



Българска академия на науките
Институт по физика на
твърдото тяло
„Акад. Георги Наджаков”



Вихрен Трифонов Томов

**Израстване и изследване на физични свойства на
сложнооксидни кристали в системите
Pb-Mn-Ni-O, Pb-Mn-Ni-Ti-O и Cu-B-O**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”
по специалност: „Физика на кондензираната материя “

Научни консултанти:
проф. Дфн. Марин М. Господинов
доц. Д-р Петър Рафаилов

Рецензенти:
.....
.....

София, 2017

Данни за дисертационния труд:

Дисертацията се състои от уводна, обща, специална и заключителна част (Извод), разположени на 100 страници и включващи 54 фигури, 6 таблици и 105 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита от научен семинар на направление „Функционални материали и наноструктури”, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков”-БАН, състоял се на 22.05.2017 година.

ISSP-BAS-2017 PhD 020

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от часа в зала на Институт по Физика на Твърдото тяло „Акад. Г. Наджаков”-БАН, бул. „Цариградско шосе” 72, пред научно жури в състав:

1. проф. дфн Марин Господинов
2. проф. дфн Хассан Шамати
3. проф. дфн Огнян Петров
4. доц. д-р Димитрина Керина
5. доц. д-р Илиана Апостолова

УВОД

Израстването на кристали по метода на високотемпературните разтвори е един от най-разпространените начини за получаване на монокристали от оксиди. Поради ниската температура на кристализация, израстваните по този начин проби се отличават с високо качество, дължащо се на малката концентрация на структурните дефекти и сравнително ниското ниво на включвания. Същевременно това дава възможност за по-добър контрол върху процеса на израстване. Метода е използван за получаване на най-различни монокристали – магнитните ферити израствани през 1970-те, свръхпроводниците разработвани през 1980-те, множество фероелектрически материали и т.н. В това число влизат и сложнооксидните кристали като мангановите оксиди и медния метаборат.

Монокристалите от манганови оксиди стават обект на сериозен интерес и интензивни изследвания от средата на предишното столетие. През 50-те години се появява първата сериозна работа върху манганати ^[1]. В нея Jonker и Van Santen разглеждат представители на този клас съединения, при които прехода към феромагнитно състояние е съпроводен с чувствително нарастване на проводимостта им. Това явление е обяснено с обмена на електрони между манганови йони с различна валентност ^[2] – т.нар механизъм ‘double exchange’. Volger ^[3] описва манганати, при които се наблюдава намаляване на магнитосъпротивлението с пик в близост до температурата на Кюри. Наличието на манганови йони с различен спин – в случая $Mn^{(3+)}$ и $Mn^{(4+)}$ – и механизмите ‘double exchange’ и ‘superexchange’ ^[4] водят и до друг интересен феномен, характерен за тези материали – в зависимост от валентността на двата манганови йона, сдвоени чрез кислородния анион, се наблюдава феромагнетизъм или антиферомагнетизъм ^[5]. Интересна промяна получава нов тласък през 90-те години с откриването на гигантското магнитосъпротивление в съединения от този клас (Нобелова премия за 2007-ма година). Този ефект се изразява в значително (до 10^7) намаляване на съпротивлението на материала при прилагане на магнитно поле от няколко Тесла ^[6, 7]. Едно от най-важните и интересни свойства на мангановите оксиди е силната връзка между техните магнитни и транспортни свойства. Едновременната промяна на проводимост и намагнитване при преминаване през температурата на Кюри се наблюдава сред редица феромагнитни манганови

оксиди с кристална структура ^[8] при дотиране и съответно промяна във валентността на мангановите йони. В този случай прехода парамагнит - феромагнит е съпроводен с преход от диелектрик към метал ^[7].

Наличието на феромагнетизъм и фeroелектричество в една фаза на някои материали дава възможност да се влияе на електрическата (магнитната) поляризация чрез магнитното (електрическото) поле. Това прави техните свойства още по-интересни, а самите материали – с много широки възможности за приложение. Веществата известни като 'мултифероици', проявяват едновременно поне 2 от свойствата фeroелектричество, феромагнетизъм и фeroеластичност ^[9]. При фeroеластичите прилагането на външно напрежение води до промяна на кристалната решетка в ново, устойчиво състояние. Доколкото в настоящата работа от интерес са само първите две свойства, то под 'мултифероици' тук ще се има в предвид материали, проявяващи в една фаза фeroелектричество и феромагнетизъм. Мултифероиците са изключително интересни както поради техните свойства, за част от които все още няма изчерпателно обяснение, така и поради многобройните, обещаващи приложения, основно, но не само, в областите електронни компоненти за сензори, памети ^[10], спинтроника ^[11] и пр. В този клас съединения попадат множество манганови оксиди със смесена валентност на мангановите йони.

Част от дисертацията е посветена на монокристали от меден метаборат (CuB_2O_4) - израстване и Раманова спектроскопия . Медният метаборат е система с интересни магнитни, акустични, диелектрични и магнитооптични свойства. Сложната кристална структура, където йони Cu^{2+} са разположени на симетрично нееквивалентни позиции, води до различни магнитни фази, започвайки от антиферомагнитно подреждане под $T_N = 21 \text{ K}$ ^[12]. Магнитните фази се появяват в резултат на взаимодействия между и в самите медни подрешетки. Освен интересно магнитно поведение, медният метаборат демонстрира и множество линейни и нелинейни оптични свойства, като генериране на втора хармонична под действието на магнитно поле ^[13, 14], магнито-електрични дихроични сигнали ^[15] и магнитно-индуцирана хиралност ^[16]. Изследването на нискотемпературните оптични абсорбционни спектри и спектрите от генерирана втора хармонична установява наличието на 6

безфононни линии с извънредно богата структура от фононни сателитна ивица^[17], която изглежда екзотична за 3-д материал като CuV_2O_4 . Наличието на такава структура води до няколко скорошни изследвания на динамиката на решетката и вибронните спектри на CuV_2O_4 ^[18, 19], в които чрез детайлни инфрачервени и Раманови изследвания са установени почти всички фононни модове от центъра на зоната на Брилуен. При Рамановите измервания на поларни фонони в тези работи основно се набляга на надлъжните оптични модове. Тук са представени резултати от Раманова спектроскопия, комбинирана с въртене на пробата около различните кристалографски оси. Това позволява измерването на няколко напречни оптични фонона, известни до момента само от инфрачервени изследвания.

Обосновка

Поради взаимните връзки между спин, заряд, орбиталните степени на свобода и тези на решетката, мангановите оксиди са материали, чийто свойства са подходящи както за чисто научни изследвания, така и за практически приложения. Основен предмет на тази работа е синтеза и изследването на някои свойства и параметри на монокристали в системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O . Това са нови и неизследвани манганови оксидни съединения, а първоначалният интерес към тях се дължи основно на очакванията, че в някоя от тези системи е възможно да бъдат наблюдавани мултифероични свойства. Тези очаквания са базирани отчасти на свойствата на монокристали от оловен манганат ($\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$), синтезирани през 70-те години на миналия век^[20-22] и изследвани обстойно през последното десетилетие^[23-28]. Оловният манганат има псевдохексагонална орторомбична слоиста структура, подобна на минерала Зензениит ($\text{Pb}_3(\text{Fe},\text{Mn})_7\text{O}_{15}$)^[29], а мангана участва с две различни валентности - $\text{Mn}^{(3+)}$ и $\text{Mn}^{(4+)}$. Освен диелектрични аномалии, поведение на релаксор между 110 и 180 К и ефект на Ян-Телер, оловният манганат демонстрира близко антиферомагнитно поведение под 160 К и далечно под 70 К.

Състава на двете системи е избран поради следните причини:

Присъствието на олово се обуславя от факта, че оловният оксид е най-подходящият разворител за компонентите на разглежданите системи.

Същевременно оловният йон Pb^{2+} има $6s^2$ двойка електрони ^[30] което влияе много силно на подреждането и може да доведе до спонтанна електрическа поляризация. По подобен начин двойката $6s^2$ електрони в йоните на Bi^{3+} играе решаваща роля за магнитоелектричните свойства на един от най-интересните магнитоелектрици $BiMnO_3$ ^[31]. Оловото е елемент от група 4, известен от древността, с атомен номер 82 и атомна маса 207.2, Температурата му на топене е $327.46\text{ }^\circ\text{C}$, йонния радиус – 1.19 \AA , а електронната му конфигурация - $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

Ti е елемент от групата на преходните метали с йонен радиус 0.605 \AA , атомен номер 22 и атомна маса 47.867. Температурата на топене на титана е $1670\text{ }^\circ\text{C}$, а електронната му конфигурация - $[Ar] 3d^24s^2$. Известно е, че фероелектрично подреждане е свързано с наличие на постоянна поляризация, т.е. положителните и отрицателните заряди в решетката на кристала са пространствено отместени едни спрямо други. Характерно за титана е наличието на незапълнен d-слой – това води до висока поляризуемост в оксиди, в резултат на което възникналите електрични диполи биха могли да заемат фероелектрична или антифероелектрична подредба. Добавянето на Ti към системата Pb-Mn-Ni-O би могло да доведе до поява на фероелектрична фаза.

Ni е преходен метал с атомен номер 28, атомна маса 58.7 и температура на топене $1453\text{ }^\circ\text{C}$. Йоният му радиус е между 0.62 \AA и 0.69 \AA в зависимост от координацията, а електронната му конфигурация - $[Ar]3d^84s^2$. Той е широко използван в производството на магнитни сплави. Наред с Fe, Co от същата група и няколко редкоземни метала, Ni е един от малкото елементи-феромагнити, като тези негови свойства се проявяват при стайна температура – температурата му на Кюри е $355\text{ }^\circ\text{C}$. Добавянето на никел към оловния манганат би следвало да окаже влияние върху магнитните свойства на тази система.

Mn е от групата на преходните метали, с атомен номер 25, атомна маса 54.938 и температура на топене $1246\text{ }^\circ\text{C}$. Електронната му конфигурация е $[Ar] 3d^54s^2$, а йонния му радиус е между 0.67 и 0.81 \AA . Парамагнитните Mn йони в решетката могат да доведат до далечно магнитно подреждане – в множество манганови оксиди, независимо от тяхната структура, е наблюдавано едновременно

далечно магнитно подреждане и спонтанна електрическа поляризация. Интерес представлява и присъствието в оловния манганат на манганови йони с различна валентност (Mn^{3+} и Mn^{4+}), които в зависимост от мястото им в решетката могат да влияят на магнитното поведение на материала, подобно на дотираните манганати ^[32]. Несъвпадането на центровете на йони с различна валентност в кристалната клетка също може да доведе до спонтанна електрическа поляризация ^[33].

От структурна гледна точка, поради разликата между йонните радиуси на оловото от една страна (1.19 \AA) и Mn, Ni, Ti ($0.7 - 0.9 \text{ \AA}$) от друга, може да се очаква, че при добавяне на никел, а в последствие и титан към системата Pb-Mn-O, изоморфните включвания биха станали за сметка на мангана. Поради близките йонни радиуси на манган, никел и титан, структурата и метриката на елементарната клетка няма да се променят съществено, т.е. може да се очаква, че компонентите на новите 2 системи ще кристализират в структурни групи близки до тази на оловния манганат. От гледна точка на израстване на образците е най-удачно те да бъдат синтезирани по метода на високотемпературните разтвори поради високите температури на топене на компонентите.

Чрез добавяне на Ni, а впоследствие и на Ti към антиферомагнитната система Pb-Mn-O може да се проследи и изследва поведението на 2 нови системи с възможна проява на мултифероични свойства.

Цел и задачи:

Фокусът на тази работа е поставен основно върху синтезирането на монокристални образци по метода на високотемпературните разтвори и изследването на техни фероични свойства. Израстването включва един познат материал с известна фазова диаграма и две нови, неизследвани системи с фероични/мултифероични свойства. За изпълнение на целите на дисертационния труд са поставени следните задачи:

- синтез на монокристални образци от меден метаборат
- синтез на монокристални образци в системата Pb-Mn-Ni-O, изследване на техните фероични свойства

- синтез на монокристални образци в системата Pb-Mn-Ni-Ti O, (легиране на вече познатата система с елемент, предполагащ промяна на фероичните свойства) и изследване на тези свойства
- анализ и обобщение на получените резултати

Резултати

Израстване на кристали

Кристалите разглеждани в настоящата работа са получени по метода за израстване от високотемпературни разтвори (ВТР), наричан още 'израстване от флукс'. При този метод съставките на материала се разтварят в подходящ разтворител, а кристализацията настъпва при преминаване към критично насищане на разтвора. В случая това се постига чрез постепенно охлаждане. Основното предимство на този метод е, че процеса на израстване на кристалите протича под температурата на тяхното топене.

За израстването на кристали по метода на ВТР смесените разтворител и прекурсор се нагряват до разтапяне на сместа в тигел. При последващо бавно охлаждане в определен температурен интервал и с определен температурен градиент, по стените и дъното на тигела се зараждат кристали. За целта е нужен рязък температурен преход на границата на израстване на кристала, като същевременно стопилката се поддържа при висока температура. Метода на ВТР се състои от няколко последователни етапа, както следва:

- Стехиометрично определяне на масите на химикалите, необходими за синтеза.
- Измерване на необходимите количества химикали.
- Стриване и смесване на химикалите до получаване на хомогенна смес.
- Поставяне на сместа в платинов тигел и в пещта.
- Нагряване до определена температура над тази на топене на сместа.
- Престояване на сместа определено време (от порядъка на 24-48 часа) с цел оптимална хомогенизация на реагенти и разтворител.
- Преминаване в режим на равномерно охлаждане с определен температурен градиент в рамките на 0.5 - 1 градуса на час до температура под тази на кристализация. В случая охлаждането се получава чрез намаляване на температурата на пещта, но е възможно

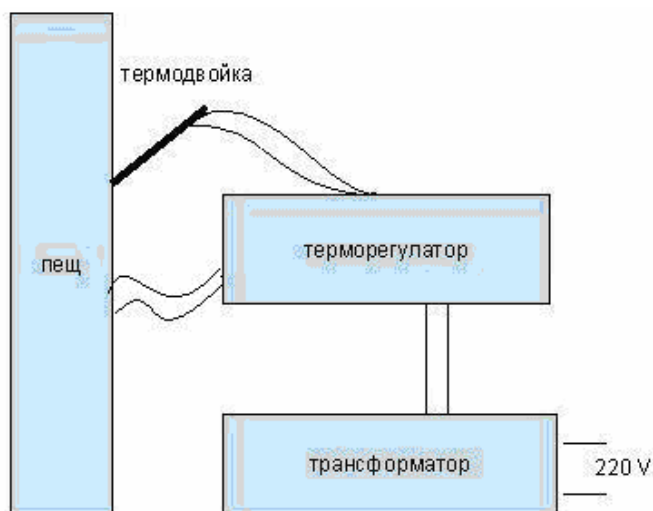
това да става и чрез постепенно изместване на тигела в зона с по-ниска температура.

- Извличане на кристалите от разтвора; възможно е това да стане преди той да е изстинал/втвърдил се, както и да се изчака до охлаждането му до стайна температура. В първия случай стопилката се излива от тигела, като кристалите остават по стените и дъното му, откъдето впоследствие се отделят. Във втория случай кристалите се извличат по механичен път от втвърдената стопилка или тя се разтваря с подходящ разтворител.

- Впоследствие кристалите биват обработени със силно разрежена оцетна или солна киселина, за да бъдат изчистени техните повърхности от химикалите, влизащи в състава на разтворителя.

- При нужда кристалите са подлагани на механическа обработка с цел да се оформят гладки, успоредни повърхности.

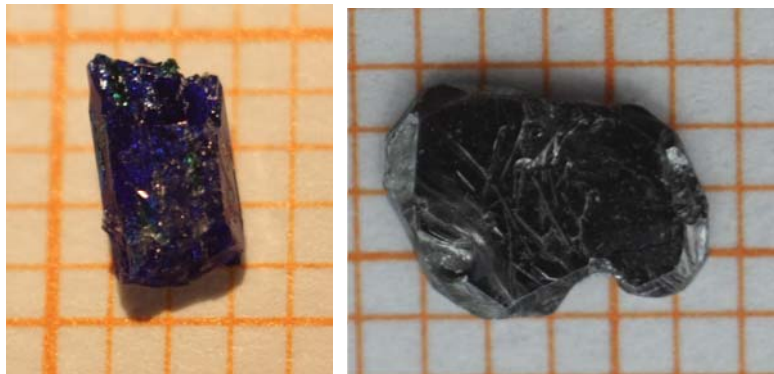
В случая за израстване на монокристалите са ползвани платинови тигли с обем до 100 cm^3 и еднозонна резистивна вертикална пещ с максимална мощност 4000 W . Принципно схема на установката за израстване е показана на (фиг. 1).



Фиг. 1. Принципно схема на апаратурата за израстване на кристали от високотемпературен разтвор.

Синтеза на монокристали от меден метаборат е осъществен в платинов тигел с обем около 60 cm^3 и въздушна атмосфера. Стартовите материали CuO и B_2O_3 са взети в моларно съотношение 1:20, като B_2O_3 участва и в ролята на разтворител. Първоначално сместа е хомогенизирана при 1250 K за 48 часа, след което е

охлаждана до 1020 К със скорост 1К/ч. След изливане на разтвора от тигела, от неговите стени и дъно са отделени кристали със син цвят, добре оформени стени и размери до 7x3x3 mm. На фиг. 2 а. е показан типичен кристал от меден метаборат.



Фиг. 2. Монокристали, синтезирани по метода на високотемпературните разтвори: **а**- Cu_2BO_4 , **б** - $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$

За израстване на кристали в системите Pb–Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O в състава на разтворителя влизат PbO, PbF₂ и B₂O₃. PbO е един от най-често използваните за разтворители основен оксид, ролята на PbF₂ е да понижи вискозитета на разтворителя, а B₂O₃ се използва заради сравнително високото налягане на парите - те създават слой над разтвора, който го 'запечатва' и пречи на изпаряването на другите съставки, като по този начин се запазва първоначално зададената стехиометрия. Използва се определено съотношение между съставките на разтворителя, както и между разтворителя и реагентите. В случая съотношението PbO : PbF₂ :B₂O₃ е 8:1.5:0.5. Кристалите и в двете системи са израствани при съотношение на разтворител към реагенти 7:1. Сместа реагенти (PbO, MnO₂, NiO / PbO, MnO₂, NiO, TiO₂ бива хомогенизирана чрез твърдофазен синтез (тази процедура е приложена и при израстването на кристали от Cu₂BO₄). За целта след механична хомогенизация (стриване и разбъркване) материалите са нагрети до 1120 К и престояват при тази температура 24 часа. Следва повторно стриване, смесване със съставките на разтворителя, разбъркване и насипване в тигел. Установено е, че при работа с такъв тип оксиди, оптимална термодинамика се постига при запълнен около 2/3 обем на тигела^[34]. След като необходимия обем на тигела е запълнен, сместа се нагрива до 1430 К, престоява

24 часа с цел хомогенизация и започва процес на охлаждане с 0.5 - 1 градус/час. Около 1120 K, температурата при която кристализацията е престанала, процеса се счита за приключен и кристалите могат да бъдат отделени от разтворителя. Това става с декантиране, след което по дъното и стените на тигела остават израсналите монокристали. Получените в двете системи образци изглеждат на външен вид еднакви - с метално-сивкав цвят (Фиг. 2 б) и силно изразена слоиста структура, а максималния им размер е 4x4x0.8 мм.

Резултатите представени в настоящата работа се основават на следните измервания:

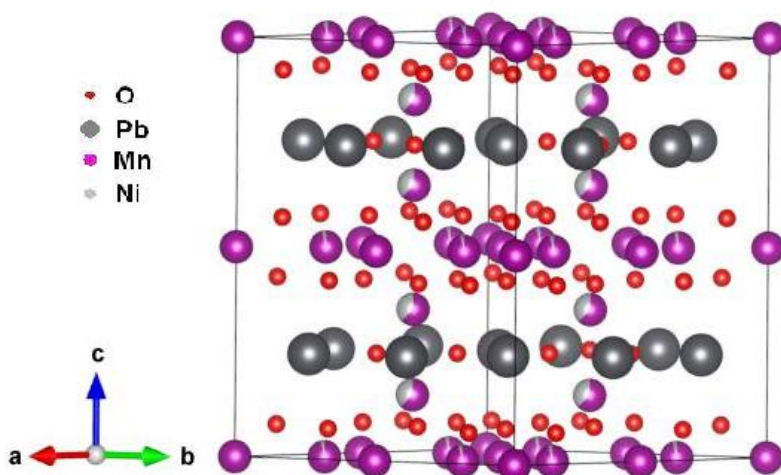
| Измерване | Изследвани свойства | В зависимост от |
|---------------------------------------|--|------------------------|
| Променливотоково | Диелектрични: Z [Ω], D, C [F] | температура честота |
| Правотоково | Електрически транспортни I [A] | температура |
| Магнитно | Магнитни χ [emu/g] | температура |
| Раманова спектроскопия | Структурни | температура |
| Прахова рентгенова дифракция | Структурни | |
| Монокристална рентгенова дифракция | Структурни, елементен анализ | температура |
| Сканиращ електронен микроскоп | Елементен анализ | |

Таблица 3. Видове измервания и изследвани свойства на монокристалните образци от манганови оксиди и меден метаборат.

Структурен и елементен анализ

Pb₃Ni_{1.5}Mn_{5.5}O₁₅ - Прахова рентгенова дифракция установява еднородна фаза на получените монокристали. Анализа на химическия състав правен със сканиращ електронен микроскоп установява, че отношението Mn/Ni варира в малки граници между 1.45/5.55 и 1.55/5.45. Елементен анализ извършен с помощта на EDX и спектрометър Brucker Quantax 200 потвърждава тези данни и средната стехиометрия е определена като Pb₃Ni_{1.5}Mn_{5.5}O₁₅. Структурата на образците е изследвана при 293 K на монокристален дифрактометър с монохроматично

лъчение Mo K_α (λ = 0.071073 nm). Анализът на данните от дифракция на рентгенови лъчи предполага структура в групата *P63/mcm* или една от подгрупите *P63cm*, *P63/m*, *P-3c1* както и *Pnma*. Последната отпада поради твърде ниската си симетрия, водеща до неточности в позициите на различните атоми. За доуточняване на структурата е правена поляризирана Раманова спектроскопия. За целта кристалните проби са ориентирани при стайна температура с XRD дифрактометър. Рамановите спектри са измерени в интервала 80-800 cm⁻¹, като змерванията са правени в геометрия на обратно разсейване по осите Z и Y като функция на азимутния ъгъл φ съответно в равнините XY и XZ. Известно е, че на всяка пространствена група може да се съпостави характерен Раманов спектър с определен брой пикове, както и определена зависимост на интензитета на пиковете от азимутния ъгъл. Прилагайки тези правила на отбор Рамановият анализ определя групата *D3d* като най-вероятната симетрия на изучаваните кристални образци и така структурата на съединението Pb₃Ni_{1.5}Mn_{5.5}O₁₅ е дефинирана като тригонална, в пространствена група *P-3c1* (фиг. 3).



Фиг. 3 Атомна структура на монокристали в системата Pb-Ni-Mn-O

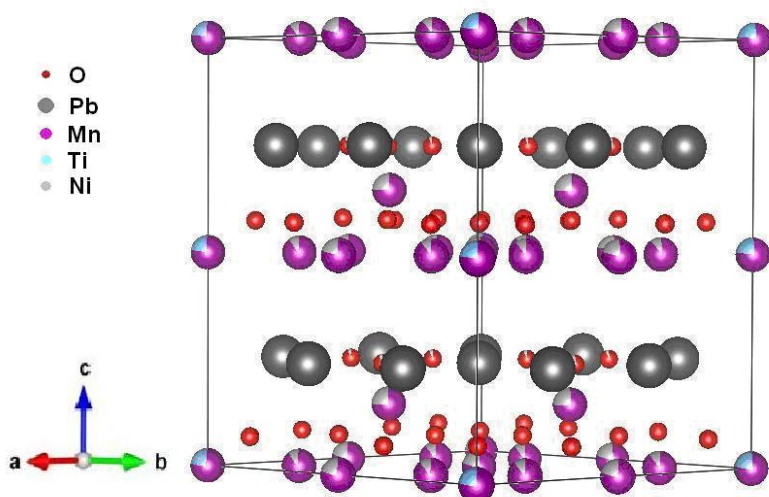
Pb₃Ni_{0.8}Mn_{6.2}O₁₅

Състава на кристалите в системата Pb-Mn-Ni-Ti-O от втората стехиометрична група (Pb₃Ni_{0.8}Mn_{6.2}O₁₅) е определен след анализ със СЕМ, а фазовата им чистота е изследвана с прахова дифракция, която установява наличие на една фаза. Образците са индексирани в същата пространствена група на

$\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ (P-3c1), като монокристалната рентгенова дифракция дава следните параметри на елементарната клетка: $a = b = 9.9498 \text{ \AA}$ и $c = 13.5491 \text{ \AA}$. Очевидно малката разлика между йонните радиуси на Mn и Ni в съчетание с различното съотношение Mn/Ni влияе слабо върху размерите на елементарната клетка, като няма причина симетрията да се променя.

$\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$

Монокристалите в системата Pb–Ni–Mn–Ti–O са израствани при същите условия, както и образците от системата Pb–Ni–Mn–O. Елементният анализ правен със СЕМ разкрива вариации в състава по отношение на Ti и Ni около 10% и Mn – 7%, като средната стехиометрия е $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$. Независимо от нехомогенното разпределение на Ti, Ni и Mn, праховата XRD установява наличие на една фаза, като всички отражения са индексирани във високосиметричната група P63/mcm. От диелектричните измервания правени впоследствие се установява параелектричен-фероелектричен преход при 430 K и съответно наличие на фероелектрична фаза при стайна температура, което изисква нецентросиметрична пространствена група. По тази причина между подгрупите на P63/mcm е направено прецизиране на структурата. При пресмятане на пространствената група от данните, получени при XRD-измерванията, с най-добро приближение (R-фактор = 6.8%) се оказва хексагоналната P63/cm, с параметри на решетката $a = 9.969 \text{ \AA}$, $b = 9.962 \text{ \AA}$ и $c = 13.5554 \text{ \AA}$. Монокристалите $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ са изградени от последователни слоеве Mn (Ni, Ti), O, Mn(Ni) и Pb_3O (фиг. 4).



Фиг. 4 Атомна структура на монокристали в системата Pb-Ni-Mn-Ti-O

| | a [Å] | b [Å] | c [Å] |
|--|--------|--------|---------|
| $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ | 9.9142 | 9.9142 | 13.4923 |
| $\text{Pb}_3\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{6.2}\text{O}_{15}$ | 9.949 | 9.9498 | 13.5491 |
| $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ | 9.569 | 9.9620 | 13.5554 |

Таблица 2. Параметри на елементарните клетки на монокристали в системите **Pb–Ni–Mn–O** и **Pb–Ni–Mn–Ti–O** измерени при стайна температура (293 K)

Магнитни свойства

Магнитните свойства на монокристали $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ са изследвани посредством измервания на DC магнитната възприемчивост в температурния интервал 3 – 500 K. Правотоковата магнитна възприемчивост χ_{dc} е измервана като функция на температурата при условия на „zero-field cooling/**ZFC**“ и „field cooling/**FC**“, като във втория случай външно магнитно поле $H = 1$ KOe е прилагано успоредно и перпендикулярно на *c*-оста. От графично представените на фиг. 5 и фиг. 6 данни се виждат ясно приликите и разликите в магнитното поведение на монокристалите от двете системи. Протокола **ZFC/FC** оказва несъществено влияние на χ_{dc} , а магнитната възприемчивост е силно анизотропна поради характерната слоиста структура на двата материала. Като функция от температурата χ_{dc} демонстрира поведение,

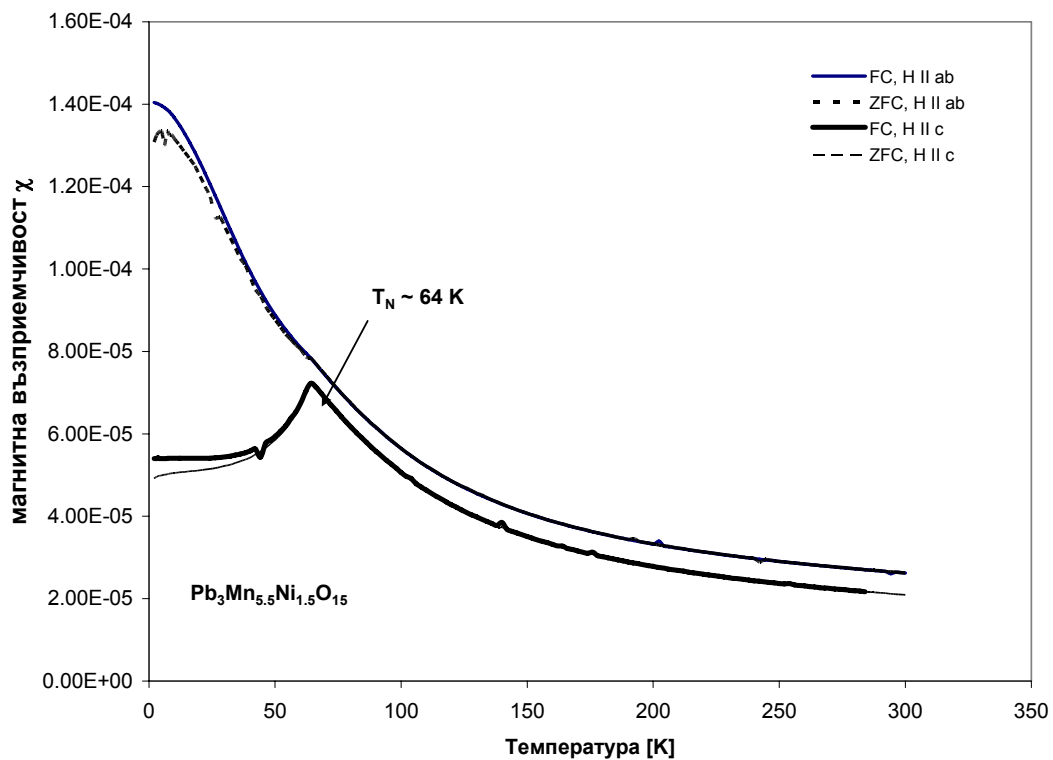
типично за антиферромагнит – пиковите на магнитната възприемчивост при 64 К (Pb–Ni–Mn–O) и 48 К (Pb–Ni–Mn–Ti–O) и посока на магнитното поле по оста c ($H // c$) са присъщи за преход между парамагнитно и антиферромагнитно състояние. При тези температури магнитните моменти на двете групи монокристали (Табл. 3) се ориентират по оста c и се извършва антиферромагнитно подреждане.

| | P-M-N-O $H // ab$ | P-M-N-O $H // c$ | P-M-N-T-O $H // ab$ | P-M-N-T-O $H // c$ |
|--|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| $T\theta$ [K] | -209 | -374 | -229 | -186 |
| μ_{eff} [$\mu\text{B}/\text{FU}$] | 11.6 | 11.9 | 12.2 | 9.93 |
| T_N [K] | | 64 | | 48-49 |

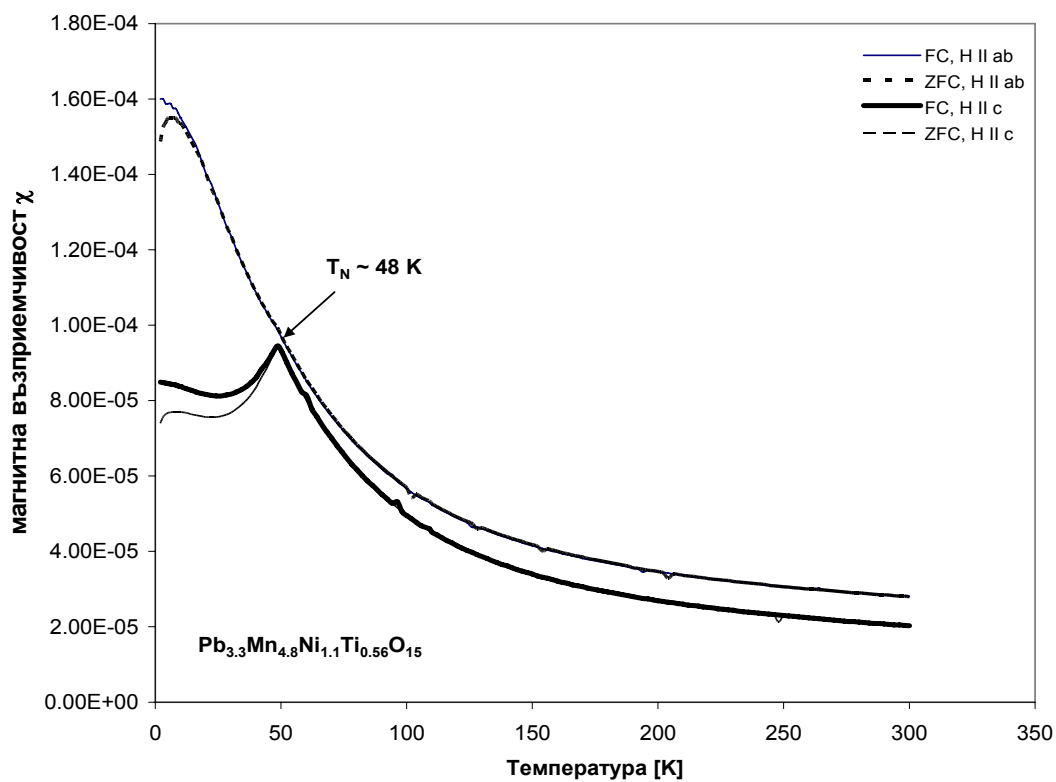
Таблица 3. Парамагнитна температура и ефективен парамагнитен момент на монокристали $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ и $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ в двете направления.

Слоистата структура на двата нови материала предполага анизотропия, която се проявява ярко в магнитните измервания - при приложено магнитно поле в равнината $a-b$ възприемчивостта χ не проявява никаква аномалия. Температурата на Нийл T_N е различна за двата материала, като очевидно добавянето на Ti води до нейното понижаване. Прави впечатление и поведението на χ_{dc} под T_N - за разлика от класически едноосен АФМ, при който възприемчивостта в посока паралелна на оста на АФМ ще се стреми към 0, тук измерената стойност на χ и при двата материала намалява с по-малко от 20%, докато в перпендикулярната равнина продължава да расте. Това предполага по-сложна, най-вероятно слоиста антиферромагнитна структура, а като цяло възприемчивостта е силно анизотропна, като това съответства на слоистата структура на материала. Слабият хистерезис при ниски температури свидетелства за нетно намагнитване поради некомпенсирани спинове, което може да се дължи на кантинг или да е следствие от наличието на АФМ доменни стени.

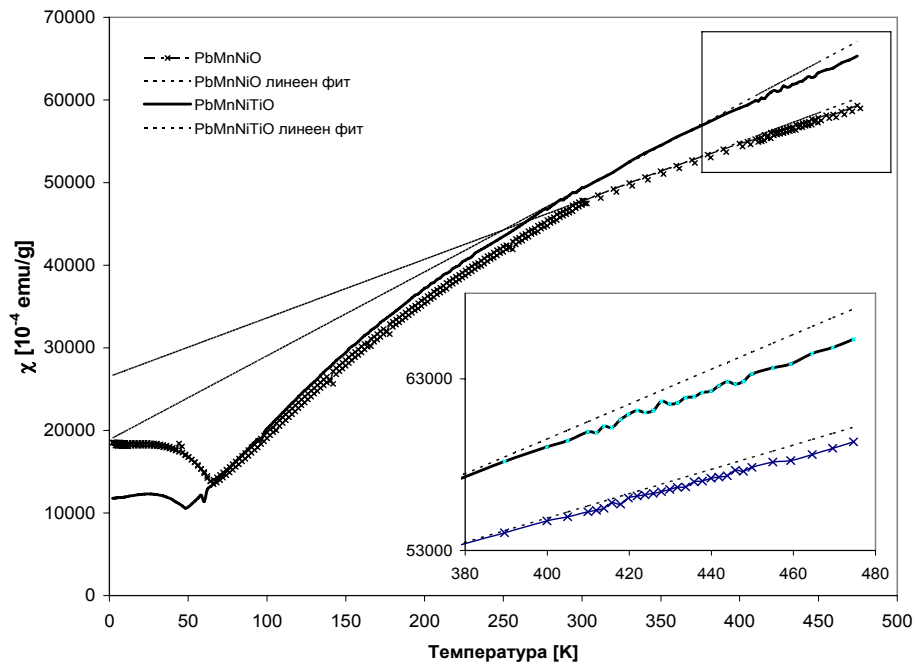
Реципрочната стойност на възприемчивостта $1/\chi_{\text{dc}}$ на двете системи монокристали нараства линейно с температурата над 250 К (фиг. 7), което е признак за типично парамагнетно поведение.



Фиг. 5. DC Магнитна възприемчивост на монокристали $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$,

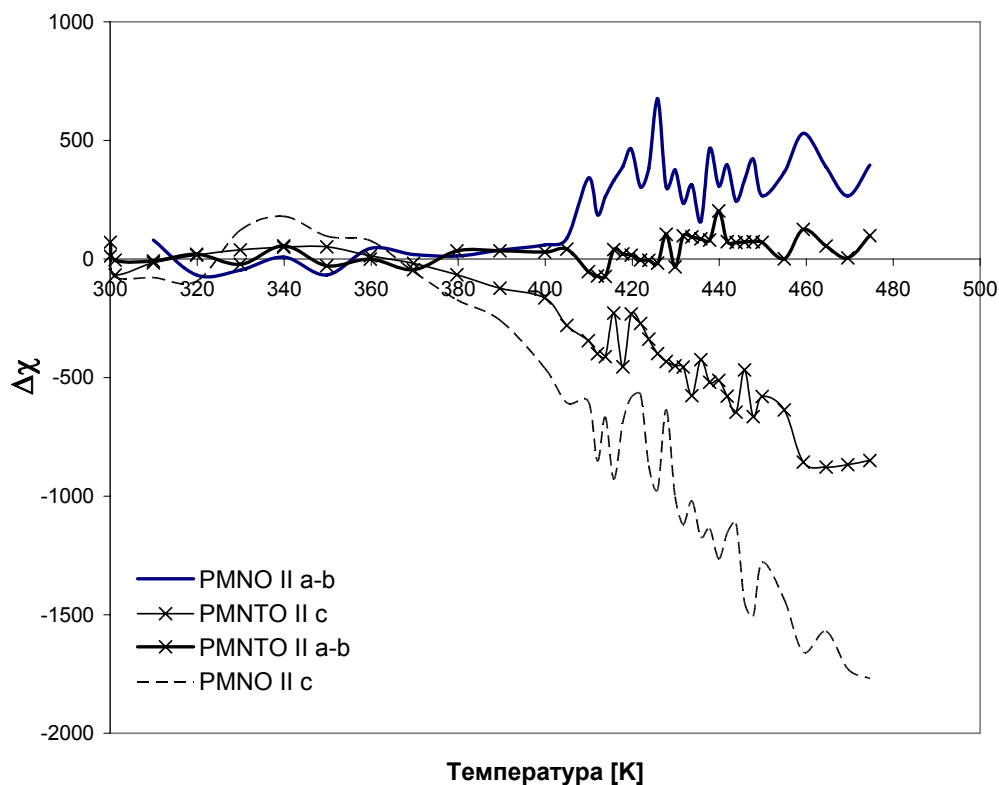


Фиг. 6. DC Магнитна възприемчивост на монокристали $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$.



Фиг. 7 Реципрочна стойност на магнитната възприемчивост $1/\chi_{dc}$ на монокристали $Pb_3Ni_{1.5}Mn_{5.5}O_{15}$ и $Pb_{3.3}Mn_{4.8}Ni_{1.1}Ti_{0.56}O_{15.3}$. Правите линии са резултат от линеен фит на χ_{dc} между 300 К и 380 К.

При линейна екстраполация на експерименталните данни измерени между 300 К и 380 К са получени правите линии на фиг. 7. от където са намерени парамагнитните температури T_θ на двата материала (Таблица 5.) Разликата между линейните фитове и експериментално измерените точки (фиг. 8) над 400 К при прилагане на магнитното поле успоредно на оста c (т.нар. ос на лесно намагнитване) е очаквано поради слоистата, анизотропна структура на двата материала. В рамките на температурния интервал в който са правени измервания на магнитната възприемчивост (до 475 К) този ефект не се наблюдава при прилагане на магнитното поле успоредно на равнината $a-b$. Може да се допусне, че това отклонение има връзка със случващата се при 430 К аномалия, открита в диелектричните измервания, рамановите спектри и температурно зависимите XRD.

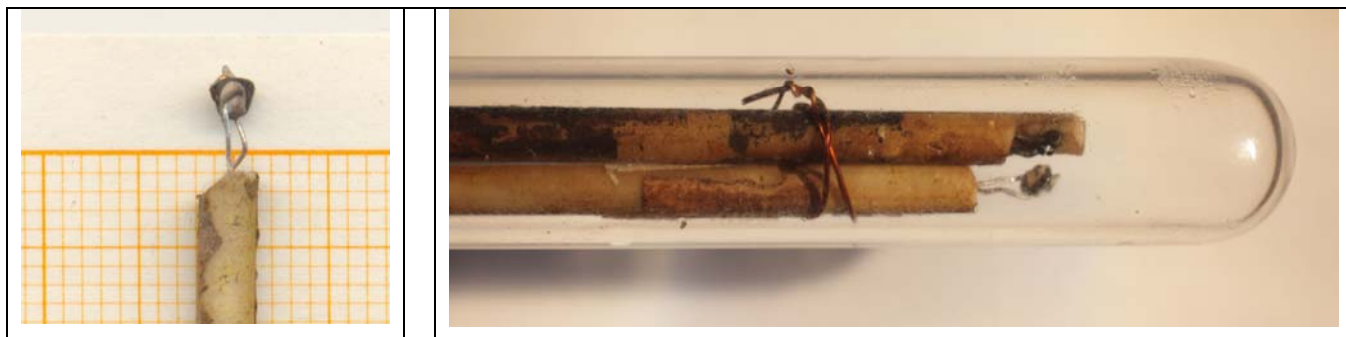


Фиг. 8. Температурна зависимост на разликата между експериментално измерената магнитна възприемчивост и линейния фит $\Delta\chi$.

Диелектрични и транспортни измервания

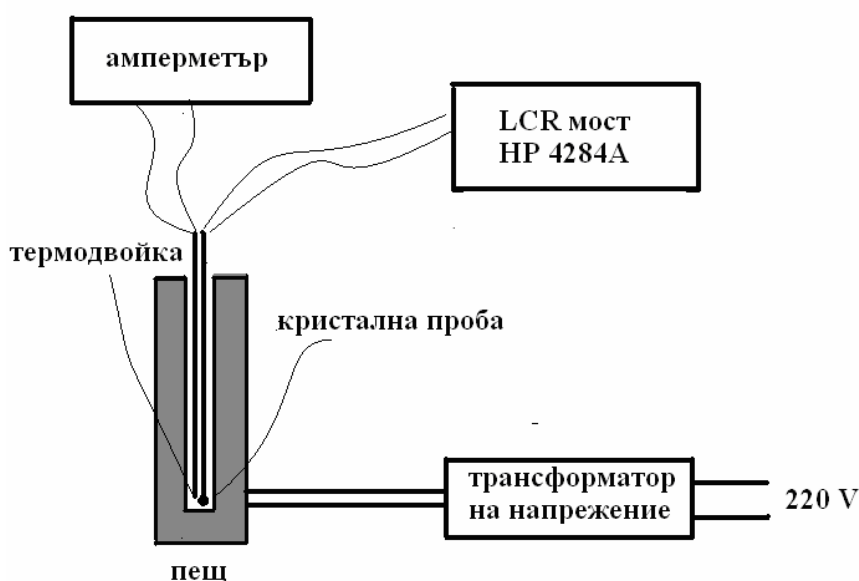
За нуждите на диелектричните и транспортните измервания са подбрани монокристални образци с достатъчно голяма площ за поставяне на контакти. Поради трудности и ограничения, наложени от слоистата структура на кристалите и малката им дебелина, контакти са поставяни предимно в равнината *a-b*, перпендикулярно на която съответно са правени и съответните измервания. В случая са използвани образци с дебелина до 0.8 mm. След полиране на две успоредни монокристални повърхности, дебелината на изследвания образец бива измерена, поставят се сребърни контакти и се залепят платинени или медни жички. Образците с направените контакти се изпичат за 15 мин. при 160 °C, след което се измерва площта на контактите. Готовата проба (фиг. 9 а).се поставя заедно с термодвойка мед-константан в епруетка (фиг. 9 б.). Диелектричните и транспортните параметри са изследвани като функция на температурата. За целта нагряването се извършва в резистивна пещ с канталов нагревател, като температурата се контролира посредством трансформатор с

регулируемо напрежение, а охлаждането под стайна температура – с азот. Епруветката не допуска контакт на кристалните проби с азота в режим на охлаждане и осигурява по-плавен температурен градиент и в двата режима - нагряване и охлаждане.



Фиг. 9. Подготовка на монокристал за диелектрични и транспортни измервания - монокристален образец: **а** – с поставени контакт и жички, **б**. – с термодвойка

За целта на измерванията, изследваната проба и термодвойката се поставят в пещ, чиято мощност се определя чрез задаването през трансформатор напрежение, а показанията на термодвойката се отчитат с амперметър (фиг. 10), след което се пресмята съответстващата температура. Целта е температурния градиент от порядъка на 1 deg/min да може да бъде регулиран с достатъчна точност. Охлаждането под стайна температура се извършва чрез наливане на течен азот в пещта.

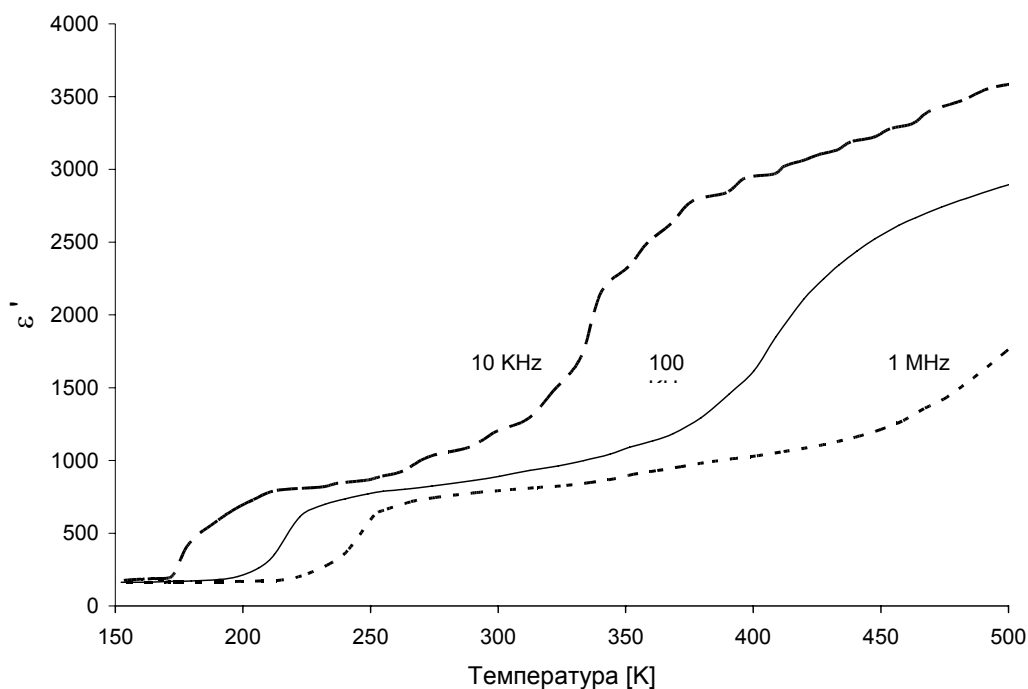


Фиг. 10. Схема на апаратурата за измерване на диелектричните свойства.

Диелектричните свойства са изследвани като функция на температурата, честотата на полето и ориентацията на кристала. Измервания са правени основно по оста c при честотите – 10 KHz, 100 KHz и 1MHz в температурния интервал 150 – 500 K и с температурен градиент между 1 и 1.5 deg/min. Същите показатели са отчитани и при значително по-голям набор от честоти за определени температури. Измервани са следните диелектрични параметри: капацитет C , фактор на загубите $\tan \delta$ и абсолютна стойност на импеданса Z . Единични диелектрични измервания са правени и в равнината $a-b$; сравнението им с диелектричното поведение по оста c ясно демонстрира анизотропната структура на кристалните образци.

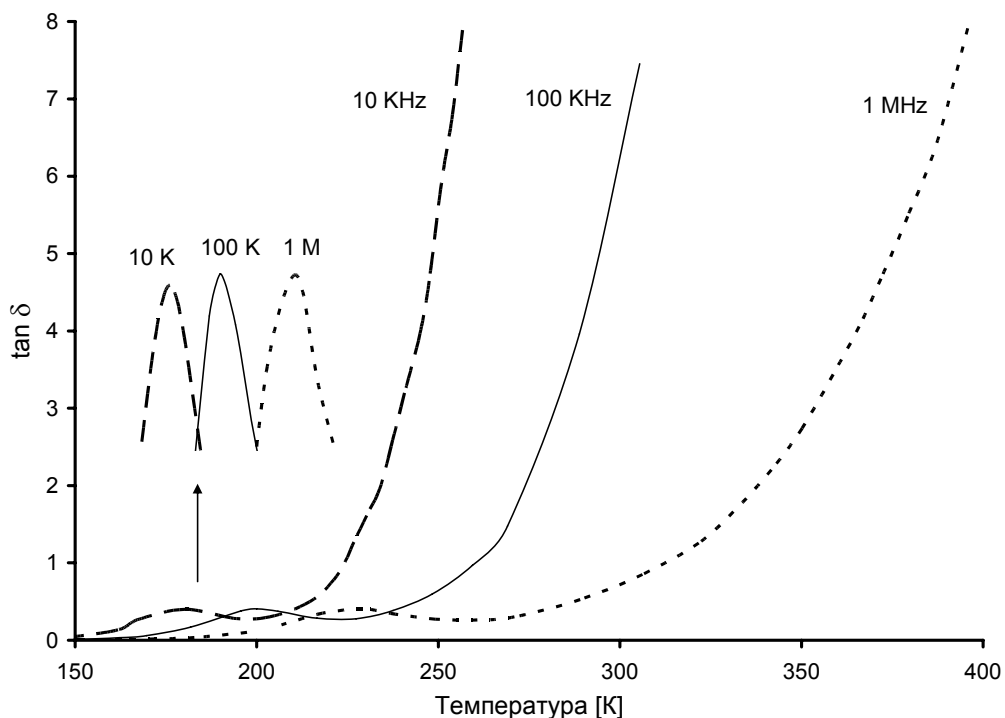
Резултати от диелектрични измервания на монокристали в системата Pb-Mn-Ni-O

Диелектричната константа ϵ' е пресмятана от капацитета C на монокристалните проби. Измерванията са правени при честоти 10 KHz, 100 KHz и 1 MHz като функция на температурата между 150 и 500 K. От представените на фиг. 11 данни се вижда, че под 170 K стойностите на ϵ' и за трите честоти на измерване стават близки и престават да се променят при по-нататъшно охлаждане. Диелектричната константа нараства в целия температурен диапазон на измерване, но с променлив градиент - значителен между 180 K - 250 K и над 300 K. Тази диелектрична аномалия се измества към висока температура с увеличаване на честотата – за трите честоти на измерване 10 KHz, 100 KHz и 1 MHz стъпаловидното увеличаване на ϵ' започва съответно при 160 K, 200 K и 240K Честотната зависимост на нарастването на ϵ' говори за протичане на възможен релаксационен процес, дължащ се на преместване на йон^[35] или на поларон, прескачаш между възли на решетката^[36]. Подобно поведение на диелектричната проницаемост се наблюдава при $Pb_3Mn_7O_{15}$ ^[37], но в по-нисък температурен интервал – между 130 K и 175 K.



Фиг. 11. Температурна зависимост на диелектричната константа на монокристали $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$.

Измерването на диелектричната константа е правено успоредно с това на фактора на диелектричните загуби (фиг. 12). Подобно на поведението на ϵ' , тангенса на ъгъла на диелектричните загуби има силно изразена честотна зависимост в целия температурен диапазон на измерване. В нискотемпературния диапазон стойностите на $\tan\delta$ са ниски и не надвишават 0.6, като над определена температура започват да нарастват силно – за най-ниската честота на измерване 10 KHz този процес започва над 220 K, докато за 100 KHz и 1 MHz това става съответно около 250 K и 300 K. Тази честотна обусловеност на нарастването на тангенса на загубите може да се обясни с факта, че при ниски честоти диполите могат по-лесно да следват промените на полето, което съответно води до по-високи загуби. В температурния интервал 160 K – 260 K се наблюдава аномалия на фактора на загубите като функция от температурата – при всяка от трите честоти на мерене се появява пик, който се измества към по-висока температура с повишаване на честотата.

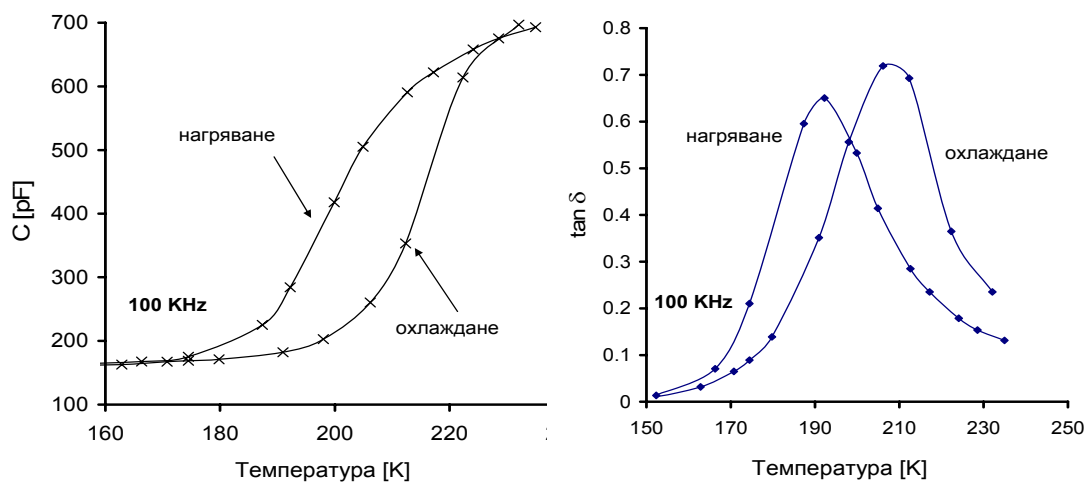


Фиг. 12 Температурна зависимост на фактора на загубите $\tan \delta$ на монокристали $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$.

Такова поведение е характерно за протичащ релаксационен процес с участие на заряди. Този процес се характеризира с определено за съответната температура релаксационно време, което се определя от реципрочната стойност на честотата. Това поведение може да бъде обяснено с формирането и залавянето на носители в дупки, дължащи се на различни дефекти на кристалната решетка. Такъв тип аномалии, наблюдавани при други манганови оксиди [38, 39] и перовскити [40, 41] се обясняват с поява на поларони, прескачащи между различни позиции в решетката – еквивалент на честотно зависимата реориентация на електричен дипол. Това обяснение е в съгласие с причините за аномалията на диелектричната проникваемост в същия температурен интервал.

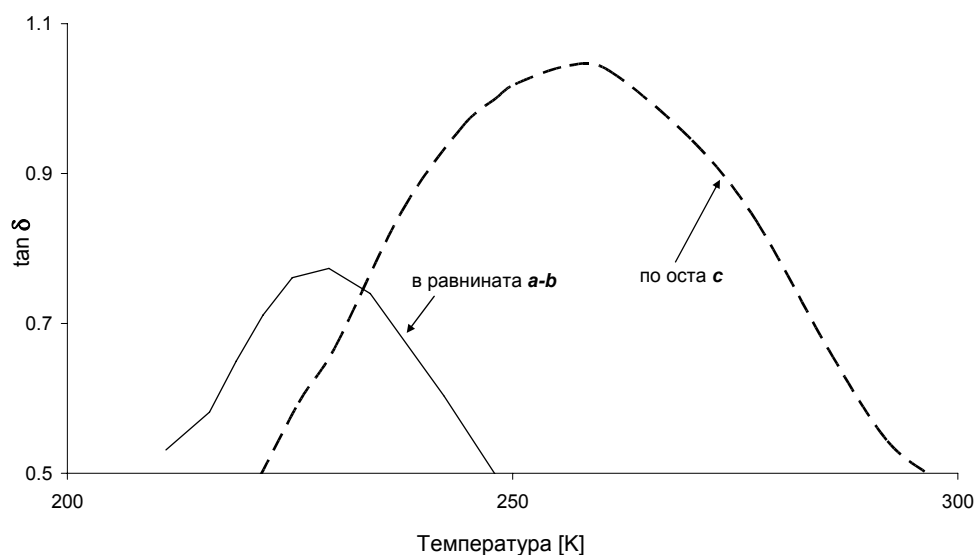
Измерванията на фактора на загубите $\tan \delta$ и диелектричната проникваемост ϵ' като функция на температурата, правени при нагряване и охлаждане на кристалните проби демонстрират изявен температурен хистерезис в диапазона на диелектричните аномалии, от 150 К до 250 К. На фиг. 13 е представено поведението на капацитета C и диелектричните загуби $\tan \delta$ като функция от

температурата измерено при 100 КHz; за останалите честоти се наблюдава качествено аналогичен ефект – разлика от 20 К– 25 К между стойностите, измерени при двата температурни режима.



Фиг. 13. Температурен хистерезис около температура 200 К при честота 100 КHz. на: **а**. -диелектричната проницаемост, **б** – фактор на диелектрични загуби

Анизотропията на израстнатите манганово оксидни кристали се проявява силно и в диелектричните им свойства -на фиг. 14 са представени загубите, измерени по оста **c** и в равнината **a-b**.



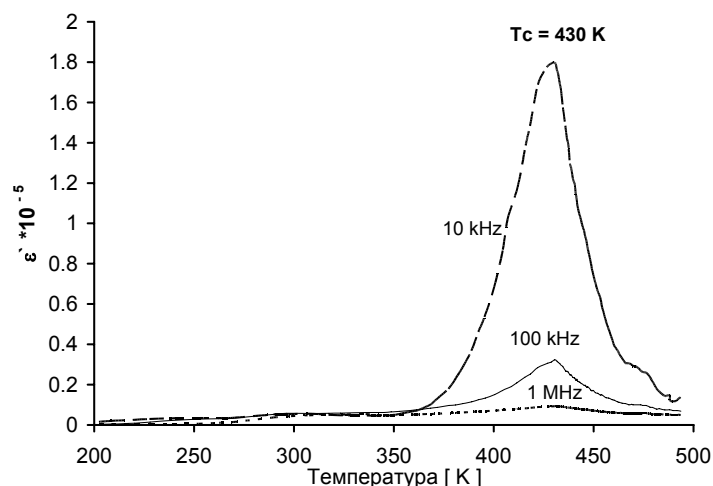
Фиг. 14 Фактор на загубите измерен в две взаимно перпендикулярни направления – по оста **c** и в равнината **a-b**

Резултати от диелектрични измервания на монокристали



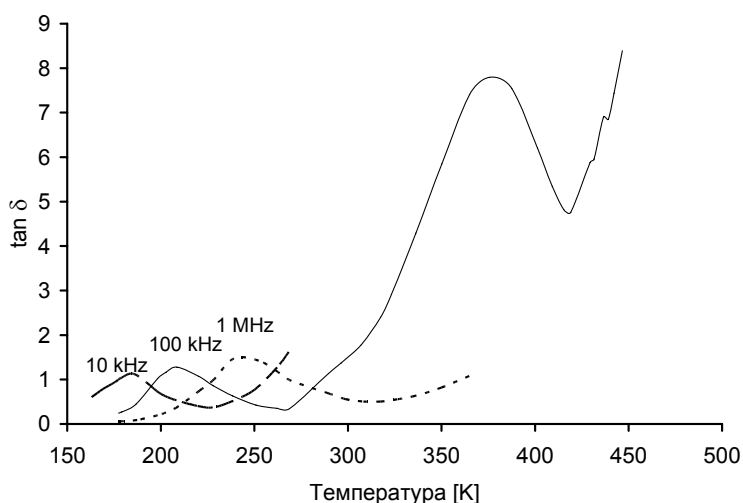
Поведението на диелектричната проницаемост ϵ' като функция на температурата между 200 К и 480 К е представено на фиг. 15. Под 350 К стойностите на ϵ' се увеличава слабо с температурата и са до голяма степен честотно независими. Над тази температура диелектричната проницаемост започва да нараства постепенно и при 430 К се наблюдава изявен пик, отговарящ на преход от параелектрично към фероелектрично състояние. Поведението на диелектричната константа е качествено еднакво в целия честотен диапазон, но разликата между пиковите стойности на ϵ' за трите различни честоти на измерване е значителна. Нарастването на диелектричната проницаемост от стайна температура до тази на прехода зависи силно от честотата, като за 10 КHz това нарастване е 40 пъти, докато за 100 КHz и 1 MHz е значително по-малко – съответно 7 и 2 пъти. Подобно поведение говори за наличие предимно на йонен поляризационен механизъм, който доминира в ниските честоти. Високите пикови стойности на ϵ' при ниски честоти, както и силната честотна зависимост на тези стойности може да се дължи на нехомогенности в монокристалите – при елементния анализ в различни микрообласти на пробите са установени вариации на Ti и Ni до 10%, както и на Mn до около 7%.

Тези нехомогенности биха могли да обяснят и относително широкия пик при температурата на фероелектричния преход. Същевременно слоистата структура на материала може да е причина за възникване на релаксация от тип Максвел-Вагнер ^[42], дължаща се на различни релаксационни времена на различните слоеве. Това обяснява високите стойности на диелектричната проницаемост при ниските честоти. Значителен принос към силната честотна зависимост на ϵ' в близост до температурата на прехода би могло да има и наличие на нехомогенности в областите на електродите ^[43]



Фиг. 15 Температурна и честотна зависимост на реалната компонента на диелектричната константа ϵ' на монокристали $\text{Pb}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{Mn}_{4.8}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$

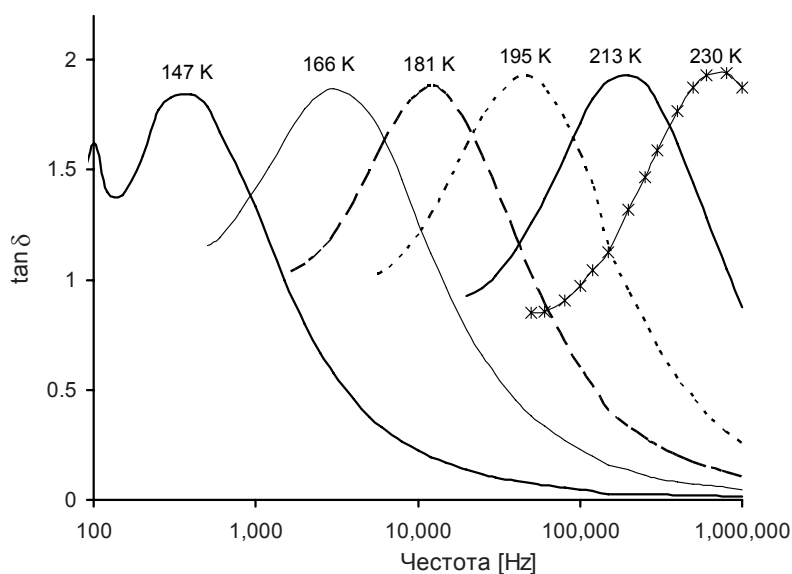
Измерванията на фактора на загубите (фиг. 16) показват нискотемпературна аномалия в температурния диапазон 180 К - 250 К. Аналогично на дискутираната в системата Pb-Mn-Ni-O, аномалията и тук се дължи на релаксационен процес, вследствие поява на поларони, прескачащи между еквивалентни позиции в кристалната решетка. Подобна аномалия се наблюдава и във високотемпературната област за честота на измерване 100 КHz. Тя може да бъде обяснена с процес на пренареждане на диполи, предшестващ диелектричната аномалия при 430 К. Активационната енергия на полароните, сметната от честотната зависимост на отместването на $\tan \delta$ пиковете в нискотемпературната област е дадена в Таблица 6.



Фиг. 16. Температурна зависимост на фактора на загубите $\tan \delta$ на монокристали $\text{Pb}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{Mn}_{4.8}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$

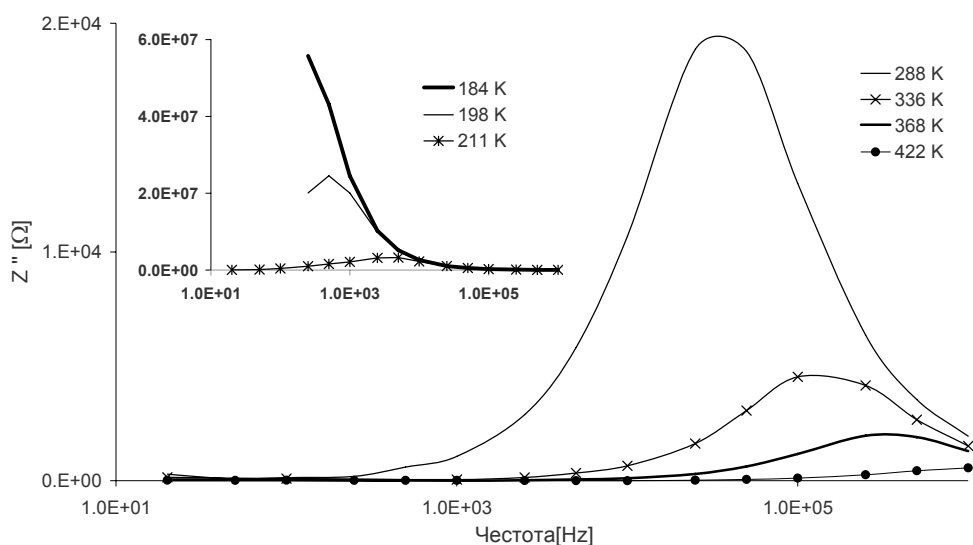
Тангенса на диелектричните загуби е измерван за фиксирани температури между 174 К и 230 К в целия честотен диапазон 20 Hz – 1 MHz (фиг. 17). Наблюдаваното отместване на пиковете към високи честоти с повишаване на температурата потвърждава наличието на релаксационен процес, чието характеристично време съответства на $1/f$, като f отговаря на пиковата честота за съответната температура. От графиката на фиг. 17 се вижда, че амплитудата на пиковете се увеличава с температурата и честотата, от което следва, че процеса е с участие на малки поларони^[44]. От отместването на пиковете като функция от температурата е сметната активационната енергия на малките поларони (Таблица 4).

Имагинерната част на импеданса като функция на честотата, позната и като спектър на загубите, е представена на фиг. 18. От измерванията, правени между 183.7 К и 422 К в диапазона 20 КHz и 1 MHz, се вижда, че между 200 К и 330 К спектрите имат силно изразени пикове на съответната релаксационна честота. Интензитетите на тези пикове намаляват с едновременното увеличаване на температура и честота, като във високотемпературния диапазон се разширяват симетрично. Всеки пик съответства на диелектрична релаксация, протичаща при съответната честота и с релаксационно време $\tau = 1/\omega$. Отместването на пиковете към високи честоти означава, че с увеличаване на температурата релаксационното време на системата намалява.



Фиг. 17 Честотна зависимост на $\tan \delta$, измерван за фиксирани температури

Факта, че изявени пикове има в определен температурен диапазон говори за термично обусловен процес. Под 180 K загубите намаляват в целия честотен диапазон и пик не се наблюдава, което означава липса на релаксация при ниски температури. Симетричното разширяване на пиковете е присъщо за Дебаева релаксация, а увеличаването на FWHM с нарастване на температурата говори за наличие на температурно обусловена релаксация, дължаща се на свободни заряди с термично нарастваща подвижност [45]. Това наблюдение се потвърждава от идентичните стойности на Z'' при най-високите честоти.



Фиг. 18. Имагинерна част на импеданса Z'' измерена като функция на честотата за фиксирани температури

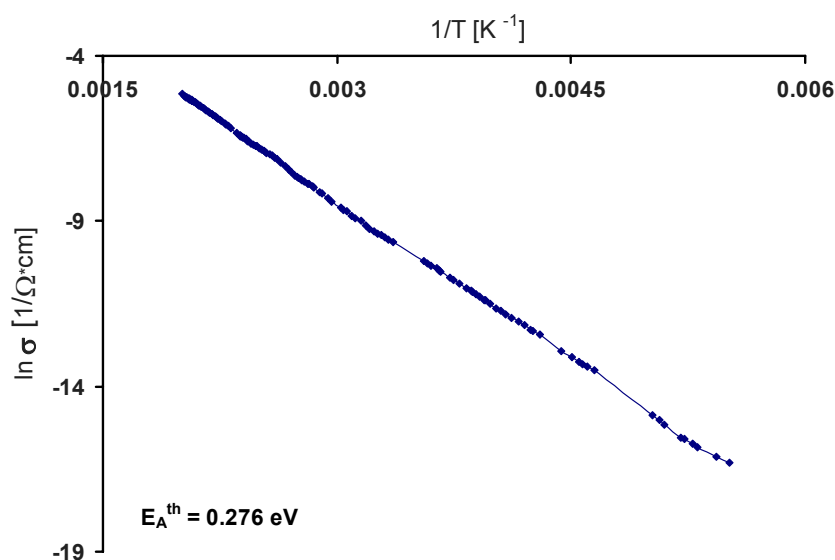
Резултати от транспортни измервания на монокристали в системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O

Транспортните характеристики на монокристали в системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O са изследвани в диапазона 180 K – 490 K при прилагане на напрежение до 3 V, чрез измерване на протичащия през кристалните образци ток като функция на температурата в режим на охлаждане и нагряване. Разлика между правотоковото поведение при двата режима няма. От измерените стойности на тока като функция от температурата е сметната правотоковата проводимост σ_{dc} , представена на като графика тип Арениус на фиг. 19 за монокристали $Pb_{3.3}Ni_{1.1}Mn_{4.8}Ti_{0.56}O_{15.3}$. Наклона на правата $\ln \sigma_{dc}(1/T)$ определя термичната активационна енергия E_A^t , (Таблица 6). От представените стойности се вижда, че активационните енергии на двете стехиометрични групи в

системата Pb-Mn-Ni-O са близки и имат по-високи стойности от E_A^t на $Pb_{3.3}Ni_{1.1}Mn_{4.8}Ti_{0.56}O_{15.3}$. Очевидно добавянето на титан в системата Pb-Mn-Ni-O понижава активационната енергия; това може да се дължи на различните йонни радиуси на Mn, Ni и Ti, водещи до допълнителна деформация на кристалната решетка. Правотокови измервания са правени както по оста c , така и в равнината $a-b$. Резултатите от тези измервания са идентични, т.е. слоистата структура на материала не води до наличие на анизотропия в транспортните характеристики. В таблица 6 са дадени и поларонните активационни енергии E_A^p , сметнати от отместването на пиковете на диелектричната аномалия в нискотемпературната област, като представените резултати са в много добро съгласие със стойностите на E_A^t .

| | E_A^{th} [eV] | E_A^p [eV] |
|---|-----------------|--------------|
| $Pb_3Ni_{1.5}Mn_{5.5}O_{15}$ | 0.320 | 0.338 |
| $Pb_3Ni_{0.8}Mn_{6.2}O_{15}$ | 0.314 | 0.360 |
| $Pb_{3.3}Ni_{1.1}Mn_{4.8}Ti_{0.56}O_{15.3}$ | 0.276 | 0.269 |

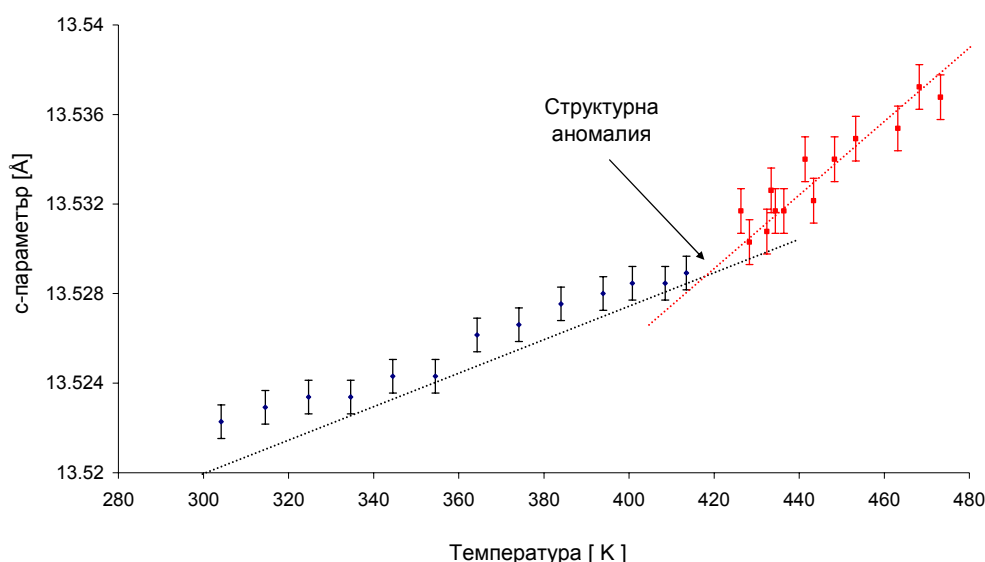
Таблица 6 Термични и поларонни активационни енергии на монокристали в системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O



Фиг. 19 Арениус графика на температурната зависимост $\ln \sigma dc(1000/T)$ за монокристали $Pb_{3.3}Ni_{1.1}Mn_{4.8}Ti_{0.56}O_{15.3}$.

Температурно-зависима XRD и Раманова спектроскопия

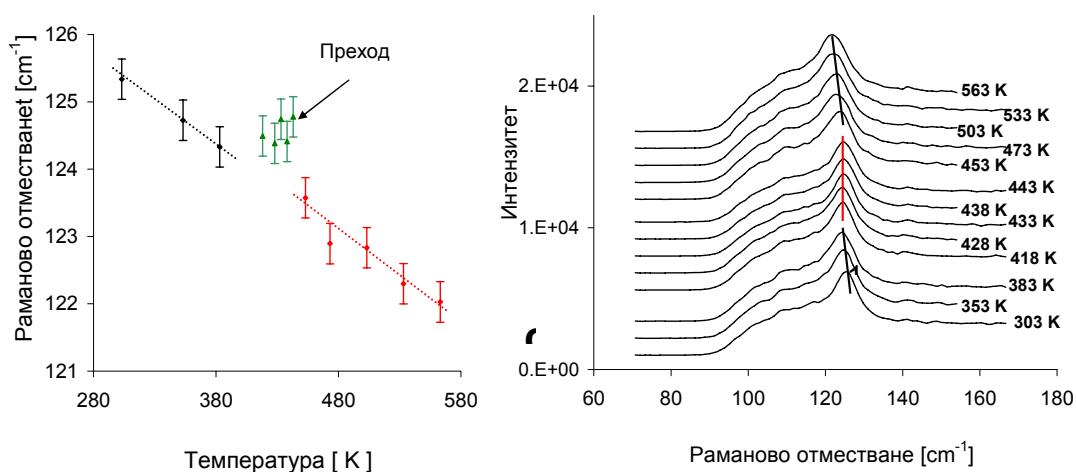
Наблюдаваната аномалия на диелектричната константа при 430 К на кристалните образци $\text{Pb}_{3.3}\text{Ni}_{1.1}\text{Mn}_{4.8}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ е причина за по-обстойни температурно зависими изследвания около тази температура. На фиг. 20 е представена термичната еволюция на c -параметъра на елементарната клетка, изследвана с монокристална XRD между 300 К и 480 К. На фигурата се виждат два линейни участъка с различен градиент. Между 300 К и 430 К c -параметъра се увеличава с градиент $7.28 \times 10^{-5} [\text{\AA}/\text{K}]$. Над 430 К нарастването на c -параметъра с температурата се увеличава, като наклона на правата отговаря на градиент $13.8 \times 10^{-5} [\text{\AA}/\text{K}]$. Такова поведение на температурната зависимост на c -параметъра на решетката може да се дължи на промяна в монокристалната структура около 430 К.



Фиг. 20 Резултати от температурно зависима монокристална XRD по оста c на монокристал $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$.

За изследване на структурната и диелектричната аномалии на монокристали $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ в температурния диапазон около 430 К е използвана и Раманова спектроскопия. За целта между 280 К и 580 К са измерени Раманови спектри. Около 430 К се наблюдава отклонение от температурното поведение на пика на 128 cm^{-1} , който би трябвало да съответства на вибрациите на тежките йони, в случая Рb (фиг. 21). До 420 К, както и над 450 К, с повишаване на температурата Рамановото отместване е към по-ниска енергия, докато

между 420 K и 450 K това става към по-висока енергия. Такова поведение се обяснява с процес на пренареждане на кристалната структура. Тъй като вибрациите зависят от разпределянето на зарядите, тези промени във вибрационните честоти/енергии предполагат пренареждане на заряди. Такова пренареждане би могло да доведе до промяна в поляризацията на материала и да обясни наблюденията при 430 K параелектричен-фероелектричен преход.



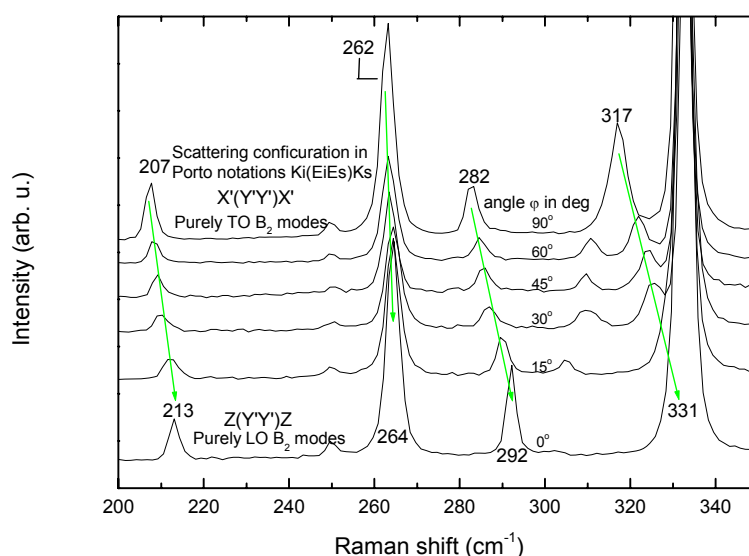
Фиг. 21. Температурно зависими Раманови спектри. **а.** Температурна зависимост на Рамановия пик 127 cm^{-1} . **б.** Отместване на пика 127 cm^{-1} като функция от температурата.

Раманови изследвания на монокристали Cu_2VO_4

За измерване на Рамановите спектри са подбрани издължени по оста Z кристали, които имат естествено оформени $\{100\}$ и $\{001\}$ повърхности, както и добре оформена $\{110\}$ равнина. Измерванията са правени в диапазона $(80 - 1300) \text{ cm}^{-1}$ на спектрометър Horiba Jobin Yvon Labram HR съоръжен с Пелтие-охлаждан CCD детектор. За възбуждане е използвана He-Ne лазер с енергия 1.95 eV линия, като абсолютната точност е 0.5 cm^{-1} .

Рамановият спектър на медния метаборат има 75 мода между 100 и 1250 cm^{-1} . Тъй като неизродените полярни модове $\text{B}_2(z)$ с голямо TO/LO разцепване се наблюдават на различни честоти при различните конфигурации на отражение, тяхното определяне е трудно. По тази причина Рамановите спектри тук са мерени в конфигурации, постепенно преминаващи от $X'(Y'Y')X'$, където B_2

модовите са TO, към $Z(Y'Y')Z$, където B_2 модовете са LO. Това е постигнато чрез въртене на пробата около направлението Y' . На фиг. 22. са представени B_2 модовете като функция от ъгъла φ между оста Z и посоката на лазерния лъч. Спектрите демонстрират монотонно преминаване на B_2 честотата от TO към LO, като по този начин дават допълнително потвърждение на принадлежността на TO и LO компонентите към един и същи неизроден B_2 мод за разлика от двукратно изродения E мод, чиито две компоненти могат да присъстват в един и същи спектър.



Фиг. 22. Раманови спектри преминаващи постепенно от $X'(Y'Y')X'$ към $Z(Y'Y')Z$ конфигурация на отражение (показано е със зелените стрелки) чрез въртене на пробата по оста Y' . Ъгъла на въртене се изменя от 90 (горната част на графиката) до 0 градуса (долната част).

1. Jonner, G., Van Santen, J., 1950, *Physica* 16, 337
2. Zener, C., 1951, *Phys. Rev.* 81, 440
3. Volger, J., 1954, *Physica*, 20, 49
4. H. A. Kramers, 1934, *Physica* 1, 182
5. de Gennes P. G., 1960, *Phys. Rev.* 118 141
6. S. Jin et al., *Science* **264** (1994), p. 413
7. R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2331-2333 (1993)

8. Lev P. Gor'kov, Vladimir Z. Kresin, Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties, *Physics Reports* 400 (2004) 149 – 208
9. H. Schmid, *Ferroelectrics*, vol. 162, p. 317, 1994
10. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* 442, 759 (2006)
11. M. Gajek et al., *Nature Materials* 6, 296-302 (2007)
12. Petrakovskii G, Velikanov D, Vorotinov A M, Balev A D, Sablina K, Amato A, Roessli B, Schefer J and Staub U, 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **205** 105
13. Pisarev R V, Sanger I, Petrakovskii G A and Fiebig M 2004 *Phys.Rev. Lett.* **93** 037204
14. Arima T 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434211
15. Saito M, Ishikawa K, Taniguchi K and Arima T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117402
16. Fiebig, V, Pavlov V and Pisarev R V 2005 *J. Opt. Soc. Amer.* **22** 96
17. Pisarev R V, Kalashnikova A M, Schöps O and Bezmaternykh L N 2011
18. Ivanov V G, Abrashev M V, Todorov N D, Tomov V, Nikolova R P, Litvinchuk A P, and Iliev M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 094301
19. Pisarev R V et al., 2013 *Phys. Rev. B* **88** 024301
20. P. B. Darriet, M. Devalette and B. Latourrette, *Acta Cryst.* (1978). B34, 3528-3532
21. B. Latourrette, M. Devalette and F. Guillen, *Mat. Res. Bull.* Vol. 13, pp. 567-574, 1978
22. Y. Le Page and L. D. Calvert, *Acta Cryst.* (1984). C40, 1787-1789
23. Volkov N.V. et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 055217 (2008)
24. Volkov N.V. et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 445214 (2008)
25. Volkov N.V. et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 375901 (2010)
26. J. C. E. Rasch et al, *J. Solid State Chem.* 182, 1188 (2009)
27. N.V. Volkov et al., *Physica B* 407 (2012) 689–693
28. Simon A. J. Kimber, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 186002 (2012)
29. D. Holtstam, B. Lindqvist, M. Johnsson, R. Norrestam, *Can. Miner.* 29, 347 (1991)
30. Moore P B, Sen Gupta P K, Le Page Y 1989 *American Mineralogist* **74** 1186
31. Seshadri R and Hill N A 2001 *Chem. Mater.* **3** 853
32. Chatterji T (ed) 2004 *Colossal Magnetoresistive Manganites* (Dordrecht: Kluwer–Academic)

33. Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kito Y 2005 *Nature* **436** 1136
34. D. Elwell, H.J. Scheel, *Crystal growth from high-temperature solutions*, 2011.
35. Li W, Chen K, Yao Y, Zhu J and Wang Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4717.
36. Freitas R S, Mitchell J F and Schiffer P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 144429
37. N V Volkov, E V Eremin, K A Sablina, and N V Saprionova , *J. Phys. Cond. Matter*, 2010 sep 22, 22(37), 375901
38. Freitas R S, Mitchell J F and Schiffer P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 144429
39. Cohn J L, Peterca M and Neumeier J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214433
40. Bidault O, Maglione M, Actis M, Kchikech M and Salce B 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4191
41. Iguchi E, Kubota N, Nakamori T, Yamamoto N and Lee K J 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8646
42. J. C. Maxwell, *Treatise of Electricity and Magnetism*, 3rd ed. (Dover, New York, 1991).
43. P. Lunkenheimer, et al. *Phys. Rev. B* **66**, 052105 (2002)
44. E. Iguchi, K. Ueda, and W. H. Jung, 196, *Phys Rev B* **54**, 17431.
45. S. Sen, R.N. Choudhary, P. Pramanik, *Phys. B. Condens. Matter.* **387** (2007) 56-62

Заклучение, основни резултати и приноси

Израстването на монокристали от високотемпературни разтвори е един от най-разпространените методи за синтез, даващ възможност за получаване на висококачествени образци с относително ниско ниво на включвания и дефекти. Този метод се използва с успех както при системи с известна фазова диаграма, така и за синтез на нови материали

Синтезирани са монокристали от меден метаборат, който е изследван с Раманова спектроскопия. Получени са Раманови спектри на монокристали CuB_2O_4 при различни конфигурации на отражение в зависимост от ъгъла на въртене относно основните кристалографски оси. Определянето на TO и LO компонентите на няколко полярни мода става възможно поради различната ъглова зависимост на интензитета на вибрационните модове. По този начин чрез Раманова спектроскопия се потвърждава съществуването на някои по-

слабо интензивни ГО компонента, Резултата демонстрира силата на този метод за характеризиране на кристални структури с ниска симетрия.

Синтезирани са монокристали в системите Pb-Mn-Ni-O и Pb-Mn-Ni-Ti-O. И двата нови материала имат силно проявена слоиста структура, което предполага и анизотропия на техните физически свойства. В резултат на изследванията са определени размерите на елементарните клетки, а с помощта на Раманова спектроскопия са намерени и пространствените групи. Магнитните и диелектрични измервания установяват, че монокристалите в системата Pb-Mn-Ni-O демонстрират антиферомагнитно поведение под 64 К. Добавянето на Ti в системата Pb-Mn-Ni-O води до синтез на монокристали $Pb_{3.3}Ni_{1.1}Mn_{4.8}Ti_{0.56}O_{15.3}$ и променя съществено свойствата на материала – наблюдава се преход между параелектрично и фероелектрично състояние около 430 К, а наличието на аномалия при тази температура е потвърдено от температурно-зависими XRD и Раманова спектроскопия. Новият мултифероик преминава към антиферомагнитно състояние при 48 К. И в двата нови материала се наблюдава формиране и залавяне на малки поларони в температурния интервал 180 К - 250 К. От правотоковите измервания на кристалите в двете системи са получени активационните енергии.

Изследванията, представени в дисертацията са научно-експериментални по характер. Те се основават на 2 доклада на конференции, 6 публикации с един цитат и глава от книга (престои да бъде публикувана). Резултатите са представени с помощта на 54 фигури, 4 таблици и 105 цитирани работи. Научни приноси:

- За първи път са синтезирани монокристални образци в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**.
- Установени са структурите на 2 нови кристални фази, съответно на системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**.
- Установена е висока степен на структурна, магнитна и диелектрична анизотропия в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**.
- Изследвани са диелектрични свойства на кристалите в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**. Установено е, че добавянето на Ni не променя съществено тези свойства, докато добавянето на Ti води до поява на фероелектрична фаза.

- Изследвани са правотокови характеристики на кристалите в системите **Pb-Mn-Ni-O** и **Pb-Mn-Ni-Ti-O**. Определена е термичната активационна енергия и е установено, че заместването на Mn с Ni и Ti влияе слабо върху транспортните характеристики.
- Установено е, че съотношението Mn/Ni не влияе върху структурата, докато добавянето на Ti я променя съществено.
- Установено е, че съотношението Mn/Ni влияе слабо върху температурата на прехода между парамагнитна и антиферомагнитна фаза, докато добавянето на Ti понижава съществено температурата на Нийл.
- С Раманова спектроскопия са потвърдени честотите на ТО компонентите на няколко полярни вибрационни модове в монокристали CuB_2O_4 .

Публикации, на които се основава дисертацията:

- 1. Growth, composition and dielectric properties of $\text{Pb}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{5.5}\text{O}_{15}$ single crystal**, V Tomov, T I Milenov, R P Nikolova, G V Avdeev and P M Rafailov
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 15 (2010) 012042
- 2. Dielectric and Transport Properties of $\text{Pb}_3\text{Mn}_{6.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{15}$ Single Crystals**, V. Tomov, C. R. Acad. Bulg. Sci. Volume 65, Issue No3, 2012, 323
- 3. Growth, composition, ferroelectric and magnetic properties of new multiferroic $\text{Pb}_{3.3}\text{Mn}_{4.8}\text{Ni}_{1.1}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_{15.3}$ single crystals**, V. Tomov, P. Rafailov, and Chih-Wei Luo, Cryst. Res. and Technol., 2016, 51(7)
- 4. Raman Spectroscopy Investigation of the Polar Vibrational Modes in CuB_2O_4** , V. Tomov, P.M.Rafailov. and L. Yankova, Journal of Physics: Conference Series, 2016, 682, 012028

Изнесени доклади на конференции:

Growth, Structure, Electrical, Dielectrical and Magnetic Properties of PbMnNiO Single Crystals, V. Tomov, T.I. Milenov, R.P. Nikolova, G.V. Avdeev, D. Petrova - EURODIM 2010, 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, PÉCS, Hungary, 12-16. 07. 2010,

Raman Spectroscopy Investigation of the Polar Vibrational Modes in CuB_2O_4 , V. Tomov, P.M.Rafailov. and L. Yankova – INERA Conference 2015 – Light in Nanoscience and Nanotechnology, Hissar, Bulgaria, 20-22. 10. 2015

