιγράφει τον κρύσταλλο είναι η $P2_1/c$, ενώ ο χημικός τύπος εντοπίζεται εντός της Θεμελιώδους Κυψελίδας $Z = 4$ φορές.



Σχήμα 3.2: A:Κρύσταλλος Sb_5O_7I όπου φαίνονται οι μικροτομείς. B: Με τη χρήση του πολωμένου φωτός, τονίζονται οι μικροτομείς. C: Με τη χρήση μικρότερης από την απαιτούμενη πίεση, οι μικροί σε εμβαδό τομείς μετατρέπονται σε μεγαλύτερους τομείς. Με τη χρήση του πολωμένου φωτός, διακρίνονται τρεις δυνατοί τομείς. D: Εφαρμόζοντας την απαραίτητη πίεση στις απέναντι πλευρές του 6-γώνου, οι τομείς καταλήγουν σε έναν ενιαίο τομέα (Domain) [16, 15]

Εφαρμόζοντας την προαναφερθείσα πίεση σε άλλο ζεύγος πλευρών, ενώ ο κρύσταλλος βρίσκεται στο Μικροσκόπιο Πολωμένου Φωτός, παρατηρείται περιστροφή της Γωνίας Οπτικής Εξάλειψης (Optical Extinction Angle) κατά $\pm 30^\circ$. Επίσης παρατηρήθηκε με τη χρήση Φωτογραφίας Laue ότι το επίπεδο [001] παραμένει μονίμως κάθετος στον άξονα που εφαρμόζεται η πίεση. Τέλος, ο κρύσταλλος στους 481K υπόκειται σε μια αλλαγή φάσης. Στη παραπάνω θερμοκρασία, χάνει την δομή των τομέων και αποκτά εξαγωνική συμμετρία. Τα νέα δομικά χαρακτηριστικά του είναι:

- Εξαγωνικό πλέγμα.

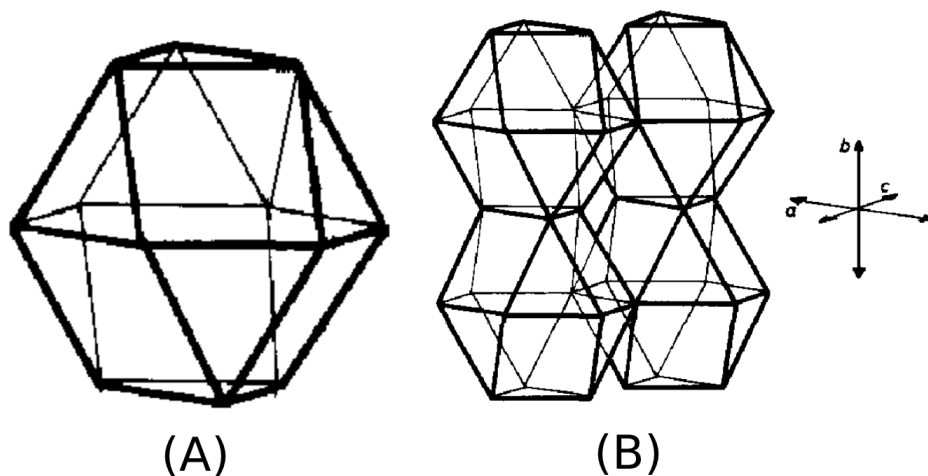
- Διαστάσεις Θεμελιώδους Κυψελίδας $a = 6.77\text{\AA}$, $b = 12.8\text{\AA}$ και $c = 13.39\text{\AA}$.
- Η Χωρική Ομάδα που περιγράφει το κρύσταλλο είναι η $P6_3/m$, ενώ ο χημικός τύπος εντοπίζεται εντός της Θεμελιώδους Κυψελίδας $Z = 2$ φορές.

Συνοψίζοντας, το υλικό παρουσίασε τα φαινόμενα της σιδηροελαστικότητας που αναπτύχθηκαν στο πρώτο κεφάλαιο. Επίσης, αλλάζει τη δομή του από τη κατάσταση υψηλής θερμοκρασίας (Αρχική Φάση) στη κατάσταση χαμηλής θερμοκρασίας (Σιδηρή Φάση), αλλάζοντας την Ομάδα Σημείου από $6/m$ σε $2/m$. Είναι εύκολο να βρεθεί ότι οι διεργασίες της $6/m$ είναι 12 στο πλήθος, ενώ οι διεργασίες της $2/m$ είναι 4. Αυτό επιβεβαιώνει τις προβλέψεις του Aizu [8] καθώς, όχι μόνο η $2/m$ είναι υποομάδα της $6/m$ αλλά επίσης $\frac{Rank_{6/m}}{Rank_{2/m}} = \frac{12}{3} = 3$ που είναι το πλήθος των δυνατών καταστάσεων που μετρήθηκαν στο υλικό. Σύμφωνα με την ονοματολογία του Aizu, το είδος του Σιδηρή Κρυστάλλου καθορίζεται από τις αντίστοιχες Ομάδες Σημείου στις δύο διαφορετικές φάσεις του υλικού, οπότε στη συγκεκριμένη περίπτωση, το Sb_5O_7I ανήκει στο πλήρως σιδηροελαστικό είδος $6/m.F2/m$.

3.4 Δομή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το Sb_5O_7I , στη Σιδηρή του Φάση ($T < T_c$), περιγράφεται από την Ομάδα Σημείου $2/m$ και από τη Χωρική Ομάδα $P2_1/c$. Παρά την πολυπλοκότητα της δομής θα εξεταστούν κάποια βασικά στοιχεία της δομής του στη Σιδηρή Φάση, για να υπάρχει σαφέστερη αντίληψη όχι μόνο για τη δομή αλλά και για την εκδήλωση του Σιδηροελαστικού Φαινομένου. Υπάρχουν δύο τρόποι να περιγραφεί ο κρύσταλλος Sb_5O_7I . Ο πρώτος τρόπος αποτελεί μια περισσότερο πρακτική προσέγγιση για τη κατανόηση των πολύτυπων που υπάρχουν. Ο δεύτερος τρόπος αποτελείται από μια ανάλυση του πλέγματος σε υποπλέγματα, με 3-διάστατη απεικόνιση στο χώρο, η οποία εξυπηρετεί την καλύτερη οπτικοποίηση του μορίου, και είναι αυτός που θα αναπτυχθεί στο παρόν σημείο της εργασίας.

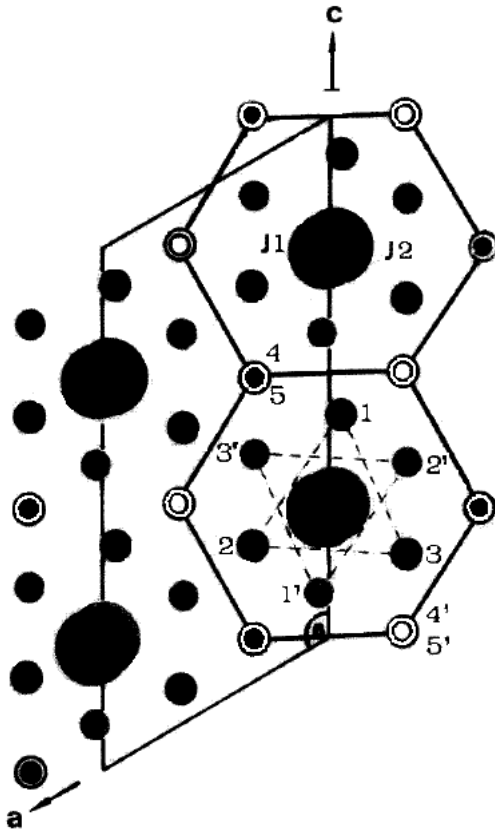
Ξεκινώντας με το υποπλέγμα των Αντιμονίων (Sb) σε σχέση με το Ιώδιο (I)[15], το κάθε I έχει 12 γειτονικά Sb τα οποία σχηματίζουν ένα κυβοκτάεδρο. Στο σχήμα 3.3 στο (A) φαίνεται καθαρά η μορφή του. Σε αυτό το σχήμα, το I εντοπίζεται στο κέντρο του σχήματος, ενώ στις κορυφές τα Sb. Αλυσίδες από κυβοκτάεδρα, με κοινές τις άνω και κάτω τριγωνικές πλευρές επεκτείνονται κατά μήκος του b-άξονα, ενώ στο επίπεδο a-c ενώνονται με κοινές ακμές όπως φαίνεται στο (B) στο σχήμα 3.3. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αποσαφηνιστεί το εξής: Τα υπό μελέτη κυβοκτάεδρα του Sb_5O_7I στη παρούσα εργασία,



Σχήμα 3.3: (A):Απλό κυβοκτάεδρο. (B):Κυβοκτάεδρα τοποθετημένα στο χώρο.

έχουν το χαρακτηριστικό, ότι το άνω και κάτω τρίγωνο, κοιτώντας κατά μήκος του b-άξονα (προβολή στο $a - c$ επίπεδο) δεν ταυτίζονται. Συνεπακόλουθα, κοιτώντας το 6-γωνο που αποτελεί ο ισημερινός του σχήματος, και τα επαπόμενα σχήματα περί τον b-άξονα είναι χαρακτηριστικό ότι κάτω από κάθε τετράγωνο βρίσκεται ένα τρίγωνο και vice-versa. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που διαχωρίζει την 2MC παραλλαγή που μελετάται στη παρούσα εργασία, από την 2MA παραλλαγή του Sb_5O_7I , την 2^η πιο διαδεδομένη, η οποία εκτός από σιδηροελαστική συμπεριφορά, παρουσιάζει και σιδηροηλεκτρική.

Στην Σιδηρή Φάση του υλικού, αυτή η συμμετρία που παρουσιάζεται στα κυβοκτάεδρα αίρεται για δύο βασικούς λόγους. Αφενός τα άτομα του Sb παρουσιάζουν ελαφριές μετατοπίσεις από τις θέσεις τους, αφετέρου, τα δύο άτομα Ιωδίου αποκλίνουν από το κέντρο της παραπάνω εξαγωνικής συμμετρίας. Πιο συγκεκριμένα τα δύο άτομα Ιωδίου σε δύο υπερκείμενα κυβοκτάεδρα με κοινή πλευρά κατά μήκος του b-άξονα στην Αρχική Φάση μετατοπίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, κάθετα στον b-άξονα, και πλέον συνδέονται, με έναν Ελικοειδή Άξονα τύπου 2₁. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν τρεις δυνατές κατευθύνσεις που μπορούν να κινηθούν, βάση του κρυσταλλογραφικού συστήματος της Αρχικής Φάσης. Η κατεύθυνση που θα επιλεγεί θα είναι και αυτή που θα ορίσει τον a-άξονα. Οι δυνατές διευθύνσεις που μπορούν να κινηθούν τα άτομα του Ιωδίου είναι: $\pm \vec{a}_1$, $\pm \vec{a}_2$ και $\pm(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ (σχ.3.9(a)). Επίσης επηρεάζονται οι θέσεις των I σε παρακείμενα κυβοκτάεδρα. Αυτό οδηγεί στο διπλασιασμό της επαναλήψιμης περιόδου κατά μήκος ενός εκ των αξόνων εξαγωνικής συμμετρίας, καθιστώντας τον, τον μονοκλινή c-άξονα της Σιδηρής Φάσης. Πλέον τα



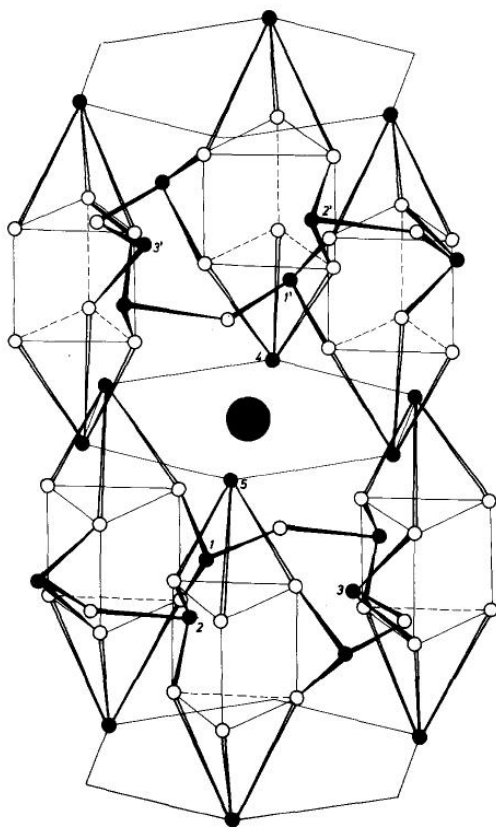
Σχήμα 3.4: Προβολή του πλέγματος των Sb και I της Μοναδιαίας Κυψελίδας του Sb_5O_7I στο επίπεδο $a - c$.

άτομα I δύο παρακείμενων κυβοκτάεδρων συνδέονται με ένα Επίπεδο Ολίσθησης. Η περιοδικότητα κατά μήκος του άλλου μονοκλινή άξονα που είναι πλέον ο a -άξονας παραμένει αναλλοίωτη. Η ΜΚ της Σιδηρούς Φάσης είναι πλέον δύο ζευγάρια κυβοκτάεδρων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4. Η διάταξη του σχήματος 3.4 αντιστοιχεί στην Ομάδα Σημείου $2/m$ το οποίο εξηγεί γιατί το πολύτυπο 2MC είναι σιδηροελαστικό και όχι σιδηροηλεκτρικό.

Το σχήμα 3.4 αποτελεί μια προβολή του πλέγματος των Sb και I της Μοναδιαίας Κυψελίδας του Sb_5O_7I στο επίπεδο $a - c$. Τα άτομα του Sb με αριθμούς 4 και 5 αντιπροσωπεύουν τα 6-γωνα από Sb που περιβάλλουν το κεντρικό άτομο Ιωδίου σε ύψη περίπου 0 και 0.5 κατά b -άξονα, και αφορούν τις κοινές ακμές των κυβοκτάεδρων. Τα τρίγωνα 1, 2, 3 και 1', 2' και 3' είναι οι τριγωνικές πλευρές (βάση και κορυφή) κάθε κυβοκτάεδρου. τα ύψη τους κατά τον b -άξονα είναι περίπου 0.25 και 0.75, και μπορεί να παρατηρηθεί ότι το ένα είναι περιστραμμένο ως προς το άλλο κατά 60° . Η ολοκλήρωση της ποιοτικής περιγραφής γίνεται με τη χρήση μιας αναπαράστασης των ατόμων Οξυγόνου μέσα στο κρύσταλλο, σε συνδυασμό με τα άτομα του Sb. Με προσεκτική ανάλυση

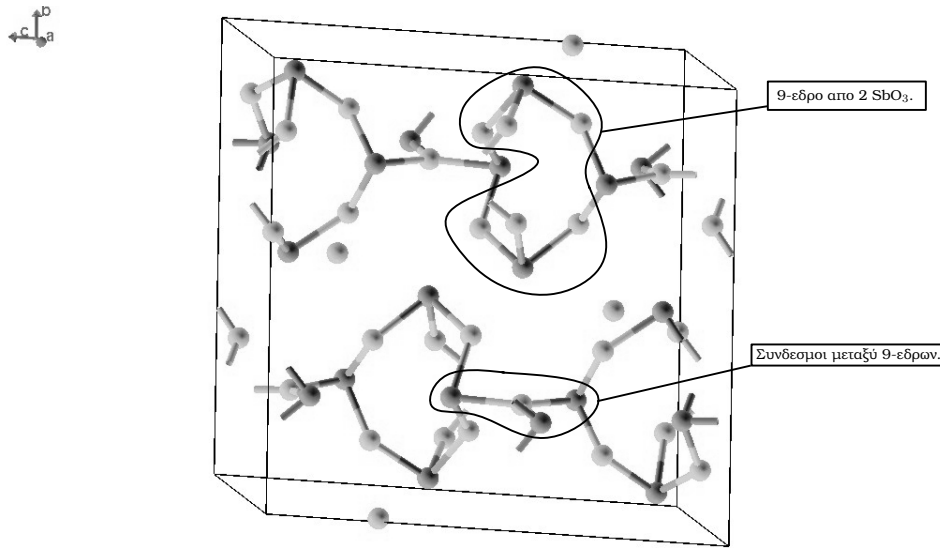
της εικόνας 3.5 μπορεί κανείς να καταλάβει τον τρόπο με τον οποίο δομείται ουσιαστικά ο Sb_5O_7I . Είναι γνωστό [17] ότι ενώσεις που περιέχουν Sb-O, σχηματίζουν κάποια 9-εδρα Sb_2I_6 τα οποία απαρτίζονται από δύο πυραμίδες SbO_3 ενωμένες στις βάσεις τους μέσω των ατόμων οξυγόνου ένα προς ένα.

Στο σχήμα 3.5 φαίνεται καθαρά η μορφή τους. Τα δύο άτομα Sb κάθε 9-εδρου ανήκουν σε 3 6-γωνα το καθένα, που περιβάλλουν ένα άτομο I. Άρα το 9-γωνο, διαμοιράζεται σε 3 κυβοκτάεδρα. Κάθε 6-γωνο αποτελείται από 3 άτομα Sb με τη πυραμίδα προς τα κάτω, και άλλα 3 με τη πυραμίδα προς τα πάνω.



Σχήμα 3.5: Προοπτική του πλέγματος των Sb και O και ανάλυση σε επίπεδα και 9-εδρα Sb_2O_6 . Το Αντιμόνιο αναπαρίσταται από μικρές μαύρες σφαίρες, το Οξυγόνο από μικρές λευκές σφαίρες, ενώ το Ιώδιο είναι η μεγάλη μαύρη σφαίρα.

Στο μέσο περίπου του ύψους κάθε 9-εδρου, καθώς πλέον έχει γίνει κατανοητό ότι αυτά εκτείνονται κατά μήκος του b-άξονα, βρίσκονται άτομα του Sb(1,2 και 3 καθώς 1',2' και 3' στο σχ.3.4), τα οποία σχηματίζουν τις κοινές τρίγωνες πλευρές των κυβοκτάεδρων. Αυτά εκτείνουν δύο δεσμούς σε υπερκεκλιμένα άτομα O των 9-εδρων, καθώς και σε ένα επιπρόσθετο άτομο Οξυγόνου (O) τα οποία χρησιμεύουν για να συνδέουν τα πρίσματα Οξυγόνου των 9-εδρων, και να σχηματίζουν ένα συνολικό δίκτυο από πυραμίδες των SbO_3 , όπως φα-



Σχήμα 3.6: Δείγμα της Μοναδιαίας Κυψελίδας με τη χρήση του πακέτου GDIS. Τα ελεύθερα άτομα είναι άτομα I, ενώ από αυτά που παρουσιάζουν δεσμούς, με το σκούρο χρωματισμό είναι άτομα Sb και με ανοιχτό, άτομα O.

ίνεται και στο σχ.3.6. Και πάνω σε αυτή ακριβώς τη λογική βασίζεται η δόμηση των διαφόρων πολύτυπων που υπάρχουν.

3.5 Πολύτυπα του Sb_5O_7I - Ονοματολογία

Η κατανόηση της μορφής της παραλλαγής του κρυστάλλου Sb_5O_7I που αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, υπό τη μορφή των υποπλεγμάτων είναι σημαντική κυρίως για αντίληψη ορισμένων χαρακτηριστικών του κρυστάλλου, που θα χρειαστούν σε περαιτέρω παραγράφους. Το επόμενο στάδιο είναι η ανάλυση της δομής όλων των δυνατών παραλλαγών του κρυστάλλου Sb_5O_7I , βάση όχι των διαφόρων υποπλεγμάτων, τα οποία σε κάθε παραλλαγή έχουν ένα σύνολο μη ομαδοποιημένων αλλαγών, αλλά βάση σαφών δομικών στοιχείων τα οποία παραμένουν αμετάβλητα σε όλα τα πολύτυπα του κρυστάλλου. Τα σαφή δομικά στοιχεία που δομούν αυτό τον κρύσταλλο, είναι ουσιαστικά δύο.

1. Το προαναφερθέν δίκτυο από πυραμίδες των SbO_3 . Αυτό το δίκτυο, ουσιαστικά, είναι μια 2-διάστατη δομή, που επεκτείνεται στο a-c επίπεδο. Λόγω της δομής της, και των συμμετριών που έχουν κατά κάποιο τρόπο απομείνει στο πλέγμα, κάθε τέτοια δομή, είναι παρόμοια με την γειτονι-

κή της (πάνω και κάτω κατά μήκος του b-άξονα) με τη διαφορά ότι έχει περιστραφεί κατά 180°. Με αυτό δεδομένο, βγαίνουν δύο συμπεράσματα. Το πρώτο είναι ότι η περίοδος επαναληψιμότητας κατά μήκος του b-άξονα όπου και διαδέχονται τα διάφορα επίπεδα των δικτύων αυτών είναι δύο επίπεδα. Το δεύτερο συμπέρασμα είναι ότι μπορεί κανείς να βαφτίσει έκαστο επίπεδο A και B, δημιουργώντας μια αρχική βάση για την ονομασία των δυνατών πολύτυπων.

2. Το δεύτερο καθοριστικό δομικό στοιχείο για τα πολύτυπα του Sb_5O_7I είναι τα άτομα του Sb με την αρίθμηση 1,2 και 3 και επίσης 1',2' και 3'. Αυτά με τη σειρά τους, έχουν δύο βασικές ιδιότητες. Όπως έχει προαναφερθεί, αυτά τα άτομα τοποθετούνται μεταξύ των παραπάνω δικτύων. Η πρώτη και ουσιώδης, αφορά τη σύσταση του κρυστάλλου, και είναι ότι ανάλογα την επιλογή της 3άδας [123] ή της 3άδας [1'2'3'], αλλάζει ο τρόπος με τον οποίο διασυνδέονται τα παραπάνω δίκτυα των SbO_3 μεταξύ τους. Η δεύτερη είναι ότι καθορίζουν τη μορφή των κυβοκτάεδρων, το οποίο αποτελεί και ένα βασικό κριτήριο για τις ιδιότητες κάθε πολύτυπου, όπως θα συζητηθεί παρακάτω. Καθώς λοιπόν, έχουν δύο παραλλαγές, υπάρχει η δυνατότητα να να υπερτεθεί άλλη μια περιοδικότητα με τη χρήση των συμβόλων + και -, πάνω στην υπάρχουσα ακολουθία επιπέδων |ABAB...|. Η ακολουθία των συμβόλων αυτών θα καθορίσει το πολύτυπο.

Τέλος, πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι ο χαρακτηρισμός κάθε δομής ως *κεντρομένης* (Centric) ή *Μη-κεντρομένης* (Acentric) εξαρτάται από τη συμβολική πρόσθεση των προσήμων που καθορίζουν τα άτομα Sb που εντοπίζονται μεταξύ των επιπέδων των πυραμίδων SbO_3 . Εάν το άθροισμα είναι μηδέν, τότε έχουμε κεντρομένη δομή το οποίο συνεπάγεται ότι το υλικό θα παρουσιάζει μόνο σιδηροελαστικές ιδιότητες. Αν το άθροισμα που προκύπτει είναι διάφορο του μηδενός, τότε η δομή είναι μη-κεντρομένη, το οποίο συνεπάγεται ότι θα παρουσιάζει ταυτόχρονα για παράδειγμα και σιδηροελαστικές, και σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό το χαρακτηριστικό διευκρινίζεται σε κάθε πολύτυπο με το τελευταίο γράμμα. Στο 2MC που μελετάται στη παρούσα εργασία, προφανώς έχουμε κεντρομένη δομή.

Με αυτά υπόψιν, είναι πλέον εύκολο να σχηματιστεί ένα μοτίβο ονοματολογίας, το οποίο έχει ήδη εφαρμοστεί στα δύο συνηθέστερα πολύτυπα: Το 2MC αντιστοιχεί στο $|A^+B^-|A^+B^-|...$ ενώ το 2MA αντιστοιχεί στο $|A^{++}B^{++}|A^{++}B^{++}|...$. Προφανώς, το ψηφίο μπροστά από κάθε ονομασία καθορίζει το πόσα επίπεδα SbO_3 χρειάζονται για να υπάρξει επαναληψιμότητα.

Στην περίπτωση που αναζητηθεί ένα πολύτυπο το οποίο περιέχει και κυβοκτάεδρα και αντικυβοκτάεδρα (η διάταξη η οποία χαρακτηρίζει το 2MA), αυτό θα πρέπει να περιέχει ταυτόχρονα ομόσημη και ετερόσημη ακολουθία προσήμων. Αυτό επιτυγχάνεται έχοντας ένα πολύτυπο με 4 επίπεδα SbO_3 ως περίοδο επαναληψιμότητας. Δύο πολύτυπα ικανοποιούν τον ορισμό αυτό

- Το πρώτο είναι το 4MC το οποίο έχει την εξής δομή: $|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|$. Είναι προφανές ότι είναι η μοναδική κεντρωμένη δομή (άθροισμα 0 για τα πρόσσημα) που μπορεί να υπάρξει καθώς η $|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|$ είναι η 2MC, ήδη ορισμένη. Η $|\overset{-}{A}\overset{+}{B}\overset{+}{A}\overset{-}{B}|$ δεν έχει νόημα σε πιθανό πολύτυπο, καθώς τα πρόσσημα συμβολίζουν σχέσεις μεταξύ των επιπέδων, οπότε είναι ισοδύναμη με την 2MC
- Η δεύτερη δυνατή δομή με 4 επίπεδα είναι η 4MA η οποία είναι η $|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{+}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{+}{A}\overset{+}{B}|$. Για τους ίδιους περιοριστικούς όρους που αναφέρθηκαν, είναι το μοναδικό μη-κεντρωμένο πολύτυπο με 4 επίπεδα που μπορεί να υπάρξει.

Τέλος, παρατίθενται πολύτυπα με 6 επίπεδα συμμετρίας, καθώς τα πολύτυπα με 8 επίπεδα συμμετρίας είναι αρκετά σπάνια στην εξεύρεσή τους. Υπάρχουν συνολικά 4 πολύτυπα με 6 επίπεδα περίοδο επαναληψιμότητας, εκ των οποίων το ένα είναι κεντρωμένο ενώ τα υπόλοιπα τρία μη-κεντρωμένα.

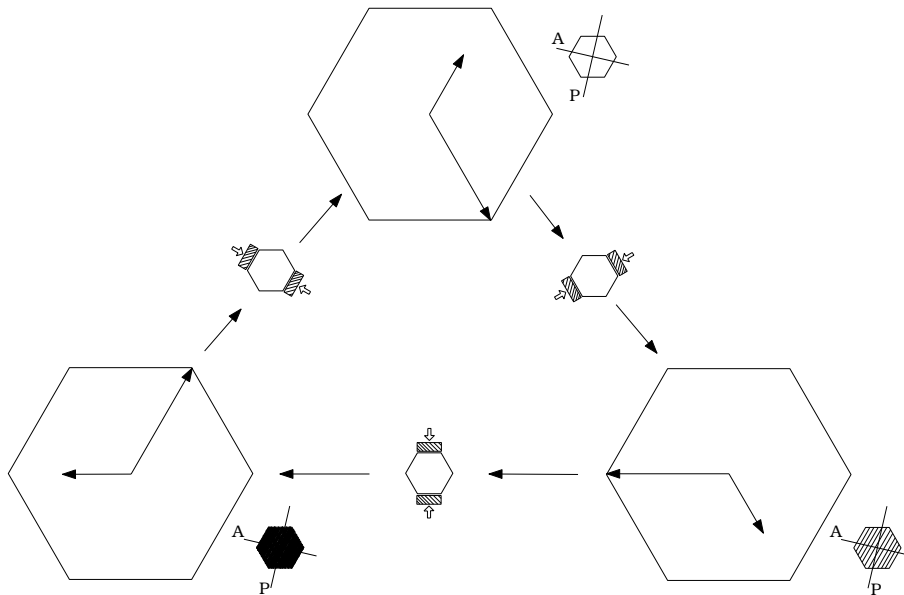
- 6MC $\rightarrow |\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|$
- 6MA₁ $\rightarrow |\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|$
- 6MA₂ $\rightarrow |\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|$
- 6MA₃ $\rightarrow |\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{+}{A}\overset{+}{B}\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{+}{A}\overset{+}{B}\overset{+}{A}\overset{-}{B}\overset{-}{A}\overset{+}{B}|$

3.6 Σιδηροελαστική Ιδιότητα - Συμπεριφορά Τομέων (Domains)

Παρόλο που έγινε μια σύντομη περιγραφή της εκδήλωσης του φαινομένου της σιδηροελαστικότητας, σε αυτή τη παράγραφο θα γίνει μια εκτενέστερη ανάλυση.

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η εκδήλωση του φαινομένου της σιδηροελαστικότητας, συμβαίνει με μια περιστροφή που κάνει το κρυσταλλογραφικό

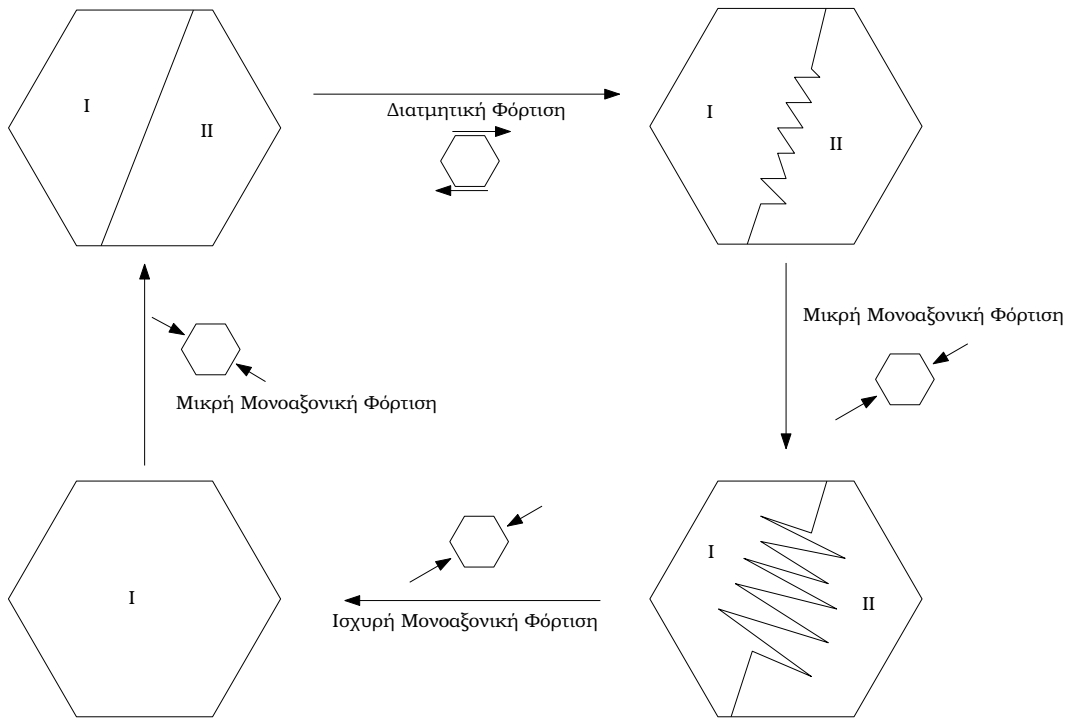
σύστημα. Πιο συγκεκριμένα ο α-άξονας περιστρέφεται περί τον b-άξονα κατά $\simeq 120^\circ$ τη φορά, (3 δυνατές καταστάσεις) έτσι ώστε να βρίσκεται κάθε φορά κάθετος στη κατεύθυνση της δύναμης που εφαρμόζεται στο κρύσταλλο. Σε αυτή τη παράγραφο θα αναφερθούν οι σημαντικότερες εκδηλώσεις αυτού του φαινομένου, καθώς και οι συνέπειες που συνεπάγεται μια τέτοια συμπεριφορά.



Σχήμα 3.7: Χειραγώγηση του κρυσταλλογραφικού συστήματος με την εφαρμογή ομοαξονικής δύναμης. Τα μικρά 6-γωνα, δείχνουν τη συμπεριφορά του κρυστάλλου σε Μικροσκόπιο Πολωμένου Φωτός, με σταθερές δέσμες.

Η εναλλαγή αυτών των καταστάσεων μπορεί να γίνει ορατή με τη χρήση του Μικροσκοπίου Πολωμένου Φωτός, όπου παρατηρείται η απότομη αλλαγή του διερχόμενου φωτός, συναρτήσει της γωνίας του Πολωτή του Μικροσκοπίου, σε σχέση με τον α-άξονα. Στο σχ. 3.7 φαίνεται η εναλλαγή των 3 δυνατών καταστάσεων με τη χρήση της ομοαξονικής δύναμης. Η όλη ουσία του παραπάνω φαινομένου είναι η εξής: Όπως συζητήθηκε παραπάνω, τα άτομα του Ιωδίου, “σπάνε” μέσω της μετακίνησής τους την εξαγωνική συμμετρία. Ακριβώς η κίνηση αυτή, είναι και η κίνηση που καθορίζει το ποιος είναι ο α-άξονας. Με την εφαρμογή του εξωτερικού φορτίου, τα άτομα του Ιωδίου, μικροσκοπικά, αναγκάζονται να αναδιοργανωθούν προς ένα διαφορετικό ζεύγος Αντιμονίων του περιμετρικού τους 6-γώνου, με αποτέλεσμα με τη κίνησή τους να επαναπροσδιορίζουν τον α-άξονα, περιστρέφοντάς τον κατά 120° τη φορά.

Εφαρμόζοντας ένα διατμητικό φορτίο, μπορούν να δημιουργηθούν διαχωριστικά τοιχώματα με τη μορφή zig-zag, τα οποία όμως εύκολα αναιρούνται με



Σχήμα 3.8: Δημιουργία και καταστροφή διαχωριστικών τοιχωμάτων των Domain.

την εφαρμογή του αναγκαίου φορτίου x_c , όπως φαίνεται στο κύκλο του σχ.3.8.

Κατά τη θέρμανσή του, ο $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, μεταβαίνει στη Αρχική Φάση υψηλής θερμοκρασίας όταν ξεπεράσει την T_c , η οποία για το υπό μελέτη πολύτυπο 2MC έχει βρεθεί να είναι ίση με 481K. Κατά αυτή τη μετάβαση, μηδενίζεται η τάξη παραμέτρου, και ο κρύσταλλος επιστρέφει στη κατάσταση Υψηλής Συμμετρίας. Αυτό το πέρασμα ακολουθείται από την ανάκτηση των χαμένων διεργασιών Συμμετρίας, και όπως έχει αναφερθεί, την απώλεια της ιδιότητας των διαχωριζόμενων τομέων.

3.7 Τανυστής Raman για το $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$

3.7.1 Εισαγωγή

Προτού οποιαδήποτε περαιτέρω ανάλυση του φαινομένου της μετάβασης είναι χρήσιμο να εφαρμοστεί μια θεωρητική προσέγγιση στα δεδομένα που έχουν αναλυθεί. Η διαδικασία που ακολουθεί αποτελεί την εύρεση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης (modes) μέσω γνωστών πινάκων [14] και για τις δύο φάσεις

του υλικού (Αρχική και Σιδηροελαστική). Στη συνέχεια, θα γίνει ο συσχετισμός των φωνονίων των δύο καταστάσεων μεταξύ των δύο συμμετριών με τη χρήση κατάλληλων πινάκων.

Η ανάλυση που ακολουθεί, γίνεται στα πλαίσια της μεθοδολογίας της Ανάλυσης Ομάδας Ατομικής Τοποθεσίας - Nuclear Site Group Analysis. Υπενθυμίζοντας τη χρήση της μεθόδου, η ιδέα που κρύβεται από πίσω είναι ότι στη Θεμελιώδη Κυψελίδα, υπάρχουν σημεία - τοποθεσίες οι οποίες έχουν κοινό περιβάλλον. Για κάθε μια τέτοια τοποθεσία που περιέχει άτομα, θα βρεθούν οι τρόποι ταλάντωσης που προκαλούνται, καθώς και το πώς αυτοί γίνονται ορατοί, πώς αναπαριστώνται.

3.7.2 Χρήση των πινάκων συμμετρίας [14]

Η χρήση των συγκεκριμένων πινάκων είναι τυποποιημένη, με τα δεδομένα που έχουν να υπάρχουν ευρέως διαθέσιμα στο διαδίκτυο, παρόλα αυτά, σε συστήματα με διαφορετικούς τύπους ατόμων, αποτελεί μια πιο χρονοβόρα αλλά ταυτόχρονα πιο καλά ορισμένη δουλειά, στο τομέα αντιστοίχισης αναπαραστάσεων σε modes Με τη χρήση των πινάκων, ο αναγνώστης θα χρειαστεί μόνο δύο πράγματα: Την Χωρική Ομάδα που ανήκει το υπό μελέτη υλικό, καθώς και τις Τοποθεσίες Wyckoff των ατόμων.

Υπάρχουν συνολικά 5 πίνακες, με τη χρήση των οποίων γίνεται η εύρεση των modes:

Πίνακας Α Η χρήση των πινάκων ξεκινάει με την εύρεση της Χωρικής Ομάδας. Για κάθε μια από τις 230 Χωρικές Ομάδες, υπάρχει ένα ορισμένο σύνολο τοποθεσιών Wyckoff με μια συγκεκριμένη σημειογραφία. Έστω ότι μια Ομάδα δίνει τα σημεία $\infty(f + e)C_2^z(4)$. Παίρνοντας τα σύμβολα από δεξιά προς τα αριστερά, αυτά ερμηνεύονται αντίστοιχα :

- (4):Υπάρχουν συνολικά 4 ισοδύναμοι πυρήνες
- C_2^z : οι οποίοι έχουν συμμετρία C_2 επί άξονες παράλληλους στον z
- (f+e): και είναι τοποθεσίας τύπου (f) ή/και (e).
- ∞ : Επειδή όμως μιλάμε για άξονες δηλαδή ευθείες, και όχι σημεία, υπάρχει περίπτωση να μιλάμε για άπειρα σημεία.

Στη γενική περίπτωση έχουμε πεπερασμένο σει σημείων, όπου το πλήθος τους δίνει τη τάξη της Ομάδας Σημείου που αντιστοιχούν.

Άρα, έχοντας προσδιορισμένο τον τύπο της τοποθεσίας που βρίσκεται το ζητούμενο σημείο, παίρνουμε τη παραπάνω πληροφορία. Αυτή η πληροφορία, οδηγεί στον Πίνακα Β

Πίνακας Β Στο πίνακα Β για κάθε Χωρική Ομάδα απαριθμείται κάθε πιθανή συμμετρία τοποθεσίας στην αντίστοιχη Ομάδα Σημείου και δίνει το πλήθος των Φωνονίων κάθε συμμετρίας που παράγεται από ένα πλήθος πυρήνων σε τέτοια σημεία.

Πίνακας C Οι πίνακες C αποτελούν μια χαρτογράφηση πάνω στην Ομάδα Σημείου της Μοναδιαίας Κυψελίδας των μη-αναγωγίμων αναπαραστάσεων των τοποθεσιών συμμετρίας και αντιστοιχούν σε καθαρές περιστροφές. Χρησιμεύουν για την εξαγωγή των ελεύθερων τρόπων ταλάντωσης.

Πίνακας D Αποτελεί το πίνακα συσχετισμού μεταξύ της ολικής συμμετρίας ενός ελεύθερου μορίου και της μερικής συμμετρίας που απομένει κατά την τοποθέτηση του σε σημείο μιας Μοναδιαίας Κυψελίδας. Κατά τη τοποθέτηση αυτή ρυθμοί που υπό άλλες συνθήκες μπορεί να ήταν ανενεργοί είτε κατά Raman είτε κατά IR, μπορεί να ενεργοποιηθούν εξαιτίας του πεδίου της υπάρχουσας ΜΚ. Οι μη-αναγωγίμες αναπαραστάσεις της Ομάδας Τοποθεσίας συσχετίζονται με αυτές που υπάρχουν λόγω της ΜΚ, προκαλώντας διαχωρισμό στις συχνότητες του ελεύθερου μορίου. Αυτός ο διαχωρισμός, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου, βρίσκεται με το συγκεκριμένο πίνακα.

Πίνακας E Οι πίνακες E είναι ένα σύνολο πινάκων χαρακτήρων της κάθε Ομάδας Σημείου και επίσης περιέχουν το χαρακτήρα ενός γενικού διανύσματος χ_T ορισμένου σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Οι ιδιότητες συμμετρίας των μεταφορικών διανυσμάτων και συνεπώς οι Κανόνες Επιλογής απορρόφησης της διπολικής ροπής δίνονται μαζί με τις ιδιότητες συμμετρίας των περιστροφών. Οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης ανήκουν στις αναπαραστάσεις που περιέχουν τα διανύσματα μεταφοράς. Στην τελευταία στήλη υπάρχουν οι ιδιότητες συμμετρίας του Τανυστή Πολωσιμότητας που μας δίνει τους Κανόνες Επιλογής κατά Raman.

;

3.7.3 Παράδειγμα :BaTiO₃

Το BaTiO₃ έχει κυβική συμμετρία (O_h^1) στην υψηλή του θερμοκρασία, αλλά στη χαμηλή, κατά τη μετακίνηση του Ti η συμμετρία του μειώνεται σε τετραγωνική (C_{4v}^1). Και στις δύο δομές ο χημικός τύπος περιλαμβάνεται μια φορά. Λόγο της απλότητας της ΜΚ, δεν είναι απαραίτητες οι Τοποθεσίες Wyckoff, καθώς η σχετική πληροφορία μπορεί να εξαχθεί σχετικά εύκολα, αρκεί να ληφθούν κάποια βασικά πράγματα υπόψιν όπως το ότι ενώ στη κυβική φάση, τα 3 άτομα

Οξυγόνου είναι ισοδύναμα, στη τετραγωνική αυτό δεν ισχύει, καθώς το Οξυγόνο πάνω στον άξονα που κινήθηκε το άτομο του Τι είναι διαφορετικό από τα άλλα
 2. Με αυτό υπόψιν, η διαδικασία είναι πλέον απλή:

1. Αρχικά, μέσω των πινάκων A αντλείται η απαραίτητη πληροφορία για τη συμμετρία O_h^1 . Ο πίνακας A δίνει για αυτό $O_h^1 = [nC_1(48)] + \infty[mC_s^d(24)] + \infty[(l+k)C_s^h(24)] + \infty[(j+i)C_{2v}(12)] + \infty[hC_{2v}^h(12)] + \infty[gC_{3v}(8)] + \infty[(f+e)C_{4v}(6)] + [(d+c)D_{4h}(3)] + [(b+a)O_h(1)]$.

Σε πρώτη ανάγνωση αποτελεί μια δυσνόητη και μεγάλη ακολουθία. Αρκεί να ληφθεί υπόψιν όμως ότι για αυτό “ευθύνεται” η υψηλή συμμετρία που περιγράφει ένα κύβο. Εφαρμόζοντας τα παραπάνω βλέπει κανείς ότι οι μόνοι ενδιαφέροντες όροι σε αυτό είναι οι $[(d+c)D_{4h}(3)] + [(b+a)O_h(1)]$, καθώς η ΘΚ περιλαμβάνει μόνο ένα άτομο Τι, ένα άτομο Βα και 3 ισοδύναμα άτομα Ο. Δεν υπάρχει άτομο που να υπάρχει 6 ή παραπάνω φορές. Άρα, τα συμπεράσματα που βγαίνουν είναι ότι τα Τι και Βα καταλαμβάνουν θέσεις συμμετρίας O_h ενώ τα άτομα Ο καταλαμβάνουν θέσεις συμμετρίας D_{4h} .

2. Με τη παραπάνω πληροφορία εξηγμένη, ο επόμενος πίνακας είναι ο Β. Στον αντίστοιχο πίνακα δίνεται ότι κάθε άτομο συμμετρίας O_h συνεισφέρει σε μια F_{1u} αναπαράσταση ενώ τα 3 άτομα Οξυγόνου σε $2F_{1u} + F_{2u}$ δίνοντας συνολικά $F_{1u}(Ba) + F_{1u}(Ti) + [2F_{1u} + F_{2u}](3O) = 4F_{1u} + F_{2u}$.
3. Τέλος με τη χρήση του πίνακα Ε, βρίσκεται το ακουστικό mode το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι F_{1u} . Άρα οι Τρόποι Ταλάντωσης είναι $3F_{1u} + F_{2u}$ εκ των οποίων, πάλι από το πίνακα Ε εξάγεται η πληροφορία ότι οι F_{1u} είναι ενεργοί κατά IR ενώ οι υπόλοιποι τελείως ανενεργοί.

Στη συνέχεια για τη τετράγωνη συμμετρία, έχουμε:

1. Από το πίνακα Α, παίρνουμε για τη συμμετρία C_{4v}^1 ότι αντιστοιχίζονται τα: $C_{4v}^1 = [gC_1(8)] + \infty[(f+e)C_v^s(4)] + \infty[dC_s^d(4)] + \infty[cC_{2v}^v(2)] + \infty[(b+a)C_{4v}(1)]$. Προφανώς και τώρα οι χρήσιμοι όροι είναι οι $\infty[cC_{2v}^v(2)] + \infty[(b+a)C_{4v}(1)]$ καθώς έχουμε 3 άτομα (Βα, Τι και Ο) με πολλαπλότητα 1 και μια κατηγορία Ο με πολλαπλότητα 2. Άρα, τα 3 προαναφερθέντα άτομα έχουν τοποθεσίες με C_{4v} συμμετρία ενώ τα άλλα δύο οξυγόνα καταλαμβάνουν τοποθεσίες με συμμετρία C_{2v}^v . Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι ενώ οι τοποθεσίες συμμετρίας C_{4v} δίνουν δύο κατηγορίες τις a+b, το παράδειγμα έχει 3 άτομα σε τέτοιες θέσεις. Αυτό οφείλεται στο ότι όπως προαναφέρθηκε, οι τοποθεσίες πάνω σε άξονες, είναι πρακτικά άπειρες.

2. Έχοντας προσδιορίσει τα είδη της συμμετρίας που υπάρχουν στη τετράγωνη φάση, αρκεί κανείς να συμβουλευτεί τον αντίστοιχο πίνακα B για να βρει τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις. Εκεί, ο πίνακας δίνει $C_{4v} \rightarrow A_1 + E$ για κάθε άτομο, άρα δίνουν για τα 3 μοναδικά άτομα $3A_1 + 3E$. Αντίστοιχα, δίνεται $C_{2v}^v \rightarrow A_1 + B_1 + 2E$ για τα εναπομείναντα άτομα Οξυγόνου (έχει ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι είναι δύο το πλήθος). Άρα οι συνολικές αναπαραστάσεις του ατόμου του BaTiO_3 είναι $4A_1 + B_1 + 5E$

3. Τέλος, με τη χρήση του πίνακα E, είναι φανερά δύο πράγματα :

- αφενός, οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης είναι $A_1 + E$ αφήνοντας τους $3A_1 + B_1 + 4E$ οπτικούς τρόπους για ανίχνευση.
- Αφετέρου, από τους εναπομείναντες τρόπους, $3A_1 + B_1 + 4E$ ισχύει ότι οι A_1 και E είναι ενεργοί και κατά Raman και κατά IR ενώ οι B_1 μόνο κατά IR.

Οι ενεργοί κατά IR τρόποι, θα χωριστούν σε διαμήκη και εγκάρσια κύματα. Αυτό δεν επηρεάζει το φάσμα απορρόφησης IR, καθώς μόνο τα εγκάρσια φωνόνια αλληλεπιδρούν με την IR ακτινοβολία. Παρόλα αυτά, σκέδαση Raman μπορεί να παρατηρηθεί και από διαμήκη, και από εγκάρσια κύματα, οπότε διπλασιάζεται ο αριθμός των $A_1 + E$ modes που μπορούν να παρατηρηθούν.

Ειδική αναφορά χρειάζεται η αναγνώριση των ενεργών κατά Raman τρόπων ταλάντωσης, καθώς στη δοσμένη πληροφορία περιλαμβάνεται και ο προσανατολισμός της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, οι Κανόνες Επιλογής ορίζουν σαν αναλλοίωτη ποσότητα :

- Για την αναπαράσταση A_1 την $(a_{xx}^z + a_{yy}^z, a_{zz}^z) \rightarrow \begin{bmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix}$
- Για την αναπαράσταση B_1 την $(a_{xx}^z - a_{yy}^z) \rightarrow \begin{bmatrix} d & \cdot & \cdot \\ \cdot & -d & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$
- Για την αναπαράσταση E την $(a_{xz}^x, a_{yz}^y) \rightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ g & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & g & \cdot \end{bmatrix}$

Με την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας, είναι εύκολο πλέον να υπολογιστεί ο αναμενόμενος κατά Raman αριθμός ανιχνεύσιμων φωνονίων.

3.7.4 Εύρεση modes της Σιδηρής Φάσης του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι βασικές πληροφορίες που χρειάζεται κάποιος για να υπολογίσει θεωρητικά τα φωνόνια ενός υλικού, είναι δύο. Η Ομάδα η οποία περιγράφει το υλικό, και οι Τοποθεσίες Wyckoff των ατόμων του. Το βασικό πρόβλημα που παρουσιάζει το $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ στη Σιδηρή του Φάση είναι οι στρεβλώσεις που έχει υποστεί στη δομή του, εξαιτίας της μετακίνησης του ατόμου του Ιωδίου. Καθώς το υλικό υπεισέρχεται στη Σιδηρή Φάση, η μετακίνηση του Ιωδίου προκαλεί αλυσιδωτά μια σειρά από μετακινήσεις στα άτομα του κρυστάλλου, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα, κανέναν από τα άτομα να βρίσκεται σε μια Τοποθεσία τύπου Wyckoff με κάποια συμμετρία, πάρα μόνο σε σημεία κατηγορίας e τα οποία δεν παρουσιάζουν κάποια Συμμετρία Τοποθεσίας.

- Ξεκινώντας, όπου δίνεται από το πίνακα A για την $C_{2h}^5(P2_1/c) \rightarrow \infty[eC_1(4)] + (a + b + c + d)C_i(2)$. Εδώ είναι εύκολο να δημιουργηθούν προβλήματα καθώς σύμφωνα με τα αποτελέσματα υπάρχουν είτε σημεία τα οποία είναι ανά 4 ισοδύναμα, είτε ανά δύο ισοδύναμα, το οποίο αντιβαίνει στο προηγούμενο ισχυρισμό. Αυτό που ισχύει στη πραγματικότητα είναι, όπως έχει αναφερθεί, η χημική ένωση βρίσκεται 4 φορές στη ΘΚ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν 13×4 ισοδύναμα σημεία, δηλαδή 13 τετράδες. Άρα, ο μόνος χρήσιμος όρος είναι ο C_1 .
- Στη συνέχεια πάμε στο πίνακα B. Για τον όρο $C_1 \rightarrow 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$ Άρα για κάθε άτομο, παίρνουμε τις παραπάνω αναπαραστάσεις. Οπότε βασικό είναι να βρεθούν οι ενεργοί κατά Raman τρόποι, για κάθε αναπαράσταση.

$$1. A_g \rightarrow a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}, a_{xy} \rightarrow \begin{bmatrix} a & d & \cdot \\ e & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{bmatrix}$$

2. A_u το οποίο δεν είναι ενεργό κατά Raman

$$3. B_g \rightarrow a_{xz}, a_{yz} \rightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & g \\ h & i & \cdot \end{bmatrix}$$

4. B_u η οποία με τη σειρά της δεν είναι ενεργή κατά Raman

Συνολικά για τη ΘΚ του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ που έχει 13 ξεχωριστά άτομα (τετραπλής πολλαπλότητας έκαστο) θα είναι $13 \times (3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u)$ το οποίο αντιστοιχεί σε $(39A_g + 39A_u + 39B_g + 39B_u)$

- Για να ολοκληρωθεί αυτή η ανάλυση, πρέπει να βρεθεί ο γραμμικός συνδυασμός των αναπαραστάσεων που δίνουν το χ_T έτσι ώστε να αφαιρεθούν οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης. Εύκολα βρίσκεται ότι αυτός ο γραμμικός συνδυασμός είναι $A_u + 2B_u$ οπότε το σύνολο των φωνονίων ανάγεται σε $(39A_g + 38A_u + 39B_g + 37B_u)$ εκ των οποίων οι $39A_g$ είναι ενεργοί κατά Raman σε παράλληλες πολώσεις όπως φαίνεται από το τανυστή, και οι $39B_g$ είναι ενεργοί κατά Raman σε κάθετες πολώσεις όπως φαίνεται από το τανυστή.

Έχει γίνει εμφανές ότι η χαμηλή συμμετρία του κρυστάλλου συμβάλλει ελάχιστα στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Η τάξη των αποτελεσμάτων που έχουν βρεθεί είναι της τάξης του $3N - 6 = 33$ οπότε στη Σιδηρή Φάση του κρυστάλλου, εξαγάγετε μικρή πληροφορία.

3.7.5 Εύρεση modes της Αρχικής Φάσης του Sb_5O_7I

Η Αρχική Φάση του κρυστάλλου έχει γνωστή την Χωρική Ομάδα που τη χαρακτηρίζει, τα μόνα στοιχεία που λείπουν είναι οι Τοποθεσίες Wyckoff, οι οποίες είναι εύκολο να αντληθούν από τη βιβλιογραφία [19]. Αναλυτικά είναι:

Άτομο	Τοποθεσία Wyckoff
Sb(1-3)	6(h)
Sb(4-5)	4(f)
I	2(b)
O(1)	2(d)
O(2-7)	12(i)

Οπότε, με αυτά γνωστά, και την Ομάδα $C_{6h}^2(P6_3/m)$, είναι εύκολο να γίνει θεωρητική ανάλυση για τα αναμενόμενα φωνόνια.

- Πάλι από το πίνακα A, η πληροφορία που δίνεται για την είναι $C_{6h}^2(P6_3/m) \rightarrow \infty[iC_1(12)] + \infty[hC_s(6)] + gC_1(6) + \infty[(f+e)C_3(4)] + (d+c+a)C_{3h}(2) + bS_6(2)$. Αυτή τη φορά, υπάρχει σαφής προσδιορισμός των Τοποθεσιών Wyckoff οπότε η αντιστοίχιση γίνεται ευκολότερα. Αυτό που πρέπει να ληφθεί υπόψιν σε κάθε περίπτωση είναι ότι στη Αρχική Φάση η ΜΚ περιέχει δύο φορές το χημικό τύπο. Τέλος, για να πάρουμε το πόσες φορές εμφανίζεται μια Αναπαράσταση, διαιρούμε το πλήθος των ατόμων που την εμφανίζουν, με την αντίστοιχη πολλαπλότητα.

1. $2 \times [Sb(1-3)] \rightarrow 6(h) \rightarrow hC_s(6) \frac{2 \times 3}{6} = 1$ φορά
2. $2 \times [Sb(4-5)] \rightarrow 4(f) \rightarrow (f+e)C_3(4) \frac{2 \times 2}{4} = 1$ φορά
3. $2 \times [I] \rightarrow 2(b) \rightarrow bS_6(2) \frac{2 \times 1}{2} = 1$ φορά

4. $2 \times [O(1)] \rightarrow 2(d) \rightarrow (d+c+a)C_{3h}(2) \frac{2 \times 1}{2} = 1$ φορά
5. $2 \times [O(2-7)] \rightarrow 12(i) \rightarrow iC_1(12) \frac{2 \times 6}{12} = 1$ φορά

• Στη συνέχεια με τη χρήση του Πίνακα Β αντιστοιχίζονται κατά τα γνωστά οι συμμετρίες τοποθεσίας στις αντίστοιχες αναπαραστάσεις.

1. $Sb(1-3) \rightarrow hC_s(6) \rightarrow 2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{2g} + E_{2u} + 2E_{1u}$
2. $Sb(4-5) \rightarrow (f+e)C_3(4) \rightarrow A_g + A_u + B_g + B_u + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}$
3. $I \rightarrow bS_6(2) \rightarrow A_u + B_u + E_{1u} + E_{2u}$
4. $O(1) \rightarrow (d+c+a)C_{3h}(2) \rightarrow A_u + B_g + E_{1u} + E_{2g}$
5. $O(2-7) \rightarrow iC_1(12) \rightarrow 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u + 3E_{1g} + 3E_{2g} + 3E_{1u} + 3E_{2u}$

Το επόμενο στάδιο είναι η εύρεση των ιδιοτήτων κάθε αναπαράστασης, και πώς αυτή είναι ενεργή ή μη σε Raman ή IR καθώς και τα ακουστικά φωνόνια που θα χρειαστεί να αφαιρεθούν.

1. $A_g \rightarrow$ Ενεργό και κατά Raman και κατά IR. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xx} + a_{yy}, a_{zz} \rightarrow \begin{bmatrix} a & c & \cdot \\ -c & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix}$
2. $A_u \rightarrow$ Ανενεργό κατά Raman. Ενεργό κατά IR. Συνεισφέρει στα ακουστικά φωνόνια.
3. $B_g \rightarrow$ Ανενεργό και κατά Raman και κατά IR.
4. $B_u \rightarrow$ Ανενεργό και κατά Raman και κατά IR.
5. $E_{1g} \rightarrow$ Ενεργό και κατά Raman και κατά IR. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xz}, a_{yz} \rightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & f \\ e & g & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & d \\ -g & e & \cdot \end{bmatrix}$
6. $E_{1u} \rightarrow$ Ανενεργό κατά Raman. Ενεργό κατά IR. Συνεισφέρει στα ακουστικά φωνόνια.
7. $E_{2g} \rightarrow$ Ανενεργό κατά IR. Ενεργό κατά Raman. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xx} - a_{yy}, a_{xy} \rightarrow \begin{bmatrix} i & h & \cdot \\ h & -i & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} h & -i & \cdot \\ -i & -h & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$
8. $E_{2u} \rightarrow$ Ανενεργό και κατά Raman και κατά IR.

- Οπότε το τελικό στάδιο για την εύρεση των φωνονίων είναι η κατηγοριοποίησή τους συναρτήσει της αναπαράστασης και της ομάδας ατόμων που αντιπροσωπεύουν.

Ισοδύναμα άτομα	Raman			IR+Ac		Ανενεργά		
	A_g	E_{1g}	E_{2g}	A_u	E_{1u}	B_g	B_u	E_{2u}
Sb(1-3)	2	1	2	1	2	1	2	1
Sb(4-5)	1	1	1	1	1	1	1	1
I				1	1		1	1
O(1)			1	1	1		1	1
O(2-7)	3	3	3	3	3	3	3	3
Σύνολο	6	5	7	7	8	6	7	6
Σύνολο χωρίς ακουστικά φωνόνια	6	5	7	6	7	6	7	6

- Για να ολοκληρωθεί αυτή η ανάλυση, πρέπει να βρεθεί ο γραμμικός συνδυασμός των αναπαραστάσεων που δίνουν το χ_T έτσι ώστε να αφαιρεθούν οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης. Εύκολα βρίσκεται και ήδη έχει δειχθεί στον πίνακα, ότι αυτός ο γραμμικός συνδυασμός είναι $A_u + E_{1u}$ οπότε το σύνολο των φωνονίων ανάγεται σε $6A_g + 5E_{1g} + 7E_{2g} + 6A_u + 7E_{1u} + 6B_g + 7B_u + 6E_{2u}$. Από αυτούς, οι ενεργοί κατά Raman είναι οι:

1. $A_g \rightarrow$ Ενεργό και κατά Raman και κατά IR. Οι κανόνες επιλογής

$$\text{για τη πολωσιμότητα δίνουν } a_{xx} + a_{yy}, a_{zz} \rightarrow \Gamma_1^+ \rightarrow \begin{bmatrix} a & c & \cdot \\ -c & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix}$$

άρα οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις θα φανούν σε διάταξη $a(xx, yy, zz)a'$.

2. $E_{1g} \rightarrow$ Ενεργό και κατά Raman και κατά IR. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xz}, a_{yz} \rightarrow \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ \rightarrow$

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & f \\ e & g & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & d \\ -g & e & \cdot \end{bmatrix} \text{ άρα οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις θα φανούν σε διάταξη } a(xz, yz)a'.$$

3. $E_{2g} \rightarrow$ Ανενεργό κατά IR. Ενεργό κατά Raman. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xx} - a_{yy}, a_{xy} \rightarrow \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ \rightarrow$

$$\begin{bmatrix} i & h & \cdot \\ h & -i & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} h & -i & \cdot \\ -i & -h & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \text{ άρα οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις θα φανούν σε διάταξη } a(xy)a'.$$

στάσεις θα φανούν σε διάταξη $a(xx, xy)a'$.

Με την ανάλυση πάνω στη Αρχική φάση του υλικού, μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα: Έχοντας κανείς επίγνωση της πληροφορίας των συμμετριών οι οποίες εφαρμόζονται σε ένα άτομο του κρυστάλλου, μπορεί να αποκτήσει πολύ σαφέστερη γνώση των φωνονικών χαρακτηριστικών ενός υλικού, τόσο όσον αφορά το πλήθος, όσο και το τρόπο με τον οποίο μπορούν αυτά να γίνουν πειραματικά ορατά. Ένας περιορισμός από τις 153 στις 50 αναπαραστάσεις και από τις 78 στις 18 ενεργές κατά Raman κορυφές, αποτελεί μια χειροπιαστή απόδειξη της χρησιμότητας των παραπάνω. Επιπλέον, με τη χρήση των *Σχέσεων Συμβατότητας*, που θα χρησιμοποιηθούν παρακάτω, και παρακολούθηση των φασμάτων, μπορούν, σε απλούστερα συστήματα, να αντιστοιχιστούν κορυφές του φάσματος σε συγκεκριμένες αναπαραστάσεις.

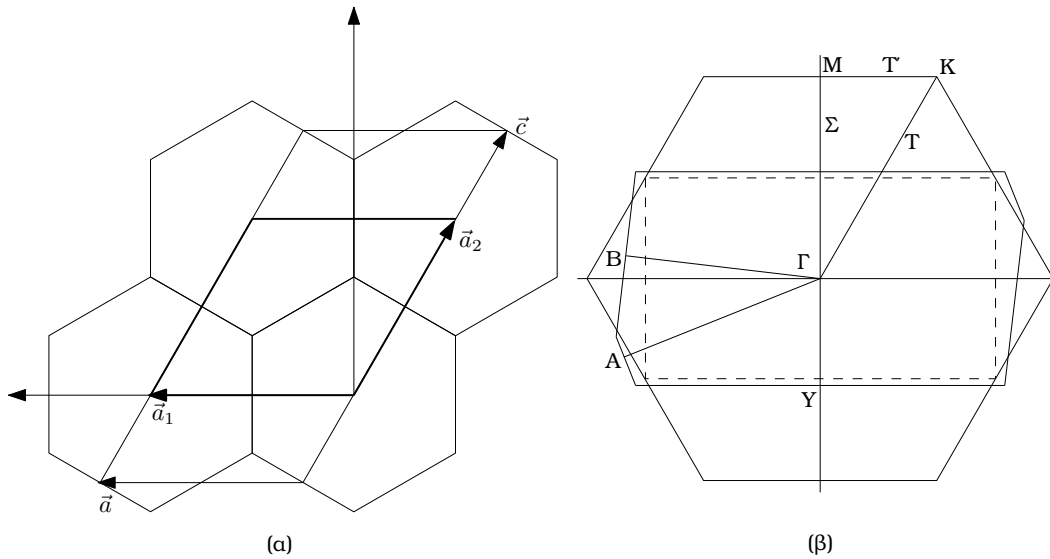
Η πιο αξιοσημείωτη ίσως παρατήρηση είναι ότι σε αυτή τη φάση, το άτομο του Ιωδίου έχει πλέον μηδενική συνεισφορά στα ενεργά κατά Raman φωνόνια, σε αντίθεση με τη Σιδηροελαστική φάση, όπου συνεισέφερε με τον μέγιστο αριθμό κορυφών που μπορούσε, δηλαδή 3. Σε μια τέτοια προοπτική, μπορεί κανείς να χαρακτηρίσει την μετατόπιση του Ιωδίου από το κέντρο του 6-γώνου της Αρχικής Φάσης, ως τη βασική παραμόρφωση του πλέγματος, κατά τη διάρκεια της μετάβασης από τη Αρχική στη Σιδηρή Φάση του υλικού. Αυτό χωρίς φυσικά να αναιρείται η μετατόπιση των άλλων ατόμων, που με τη μετατόπιση αυτή δημιουργούν και την αυθόρμητη τάση.

3.8 Μετάβαση - Ενεργειακές Ζώνες

3.8.1 Εισαγωγή - Σύνοψη

Συγκεντρώνοντας όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα [18], τα στοιχεία που υπάρχουν είναι τα εξής: Ο Sb_5O_7I είναι ένας κρύσταλλος ο οποίος στη $T_c=481K$ κάνει μια αλλαγή φάσης. Σε θερμοκρασία άνω των 481K, ο κρύσταλλος βρίσκεται στην Αρχική Φάση. Ανήκει στη Χωρική Ομάδα $C_{6h}^2(P6_3/m)$ και η Θεμελιώδης Κυψελίδα του περιέχει δύο φορές τον χημικό τύπο της σύνθεσης αυτής. Στην Σιδηροελαστική (Σιδηρή) του Φάση χαμηλής θερμοκρασίας, ο κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από τη Χωρική ομάδα $C_{2h}^5(P2_1/c)$ ενώ παράλληλα ένας εκ των αξόνων της καινούργιας δομής παρουσιάζεται να έχει διπλασιαστεί το οποίο σημαίνει αυτόματα ότι κατά τη μετάβαση από την Αρχική στην Σιδηροελαστική του φάση, έχουμε τον υποδιπλασιασμό της 1^{ης} Ζώνης Brillouin. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυτό κατηγοριοποιεί τη μετάβαση ως *αντισιδηροστρεβλωτική* (antiferrodistortive).

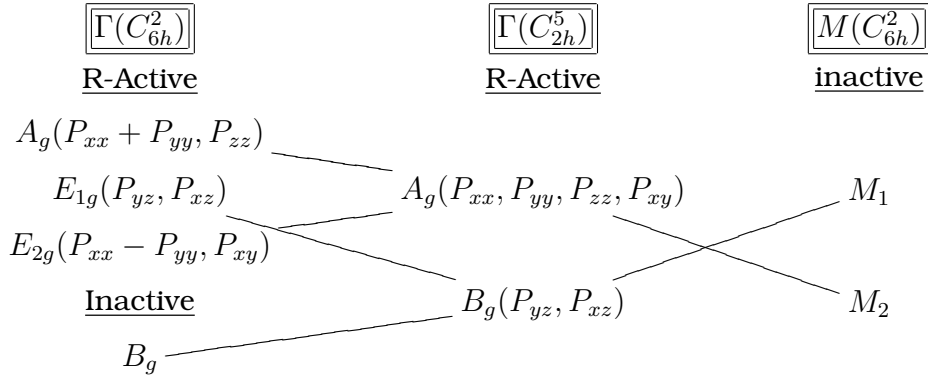
Ακριβώς αυτός ο υποδιπλασιασμός της 1^{ης} Ζώνης Brillouin είναι και το βασικό χαρακτηριστικό της μετάβασης, και ο βασικός άξονας που κινείται η μελέτη της.



Σχήμα 3.9: Προβολή της Θεμελιώδους Κυψελίδας (α) και της 1^{ης} Ζώνης Brillouin (β) του Sb₅O₇I στη Αρχική και Σιδηρή Φάση. Τα σύμβολα κάτω αριστερά προσδιορίζουν τις συμμετρίες της μονοκλινούς Σιδηράς Φάσης, ενώ τα σημεία πάνω δεξιά προσδιορίζουν συμμετρίες της εξαγωνικής Αρχικής Φάσης. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχίζονται στη 1^η Ζώνη Brillouin που δημιουργείται από το σκέτο διπλασιασμό, χωρίς περαιτέρω μετατοπίσεις. Οι μεταβολές έχουν οξυνθεί για καλύτερη κατανόηση.

Αρχικά ορίζεται η φορά της μετάβασης, από την Αρχική στη Σιδηρή φάση. Τότε κατά αυτή τη φορά, η Θεμελιώδης Κυψελίδα διπλασιάζεται, το οποίο ισοδυναμεί με την αναδίπλωση της 1^{ης} Ζώνης Brillouin. Αυτό, σαν διαδικασία “μετατοπίζει” σημεία από τα άκρα της ζώνης προς το εσωτερικό της. Πιο συγκεκριμένα στο σχήμα 3.9 στο (β) μπορεί κανείς να δει τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αναδίπλωση από την C_{6h}^2 στην C_{2h}^5 συμμετρία. Καθώς ένα από τα βασικά διανύσματα της 6-γωνικής φάσης διπλασιάζεται σε μέγεθος $\vec{a}_2 \rightarrow \vec{c} = 2\vec{a}_2$, προκαλείται μια “αναδίπλωση” κάθετα στον άξονα Σ της ζώνης η οποία μετατρέπει το 6-γωνο σε ένα ορθογώνιο. Ταυτόχρονα ξεκινάει να αναπτύσσεται η εσωτερική τάση του υλικού, καθώς πλέον έχει εισέλθει στη Σιδηρή Φάση του, και προκαλούνται περαιτέρω παραμορφώσεις με την πτώση της θερμοκρασίας και την απομάκρυνσή της από τη T_c , που οδηγούν στη τελική μορφή της ζώνης Brillouin. (Σχ.3.9 (β))

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, κυματανύσματα που βρίσκονταν πάνω στο όριο



Σχήμα 3.10: Χαρτογράφηση των ενεργών κατά Raman αναπαραστάσεων - Σχέσεις Συσχετισμού σε σχέση με τη πολωσιμότητα

της ζώνης Brillouin να μεταφέρονται πάνω στο κέντρο της. Συγκεκριμένα, το σημείο M της ζώνης, μεταφέρεται πάνω στο κέντρο της. Καθότι η Φασματοσκοπία Raman βασίζεται κυρίως στα φωνόνια μηδενικού κυματανύσματος, είναι αναμενόμενο αυτή η αναδίπλωση να αυξάνει τον αριθμό των κορυφών του φάσματος Raman, όπως έχει δείξει και η ανάλυση στη προηγούμενη παράγραφο. Στο σχ.3.10 μπορεί κανείς να δει την αντιστοιχία των ενεργών κατά Raman αναπαραστάσεων που υπάρχουν στο υλικό ενώ στο σχήμα 3.11 φαίνεται η πλήρης αντιστοιχία των αναπαραστάσεων, όπως αυτή προκύπτει από τους κατάλληλους Πίνακες Συσχετισμού [18, 20]. Σε αυτό το σχήμα, οι ακριανές στήλες αριστερά και δεξιά παρουσιάζουν τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις του κέντρου ζώνης ενώ οι στήλες δύο και 4 αφορούν τις μη-αγώγιμες αναπαραστάσεις των σημείων Γ και M του Σ-άξονα όπως αυτές προκύπτουν [18] για την C_{6h}^2 συμμετρία.

Ο πίνακας 3.10 δίνει βασικές πληροφορίες, για το τι θα είναι ορατό στο φασματόμετρο, παρόλα αυτά, θεωρείται βασικό να αναδειχθούν κάποιες σημαντικές πληροφορίες που εξάγονται από αυτόν.

Το πρώτο και βασικότερο είναι ότι οι αναπαραστάσεις της Σιδηρούς Φάσης C_{2h}^5 συμμετρίας προέρχονται και από το σημείο M και από το σημείο Γ της ζώνης Brillouin της C_{6h}^2 συμμετρίας. Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές του φάσματος της αναπαράστασης A_g είναι αποτέλεσμα είτε κορυφών της αναπαράστασης A_g της C_{2h}^5 συμμετρίας, είτε των διπλά εκφυλισμένων κορυφών της E_{2g} . Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί και καλύτερα στο σχήμα 3.11 όπου οι 20 A_g κορυφές της C_{2h}^5 αντιστοιχίζονται κατά τις Σχέσεις Συμβατότητας σε 6 A_g κορυφές και 7

διπλά εκφυλισμένες E_{2g} κορυφές. Όμως οι κορυφές της αναπαράστασης A_g της C_{2h}^5 συμμετρίας δεν προέρχονται μόνο από A_g ή διπλά εκφυλισμένες E_{2g} κορυφές. Προέρχονται επίσης από φωνόνια κυματανύσματος $q_M^{\vec{}}$ για κάθε ένα από τα 3 δυνατά σημεία M της πρώτης ζώνης.

Αντίστοιχα, τα ενεργά κατά Raman φωνόνια της αναπαράστασης B_g , προέρχονται όχι μόνο από ανενεργές αναπαραστάσεις B_g της C_{6h}^2 συμμετρίας, και τις E_{1g} ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις. Επίσης ενεργές κορυφές έχουν προέλευση το σημείο M της C_{6h}^2 συμμετρίας, προτού αυτό αναδιπλωθεί. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι δεν υπάρχει σαφής προέλευση των εγερόμενων ρυθμών που προκύπτουν κατά την μετάβαση από τη Αρχική Φάση στη Σιδηρή Φάση.

3.8.2 Προηγούμενες μελέτες του Sb_5O_7I

Ο κρύσταλλος Sb_5O_7I έχει μελετηθεί με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Raman, με χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά τη μετάβασή του. Με τη παρατήρηση κάποιων παλαιότερων φασμάτων που είχαν ληφθεί για το παρόν υλικό, μπορεί κανείς να εξάγει κάποια βασικά για τη μετάβαση στοιχεία :

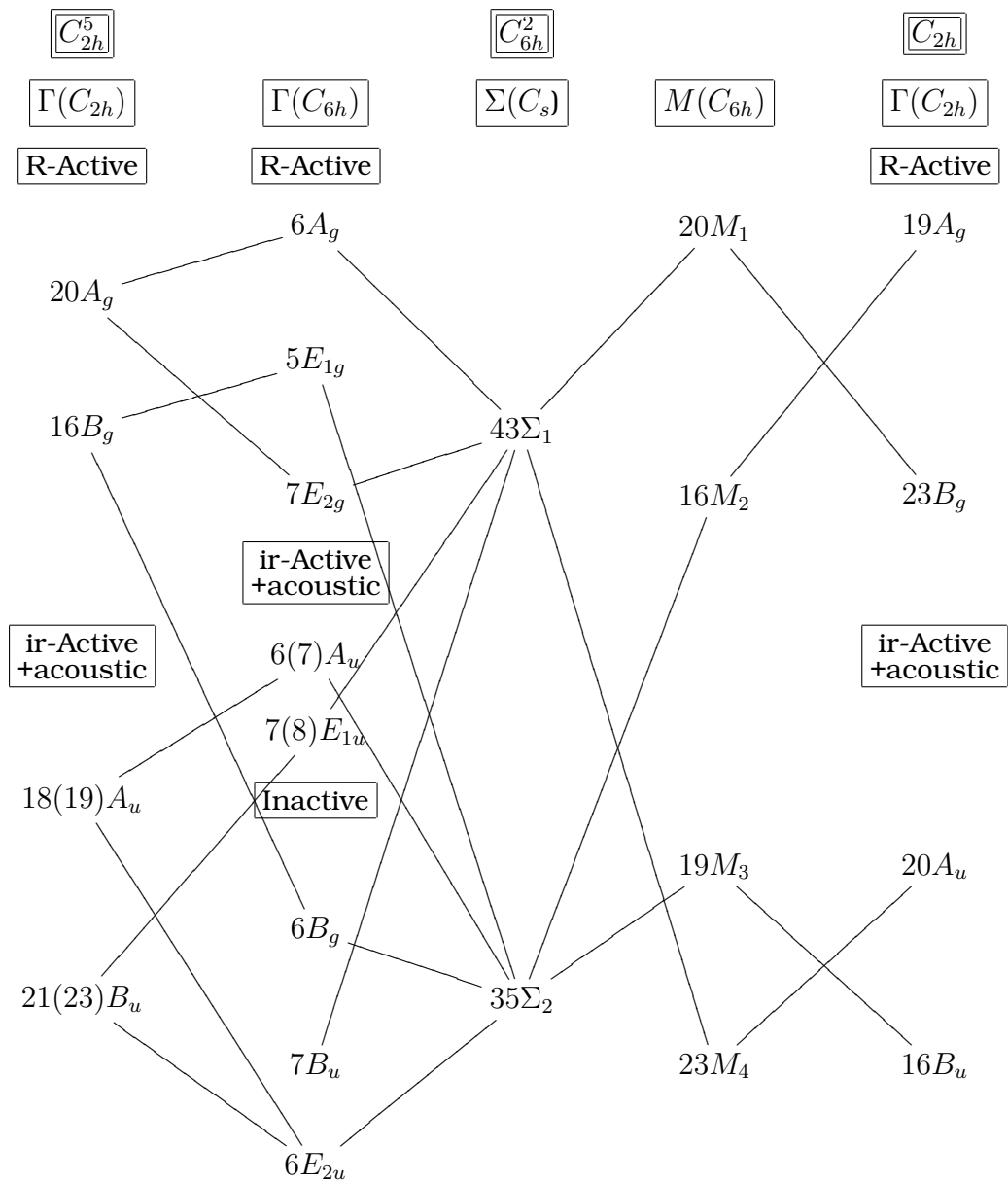
- Ξεκινώντας με την μέτρηση της A_g Μη-αναγώγιμης αναπαράστασης, είναι εύκολο να δει κανείς μια κορυφή η οποία παρουσιάζει τη συμπεριφορά ενός μαλακού τρόπου δηλαδή, ενός φωνονίου του οποίου η συχνότητα ακολουθεί τη σχέση :

$$\omega(T) = const \times \sqrt{|T - T_c|} \quad (3.1)$$

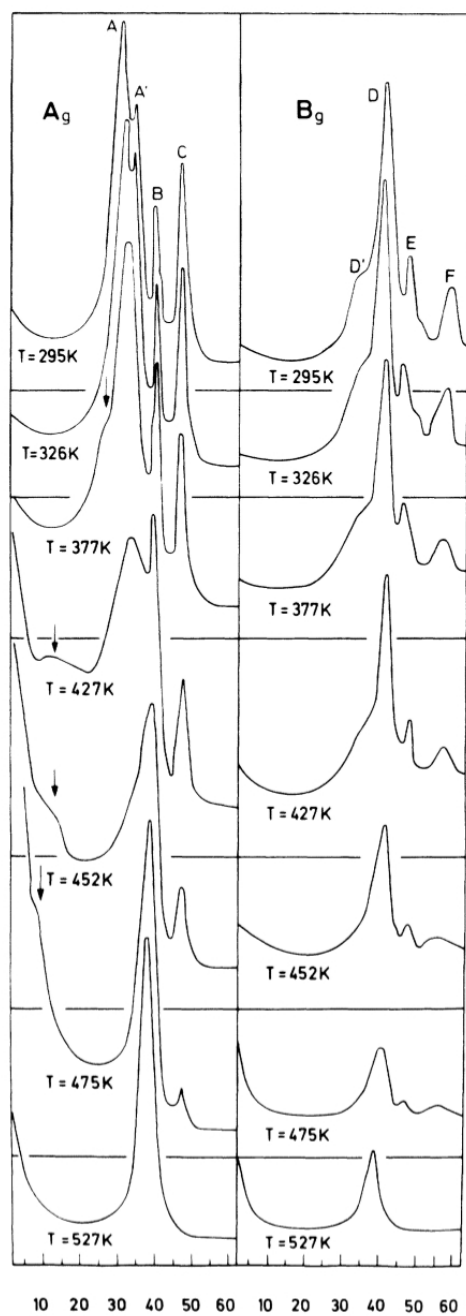
Παρατηρώντας τα φάσματα, έχει επισημανθεί ο μαλακός τρόπος με τη χρήση ενός βέλους. Το κύριο χαρακτηριστικό που πρέπει να αναγνωριστεί σε αυτόν είναι ότι παρόλο που σύμφωνα με την (3.1), θα έπρεπε να εντοπίζεται και στη Αρχική Φάση, δεν παρουσιάζεται στις $T > T_c$. Αυτό είναι και ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που θα οδηγήσουν στην ερμηνείας της μετάβασης του Sb_5O_7I .

- Και στις δύο αναπαραστάσεις - διατάξεις υπάρχουν κορυφές οι οποίες μετά τη θερμοκρασία μετάβασης έχουν μηδενική ένταση.

Αυτό που θα καθορίσει τη φύση της μετάβασης, όπως θα αποδειχθεί και παρακάτω είναι ο τρόπος με τον οποίο αυτές οι κορυφές, που έχουν μετρήσιμη ένταση για $T > T_c$ και μηδενική ένταση για $T < T_c$, άρα ικανοποιούν τον ορισμό της παραμέτρου τάξης, προσεγγίζουν το σημείο μετάβασης.

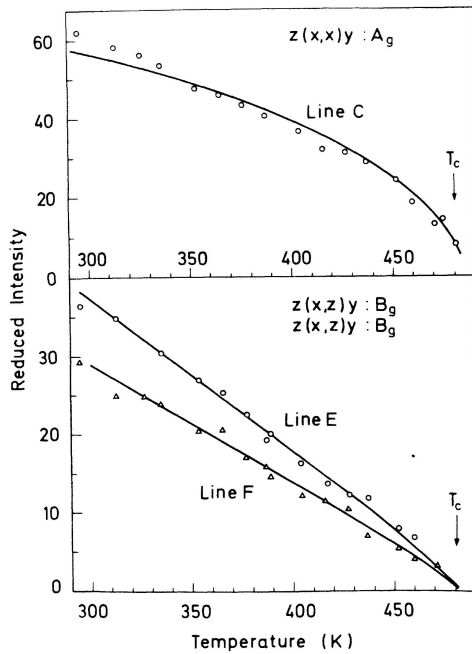


Σχήμα 3.11: Χαρτογράφηση των αναπαραστάσεων - Σχέσεις Συσχετισμού κατά μήκος του Σ-άξονα της Ζώνης Brillouin της C_{6h}^2 συμμετρίας, σε σχέση με τη μείωσή της στην C_{2h}^5 συμμετρία. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται η χαρτογράφηση των αναπαραστάσεων των σημείων Γ και M της C_{6h}^2 συμμετρίας, σε σχέση με τη C_{2h}^5 συμμετρία.



Σχήμα 3.12: Παλαιότερες μετρήσεις για τη περιοχή από 6cm^{-1} έως 60cm^{-1} . Στη A_g αναπαράσταση, η οποία μετρήθηκε σε $z(xx)y$ ρύθμιση του φασματόμετρου, μπορεί κανείς να εντοπίσει έναν μαλακό τρόπο όπως αυτός τονίζεται με τη χρήση του βέλους. Όσον αφορά και τις δύο αναπαραστάσεις, εύκολα διακρίσιμες είναι και οι εντάσεις των κορυφών C, E και F, και οι πορείες που ακολουθούν συναρτήσει της θερμοκρασίας.[18]

Με τα μέχρι τώρα στοιχεία που έχουν συλλεχθεί μπορεί κανείς να οδηγηθεί σε ένα συγκεκριμένο συμπέρασμα για το μηχανισμό της μετάβασης, καθώς και τον σαφή ορισμό της παραμέτρου τάξης.



Σχήμα 3.13: Εντάσεις των κορυφών που παρουσιάζουν συμπεριφορά παραμέτρου τάξης. Στη πάνω γραφική παράσταση είναι η κανονικοποιημένη συμπεριφορά της καμπύλης C της αναπαράστασης A_g . Στο κάτω σκέλος παρουσιάζεται η πορεία των κορυφών E και F της αναπαράστασης B_g [18].

3.8.3 Μηχανισμός της μετάβασης

Υπάρχουν αρκετοί μηχανισμοί [18] συνδεδεμένοι με μαλακούς τρόπους, οι οποίοι μπορούν να συνδεθούν με μια σιδηροελαστική αλλαγή φάσης. Από τη στιγμή που εμπλέκονται φωνόνια μηδενικού ή $\simeq 0$ κυματανύσματος, τότε υπάρχουν δύο είδη κρυστάλλου τα οποία δύνανται να εμφανίσουν σιδηροελαστικές ιδιότητες:

1. Στη περίπτωση ενός οπτικού σιδηροελαστικού, η αλλαγή φάσης προκαλείται κατά το oversoftening μίας ενεργής κατά Raman πλεγματικής ταλάντωσης. Υπάρχει στο φάσμα μια κορυφή της οποίας η συμπεριφορά αντιστοιχεί στην (3.1). Υλικά με τέτοια συμπεριφορά είναι NdP_5O_{14} και LaP_5O_{14}
2. Ο δεύτερος τύπος κρυστάλλου που ικανοποιεί τις προαναφερθείσες ιδιότητες, είναι ελαστικού τύπου σιδηροελαστικό. Η αλλαγή φάσης σε έναν τέτοιου τύπου κρύσταλλο, συμβαίνει όταν η ταχύτητα ομάδας συγκεκριμένων εγκάρσιων ακουστικών φωνονίων μηδενίζεται στη θερμοκρασία μετάβασης [$(d\omega/dq)_{q=0}$]. Τέτοια αλλαγή φάσης έχει παρατηρηθεί στο TeO_2 .

Ο κρύσταλλος Sb_5O_7I όπως έχει περιγραφεί μέχρι τώρα έχει τρία βασικά χαρακτηριστικά τα οποία τον τοποθετούν εκτός των δύο παραπάνω κατηγοριών:

1. Το Soft Mode παύει να είναι ορατό στο φάσμα για θερμοκρασίες $T > T_c$, το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τη θεωρία για τα οπτικά σιδηροηλεκτρικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, καθώς και με την (3.1).
2. Τα ελαστικού τύπου σιδηροελαστικά, δεν παρουσιάζουν κανένα Soft Mode το οποίο προφανώς και αντιτίθεται με τα μέχρι τώρα πειράματα.
3. Βασικό στοιχείο για την εξαγωγή συμπεράσματος, αποτελεί το γεγονός του διπλασιασμού της Θεμελιώδους Κυψελίδας, φαινόμενο που συνοδεύεται από την αναδίπλωση της ζώνης Brillouin.

Από τα παραπάνω επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι η μετάβαση στην οποία υπόκειται ο κρύσταλλος είναι *Αντισιδηροστρεβλιωτική*. Με αυτά τα στοιχεία πλέον είναι εφικτό να γίνει μια σαφής υπόθεση για τη φύση της μετάβασης:

Η μετάβαση βασίζεται σε ένα μαλακό τρόπο στην άκρη της ζώνης Brillouin στο σημείο M , με κυματόνυσμα \vec{q}_M . Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μετάβασης, το κυματόνυσμα είναι στο κέντρο της ζώνης Brillouin με $\vec{q} = 0$ έχοντας τη συμμετρία της Σιδηρής Φάσης, και ανήκοντας στην ενεργή κατά Raman αναπαράσταση A_g .

3.8.4 Ενεργός Αναπαράσταση

Έστω $G(\vec{q}_M)$ η ομάδα παραγόντων (Factor Group) του κυματόνυσματος \vec{q}_M της C_{6h}^2 συμμετρίας, ενώ αυτή του $\vec{q} = 0$ να είναι η g_T . Το \vec{q}_M έχει συντεταγμένες $(\vec{a}_1 \times \vec{a}_3) \cdot \pi / V_h$ όπου V_h είναι ο όγκος της Θεμελιώδους Κυψελίδας στη Αρχική Φάση, και εφόσον ο διπλασιασμός συμβαίνει κατά μήκος του \vec{a}_2 . Τα διανύσματα μετατόπισης από τη μια συμμετρία στην άλλη είναι:

$\vec{\tau}_1$: Το διάνυσμα αυτό ισούται με $\vec{a}_2 = \vec{c}/2$. Οφείλεται στον διπλασιασμό της κυψελίδας αφενός, στο πέρασμα από τη Αρχική Φάση στη Σιδηρή και οφείλεται επίσης στο ότι στη C_{6h}^2 συμμετρία, η αρχή των αξόνων που ορίζουν τη ΘΚ βρίσκεται στο κέντρο του 6-γώνου σε αντίθεση με τη Σιδηρά φάση, που είναι μετατοπισμένο στη πλευρά του 6-γώνου της προβολής. Αποτελεί θεμελιώδες διάνυσμα μετατόπισης.

$\vec{\tau}_2$: Το διάνυσμα αυτό ισούται με $\vec{a}_3/2 = \vec{b}/2$. Οφείλεται στο ότι στη C_{6h}^2 συμμετρία, η αρχή των αξόνων που ορίζουν τη ΘΚ βρίσκεται σε διαφορετικό ύψος από αυτό που βρίσκεται στην C_{2h}^5 συμμετρία. Δεν αποτελεί θεμελιώδες διάνυσμα μετατόπισης.

Στη γενικότερη περίπτωση, η κανονική συντεταγμένη του μαλακού τρόπου στο σημείο M πρέπει να μετασχηματίζεται κατά μια μη-αναγώγιμη αναπαράσταση της C_{6h}^2 η οποία πρέπει να περιλαμβάνει τη ταυτοτική αναπαράσταση A_g .

Η C_{6h}^2 μπορεί να γραφεί σαν το γινόμενο:

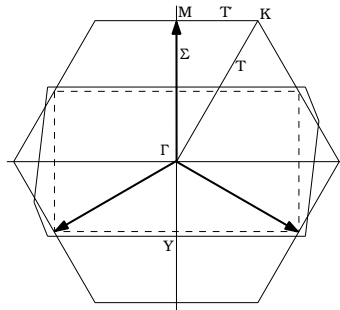
$$C_{6h}^2 = C_3 \times G(\vec{q}_M) \quad (3.2)$$

όπου το C_3 δείχνει την ομάδα σημείου, η οποία μετασχηματίζει τους τομείς (domains) μεταξύ τους.

Όπως έχει ήδη γίνει με τα σχήματα 3.10 και 3.11, οι αναπαραστάσεις του σημείου M έχουν ονομαστεί ήδη M_{1-4} . Αυτές είναι όμοιες με τις αναπαραστάσεις της C_{2h} καθώς το μη θεμελιώδες διάνυσμα μετατόπισης $\vec{\tau}_2$ που υπολογίστηκε πριν έχει την ιδιότητα ότι είναι κάθετο στο κυματόνυσμα \vec{q}_M :

$$\vec{q}_M \cdot \vec{\tau}_2 = 0 \Rightarrow e^{i(\vec{q}_M \cdot \vec{\tau}_2)} = 1 \quad (3.3)$$

Οι αναπαραστάσεις του M είναι όλες μονοδιάστατες και πραγματικές. Όπως έχει αναπαραχθεί στο σχήμα 3.10, οι Σχέσεις Συμβατότητας που συνδέουν τις αναπαραστάσεις των σημείων Γ και M της Αρχικής Φάσης και του σημείου Γ της Σιδηρούς Φάσης είναι γνωστές. Από αυτές είναι προφανές ότι κατά το σπάσιμο της συμμετρίας από C_{6h}^2 σε C_{2h}^5 , μόνο η M_2 από τις αναπαραστάσεις του M συνδέεται με την ενεργή κατά Raman αναπαράσταση A_g στη Σιδηρή Φάση. Άρα μόνο το M_2 είναι ενεργός αναπαράσταση.



Σχήμα 3.14: Δυνατές θέσεις του \vec{q}_M στη Αρχική Φάση.

Οι δυνατές θέσεις του \vec{q}_M σχηματίζουν, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14 ένα αστέρι με άκρα που διαφέρουν κατά 120° , στην εξάγωνη ζώνη Brillouin. Αυτό σημαίνει ότι οι μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις για ολόκληρη την Ομάδα Χώρου, που αντιστοιχούν στο \vec{q}_M είναι τρισδιάστατες. Έστω ότι αυτές είναι $D_{1-4}^M \forall M_{1-4}$.

Σύμφωνα με τη Θεωρία του Landau [21] για τις αλλαγές φάσης, μια μη-αναγώγιμη αναπαράσταση μπορεί να συσχετίζεται με μια συνεχή αλλαγή φάσης, μόνο αν ικανοποιεί τις δύο συνθήκες:

Συνθήκη Landau : Η μοναδιαία μή-αναγώγιμη αναπαράσταση της Χωρικής Ομάδας δεν πρέπει να εμπεριέχεται στο συμμετρικοποιημένο τριπλό γινόμενο του Kronecker της αναπαράστασης. Πράγματι, οι πράξεις δίνουν: $[D_2^M]^3 = B_g + 3D_2^M$, το οποίο δεν εμπεριέχει την A_g .

Συνθήκη Lifshitz : Το γενικό διάνυσμα χ_T της Χωρικής Ομάδας, δεν πρέπει να εμπεριέχεται στο αντισυμμετρικοποιημένο διπλό γινόμενο του Kronecker της αναπαράστασης. Πράγματι, οι πράξεις δίνουν: $[D_2^M]^2 = D_1^M$. Το γενικό διάνυσμα χ_T της C_{6h}^2 έχει βρεθεί από πριν και είναι $\chi_T = A_u + E_{1u}$.

Έστω Q_1, Q_2 και Q_3 οι θερμικοί μέσοι των κανονικών συντεταγμένων για κάθε ένα από τα τρία δυνατά \vec{q}_M της Ζώνης Brillouin. Το τριπλά εκφυλισμένο σύνολο των συντεταγμένων $\{Q_1, Q_2, Q_3\}$ αποτελεί μια βάση για την D_2^M . Καθώς, σύμφωνα με την (3.2) το C_3 μετασχηματίζει την κάθε $\{Q_\mu\}$ σε μια άλλη, μπορεί κανείς να αντιστοιχίσει κάθε Q_μ σε κάθε μια S_μ από τις δυνατές καταστάσεις προσανατολισμού.

Συμπερασματικά, κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης, αίρεται ο τριπλός εκφυλισμός των Q_μ . Ένα από τα Q_μ θα μεταφερθεί στο κέντρο της Ζώνης, δημιουργώντας έναν από τους 3 δυνατούς τομείς domain και προσδιορίζοντας παράλληλα το κρυσταλλογραφικό σύστημα αζόνων. Τα άλλα δύο Q_μ θα παραμείνουν στο άκρο της Ζώνης, όπως είναι αναμενόμενο.

3.8.5 Αυθόρμητη Εσωτερική Τάση

Έστω ότι η ελεύθερη ενέργεια F μπορεί να αναπτυχθεί σαν δυναμοσειρά των Q_μ και των ελαστικών παραμορφώσεων u_{ij} με τους συντελεστές να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία T . Η καλά ορισμένη μορφή του αναπτύγματος ορίζεται από την απαίτηση ότι η F παραμένει αμετάβλητη σε όλες τις διεργασίες της C_{6h}^2 . Με την εφαρμογή των κατάλληλων συντελεστών προβολής στους όρους

της απαιτούμενης τάξης των μεταβλητών Q_μ και u_{ij} οδηγούμαστε στο [18]:

$$\begin{aligned}
F = & a_1(u_{xx} + u_{yy}) + a_3u_{zz} + \frac{1}{2}a_{11}(u_{xx} + u_{yy})^2 \\
& + \frac{1}{2}a_{33}u_{zz}^2 + a_{13}(u_{xx} + u_{yy})u_{zz} + \frac{1}{2}a_{66}[(u_{xx} - u_{yy})^2 + 4u_{xy}] \\
& + \frac{1}{2}a' \sum_{\mu} Q_{\mu}^2 + \frac{1}{4}\beta'_1 \sum_{\mu} Q_{\mu}^4 + \frac{1}{4}\beta'_2 \sum_{\sigma_i} [(Q_{\sigma_1}^2 + Q_{\sigma_2}^2)Q_{\sigma_3}^2] \\
& \underbrace{+ \frac{1}{6}\gamma_1 \sum_{\mu} Q_{\mu}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\sigma_i} Q_{\sigma_i}^2 \{[\gamma_2(Q_{\sigma_1}^2 Q_{\sigma_2}^2 + Q_{\sigma_3}^4) + \gamma_3(Q_{\sigma_1}^2 Q_{\sigma_3}^2 + Q_{\sigma_2}^2)]\}}_{f(Q_{\mu})} \\
& + [c_1(u_{xx} + u_{yy}) + c_3u_{zz}] \sum_{\mu} Q_{\mu}^2 \\
& + d[(u_{xx} - u_{yy})(2Q_3^2 - Q_2^2 - Q_1^2) + 2\sqrt{3}u_{xy}(Q_2^2 - Q_1^2)]
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Τα σ_1, σ_2 και σ_3 αποτελούν μια κυκλική εναλλαγή των αριθμών 1,2 και 3. Τα στοιχεία του τανυστή των τάσεων έχουν εισαχθεί στην F σαν γραμμικοί συνδυασμοί των στοιχείων που αποτελούν τις μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις της C_{6h}^2 . Οι 3 αναπαραστάσεις που είναι ενεργές κατά Raman άρα συνδέονται εξ ορισμού με τους τανυστές 2^{ns} τάξης, είναι οι:

1. $A_g \rightarrow u_{xx} + u_{yy}, u_{zz}$
2. $E_{1g} \rightarrow u_{xz}, u_{yz}$
3. $E_{2g} \rightarrow u_{xx} - u_{yy}, u_{xy}$.

Οι όροι της E_{1g} αναπαράστασης δεν λαμβάνονται υπόψιν καθώς δεν συνδέονται με τις κανονικές συντεταγμένες Q_μ . Οι γραμμικοί όροι a_i εκφράζουν τη θερμική διαστολή. Οι όροι a_{ij} σχετίζονται με τις ελαστικές σταθερές c_{ij} με τις εξής σχέσεις: $c_{11} = a_{11} + a_{66}$, $c_{12} = a_{11} - a_{66}$, $c_{13} = a_{13}$ και $c_{33} = a_{33}$. Τα c_{ij} είναι οι ελαστικές σταθερές της Αρχικής Φάσης καθώς για θερμοκρασίες άνω της T_c $Q_\mu = 0$. Οι όροι a', β'_i και γ_i αποτελούν τη συνεισφορά του μαλακού τρόπου στην ελεύθερη ενέργεια. Οι σταθερές c_i και d αντιπροσωπεύουν τη σύζευξη μεταξύ του τανυστή των τάσεων και το μαλακό τρόπο. Η ύπαρξη αυτής της ενέργειας αλληλεπίδρασης είναι σημαντική στο να αποκτήσει ο κρύσταλλος τις σιδηροελαστικές του ιδιότητες. Αν ο όρος που περιλαμβάνει το d , ο οποίος αποτελείται από το βαθμωτό γινόμενο των u_{ij} στοιχείων της E_{2g} με το $Q_\mu Q_\mu$, μηδενιζόταν λόγω συμμετρίας, τότε το υλικό, σε T^*T_c δεν θα ήταν σιδηροελαστικό.

Εφαρμόζοντας τις συνθήκες ισορροπίας για μηδενικό εξωτερικό φορτίο, $\frac{\partial F}{\partial u_{ij}} = 0$ τότε υπολογίζονται οι κατάλληλες σχέσεις:

$$\begin{aligned}
u_{xx} + u_{yy} &= \overbrace{-(\bar{a}_{11}a_1 + \bar{a}_{13}a_3)}^{A_1} - \overbrace{(\bar{a}_{31}c_1 + \bar{a}_{13}c_3)}^{C_1} \sum_{\mu} Q_{\mu}^2, \\
u_{zz} &= \overbrace{-(\bar{a}_{31}a_1 + \bar{a}_{33}a_3)}^{A_3} - \overbrace{(\bar{a}_{31}c_1 + \bar{a}_{33}c_3)}^{C_3} \sum_{\mu} Q_{\mu}^2, \\
u_{xx} - u_{yy} &= \overbrace{-a_{66}d}^D (2Q_3^2 - Q_2^2 - Q_1^2) \\
2u_{xy} &= \overbrace{-a_{66}d}^D \sqrt{3}(Q_2^2 - Q_1^2)
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Στις οποίες οι σταθερές \bar{a}_{ij} είναι οι αντίστροφοι των πινάκων a_{ij} και ικανοποιούν τις ίδιες σχέσεις με τους τανυστές ελαστικών σταθερών s_{ij} όπως οι a_{ij} με τους c_{ij} . Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (3.5) στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας, φεύγουν οι όροι της ελαστικής τάσης u_{ij} και μένουν μόνο οι Q_{μ} σαν μεταβλητές της F .

$$\begin{aligned}
F &= a \cdot \sum_{\mu} Q_{\mu}^2 + \frac{1}{4}\beta_1 \cdot \sum_{\mu} Q_{\mu}^4 \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\sigma_i} [(Q_{\sigma_1}^2 + Q_{\sigma_2}^2)Q_{\sigma_3}^2] \\
&+ \frac{1}{6}\gamma_1 \sum_{\mu} Q_{\mu}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\sigma_i} Q_{\sigma_1}^2 [\gamma_2(Q_{\sigma_1}^2 Q_{\sigma_2}^2 + Q_{\sigma_3}^4) + \gamma_3(Q_{\sigma_1}^2 Q_{\sigma_3}^2 + Q_{\sigma_2}^2)]
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Για να βρεθούν οι τιμές του πλάτους των Soft Modes αρκεί να εφαρμοστεί η συνθήκη $\frac{\partial F}{\partial Q_{\mu}} = 0$, όπου:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial Q_1} &= aQ_1 + \beta_1 Q_1^3 + \gamma_1 Q_1^5 + \beta_2 Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) \\
&+ \gamma_2 Q_1(2Q_1^2 Q_2^2 + Q_3^4) + \gamma_3 Q_1(2Q_1^2 Q_3^2 + Q_2^4)
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Προφανώς για την εύρεση των $\frac{\partial F}{\partial Q_2}$ και $\frac{\partial F}{\partial Q_3}$, χρειάζεται απλά κυκλική εναλλαγή των δεικτών 1,2 και 3.

Με την υπόθεση ότι η μόνη παράμετρος η οποία επηρεάζεται ισχυρά από τη θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία μετάβασης, είναι η a , με $a_0(T) = (T - T_0)$

όπου $a_0 > 0$ και το T_0 είναι ένα όριο για τη σταθερότητα της Αρχικής Φάσης. Για $T > T_0$ η $Q_\mu = 0, \forall \mu$ είναι μια λύση της εξίσωσης $\partial Q_\mu = 0, \forall \mu$. Κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης, η κατάσταση ισορροπίας περιλαμβάνει τρεις ανεξάρτητες λύσεις, μια για κάθε κατάσταση δυνατού προσανατολισμού S_μ . Αυτές είναι:

$$\begin{aligned} S_1 : Q_1^S &= \eta(T) \neq 0, Q_2^S = Q_3^S = 0 \\ S_2 : Q_1^S &= 0, Q_2^S = \eta(T) \neq 0, Q_3^S = 0 \\ S_3 : Q_1^S &= Q_2^S = 0, Q_3^S = \eta(T) \neq 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Αντικαθιστώντας την (3.8) στην (3.7) έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial Q_1} &= 0 = a\eta(T) + \beta_1\eta^3(T) + \gamma_1\eta^5(T) \\ &+ \cancel{\beta_2\eta(T)(0^2 + 0^2)} + \cancel{\gamma_2\eta(T)(2\eta^2(T)0^2 + 0^4)} \\ &+ \cancel{\gamma_3\eta(T)(2\eta^2(T)0^2 + 0^4)} \\ &= a\eta(T) + \beta_1\eta^3(T) + \gamma_1\eta^5(T) \end{aligned}$$

Καθώς $\eta(T) \neq 0$, απλοποιώντας καταλήγει σε μια 2^ο-βάθμια εξίσωση:

$$0 = a(= a_0(T - T_0)) + \beta_1\eta^2(T) + \gamma_1\eta^4(T)$$

η οποία δίνει τη λύση:

$$\begin{aligned} \eta^2(T) &= \frac{-\beta_1 + \sqrt{\beta_1^2 - 4\gamma_1 a_0(T - T_0)}}{2\gamma_1} \rightarrow \\ \eta^2(T) &= \frac{-\beta_1}{2\gamma_1} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\gamma_1 a_0(T - T_0)}{\beta_1^2}} \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

η οποία είναι η συνηθισμένη μορφή που έχει μια παράμετρος τάξης σε μετάβαση 1^{ης} Τάξης. Αν θεωρήσουμε την T_1 ως την υψηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να υπάρξει η Σιδηρής Φάση, τότε

$$\eta^2(T) = \eta^2(T_1) \{1 + \sqrt{(T_1 - T)/(T_1 - T_0)}\}$$

όπου

$$T_1 = T_0 + \beta_1^2/\gamma_1 a_0 = T_0 + \frac{4}{3}(T_C - T_0) \quad (3.10)$$

και

$$\eta^2(T_1) = -\frac{1}{2}(\beta_1/\gamma_1)$$

Για να υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία στο παραπάνω σύστημα, πρέπει ο πίνακας $(\partial^2 F/\partial Q_\mu^2)_{Q_\mu=Q_\mu^S}$ να είναι θετικά ορισμένος. Αποδεικνύεται ότι αυτή η συνθήκη ικανοποιείται για $T < T_C$ αν παράλληλα ικανοποιούνται οι ανισότητες $\beta_2 > \frac{1}{2}\beta_1\gamma_2/\gamma_1$ και $\beta_3 > \frac{1}{2}\beta_1\gamma_3/\gamma_1$.

Πλέον, με τις λύσεις των Q_μ , μπορούν να υπολογιστούν οι ελαστικές τάσεις u_{ij} στη Σιδηροελαστική Φάση με την αντικατάσταση των σχέσεων (3.8) στην σχέση (3.5). Τα A_g στοιχεία, που δίνονται παρακάτω στην (3.11), είναι ανεξάρτητα από τους τομείς που αναπτύσσονται. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στην (3.5), καθώς κάθε Q_μ συνεισφέρει ισοδύναμα σε ένα τελικό άθροισμα. Αυτοί οι όροι σχετίζονται με την συνέχιση της μετάβασης από την Αρχική στη Σιδηρή Φάση.

$$\begin{aligned} u_{xx} + u_{yy} &= -\overbrace{(\bar{a}_{11}a_1 + \bar{a}_{13}a_3)}^{A_1} - \overbrace{(\bar{a}_{31}c_1 + \bar{a}_{13}c_3)}^{C_1} \eta^2(T), \\ u_{zz} &= -\overbrace{(\bar{a}_{31}a_1 + \bar{a}_{33}a_3)}^{A_3} - \overbrace{(\bar{a}_{31}c_1 + \bar{a}_{33}c_3)}^{C_3} \eta^2(T) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Με τη μελέτη των στοιχείων της E_{2g} αναπαράστασης, φαίνεται ότι “σπάει” η συμμετρία μεταξύ των τομέων. Κάθε δυνατή κατάσταση S_μ συνεισφέρει διαφορετικά σε κάθε στοιχείο της αναπαράστασης. Ουσιαστικά αποτελούν αυτό που έχει αναφερθεί σαν “αυθόρμητη τάση”. Για λόγους διαχωρισμού προστίθεται ο δείκτης s.

$$\begin{aligned} \text{Domain} &= \{ S_1, S_2, S_3 \} \\ u_{xx}^s - u_{yy}^s &= \{-D\eta^2(T), -D\eta^2(T), 2D\eta^2(T)\} \\ 2u_{xy}^s &= \{-\sqrt{3}D\eta^2(T), \sqrt{3}D\eta^2(T), 0\} \end{aligned} \quad (3.12)$$

3.8.6 Εξάρτηση γραμμών Raman από τη θερμοκρασία

Στις προηγούμενες μελέτες, οι βασικές γραμμές που παρουσίασαν εξάρτηση από τη θερμοκρασία, όπως φαίνονται στο σχ.3.12 είναι οι κορυφές C,E και F.

Βασικό διεργασία που πρέπει να γίνει είναι να κατηγοριοποιηθούν αυτές οι 3 κορυφές, όσον αφορά τη προέλευσή τους. Όπως φαίνεται και στο σχ. 3.10 η προέλευση των κορυφών που υπάρχουν στο φάσμα Raman της Σιδηρής Φάσης μπορούν να προέρχονται από τις A_g , E_{1g} , E_{2g} , B_g του σημείου Γ της Αρχικής φάσης ή τα M_1 και M_2 του σημείου M της ίδιας φάσης. Όμως αυτές οι γραμμές των A_g και B_g αναπαράστασεων, έχουν το βασικό χαρακτηριστικό ότι στην Αρχική Φάση δεν είναι ορατές. Με αυτή τη λογική, η κορυφή C της αναπαράστασης A_g της Σιδηρής φάσης, βασίζεται σε ένα τρόπο ταλάντωσης ο οποίος βρίσκεται στο σημείο M της άκρης της ζώνης Brillouin και αντιπροσωπεύεται από την αντίστοιχη αναπαράσταση M_2 , ενώ οι κορυφές E και F μπορούν να προέρχονται είτε από την αναπαράσταση M_1 της 6-γωνικής συμμετρίας, είτε από από την ανενεργή κατά Raman αναπαράσταση B_g του σημείου Γ της.

Για να γίνει ο συσχετισμός, μεταξύ των εντάσεων των παραπάνω κορυφών, πρέπει να βρεθεί το ανάπτυγμα της πολωσιμότητας Raman $P_{ij}(\omega)$ σε όρους των Q_μ^s και u_{ij}^s . Αρχικά γίνεται η ονομασία σε $Q(\omega, M_i)$ των συντεταγμένων των M_i modes της άκρης της ζώνης, και αντίστοιχα $Q(\omega, B_g)$ ων συντεταγμένων των Γ -modes του σημείου Γ . Με εφαρμογή της Θεωρίας Ομάδων, βρίσκεται ότι:

Για τα M_i -modes :

$$\begin{aligned} P_{ij}(\omega) &= P_{ij}^{(2)} Q(\omega, M_1) Q_\mu^s, \text{ όπου } i = x, y \text{ και } j = z \\ P_{ii}(\omega) &= P_{ii}^{(2)} Q(\omega, M_2) Q_\mu^s \text{ όπου } i = x, y, z \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ενώ για τα B_g -modes :

$$\begin{aligned} P_{yz}(\omega) &= P_0 Q(\omega, B_g) (u_{xx}^s - u_{yy}^s), \\ P_{xz}(\omega) &= P_0 Q(\omega, B_g) 2u_{xy}^s \end{aligned}$$

όπου τα $P_{ij}^{(2)}$ και P_0 είναι σταθερές του αναπτύγματος οι οποίες θεωρούνται ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Για τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$I \propto \langle |e_i^i P_{ij}(\omega) e_j^s|^2 \rangle_T \quad (3.14)$$

όπου τα e_i^i και e_j^s είναι τα μοναδιαία διανύσματα της πολωσιμότητας της εισερχόμενης (i=incident) και σκεδαζόμενης (s=scattered) ακτινοβολίας. Καθώς η ποσότητα $\langle |Q(\omega)|^2 \rangle_T$ εξαρτάται από το παράγοντα Bose ($n(\omega)$), απαιτείται να γίνει κανονικοποίηση για να βρεθεί η ανηγμένη ένταση $I_{Red} = \frac{I}{(n(\omega)+1)}$.

Με αντικατάσταση των Q_μ^s από τις εξισώσεις (3.8) και των u_{ij}^s από τις (3.12) πάνω στην (3.13), αρχικά βρίσκεται μια σχέση μεταξύ πολωσιμότητας Raman και παραμέτρου τάξης:

Για τα M_i -modes :

$$\begin{aligned} P_{ij}(\omega) &= P_{ij}^{(2)} Q(\omega, M_1) \eta(T), \text{ όπου } i = x, y \text{ και } j = z \\ P_{ii}(\omega) &= P_{ii}^{(2)} Q(\omega, M_2) \eta(T) \text{ όπου } i = x, y, z \end{aligned} \quad (3.15)$$

Ενώ για τα B_g -modes :

$$\begin{aligned} P_{yz}(\omega) &= P_0 Q(\omega, B_g) \{-D, -D, 2D\} \eta^2(T), \\ P_{zz}(\omega) &= P_0 Q(\omega, B_g) \{-\sqrt{3}D, \sqrt{3}D, 0\} \eta^2(T) \end{aligned}$$

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η παράμετρος τάξης, είναι αδιάστατος αριθμός, και ότι η πολωσιμότητα υψώνεται στο τετράγωνο στη σχ.(3.14), καταλήγει κανείς στο :

$$I_{Red} \propto \begin{cases} \eta^2(T) & \text{Για τα } M_i\text{-modes} \\ \eta^4(T) & \text{Για τα } B_g\text{-modes} \end{cases} \quad (3.16)$$

Με την εξίσωση (3.16) αποδεικνύεται, ότι ανάλογα τη προέλευση του mode, θα παρουσιάζει διαφορετική θερμοκρασιακή απόκριση. Με την λήψη μετρήσεων των εντάσεων των κορυφών που παρουσιάζουν αλλαγές στην έντασή τους, μπορεί κανείς να παρατηρήσει τη πτωτική τάση εκάστης έντασης και να προσδιορίσει από αυτό την προέλευση του αντίστοιχου φωνονίου.

Με την εφαρμογή των παραπάνω, οι W.Prettl και K.H.Rieder προσδιόρισαν, όπως έχει ήδη αναφερθεί[18], τη προέλευση των τριών κορυφών που έχουν παρατηρηθεί. Βασιζόμενοι στη θερμοκρασιακή απόκριση αυτών των κορυφών, προσδιόρισαν όπως φαίνεται και στο σχ.3.13 ότι η συμπεριφορά στο φάσμα των θερμοκρασιών της C αντιστοιχεί σε συμπεριφορά που κλίνει προς τη συμπεριφορά της $\eta^2(T)$. Άρα ταξινομείται κορυφή με προέλευση το σημείο M της 6-γωνικής Αρχικής Φάσης. Αντίστοιχα, οι κορυφές E,F έχουν θερμοκρασιακή απόκριση τέτοια που αντιστοιχεί σε μια συμπεριφορά παρόμοια της $\eta^4(T)$. Άρα, προέλευση αυτών των κορυφών αποτελεί το σημείο Γ της 6-γωνικής Αρχικής Φάσης.

Κεφάλαιο 4

Μετρήσεις - Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα φάσματα Raman που ελήφθησαν για τις ανάγκες του πειράματος. Έγιναν μετρήσεις σε μια κλίμακα θερμοκρασιών από θερμοκρασία δωματίου, μέχρι και πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης. Σκοπός είναι αφενός να συγκριθούν οι μετρήσεις του εργαστηρίου, με παλαιότερες μετρήσεις, αφετέρου να μελετηθεί η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων .

Η διάταξη του πειράματος ήταν $z(xx)z$ δηλαδή παράλληλη, έτσι ώστε να μετρηθούν οι A_g απεικονίσεις. Η ισχύς του laser ήταν ρυθμισμένη στα 0.100mW παρόλα αυτά σε αυτό εξαρτώταν από τη θερμοκρασιακή ισορροπία που είχε το laser. Ενδεικτικά κατά το άνοιγμά του, και τη ρύθμιση του ρεύματος στα 25A, ξεκίναγε από τα 0.128mW με χρόνο ισορροπίας περίπου τα 60 με 90 λεπτά. Ο απορροφητής ήταν ρυθμισμένος στο 0.6 . Ο laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Ar^+ με μήκος κύματος στα 514.5nm. Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε για την εστίαση ήταν 40x. Για καλύτερη στατιστική και εμπιστοσύνη στις μετρήσεις επιλέχθηκαν 10-15 κύκλοι των 60 δευτερολέπτων σε έκαστη θερμοκρασία, ώστε να μπορεί να υπάρχει αξιοπιστία στις θερμοκρασίες που οι υπό μελέτη κορυφές τείνουν να εξαλειφθούν.

Τέλος, η ρύθμιση της θερμοκρασίας έγινε με το THSM600, την κυψελίδα υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών. Καθώς στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε πρισματοειδές δείγμα, υπάρχει μια βαθμίδα θερμοκρασίας κατά μήκος του δείγματος, παράλληλα με τον z άξονα. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να υπάρχει μια διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ περιοχής δειγματοληψίας Raman και περιοχής μετρούμενης θερμοκρασίας, της τάξης των 18K. Για την εύρεση της Γωνίας Εξάλειψης Extinction Angle του κρυστάλλου, στήθηκε αυτοσχέδια κατασκευή με τη χρήση της πολωμένης δέσμης, ενός δεύτερου πολωτή, και μιας περιστρεφόμενης βαθμονομημένης βάσης.

4.1 Μετρήσεις Raman και DSC

4.1.1 Μετρήσεις Φωνονίων - Έλεγχος Θεωρίας Ομάδων

Το πρώτο σκέλος των μετρήσεων σχετίζεται με το πλήθος των αναπαραστάσεων και των αντίστοιχων modes που υπολογίστηκαν στη παράγραφο 3.7. Η βασική μέτρηση που έχει να γίνει σε αυτό το σκέλος, αφορά τη Σιδηροελαστική Φάση χαμηλής θερμοκρασίας του $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, καθώς είναι και αυτή που περιλαμβάνει όλες τις άρσεις του εκφυλισμού, που περιλαμβάνει μια διαταραχή του πλέγματος όπως το φαινόμενο της σιδηροελαστικής μετάβασης.

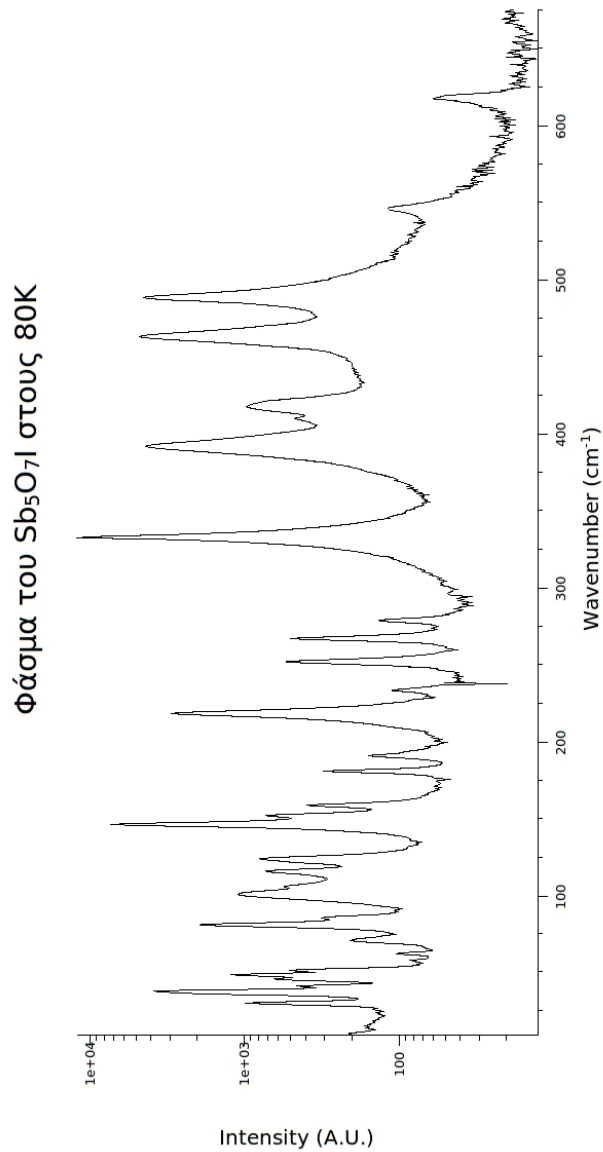
Ένας τρόπος να ξεχωρίσει κανείς τα φωνόνια ενός κρυστάλλου, είναι να κατεβάσει τη θερμοκρασία όσο περισσότερο δυνατόν. Με αυτό το τρόπο επιτυγχάνονται τα εξής: Μειώνεται η θερμική ταλάντωση των ατόμων, μειώνεται ο χρόνος ζωής των διεγερμένων καταστάσεων και συνεπώς, παρατηρείται λέπτυνση των κορυφών του φάσματος Raman. Με αυτή τη διαδικασία, κορυφές που υπερκαλύπτονται από γειτονικές κορυφές, κοντινού κυματάριθμου, έχουν περισσότερες πιθανότητες να ξεχωρίσουν. Είναι φανερό και μόνο από τη σύγκριση των κορυφών που προκύπτουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχει μια ισχυρή επικάλυψη των κορυφών, και αυτός είναι ο βασικός λόγος που οδήγησε στη ψύξη του δείγματος.

Όπως είχε αναλυθεί σε προηγούμενη παράγραφο, οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις της Σιδηροελαστικής Φάσης που προκύπτουν, είναι οι εξής:

$$1. A_g \rightarrow a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}, a_{xy} \rightarrow \begin{bmatrix} a & d & \cdot \\ e & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{bmatrix}$$
$$2. B_g \rightarrow a_{xz}, a_{yz} \rightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & g \\ h & i & \cdot \end{bmatrix}$$

Αφαιρώντας το γραμμικό συνδυασμό των αναπαραστάσεων που δίνουν το χ_T έτσι ώστε να αφαιρεθούν οι ακουστικοί τρόποι ταλάντωσης, το σύνολο των φωνονίων ανάγεται σε $(39A_g + 38A_u + 39B_g + 37B_u)$ εκ των οποίων οι $39A_g$ είναι ενεργοί κατά Raman σε παράλληλες πολώσεις όπως φαίνεται από το τανυστή, και οι $39B_g$ είναι ενεργοί κατά Raman σε κάθετες πολώσεις όπως επίσης φαίνεται από το τανυστή.

Οι κορυφές που παρατηρήθηκαν είναι 32 το πλήθος, κάτι που ταιριάζει με τις 39 κορυφές που βρέθηκαν από τους κανόνες επιλογής. Καθότι δεν μπορεί να αποκλεισθεί η επικάλυψη κορυφών και στη παρούσα θερμοκρασία



Σχήμα 4.1: Φάσμα του Sb_5O_7I στους 80K με προοπτική στις παράλληλες πολώσεις. Ο άξονας της έντασης είναι λογαριθμημένος για την ανάδειξη των μικρών εντάσεων.

καθώς και περαιτέρω κορυφές σε κυματάριθμους $> 630\text{cm}^{-1}$ ¹, η εύρεση και ο καθορισμός 32 κορυφών παρουσιάζει ικανοποιητική συμφωνία με τους

¹Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, φαίνεται στον πίνακα παραπάνω ένα σύνολο τέτοιων κορυφών, οι οποίες όμως είναι εκτός φάσματος στην παρούσα εργασία.

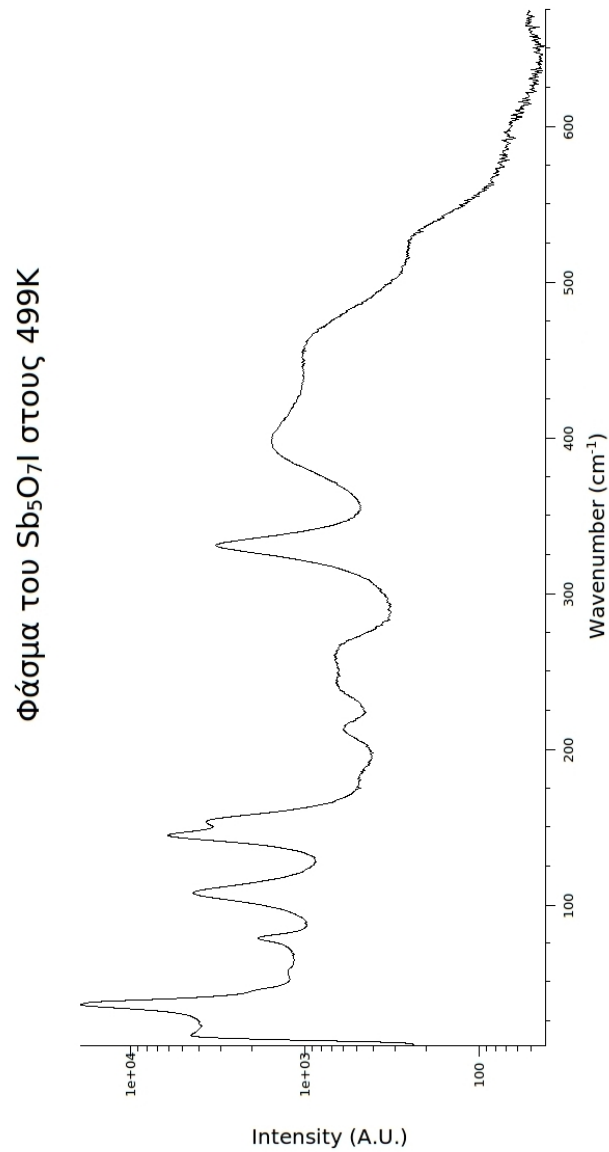
Κανόνες Επιλογής.

Στο πίνακα παρακάτω, παρατίθενται οι κορυφές που βρέθηκαν στο φάσμα σε θερμοκρασίες 80K και 300K.

Κορυφές στο φάσμα Raman σε cm^{-1}				
#	Μετρήσεις εργαστηρίου		Βιβλιογραφία [22]	
	T=80K	T=300K	T=100K	T=300K
1	31	31.5	30	31
2	38	34.5	37	39.5
3	41	40	41	41
4	46.5	45	48.5	-
5	49	-	79	79
6	52	-	100.5	-
7	58	61	104	104
8	63	-	105	-
9	72	71	115	110
10	81	80	123	-
11	86	-	145	145
12	101	103	151	-
13	116	111	157.5	156
14	124	118	216	210
15	146	146	231	231
16	152	152	250	-
17	159	-	265	-
18	181	179	276	272
19	191	189	330	330
20	218	216	390	387
21	233	-	415	-
22	252	251	460	456
23	267	263	470	-
24	279	-	486	478
25	333	333	543	-
26	392	392	705	-
27	410	415	723	-
28	418	-	751	-
29	463	457	-	-
30	489	482	-	-
31	545	523	-	-
32	618	608	-	-

Στη συνέχεια, θα αξιολογηθεί το φάσμα στους 499K η οποία είναι και η

υψηλότερη θερμοκρασία που μετρήθηκε στο κρύσταλλο.



Σχήμα 4.2: Φάσμα του Sb_5O_7I στους 499K με προοπτική στις παράλληλες πολώσεις. Ο άξονας της έντασης είναι λογαριθμημένος για την ανάδειξη των μικρών εντάσεων.

Όπως έχει αναλυθεί σε προηγούμενη παράγραφο, οι ενεργές αναπαρα-

στάσεις στη Αρχική Φάση είναι:

1. $A_g \rightarrow$ Ενεργό και κατά Raman και κατά IR. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xx} + a_{yy}, a_{zz} \rightarrow \Gamma_1^+ \rightarrow \begin{bmatrix} a & c & \cdot \\ -c & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix}$ άρα οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις θα φανούν σε διάταξη $a(xx, yy, zz)a'$.
2. $E_{1g} \rightarrow$ Ενεργό και κατά Raman και κατά IR. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xz}, a_{yz} \rightarrow \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ \rightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & f \\ e & g & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & d \\ -g & e & \cdot \end{bmatrix}$ άρα οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις θα φανούν σε διάταξη $a(xz, yz)a'$.
3. $E_{2g} \rightarrow$ Ανενεργό κατά IR. Ενεργό κατά Raman. Οι κανόνες επιλογής για τη πολωσιμότητα δίνουν $a_{xx} - a_{yy}, a_{xy} \rightarrow \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ \rightarrow \begin{bmatrix} i & h & \cdot \\ h & -i & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} h & -i & \cdot \\ -i & -h & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$ άρα οι ενεργές κατά Raman αναπαραστάσεις θα φανούν σε διάταξη $a(xx, xy)a'$.

Είναι προφανές ότι στη παρούσα διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή $z(\mathbf{xx})z$ μόνο οι A_g και οι E_{2g} αναπαραστάσεις θα είναι ορατές στο παρόν φάσμα, το οποίο δίνει ένα σύνολο 6 A_g κορυφών και 7 εκφυλισμένων E_{2g} κορυφών. Με ανάλυση του φάσματος σε αυτή τη θερμοκρασία προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Κορυφές στο φάσμα Raman σε cm^{-1}	
#	T=499K
1	36
2	78
3	107
4	144
5	154
6	209
7	253
8	330
9	401
10	446
11	528

Οι 13 κορυφές που μετρήθηκαν σε αυτή τη θερμοκρασία παρουσιάζουν και πάλι ικανοποιητική συμφωνία με τα προσδοκώμενα από τη Θεωρία Ομάδων αποτελέσματα.

4.1.2 Μετρήσεις DSC

Ο χειρισμός ενός δείγματος που είχε υποστεί απότομες αυξομειώσεις θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα την αποκόλληση μέρους του κρυστάλλου με τη μορφή θραύσματος. Με αφορμή το παραπάνω γεγονός, καθώς και το μέγεθος του θραύσματος, θεωρήθηκε καλή αφορμή για τη διενέργεια μέτρησης Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Μέσω αυτής της μέτρησης:

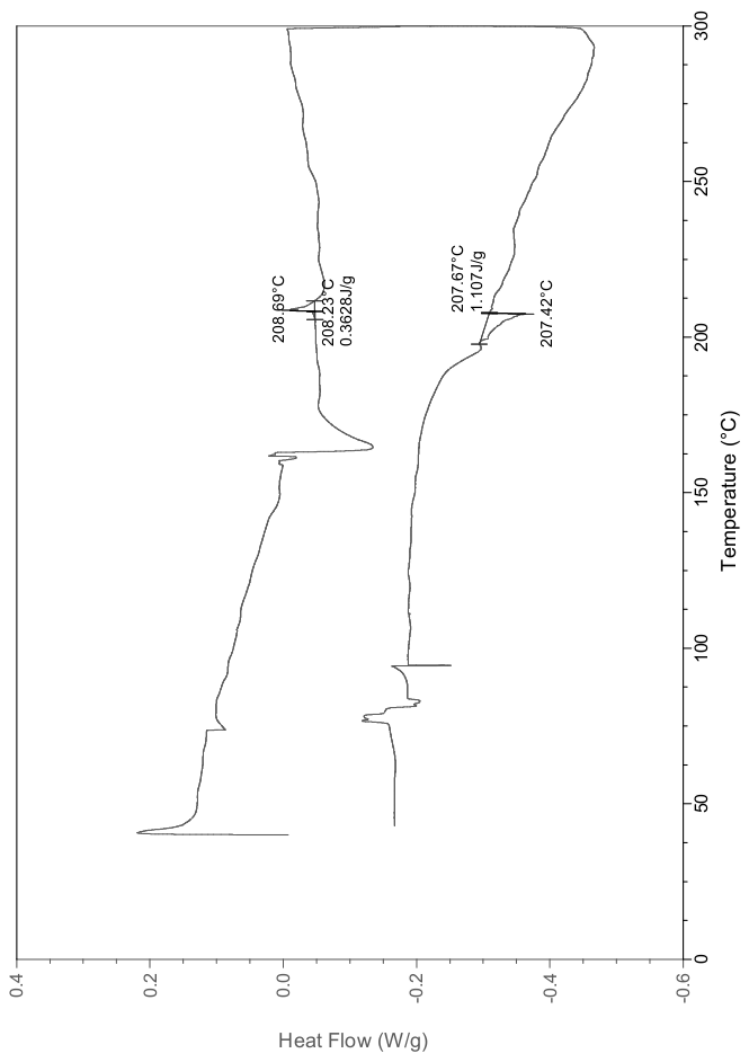
1. Λύθηκε ένα βασικό πρόβλημα σαφούς προσδιορισμού της θερμοκρασίας μετάβασης εξαιτίας του όγκου του δείγματος, ένα πρόβλημα που θα επεξηγηθεί αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.
2. Επίσης, μια μέτρηση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης θα μπορούσε να αναδείξει παράπλευρα της μετάβασης φαινόμενα.

Για τη διενέργεια του πειράματος² χρησιμοποιήθηκε θραύσμα μάζας 1.89mg. Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι μετρήσεων. Και οι δύο κύκλοι μετρήσεων είχαν εύρος θερμοκρασιών από 313K έως και 573K. Ο πρώτος κύκλος είχε ρυθμό θέρμανσης/ψύξης τους 10 βαθμούς/λεπτό ενώ ο δεύτερος 25 βαθμούς/λεπτό. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

Και στα δύο διαγράμματα είναι εμφανής η ζητούμενη αλλαγή φάσης. Στη περιοχή των 208°C που ισοδυναμεί με 481.15K έχουμε παρατηρήσιμο φαινόμενο και στις 4 καμπύλες (2 καμπύλες ανά σχήμα). Αν σε κάθε κύκλο θεωρήσουμε ως θερμοκρασία μετάβασης το μέσο όρο θέρμανσης και ψύξης, και οι δύο κύκλοι δίνουν ως θερμοκρασία μετάβασης τους 208.18°C \simeq 481.33K το οποίο δείχνει εξαιρετική συμφωνία με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα. Λοιπές καμπύλες και φαινόμενα που δε παρατηρούνται ταυτόχρονα και στα δύο διαγράμματα, πρέπει να απορριφθούν ως αναξιόπιστα δεδομένα.

Το δεύτερο κοινό χαρακτηριστικό που έχουν τα δύο σχήματα απεικονίζεται στο σχ.4.5. Αφορά τη ροή ψύξης του δείγματος στις θερμοκρασίες μεταξύ

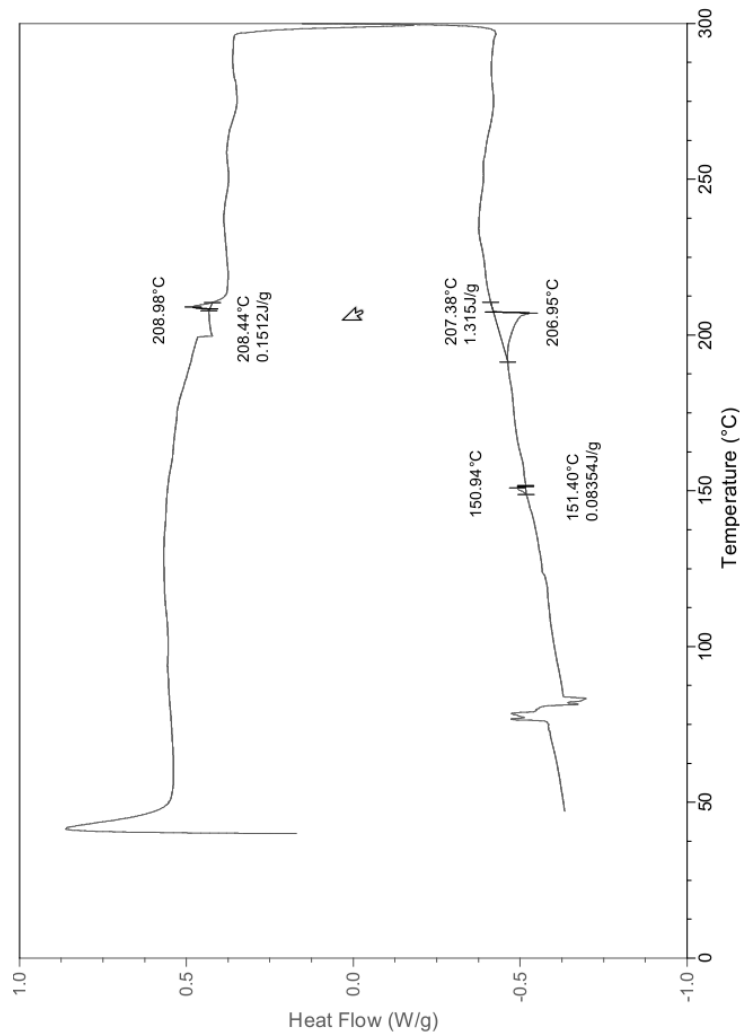
²Ευχαριστίες στον κ.Π.Πίσση για τη διάθεση του εργαστηρίου, καθώς και στο κ.Π.Κλώνο για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή της μέτρησης.



Σχήμα 4.3: Πρώτος κύκλος DSC με ρυθμό 10 βαθμούς/λεπτό

76°C(\approx 349.15K) και 89°C(\approx 362.15K). Κοιτώντας προσεκτικά, οι δύο καμπύλες έχουν κάποια κοινά βασικά χαρακτηριστικά σε αυτή τη περιοχή θερμοκρασιών:

1. Ως φαινόμενα έχουν κοινή θερμοκρασία έναρξης και κοινή θερμοκρασία λήξης. Και στις δύο ψύξεις, ξεκινάει ένα φαινόμενο στους 89°C(\approx 362.15K) το οποίο ολοκληρώνεται στους 76°C(\approx 349.15K).
2. Και στους δύο κύκλους, το υλικό παρουσιάζει μια κάθετη μετατόπιση



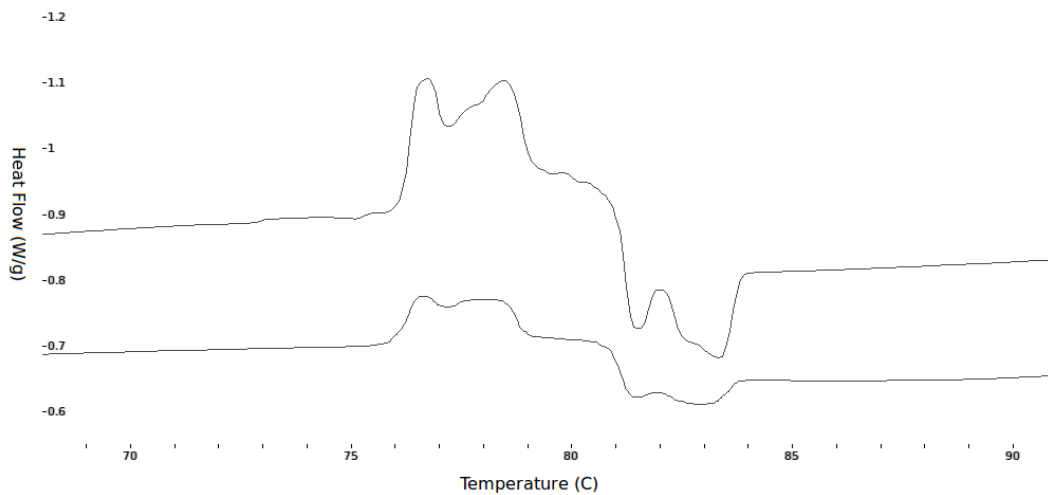
Σχήμα 4.4: Δεύτερος κύκλος DSC με ρυθμό 25 βαθμούς/λεπτό

στη καμπύλη, χωρίς να αλλάζει η κλίση της.

3. Το κάθε σετ από καμπύλες παρουσιάζει ένα συγκεκριμένο μοτίβο όσον αφορά τις καμπύλες που το αποτελούν. Και στις δύο περιπτώσεις, το φαινόμενο ξεκινάει με δύο αρνητικές κοντινές κορυφές στις θερμοκρασίες 83.4°C και 82.5°C, συνεχίζει με μια τρίτη σε θερμοκρασία 81.4°C, και στη συνέχεια εμφανίζονται πάλι δύο κορυφές, θετικές αυτή τη φορά, σε θερμοκρασίες 78.6°C και 77.7°C με μια τρίτη κορυφή στους 76.6°C. Το αξιοσημείωτο είναι ότι συγκρίνοντας τις αρνητικές και τις θετικές κο-

ρυφές, ισαπέχουν μεταξύ τους. Αναλυτικά :

- Για τη πρώτη με τη δεύτερη κορυφή: $\overbrace{83.4^{\circ}\text{C} - 82.5^{\circ}\text{C}}^{\text{Αρνητικές κορυφές}} = \overbrace{78.6^{\circ}\text{C} - 77.7^{\circ}\text{C}}^{\text{Θετικές κορυφές}} = 0.9^{\circ}\text{C}.$
- Για τη δεύτερη με τη τρίτη κορυφή: $\overbrace{82.5^{\circ}\text{C} - 81.4^{\circ}\text{C}}^{\text{Αρνητικές κορυφές}} = \overbrace{77.7^{\circ}\text{C} - 76.6^{\circ}\text{C}}^{\text{Θετικές κορυφές}} = 1.1^{\circ}\text{C}.$
- Η απόσταση μεταξύ πρώτης και τρίτης κορυφής αποτελεί άμεση συνεπαγωγή των παραπάνω.

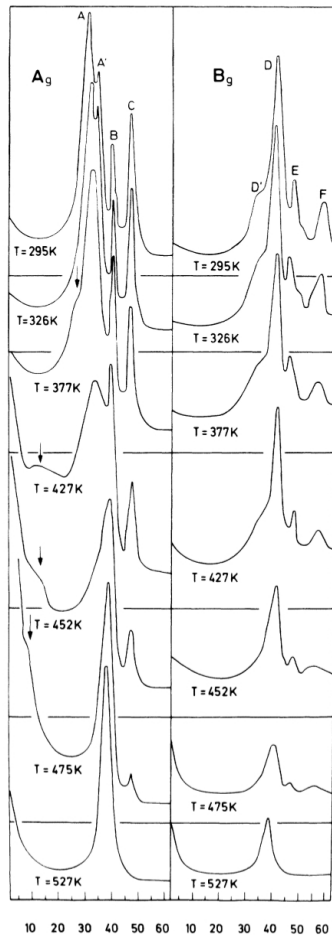


Σχήμα 4.5: Ροή ψύξης των δύο κύκλων DSC μεταξύ των θερμοκρασιών 70°C και 90°C.

Παρόλα τα παραπάνω, δε βρέθηκε κάτι σχετικό για τη παρούσα θερμοκρασία στη βιβλιογραφία.

4.2 Επεξεργασία Μετρήσεων Raman

Όπως περιγράφηκε στη υποπαράγραφο 3.8.2, σε παράλληλες πολώσεις, δύο είναι τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά που είχαν παρατηρηθεί, τα οποία σχετίζονται με τη μετάβαση[18].



Σχήμα 4.6: Παλαιότερες μετρήσεις για τη περιοχή από 6cm^{-1} έως 60cm^{-1} . Στη A_g αναπαράσταση, η οποία μετρήθηκε σε $z(xx)y$ ρύθμιση του φασματόμετρου, μπορεί κανείς να εντοπίσει ένα soft mode όπως αυτό τονίζεται με τη χρήση του βέλους. Όσον αφορά και τις δύο αναπαραστάσεις, εύκολα διακρίσιμες είναι και οι εντάσεις των κορυφών C,E και F, και οι πορείες που ακολουθούν συναρτήσει της θερμοκρασίας[18].

1. Αφενός παρατηρήθηκε ένα Soft Mode του οποίου το βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι είναι παρατηρήσιμο στο φάσμα μόνο για θερμοκρασίες $T < T_c$. Απεικονίζεται στο σχήμα 4.6 με τη χρήση ενός ενδεικτικού βέλους.
2. Η δεύτερη παρατήρηση που αφορά φάσματα που λήφθηκαν με παράλληλες πολώσεις, είναι η κορυφή C που απεικονίζεται επίσης στο σχήμα 4.6, στις αναπαραστάσεις A_g η οποία εντοπίζεται στα περίπου

46cm^{-1} , παρουσιάζει χαρακτηριστικά παραμέτρου τάξης, καθώς παρουσιάζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία, και η έντασή της μειώνεται όσο το δείγμα πλησιάζει τη θερμοκρασία μετάβασης.

Στη παρακάτω επεξεργασία θα μελετηθούν τα δύο παραπάνω φαινόμενα, καθώς και μια νέα κορυφή η οποία παρουσιάζει χαρακτηριστικά παραμέτρου τάξης.

Σκόπιμο σε αυτό το σημείο, θεωρείται να διευκρινιστεί ότι θερμοκρασίες που παρατηρούνται τα φαινόμενα παρουσιάζουν μια απόκλιση σε σύγκριση με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα. Αρχικά, η τοπική θέρμανση που προκαλεί η δέσμη του laser είναι αμελητέα, καθώς το δείγμα είναι διαυγές. Παρόλα αυτά, πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η βαθμίδα θερμοκρασίας που αναπτύσσεται ανάμεσα από τη διάταξη θέρμανσης στην οποία εφάπτεται το δείγμα, και τη κορυφή του δείγματος στην οποία γίνονται οι μετρήσεις, δεδομένου ότι το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν πρισματοειδούς μορφής και όχι επίπεδο, με ύψος $\simeq 2\text{mm}$.

4.2.1 Επεξεργασία των μετρήσεων

Υπάρχουν δύο βασικοί άξονες, γύρω από τους οποίους επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος τρόπος επεξεργασίας των δεδομένων της παρούσας εργασίας. Ο πρώτος είναι ότι οι διορθώσεις στο offset του οργάνου, καθώς και μετρήσεις πολύ κοντά στο σημείο του cut-off, σημείο στο οποίο τα φάσματα υπόκεινται σε διορθώσεις και δεν υπήρχε καλό υπόβαθρο. Ο δεύτερος και βασικότερος λόγος, είναι ότι λόγω της πολυπλοκότητας του φάσματος (>20 κορυφές) και της πυκνότητάς τους σε συνδυασμό με το ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί η υπερκάλυψη κορυφών από άλλες κατέστη αδύνατο να συγκροτηθεί ένα βάσιμο υπόβαθρο για κάθε κορυφή. Τέλος, ένα πρόβλημα που έπρεπε να αντιμετωπιστεί ήταν ότι κανένα από τα προγράμματα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν (DatLab και FitYK) δεν μπορούσαν να αποδώσουν σφάλματα όσον αφορά τις εντάσεις των κορυφών, καθώς το υπολόγιζαν αριθμητικά. Όλα τα παραπάνω οδήγησαν στο τρόπο επεξεργασίας που παρουσιάζεται στη παρούσα υποπαράγραφο.

Η βασική ιδέα είναι ότι χρησιμοποιείται ουσιαστικά ένα σύνολο δυνατών υπόβαθρων, και μέσω αυτών υπολογίζεται ένας στατιστικός μέσος για κάθε θερμοκρασία και ένα αντίστοιχο σφάλμα.

Πιο συγκεκριμένα: Σε αρχικούς υπολογισμούς παρατηρήθηκε ότι ανάλογα το υπόβαθρο που χρησιμοποιόταν, υπήρχε μεγάλη μεταβλητότητα τόσο στις τιμές του κάθε σημείου ξεχωριστά, όσο και στη μορφή των καμπυλών που σχηματιζόντουσαν. Αυτό εξηγείται από το πολύπλοκο υπόβαθρο που αναφέρθηκε πριν. Συγκεκριμένα, έγιναν αναλύσεις με:

- Γραμμικό υπόβαθρο.
- Γραμμικό υπόβαθρο, παράλληλο προς τα τοπικά ελάχιστα πριν και μετά τη κορυφή.
- Γραμμικό υπόβαθρο σε συνδυασμό με γειτονικές κορυφές.
- Πλήρης ανάλυση του φάσματος σε περιοχές χαμηλότερης και υψηλότερης συχνότητας κατά τουλάχιστον 50cm^{-1} .
- Πλήρης ανάλυση του φάσματος σε περιοχές χαμηλότερης και υψηλότερης συχνότητας κατά τουλάχιστον 50cm^{-1} , σε συνδυασμό με γραμμικό υπόβαθρο.

Η πολυπλοκότητα των καμπυλών που προέκυπτε, σε συνδυασμό με τη διαρκώς αυξανόμενη επικάλυψη κορυφών, δεν έδινε τη δυνατότητα για την εξαγωγή ενός βάσιμου συμπεράσματος για την εξάρτηση που παρουσίαζαν οι παραπάνω καμπύλες από τη θερμοκρασία. Η λύση για αυτό το πρόβλημα βρέθηκε με την υπέρθεση των παραπάνω καμπυλών, υπολογίζοντας έναν ΜΟ για κάθε θερμοκρασία. Παράλληλα υπολογίστηκε και η Τυπική Απόκλιση κάθε σημείου, η οποία θεωρήθηκε το Σφάλμα της μέτρησης.

Η παραπάνω προσέγγιση δίνει μια βάσιμη μορφή για τη καμπύλη, αλλά όπως είναι αναμενόμενο δημιουργεί τεράστια σφάλματα. Αυτό προέκυψε από το γεγονός ότι αναλόγως με το υπόβαθρο που είχε επιλεγεί, η κάθε καμπύλη είχε διαφορετικά εύρη τιμών. Για αυτό το λόγο πριν οποιαδήποτε κανονικοποίηση με κριτήρια πειράματος, έπρεπε να κανονικοποιηθούν τα παρόντα στοιχεία. Δοκιμάστηκαν διάφορα σημεία εκάστοτε καμπύλης για την κανονικοποίηση, αλλά αποδείχθηκαν άστοχες επιλογές. Η διαδικασία κανονικοποίησης που επιλέχθηκε είχε δύο στάδια: Αρχικά χωρίζεται το φάσμα σε δύο περιοχές. Μία που να δείχνει τη μακροσκοπική πορεία της καμπύλης, και μια που να βρίσκεται γύρω από το σημείο της μετάβασης. Στη συνέχεια, τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν όχι ως προς κάποιο συγκεκριμένο σημείο, αλλά ως προς τη μέση τιμή που λάμβανε η ένταση σε κάθε διαφορετική διαδικασία fitting, στην εκάστοτε περιοχή. Με αυτό το τρόπο οι καμπύλες σε κάθε περιοχή βρέθηκαν στο ίδιο εύρος τιμών, ενώ η Τυπική Απόκλιση του κάθε fitting που παρουσίαζε κάθε θερμοκρασία ήταν ουσιαστικά το σφάλμα που υπήρχε στη διαδικασία fitting.

Στη συνέχεια, έχοντας μια σαφή μορφή για τις καμπύλες, έγινε η διόρθωση του θερμικού παράγοντα Bose με τη χρήση του τύπου:

$$I_{RED} = I \times \frac{1}{n(\omega) + 1} = I \times \frac{1}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 1} \quad (4.1)$$

Αυτή η διόρθωση εφαρμόστηκε στις δύο κορυφές που μετρήθηκαν C και G, καθώς και σε μια 3η κορυφή που χρησιμοποιήθηκε για κανονικοποίηση. Η 3η κορυφή είναι μια κορυφή που εντοπίζεται σε συχνότητα $\approx 330\text{cm}^{-1}$, και αποτέλεσε το παράγοντα της κανονικοποίησης.

Τελικό στάδιο της επεξεργασίας, ήταν η κανονικοποίηση ως προς τη προαναφερθείσα κορυφή των 330cm^{-1} , με την οποία γίνονται οι διορθώσεις όσον αφορά τυχαίες μεταβολές στο φάσμα. Η διάδοση των σφαλμάτων έγινε με το γνωστό τύπο :

$$dI_{\frac{C-line}{Norm-line}} = \frac{I_{C-line}}{I_{Norm-line}} \times \sqrt{\left(\frac{dI_{C-line}}{I_{C-line}}\right)^2 + \left(\frac{dI_{Norm-line}}{I_{Norm-line}}\right)^2} \quad (4.2)$$

4.2.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων για το Soft Mode

Σχετικά με το παραπάνω Soft Mode, πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων σε θερμοκρασίες από 80K έως και 333K. Στο σχήμα 4.7 φαίνονται τα φάσματα που λήφθηκαν στη περιοχή του φάσματος από 20cm^{-1} έως και 55cm^{-1} .

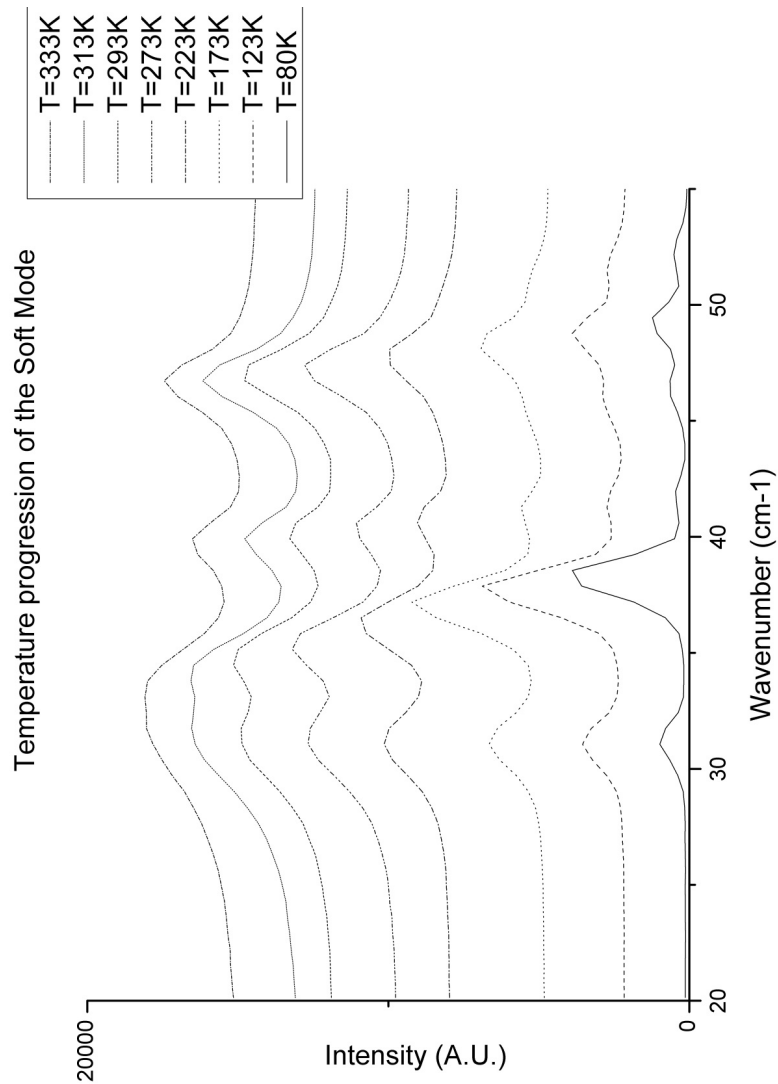
Σε μια γενική μελέτη του σχήματος 4.7, υπάρχει μια πληθώρα αξιοσημείων χαρακτηριστικών. Ξεκινώντας από τυπικές παρατηρήσεις, το φάσμα στη παραπάνω περιοχή αποτελείται από 6 κορυφές με την εξής αύξουσα σειρά συχνοτήτων: 31.0cm^{-1} , 38.2cm^{-1} , 41.7cm^{-1} , 46.3cm^{-1} , 49.1cm^{-1} και τέλος 52.3cm^{-1} .

31.0cm^{-1} : Δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις, παραμένει σταθερή για μια μεγάλη κλίμακα θερμοκρασιών, μέχρι να επικαλυφθεί από την κορυφή 41.7cm^{-1}

38.2cm^{-1} : Είναι η κορυφή που μελετάται σε αυτή την υποπαράγραφο, και παρουσιάζει συμπεριφορά Soft Mode.

41.7cm^{-1} : Βασικό χαρακτηριστικό της κορυφής αυτής, είναι η αυξανόμενη ένταση που παρουσιάζει, παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ομοιότητα του φάσματος, με αυτό του σχήματος 4.6, ομοιότητα που εξετάζεται παρακάτω, δείχνει ότι είναι η κορυφή B του σχήματος 4.6 από τη παλαιότερη μελέτη, κορυφή που όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα “κυριαρχεί” όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία.

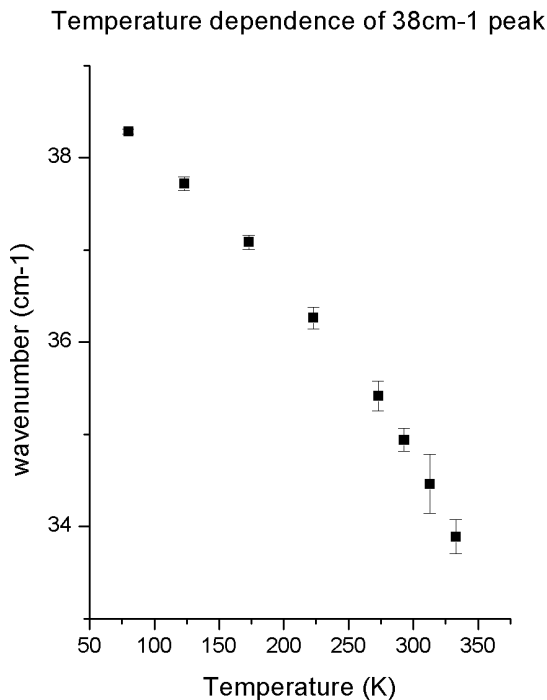
Λοιπές κορυφές: Οι υπόλοιπες 3 κορυφές στα 46.3cm^{-1} , 49.1cm^{-1} και 52.3cm^{-1} , αν και διακριτές στους 80K, στη θερμοκρασία δωματίου (273K) οι 46.3cm^{-1} και 49.1cm^{-1} έχουν επικαλυφθεί από την 52.3cm^{-1} και αποτελούν τη C γραμμή του σχήματος 4.6.



Σχήμα 4.7: Φάσματα σε εύρος θερμοκρασιών από 80K έως 333K για το Soft Mode, στη περιοχή από 20cm^{-1} έως και 55cm^{-1}

Είναι προφανές από το σχήμα 4.7, ότι η κορυφή που παρατηρείται στα περίπου 38cm^{-1} παρουσιάζει μια συμπεριφορά που θα μπορούσε να βασίζεται στη σχέση (3.1) ότι δηλαδή $\omega(T) = \text{const} \times \sqrt{|T - T_c|}$. Αυτή η διαπίστωση γίνεται περισσότερο κατανοητή κατόπιν ανάλυσης της κορυφής για τις παραπάνω θερμοκρασίες. Στο σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η εξάρτηση που παρουσιάζει η συχνότητα της παρατηρούμενης κορυφής στα (αρχικά) 38cm^{-1} από τη θερμο-

κρασία.



Σχήμα 4.8: Εξάρτηση του εν δυνάμει Soft Mode από τη θερμοκρασία.

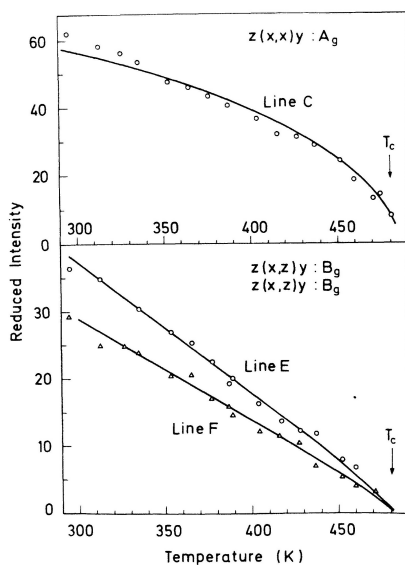
Παρατηρώντας το σχήμα 4.7, και πιο συγκεκριμένα τη θερμοκρασία των 293K είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς μια ομοιότητα με το σχήμα 4.6 στις A_g αναπαραστάσεις, και σε θερμοκρασία 295K. Πιο συγκεκριμένα, αναλύοντας τις κορυφές του σχήματος 4.6, υπολογίζοντας τις συχνότητές τους για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, και παράλληλα εκτελώντας μια αντίστοιχη ανάλυση στις αντίστοιχες κορυφές του μετρημένου φάσματος, προκύπτει ο εξής πίνακας:

Σύγκριση κορυφών στη περιοχή 20-55cm ⁻¹ για T=293K		
Όνομα κορυφής	Συχνότητα στη βιβλιογραφία	Μετρημένη Συχνότητα
A	31cm ⁻¹	31.13cm ⁻¹
A'	35.5cm ⁻¹	35.40cm ⁻¹
B	40cm ⁻¹	40.42cm ⁻¹
C	47.5cm ⁻¹	47.18cm ⁻¹

Δεδομένης της ομοιότητας που παρουσιάζουν οι κορυφές αυτής της περιοχής μεταξύ των δημοσιευμένων μετρήσεων με τα μετρημένα φάσματα της παρούσας εργασίας οδηγούν στην υπόθεση ότι η κορυφή A' στο σχήμα 4.6 είναι το Soft Mode που βρέθηκε στο ίδιο σχήμα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, και ότι είναι η ίδια κορυφή που στις παραπάνω μετρήσεις ξεκινάει από τα 38cm⁻¹

στους 80K. Περαιτέρω μελέτη της κορυφής, σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν ήταν δυνατή, επειδή έδινε υπερβολικά ασθενικό σήμα (ο ίδιος λόγος που δεν είχε μελετηθεί παραπάνω και στην παλιότερη μελέτη.[18]). Αφετέρου, το γεγονός ότι “περνάει” μέσα από τη κορυφή A, καθιστά οποιαδήποτε διαδικασία fitting ανακριβή.

4.2.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων για τη C κορυφή.

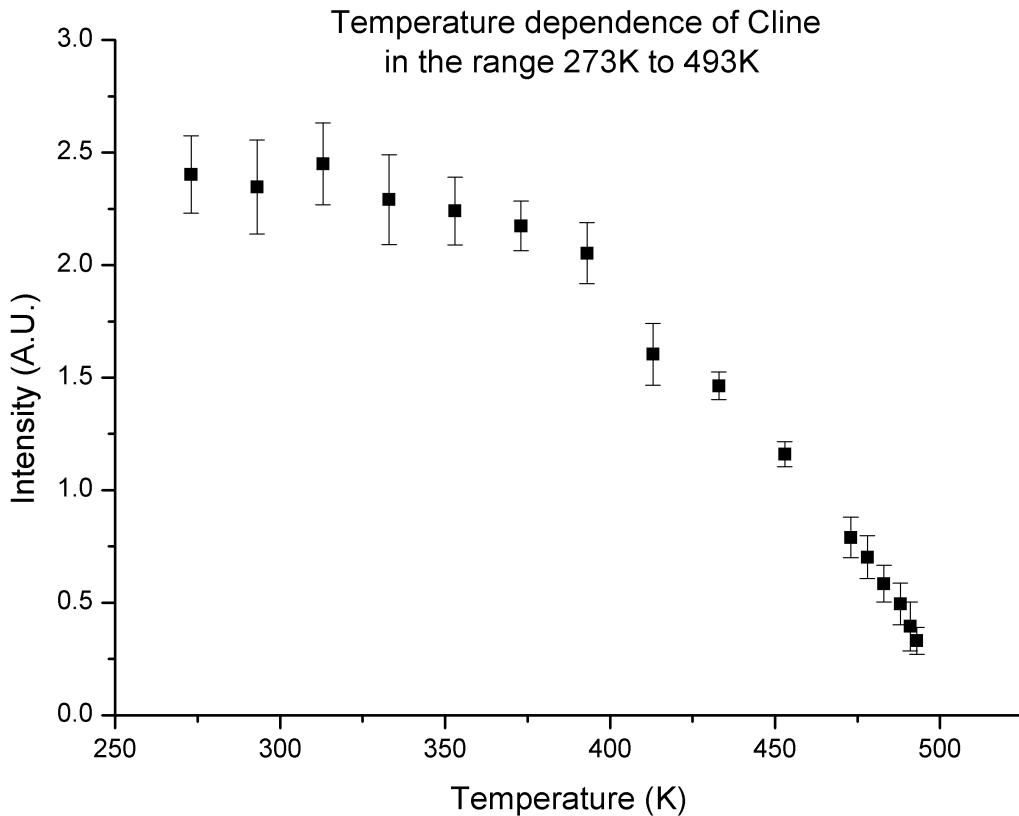


Σχήμα 4.9: Εντάσεις των κορυφών που παρουσιάζουν συμπεριφορά παραμέτρου τάξης. Στη πάνω γραφική παράσταση είναι η κανονικοποιημένη συμπεριφορά της καμπύλης C της αναπαράστασης A_g . Στο κάτω σκέλος παρουσιάζεται η πορεία των κορυφών E και F της αναπαράστασης B_g [18].

Όπως αναφέρθηκε ήδη στην υποπαράγραφο 3.8.2, η κορυφή C είναι μια κορυφή που είναι ορατή σε παράλληλες πολώσεις, και εντοπίζεται στα περίπου 46cm^{-1} του ανάλογου φάσματος. Βασικό χαρακτηριστικό της παραπάνω κορυφής, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.9, είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία παρουσιάζει της συγκεκριμένη πτωτική συμπεριφορά της έντασης, με ένα μικρό σκαλοπάτι όμως στη θερμοκρασίας μετάβασης, το οποίο είναι και αυτό που προσδιορίζει την υπό μελέτη μετάβαση ως 1^{ης} Τάξης.

Πραγματοποιήθηκε παρόμοια ανάλυση στα δεδομένα που προέκυψαν σε ένα φάσμα μετρήσεων από τους 293K έως και τους 499K. Στο σχήμα 4.10 απεικονίζεται η εξάρτηση της έντασης από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 273K έως 493K. Η καμπύλη ακολουθεί μια ομαλά φθίνουσα πτωτική πορεία, παρόμοια με τη δημοσιευμένη μελέτη (Σχήμα 4.9), χωρίς κάποια ιδιαίτερη ανωμαλία. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε θερμοκρασία πλησίον

των 420K, και η πειραματική καμπύλη και η δημοσιευμένη παρουσιάζουν τη μέγιστη απόκλισή τους από την ιδεατή καμπύλη.

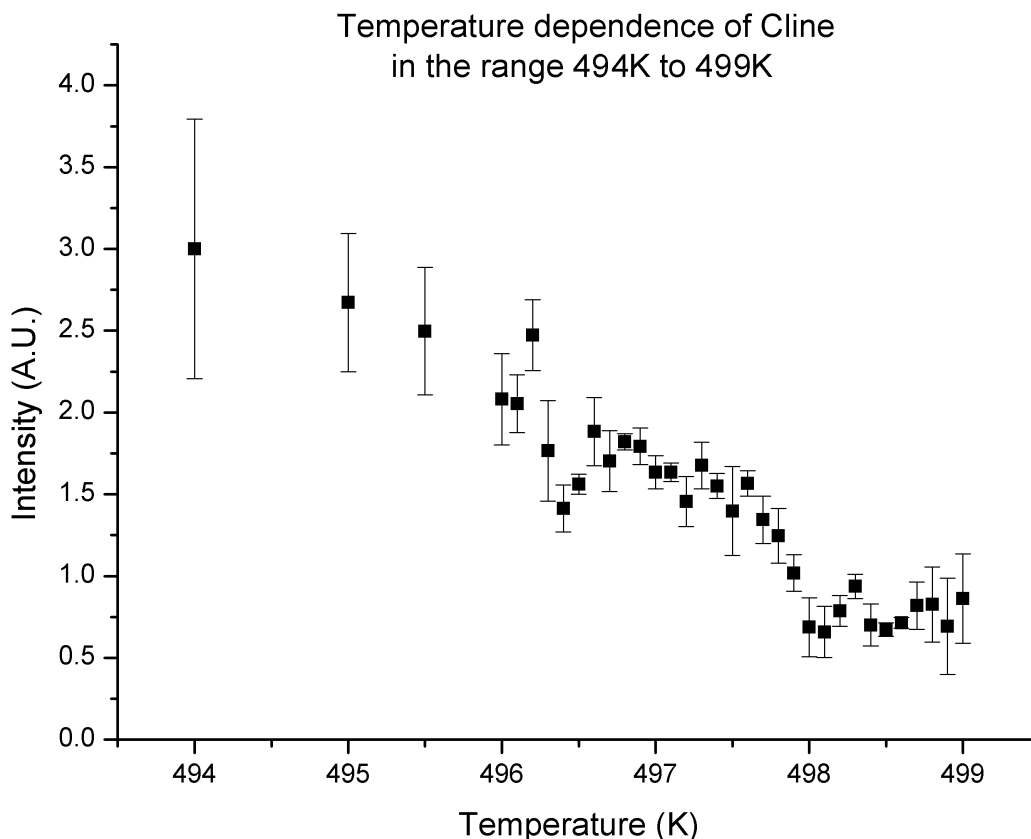


Σχήμα 4.10: Εξάρτηση της έντασης της κορυφής C από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 273K έως 494K

Είναι εμφανής η ομοιότητα που έχει το διάγραμμα σε αυτό το φάσμα θερμοκρασιών με το δημοσιευμένο φάσμα(Σχήμα 4.9), επιβεβαιώνοντας τις παλαιότερες μετρήσεις και επεξεργασίες που είχαν γίνει στη παρούσα κορυφή, εμφανίζοντας μια συμπεριφορά μετάβασης 2^{as} τάξης. Η σημαντική διαφοροποίηση που παρουσιάζει η παρούσα κορυφή συγκριτικά με τα παλαιότερα αποτελέσματα φαίνεται στο επόμενο σχήμα 4.11 το οποίο παρουσιάζει την εξάρτηση της κορυφής από τη θερμοκρασία στη περιοχή θερμοκρασιών από 494K έως και τους 499K.

Η μελέτη του σχήματος 4.11 φανερώνει τη συνέχεια της πτωτικής εξάρτησης που είχε παρατηρηθεί στο σχ.4.10. Επίσης, διακριτές είναι δύο θερμοκρασίες

οι οποίες παρουσιάζουν μια απότομη μεταβολή της έντασης, και μπορούν να αντιστοιχιστούν στο απότομο σκαλοπάτι της έντασης της γραμμή C που είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία.

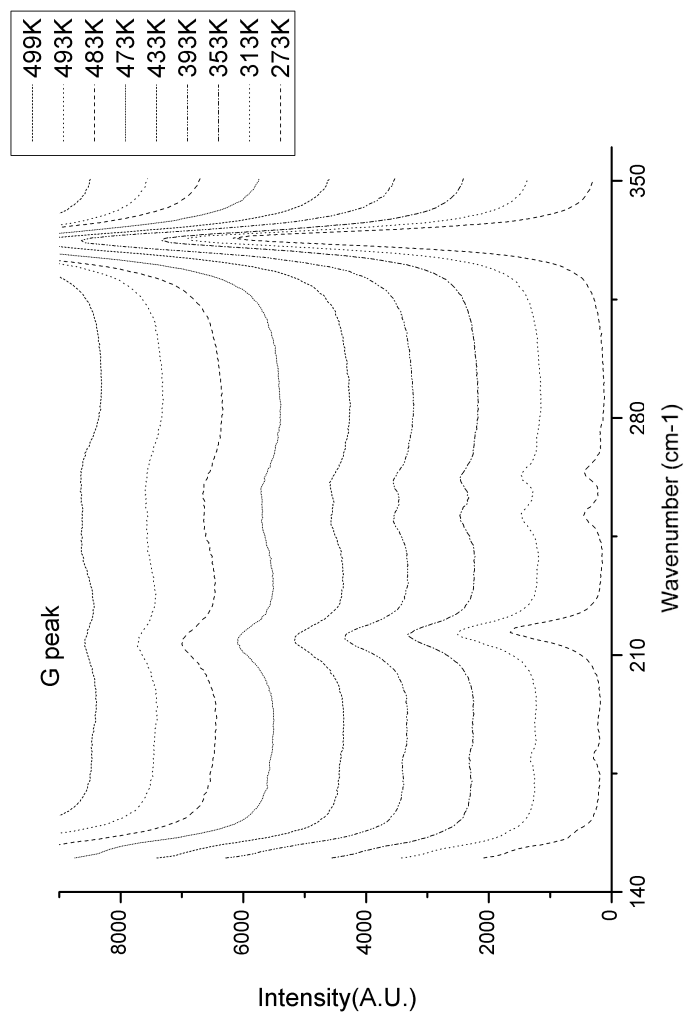


Σχήμα 4.11: Εξάρτηση της έντασης της κορυφής C από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 494K έως 499K

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.11, η μια (ονομαστική) θερμοκρασία που παρουσιάζει απότομη αλλαγή έντασης είναι στους 498K, κατά την οποία θερμοκρασία η έντασή της πέφτει ολοκληρωτικά και σταθεροποιείται. Αυτή θα μπορούσε να αντιστοιχηθεί στη θερμοκρασία μετάβασης των 481K, λόγω της προαναφερθείσας βαθμίδας θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά, σε αυτή τη περιοχή θερμοκρασιών είναι ορατό και ένα δεύτερο φαινόμενο. Στην (ονομαστική) θερμοκρασία των 496.2K παρατηρείται μια αυξομείωση στην ένταση της κορυφής C η οποία αυξομείωση, όπως θα δειχθεί παρακάτω, δύναται να συνδέεται με μια άλλη κορυφή. Σε αυτό το σημείο, υπάρχει μια ασάφεια στο αν αυτή η

μετάβαση των 496.2K ή η προηγούμενη στους 498K συσχετίζεται με τη γνωστή αλλαγή φάσης των 481K. Τόσο η εξέλιξη της παρούσας κορυφής όσο και η μικρή διαφορά θερμοκρασίας αποκλείουν τη δυνατότητα να γίνει μια αντιστοίχιση. Παρόλα αυτά, τα παρόντα δεδομένα κλίνουν προς το ενδεχόμενο να πραγματοποιούνται δύο μεταβάσεις.

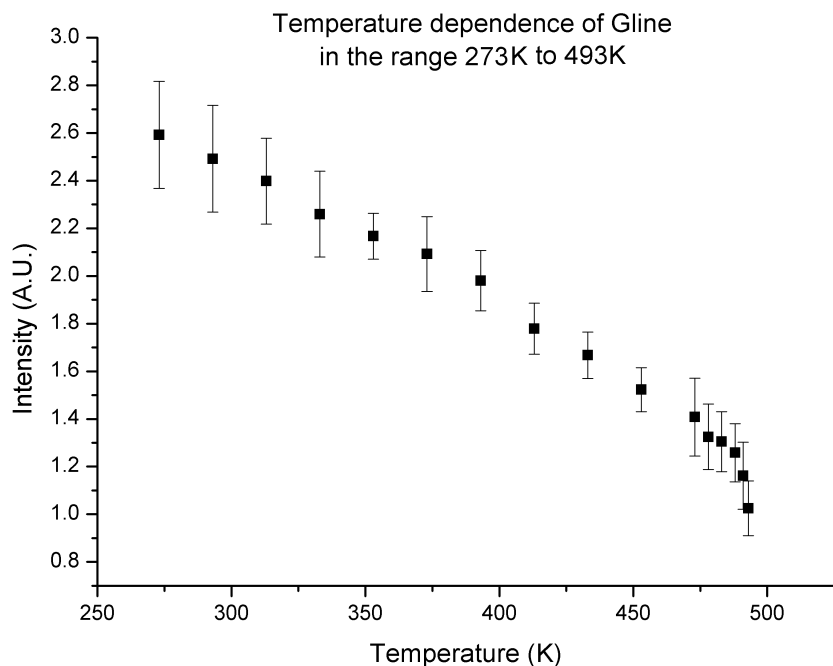
4.2.4 Μελέτη νέας κορυφής G



Σχήμα 4.12: Ενδεικτικά της κορυφής G φάσματα στη περιοχή από 140cm⁻¹ έως 350cm⁻¹ σε όλο το εύρος θερμοκρασιών.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εντοπίστηκε μια νέα ως προς τη διαθέσιμη βιβλιογραφία κορυφή, η οποία παρουσιάζει χαρακτηριστικά παραμέτρου τάξης, με την γνωστή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Χάριν ευκολίας, θα ονομαστεί κορυφή G.

Σε αντίθεση με τις γνωστές κορυφές C της A_g αναπαράστασης και E και F της B_g αναπαράστασης, που παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά, και εντοπίζονται σε σημεία του φάσματος με κυματάρημο μικρότερο των 60cm^{-1} , η κορυφή G εντοπίστηκε στα περίπου 215cm^{-1} . Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζεται το τμήμα του φάσματος από 140cm^{-1} έως 350cm^{-1} . Στη συχνότητα των 215cm^{-1} είναι φανερή η κορυφή G, μαζί με δύο μικρότερες σε συχνότητες 179cm^{-1} και 190cm^{-1} , άλλες 3 μικρές σε συχνότητες 251cm^{-1} , 264cm^{-1} και 275cm^{-1} , ενώ το φάσμα ολοκληρώνεται με τη μερική απεικόνιση της κορυφής “330”, της κορυφής που εντοπίζεται στα 330cm^{-1} και είναι η κορυφή που χρησιμοποιήθηκε για τη κανονικοποίηση.

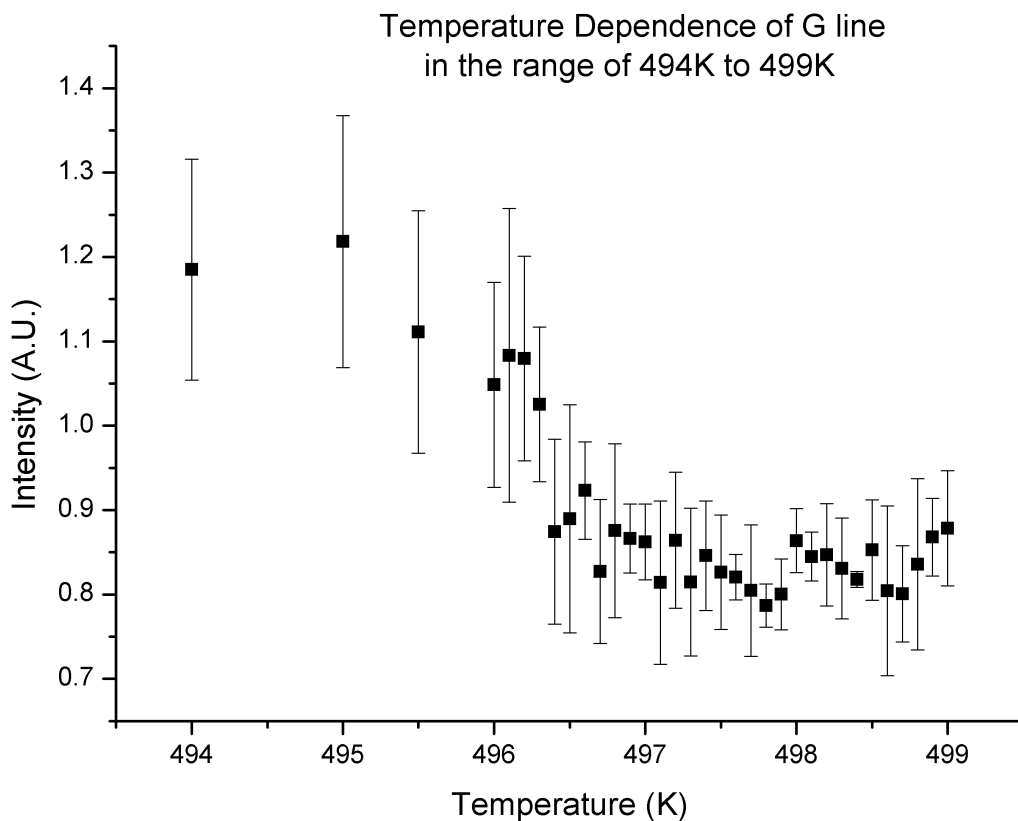


Σχήμα 4.13: Εξάρτηση της έντασης της κορυφής G από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 273K έως 494K

Είναι φανερή και μόνο από τα φάσματα η εξάρτηση που παρουσιάζει η κορυφή G από τη θερμοκρασία. Το επόμενο λογικό βήμα είναι η ανάλυση των φασμάτων σε όλες τις θερμοκρασίες με σκοπό τη καταγραφή της έντασής

της. Με αυτή την επεξεργασία, προκύπτουν τα σχήματα 4.13 και 4.14. Στο σχήμα 4.13 απεικονίζεται η εξάρτηση της κορυφής G από τη θερμοκρασία, σε ένα φάσμα θερμοκρασιών από 273K έως και 494K.

Όπως φαίνεται στο σχ.4.13 η πορεία της καμπύλης δείχνει να είναι γραμμική (πάντα στα περιθώρια του σφάλματος). Παρόλα αυτά, πλησιάζοντας τη περιοχή της T_c , η κλίση της μεταβάλλεται σταδιακά, όπως θα ήταν αναμενόμενο από μια παράμετρο 2^{ος} τάξης.



Σχήμα 4.14: Εξάρτηση της έντασης της κορυφής G από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών από 494K έως 499K

Προχωρώντας στο σχήμα 4.14, απεικονίζεται η εξάρτηση της έντασης της κορυφής από τη θερμοκρασίας στη περιοχή θερμοκρασιών από 494K έως και 499K. Μελετώντας αυτή τη περιοχή, είναι ορατό ότι η ένταση της G κορυφής φτάνει σε ένα σταθερό ελάχιστο κοντά στη θερμοκρασία των 496.2K, πρακτικά την ίδια θερμοκρασία στα όρια του σφάλματος, όπου η κορυφή C παρουσίασε μια αυξομείωση στην έντασή της (Σχ.4.11).

Καθώς η μετάβαση που παρουσιάζει η κορυφή C στους $\approx 496.2\text{K}$ όπως φαίνεται στο σχήμα 4.11, και η μετάβαση που παρουσιάζει η κορυφή G στους $\approx 496.2\text{K}$ όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14 συμβαίνουν σε παραπλήσιες θερμοκρασίες, οδηγούμαστε στην υπόθεση ότι οι μηδενισμοί αυτών των εντάσεων έχουν κοινή προέλευση.

Καθώς η μείωση της έντασης της κορυφής G είναι συνεχής σε αντίθεση με τη κορυφή C, η ύπαρξη κάποιας περαιτέρω μείωσης, παρόμοια με αυτή της κορυφής C, είναι απίθανη, δε μπορεί όμως να αποκλειστεί.

Όπως είχε προκύψει στην υποπαράγραφο 3.8.6, η μορφή των καμπυλών των εντάσεων σε σχέση με τη θερμοκρασία καθορίζει και τη προέλευση του εκάστοτε mode. Πιο συγκεκριμένα, για τις παράλληλες πολώσεις, προκύπτει ότι: $P_{ii}(\omega) = P_{ii}^{(2)}Q(\omega, M_2)Q_\mu^s$ όπου $i = x, y, z$ όπου για τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία ισχύει η εξίσωση 3.14 ότι δηλαδή $I \propto \langle |e_i^i P_{ij}(\omega) e_j^s|^2 \rangle_T$ η οποία κατέληγε στο ότι $P_{ii}(\omega) = P_{ii}^{(2)}Q(\omega, M_2)\eta(T)$ όπου $i = x, y, z$.

Για όλες τις περιπτώσεις (όχι μόνο τις παράλληλες πολώσεις) κατέληγε στην 3.16 η οποία ήταν:

$$I_{Red} \propto \begin{cases} \eta^2(T) & \text{Για τα } M_i\text{-modes} \\ \eta^4(T) & \text{Για τα } B_g\text{-modes} \end{cases} \quad (4.3)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν την εξίσωση 3.10 όπου $\eta^2(T) = \eta^2(T_1)\{1 + \sqrt{(T_1 - T)/(T_1 - T_0)}\}$, φαίνεται ότι η μορφή της καμπύλης, προσδιορίζει τη προέλευση του mode. Στη γραμμή C, καμπυλότητα που έχει η καμπύλη της θερμοκρασιακής εξάρτησης, αναδεικνύει την αναλογία ότι $I_{Red} \propto \eta^2(T) \propto \sqrt{(T_1 - T)/(T_1 - T_0)}$, μια σχέση δηλαδή αναλογίας της έντασης ως προς τη τετραγωνική ρίζα του $(T_1 - T)$, και αντιστοιχίζεται, σε σημείο M_2 της Αρχικής Φάσης. Όσον αφορά τη γραμμή G, η πρώτη υπόθεση είναι ότι είναι πιο γραμμική. Παρόλα αυτά, αν προσέξει κανείς στο σχήμα 4.13, θα δει ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 470K αποκτάει μια αντίστοιχη καμπυλότητα, η οποία αντιστοιχεί τη προέλευση της γραμμής G επίσης στο σημείο M_2 της Αρχικής Φάσης.

4.3 Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η μετάβαση που παρουσιάζει ο κρύσταλλος $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}-2\text{MC}$, με φασματοσκοπία Raman. Οι μετρήσεις που έγιναν σε παράλληλες πολώσεις, οδήγησαν σε 3 συμπεράσματα :

1. Όσον αφορά το Soft Mode, έγιναν μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, η χρήση των οποίων οδηγεί στην υπόθεση ότι η κορυφή A' της εργασίας [18] είναι το Soft Mode που παρατήρησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, με τη ψύξη του δείγματος, έγινε ορατή η προέλευσή του, καθώς και τμήμα της εξάρτησης της συχνότητάς του από τη θερμοκρασία.
2. Η μελέτη της γραμμής C επιβεβαίωσε τις παλαιότερες δημοσιεύσεις, παρόλα αυτά δημιούργησε σαφείς υπόνοιες για την ύπαρξη δύο μεταβάσεων με θερμοκρασιακή απόσταση $\Delta T=1,7\text{K}$.
3. Τέλος, αναγνωρίστηκε μια νέα κορυφή, η οποία έχει χαρακτηριστικά παραμέτρου τάξης, η κορυφή G η οποία βρίσκεται στη περιοχή 212cm^{-1} 218cm^{-1} . Η συμπεριφορά της, η προέλευσή της και η θερμοκρασία μηδενισμού της έντασής της υπονοούν ένα συσχετισμό με τη μετάβαση που παρουσιάζει η κορυφή C στη θερμοκρασία των 496.2K

Παράρτημα Α΄

Συλλογή δεδομένων

Η μελέτη της θερμοκρασιακής απόκρισης ενός φάσματος, απαιτεί τη λήψη και επεξεργασία ενός σημαντικού όγκου δεδομένων. Τα περισσότερα προγράμματα που χρησιμοποιούνται για το fitting σε μετρήσεις φασμάτων ενώ είναι φτιαγμένα για να δουλεύουν πολλά φάσματα ταυτόχρονα, δημιουργούν μη πρακτικά αρχεία, η μεταφορά δεδομένων από τα οποία αποτελεί μια άσκοπα επίπονη διαδικασία. Στο παρακάτω κείμενο θα αναπτυχθούν δύο βασικές διεργασίες που επιτρέπουν ένα ταχύτερο ρυθμό απόκτησης των εν λόγω δεδομένων, έτσι ώστε ο χρήστης να μπορεί να επικεντρωθεί στην ουσιαστική μελέτη των αποτελεσμάτων, και όχι σε τυπικές διαδικασίες επικόλλησης δεδομένων. Με μια προσεκτική διαδικασία ονομασίας αρχείων, ο εκάστοτε χρήστης μπορεί να γλυτώσει από σημαντικά χρονοβόρες διαδικασίες. Το παρόν δεν έχει σκοπό να περιγράψει τη χρήση των προγραμμάτων, αλλά περισσότερο να αποτελέσει έναν οδηγό για ταχύτερη συλλογή των δεδομένων που έχουν προκύψει από τη υπάρχουσα επεξεργασία.

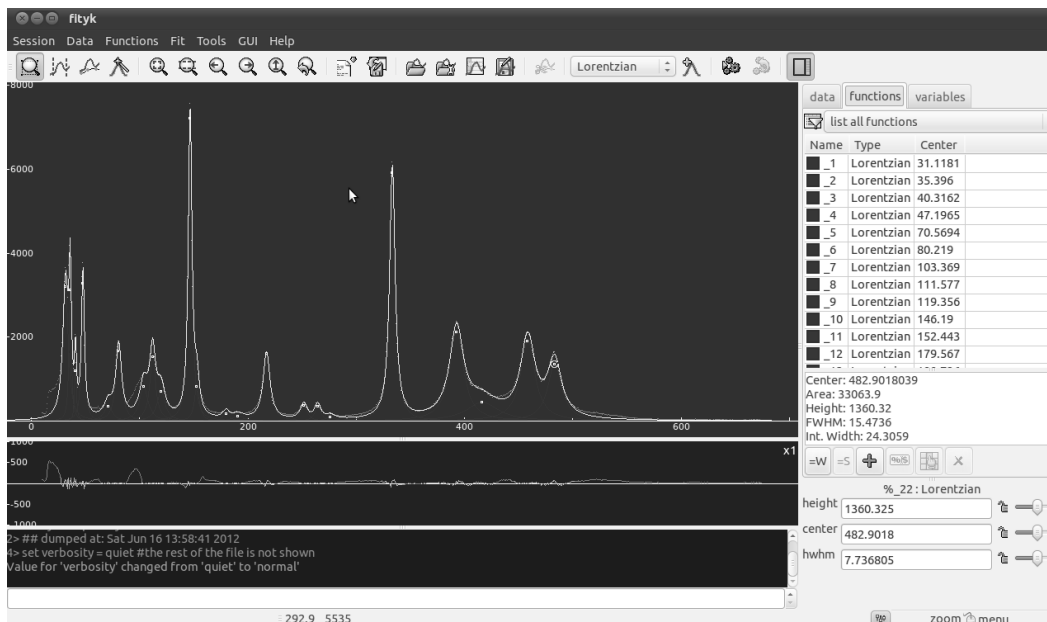
Α΄.1 Λογισμικό FitYK

Το FitYK αποτελεί ένα δωρεάν λογισμικό όπου οποιοσδήποτε χρήστης Linux συστήματος μπορεί να εγκαταστήσει με τη χρήση της εντολής (Αναλόγως πάντα της διανομής):

```
sudo apt-get install fityk
```

Διαφορετικά, ο χρήστης περιβαλλόντων τύπου WindowsTM μπορεί εύκολα να βρει δωρεάν εκδόσεις του στο διαδίκτυο.

Αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρηστικό πρόγραμμα, με δυνατότητες όπως το “κλείδωμα”



Σχήμα Α'.1: Τυπική οθόνη χρήσης του λογισμικού FitYK

των παραμέτρων έκαστης συνάρτησης, ενώ το ισχυρό του σημείο είναι η απεικόνιση κάθε συνάρτησης ξεχωριστά, διευκολύνοντας το χρήστη να αποφύγει αποτελέσματα fitting τα οποία αποτελούν μη-ρεαλιστικά αποτελέσματα (π.χ. Lorentzian κατανομές με αρνητικό ύψος). Βασικό του μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι δεν υπολογίζει σφάλματα στα αποτελέσματά του. Αποτελεί μια καλή επιλογή για απλά φάσματα λίγων κορυφών ενώ η εκμάθηση της χρήσης και των δυνατοτήτων του αποτελεί υπόθεση λεπτών.

Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω, η σωστή ονομασία των αρχείων, αποτελεί το σημείο κλειδί για τη σωστή συλλογή των δεδομένων. Για να μπορέσει ο χρήστης να “τραβήξει” τα στοιχεία κάθε fitting αρκεί, με την ολοκλήρωση του fitting να επιλέξει Functions → Export Peak Parameters. Με αυτή την επιλογή θα ανοίξει η μάσκα για την αποθήκευση ενός *.peaks αρχείου. Η ονοματολογία που ακολουθήθηκε ήταν *reakτιμή_θερμοκρασίας.peaks*, π.χ. *peak020.peaks*. Η έξοδος της παραπάνω εντολής ήταν ένα ASCII αρχείο με την εξής μορφή: Peak Type Center Height Area FWHM parameters...

```
%_1 Lorentzian 21.9401 2593.75 52142.1 12.798 2593.75 21.9401 6.39898
%_2 Lorentzian 30.8395 1763.62 28388.4 10.2474 1763.62 30.8395 5.12372
%_3 Lorentzian 36.7611 13568.7 90508.9 4.24652 13568.7 36.7611 2.12326
%_4 Lorentzian 45.9386 897.068 4050.52 2.87452 897.068 45.9386 1.43726
%_5 Lorentzian 67.459 803.072 25229.2 20 803.072 67.459 10
```

Με αυτό το τρόπο, έχει γίνει το πρώτο βήμα, η εξαγωγή δηλαδή των απαραίτητων στοιχείων για τις 5 πρώτες Lorentzian κατανομές που χρησιμοποιήθηκαν στη θερμοκρασία των 293K, όπως φαίνεται στο παράδειγμα. Δουλεύοντας με παρόμοιο τρόπο σε όλο το φάσμα θερμοκρασιών, ο χρήστης θα έχει στο δίσκο του ένα πλήθος αρχείων ίσο με το σύνολο των θερμοκρασιών που μετρήθηκαν. Το επόμενο και τελικό βήμα είναι η χρήση ενός shell script φτιαγμένου να τραβήξει από κάθε *.peaks αρχείο τα κατάλληλα νούμερα που χρειάζεται για να γίνει σωστά η συγκέντρωση των παραπάνω στοιχείων. Ο στόχος προς τον οποίο κινείται αυτή η διαδικασία είναι ένας δισδιάστατος πίνακας, που να περιλαμβάνει την τιμή π.χ. του ύψους κάθε κορυφής για κάθε θερμοκρασία. Έχει δηλαδή για άξονες Θερμοκρασία-Αριθμός_Κορυφής, και σε κάθε κελί να υπάρχει η ζητούμενη τιμή.

Αυτό επιτυγχάνετε με τη χρήση του εξής κώδικα :

```
# ! /bin/tcsh -f
cd /media/Data/Dropbox/Diplomatiki/Readings/06062012
awk '{printf s $ Αριθμός στήλης 3 ;s=FS}END{print " " }'
```

Ονόματα αρχείων αυστηρά με τη σειρά που αυξάνεται ή μειώνεται η θερμοκρασία, χωρισμένα με κενό > w-center.dat

Προφανώς, η εντολή cd αλλάζει το directory προς το φάκελο που ο χρήστης έχει τα αρχεία τύπου *.peaks. Το w-center.dat είναι το αρχείο το οποίο το script χρησιμοποιεί σαν έξοδο. Τρέχοντας το script, θα τραβήξει από κάθε αρχείο με τη σειρά που γράφηκαν, τη 3^η στήλη, θα τη μετατρέψει σε σειρά, και θα προχωρήσει στο επόμενο αρχείο. Αυτή η διαδικασία θα δημιουργήσει ένα αρχείο *.dat το οποίο αποτελείται από μια τεράστια γραμμή που ανά τακτά διαστήματα, κάθε πλήθος μετρήσεων, θα περιλαμβάνει μια ίδια τυχαία επικεφαλίδα. Επιλέγοντας Ctrl+H δηλαδή αντικατάσταση στο επεξεργαστή κειμένου που χρησιμοποιεί ο χρήστης, και αντικαθιστώντας όλες τις τυχαίες επικεφαλίδες με το χαρακτήρα \n, η τεράστια γραμμή μετατρέπεται σε ένα πίνακα, εύκολα επικολλήσιμο σε οποιοδήποτε πρόγραμμα αναπαράστασης δεδομένων (π.χ. MS Excel, OpenOffice Spreadsheet, Grapher μεταξύ άλλων).

Αυτό τη σημείο απαιτεί μια ιδιαίτερη προσοχή καθώς, για να φτιάξει ο χρήστης ένα γράφημα, θα πρέπει να καταχωρήσει χειροκίνητα σε μια καινο-

ύργια στήλη τις τιμές της θερμοκρασίας που πραγματοποίησε τις μετρήσεις, όπως επίσης και τίτλους σε κάθε στήλη. Υπενθυμίζουμε ότι η κάθε στήλη δείχνει την εξέλιξη ενός συγκεκριμένου μεγέθους, μιας συγκεκριμένης κορυφής στον άξονα της θερμοκρασίας.

Τέλος, στο παρόν τμήμα κώδικα που αναπτύχθηκε, λείπει μόνο μια αντιστοιχία μεταξύ στηλών που επιλέγει να διαβάσει από τα *.peaks αρχεία και του μεγέθους που συλλέγεται. Όπως φαίνεται στο παρόντα κώδικα, επιλέγοντας τη στήλη 3, στέλνουμε δεδομένα σε ένα αρχείο w-center.dat, το οποίο προφανώς, συλλέγει τα δεδομένα για το κέντρο κάθε κατανομής. Αντιγράφοντας τον κώδικα αυτούσιο και αλλάζοντας τον αριθμό που έχει, και το τελικό αρχείο, ο χρήστης μπορεί με μια κίνηση να ταξινομήσει τα νούμερα σε 4 διαφορετικά αρχεία, όσες είναι δηλαδή και οι παράμετροι της Lorentzian κατανομής (3 + εμβαδόν). Πιο συγκεκριμένα είναι:

- Επιλέγοντας τον αριθμό “3” δηλαδή τη τρίτη στήλη, συλλέγει δεδομένα για το κέντρο της κάθε κατανομής. Η αποστολή γίνεται σε ένα αρχείο ονομασμένο (προαιρετικά) w-center.dat.
- Επιλέγοντας τον αριθμό “4” δηλαδή τη τέταρτη στήλη, συλλέγει δεδομένα για το ύψος της κάθε κατανομής. Η αποστολή γίνεται σε ένα αρχείο ονομασμένο (προαιρετικά) w-height.dat.
- Επιλέγοντας τον αριθμό “5” δηλαδή τη πέμπτη στήλη, συλλέγει δεδομένα για το εμβαδόν της κάθε κατανομής. Η αποστολή γίνεται σε ένα αρχείο ονομασμένο (προαιρετικά) w-area.dat.
- Επιλέγοντας τον αριθμό “6” δηλαδή τη έκτη στήλη, συλλέγει δεδομένα για το πλάτος της κάθε κατανομής. Η αποστολή γίνεται σε ένα αρχείο ονομασμένο (προαιρετικά) w-FWHM.dat.

Ο χρήστης μπορεί εν τέλει να φτιάξει έναν κώδικα με τη παρακάτω μορφή, ο οποίος θα του επιτρέπει να παράξει και τα 4 αρχεία σε ένα τρέξιμο:

```
# ! /bin/tcsh -f
```

```
cd /media/Data/Dropbox/Diplomatiki/Readings/06062012
```

```
awk '{printf s $3;s=FS}END{print " " }'
```

Ονόματα αρχείων αυστηρά με τη σειρά που αυξάνεται ή μειώνεται η θερμοκρασία, χωρισμένα με κενό > w-center.dat

```
awk '{printf s $4;s=FS}END{print " " }'
```

Ονόματα αρχείων αυστηρά με τη σειρά που αυξάνεται ή μειώνεται η θερμοκρασία, χωρισμένα με κενό > w-height.dat

```
awk '{printf s $5;s=FS}END{print " " " }'
```

Ονόματα αρχείων αυστηρά με τη σειρά που αυξάνεται ή μειώνεται η θερμοκρασία, χωρισμένα με κενό > w-area.dat

```
awk '{printf s $6;s=FS}END{print " " " }'
```

Ονόματα αρχείων αυστηρά με τη σειρά που αυξάνεται ή μειώνεται η θερμοκρασία, χωρισμένα με κενό > w-FWHM.dat

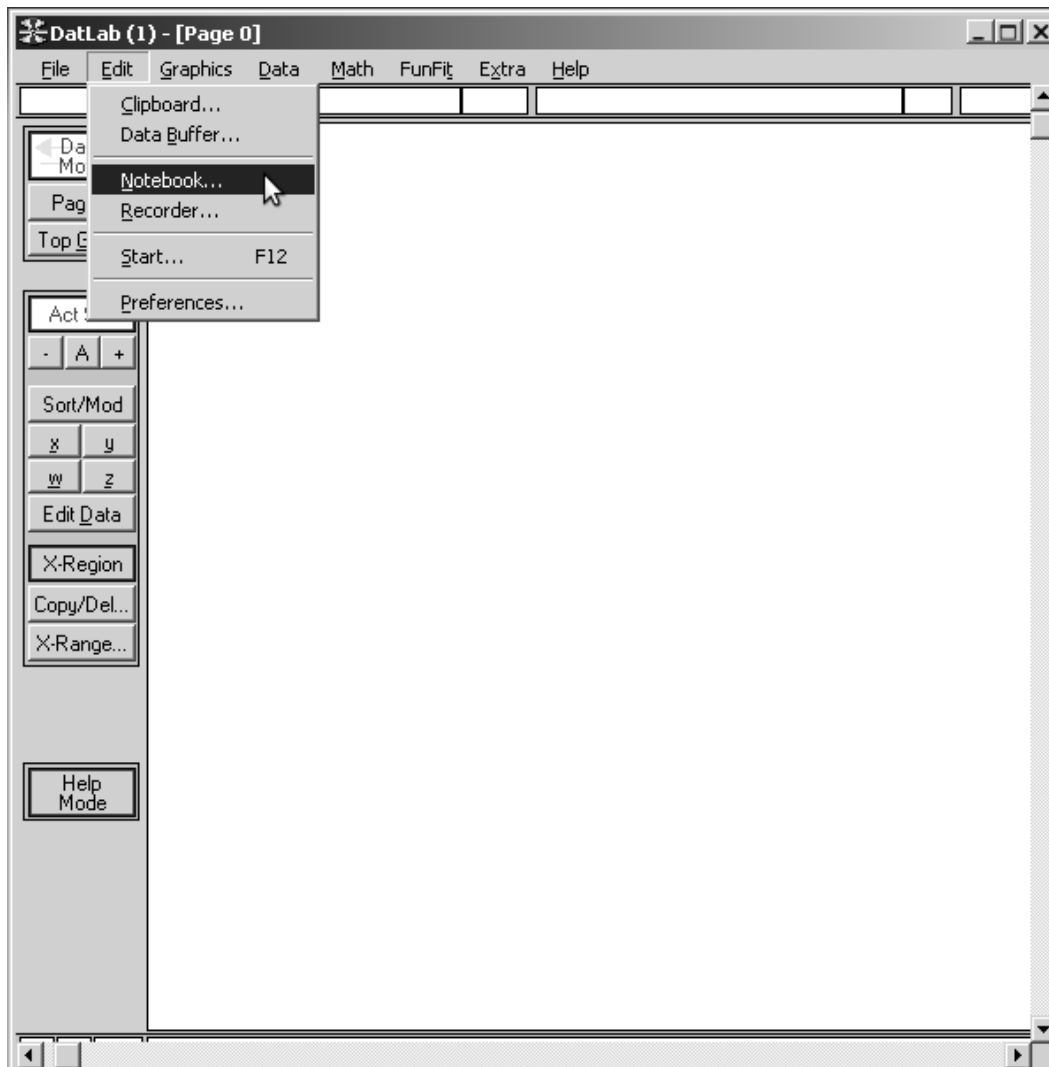
A.2 Λογισμικό DatLab

Το λογισμικό DatLab είναι και αυτό ένα πρόγραμμα του οποίου η βασική λειτουργία είναι το fitting, η προσαρμογή δηλαδή εξισώσεων πάνω σε πειραματικά δεδομένα. Συγκριτικά με το προηγούμενο πρόγραμμα, παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού σφαλμάτων. Παρόλα αυτά, τα βασικά του μειονεκτήματα είναι ότι απαιτεί πολύ προσοχή και λεπτομερή έλεγχο στα αποτελέσματα που δίνει, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει γραφικά όπως στο FitYK. Το δεύτερο πρόβλημα που μπορεί να αντιμετωπίσει ο χρήστης είναι ότι αν και πρόγραμμα περιβάλλοντος τύπου WindowsTM, όντας 16-bit, υπάρχουν θέματα ασυμβατότητας σε εκδόσεις μετέπειτα των XPTM. Παρόλα αυτά, έτρεξε απροβλημάτιστα στον εξομοιωτή Wine του περιβάλλοντος Linux.

Προσπερνώντας το τρόπο με τον οποίο ο χρήστης εργάζεται στο πρόγραμμα, θα γίνει μια μικρή αλλαγή στο τρόπο αποθήκευσης των δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα, ο χρήστης μετά από κάθε fitting, έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύσει σε ξεχωριστό αρχείο το κάθε αποτέλεσμα. Στη συγκεκριμένη διαδικασία, θα εκμεταλλευτούμε το γεγονός, ότι το πρόγραμμα μπορεί να χρησιμοποιεί ένα αρχείο τύπου *.txt ως σημειωματάριο (notepad) και να αποθηκεύει αυτόματα όλα τα δεδομένα εκεί.

Επιλέγοντας Edit→Notebook ορίζει κανείς αυτό το αρχείο. Έτσι, όποτε ολοκληρώνεται ένα fitting, ο χρήστης αντί να επιλέγει Save επιλέγει “Note..” . Με αυτό το τρόπο όλα τα αποτελέσματα στέλνονται αυτόματα στο επιλεγμένο αρχείο. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να γίνουν 3 βασικές διευκρινήσεις:

- Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, είναι πολύ σημαντικός ο τρόπος που θα επιλέξει κανείς να ονομάσει τα αρχεία του. Στη περίπτωση της παρούσας διπλωματικής, ένα τυπικό όνομα ήταν το SOI223_5.txt, καθώς τα WindowsTM δεν επιτρέπουν τη χρήση πάνω από μιας τελείας. Καθώς η έξοδος του DatLab περιλαμβάνει το τίτλο του αρχείου (το οποίο αρχείο είναι το φάσμα), είναι μια καλή ευκαιρία για το χρήστη να εισαγάγει τη πληροφορία που διαφοροποιεί τα δύο φάσματα. Στη προκειμένη περίπτωση, τη θερμοκρασία.



Σχήμα Α'.2: Τυπική οθόνη χρήσης του λογισμικού DatLab

- Το δεύτερο και βασικό ζήτημα για τη λειτουργία του κώδικα είναι να μην υπάρξει χειροκίνητη παρέμβαση στο αρχείο Notebook του DatLab, καθώς ο κώδικας βασίζεται ακριβώς σε αυτό το πράγμα, τη σαφή δηλαδή δομή που έχει αρχείο αυτό.
- Τέλος, το fitting που έγινε γινόταν σε μια κορυφή τη φορά, αντιστοιχήθηκε δηλαδή ένα αρχείο τύπου Notebook για κάθε κορυφή, καθώς, περισσότερα δεδομένα θα ήταν δυσανάγνωστα. Υπενθυμίζεται εδώ ότι σε αντίθεση με το FitYK, το DatLab περιλαμβάνει σφάλματα, άρα, δίνει

πολύ περισσότερα στοιχεία.

Πριν παρατεθεί ο κώδικας, παρουσιάζεται τμήμα του αποτελέσματος που καλείται να διαβάσει:

```
[FIT RESULT]
FUNCTION : NEW (File Input)
DATAFILE : SOI-000.txt
X-RANGE : 201.42285 229.28815
FIT: N=43 Data, M=5 FitParams out of 8
SIGMA=SAME (1.4E+01), EPS=0.01, CONF=68%
DCHI2_REL = 4.486E-07    Converged (DCHI2R<EPS)
CHI2      = 1.190E+02    RMSDev = 2.422E+01
CHI2/(N-M)= 3.134E+00 << Expected 1 ± 0.22
```

```
FUNCODE : LB+L1
%LB Manual Linear BGRD (4) -
1    Xo    :F 2.4170682E+02
2    A0    : -2.4772029E+01 ± 4.72E+01
3    A1    : -4.2165363E+00 ± 1.31E+00
4    A2    :F 0.0000000E+00
%L1 Lorentzian (4) **Area= 1.867E+04
5    Pos1  : 2.1691104E+02 ± 7.77E-02
6    Amp1  : 1.5759095E+03 ± 3.31E+01
7    Wid1  : 7.5452861E+00 ± 3.37E-01
8    Mix1  :F 1.0000000E+00
#
```

```
[FIT RESULT]
```

```
.
.
```

Όπως φαίνεται, σε αυτή τη διαδικασία fitting αναγνώστηκε το αρχείο SOI-000.txt, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της Lorentzian κατανομής για την υπό μελέτη κορυφή, βρίσκονται στις 4 προτελευταίες γραμμές του κειμένου. Τοποθετήθηκε και η αρχή του επόμενου fit καθώς χρειάζεται να γνωρίζει ο χρήστης το ακριβές μήκος της εξόδου το προγράμματος. Για τη καλύτερη κατανόηση του κειμένου, υπενθυμίζουμε ότι η πρώτη γραμμή στη perl έχει αρίθμηση "0".

Παρακάτω ακολουθεί ο κώδικας, γραμμένος για να διαβάσει ένα αρχείο¹.

¹Ευχαριστίες στην φοιτήτρια της σχολής HMMY, Ιωάννα Αλιφιανάκη της σχολής HMMY για

```

#!/usr/bin/perl
my @lines;

open(DATA, "Όνομα αρχείου εισόδουprevorder.TXT") or die "Can t open data";
@lines = <DATA>;
close (DATA);

open(DATA2, ">>a-Όνομα αρχείου εξόδουprevorder.out")) or die "Can t open file";
my $i;

for ($i=0; $i< Γραμμές αρχείου εισόδου 1176 ; $i=$i+ Πλήθος γραμμών κάθε fit 24 )
{
# Σε αυτό το σημείο του κώδικα παίρνει τις ζητούμενες γραμμές και κάθε
γραμμή
# γίνεται ένα οριζόντιο διάνυσμα.
@soi = split(/\s+/, $lines[$i+2]);
@area = split(/\s+/, $lines[$i+16]);
@pos = split(/\s+/, $lines[$i+17]);
@amp = split(/\s+/, $lines[$i+18]);
@wide = split(/\s+/, $lines[$i+19]);

#Και σε αυτό το σημείο, αναθέτει σε μια μεταβλητή από ένα στοιχείο των
#οριζοντίων διανυσμάτων που έχει φτιάξει.
$r_soi = pop(@soi); →Τελευταίο στοιχείο της γραμμής @soi
$r_area = pop(@area); →Τελευταίο στοιχείο της γραμμής @area
$r_pos_1 = pop(@pos); → Τελευταίο στοιχείο της γραμμής @pos
$r_pos_2 = pop(@pos); →Προτελευταίο στοιχείο της γραμμής @pos
$r_pos_3 = pop(@pos); →Προ-προτελευταίο στοιχείο της γραμμής @pos
$r_amp_1 = pop(@amp);
$r_amp_2 = pop(@amp);
$r_amp_3 = pop(@amp);
$r_wide_1 = pop(@wide);
$r_wide_2 = pop(@wide);
$r_wide_3 = pop(@wide);

#Τελική εκτύπωση πριν προχωρήσει στην επόμενη μέτρηση. print DATA2
"$r_soi,$r_area,$r_pos_3,$r_pos_1,$r_amp_3,$r_amp_1,$r_wide_3,$r_wide_1\n";
}

```

τη παροχή του κώδικα.

```
} close (DATA2);
```

Σε μια απλή περιγραφή, ο κώδικας διαβάζει το συνολικό κείμενο, και το χωρίζει σε πακέτα των 24 γραμμών. Στη συνέχεια πάει σε κάθε πακέτο, και “αρπάζει” τις συγκεκριμένες σειρές που του δίνει ο χρήστης, και τις μετατρέπει σε μονοδιάστατα οριζόντια διανύσματα. Μετά, καταχωρεί σε μεταβλητές τα κατάλληλα κελιά που του ζητήθηκαν, και τα εκτυπώνει σε μια γραμμή.

Όπως είναι προφανές, θα εκτυπώσει τόσες γραμμές όσα είναι και τα fitting που έγιναν. Η δομή κάθε γραμμής όπως γράφεται από το παραπάνω κώδικα, είναι:

Αρχείο, Εμβαδό, Θέση, Σφάλμα_Θέσης, Ύψος, Σφάλμα_ύψους, FWHM, Σφάλμα_FWHM

με παράδειγμα το :

```
SOI-000.txt ,5.572E+04, 3.3301805E+02, 3.17E-02, 6.0249479E+03, 6.47E+01,  
5.8878601E+00, 1.00E-01
```

```
.  
. .  
. . .
```

Έχοντας καταφέρει να κατασκευάσει κανείς αυτό το αρχείο, το μόνο που χρειάζεται είναι να κάνει απλές αντικαταστάσεις στο αρχείο, ώστε να μείνει μόνο ο αριθμός στο πρώτο στοιχείο κάθε γραμμής, που στη παρούσα εργασία δείχνει τη θερμοκρασία. Καθώς οι στήλες είναι και αυτές με τη σειρά τους χωρισμένες με κόμμα, οποιοδήποτε πρόγραμμα αναπαράστασης δεδομένων, μπορεί να εισαγάγει με ευκολία το παραπάνω αρχείο.

Βιβλιογραφία

- [1] V.K.Wadhawan - Material Science Bulletin Vol.6 No.4 - Ferroelasticity. Springerlink, September 1984, pp 733-753.
- [2] V.K.Wadhawan(1991) - Ferroelasticity: Introductory survey and present status, Phase Transitions: A Multinational Journal, 34:1-4, 3-18
- [3] V.K.Wadhawan - Phase Transitions (1982)
- [4] Aizu,K. 1972a - Phys. Soc. Japan 32 1287
- [5] J.D. Lee, Y. Chen, A. Eskandarian - A micromorphic electromagnetic theory - <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbr.2011.03.031>
- [6] Enej Ilievski - Landau Theory of Phase Transitions from group theoretical perspective. University of Ljubljana, March 2011
- [7] Kopstik V.A. 1968 Sou. Phys. Cryst. **12** 667
- [8] Aizu,K. 1970a Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals - Phys. Rev. B, 2, 754-772
- [9] V.K.Wadhawan(1982) - Ferroelasticity and related properties of crystals, Phase Transitions: A Multinational Journal, 3:1, 3-103
- [10] David W. Hahn - Raman Scattering Theory. Department of Mechanical and Aerospace Engineering-University of Florida. Feb.2007
- [11] Ι.Ράπτης - Σημειώσεις του εργαστηρίου “Φασματοσκοπία Raman”
- [12] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown - Introductory Raman Spectroscopy. Academic Press 2003
- [13] M. S. Dresselhaus - Applications of Group Theory to Physics of Solids. Springer Editions 2008.

- [14] D.L.Rousseau,R.P.Bauman, S.P.S.Porto - Normal Mode Determination in Crystals
- [15] P.Nitsche, V.Kramer, M.Schuhmacher and A.Bussman - Preparation and properties of ferroelectric/ferroelastic polytypes of antimony(III) oxide iodine, Sb_5O_7I . Journal of Crystal Growth 42 (1977) 549-559 North Holland Publishing Company
- [16] P.Nitsche, V.Kramer, M.Schuhmacher - Vapour growth of antimony-oxide-iodide Sb_5O_7I and its ferroelastic properties. Journal of Crystal Growth 24/25 (1974) 179-182 North Holland Publishing Company
- [17] J.O. Bovin, Acta Cryst. B32 (1976) 1771.
- [18] W.Prettl K.H.Rieder - Raman scattering study and symmetry aspects of the phase transition in ferroelastic Sb_5O_7I Physical Review B Vol.14 Number 5 September 1976
- [19] V.Kramer - The crystal structure of ferroelastic Antimony(III)Oxide Iodide $\alpha-Sb_5O_7I$ Acta Cryst. (1975). **B31**,234
- [20] J.Zak - The Irreducible Representations of Space Groups, W. A. Benjamin, 1969
- [21] Harold T.Stokes Dorian M.Iatch - Isotropy Subgroups of the 230 Crystallographic Space Groups, World Scientific, 1988
- [22] W.Prettl K.H.Rieder P.Nitsche - Raman scattering investigation of Ferroelastic Sb_5O_7I crystals,Z. Physik B 22,49-58,(1975)