

11,13,16

## Спектры рамановского рассеяния слаборазупорядоченных купратов $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ и $\text{LiCu}_3\text{O}_3$

© М.Е. Компан<sup>1</sup>, В.Г. Малышкин<sup>1</sup>, В.В. Топоров<sup>1</sup>, В.И. Козлов<sup>2,3</sup>, А.А. Буш<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> МИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН,  
Москва, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 июля 2026 г.

В окончательной редакции 21 июля 2026 г.

Принята к публикации 22 июля 2026 г.

Получены спектры и проведено сравнительное исследование рамановского рассеяния света в кристаллических образцах купратов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Прослежено влияние разупорядочения структур этих материалов на спектры рассеяния. Обнаружено влияние способа возбуждения на спектры в области частот межслоевых колебаний и дана интерпретация этого эффекта.

**Ключевые слова:** купраты лития, рамановское рассеяние, разупорядочение, слоистость.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63680.10402

### 1. Введение

Исследуемые в настоящей работе  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , принадлежат к большой группе материалов — купратов лития. Основной интерес исследователей сфокусирован на магнитных свойствах материалов этой группы, поскольку их структуры предполагают наличие достаточно разделенных одномерных цепочек магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Наличие в области низких температур у материалов этой группы фаз с магнитным упорядочением находится в противоречии с фундаментальным положением о невозможности существования магнитного упорядочения в одномерных системах. Это является основным направлением исследования данных материалов [1–3].

Работ по исследованию динамики решетки методом рассеяния света немного. В работе [4] нами была зафиксирована типичная группа линий в спектре рассеяния  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , служившая критерием однородности исследованных образцов. Более подробных исследований не проводилось. Работы других авторов по рамановскому рассеянию света в  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  нам неизвестны. Рамановское рассеяние для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и для его аналога  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  изучалось преимущественно в области низких частот ( $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) в ходе исследований их магнитных свойств. В работах [1,2] приводятся также спектры в области до  $1100\text{ см}^{-1}$ , но направлением этих исследований являлись низкотемпературные особенности спектров, связанные с магнитными взаимодействиями, другие особенности свойств указанных веществ в работе не обсуждаются.

Купраты лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  предоставляют удачную возможность проведения сравнительных иссле-

дований. При близости химического состава и некотором сходстве кристаллических решеток, кристаллы этих материалов обладают существенными отличиями. Так, кристалл  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — слоистый, и легко разделяется на отдельные чешуйки.  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  этим свойством не обладает. В кристалле  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  часть позиций в решетке заполнена вероятностным образом ионами меди или лития. [5,6] Подобный вероятностный тип заполнения позиций характерен для суперионных кристаллов.

По данным работы [6] образцы кристаллов купрата  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  как правило, имеют сверхстехиометрическое количество ионов  $\text{Li}^+$ , замещающих близких по радиусу ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (порядка 16 %). Это несколько иной тип беспорядка, чем в  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Таким образом, этот материал также обладает некоторым разупорядочением в катионной подрешетке.

В данной работе рассмотрены спектры неупругого (рамановского) рассеяния света кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Исследования проводились при комнатной температуре. Относительно высокая температура позволяла исключить из рассмотрения линии, связанные с магнитными возбуждениями. Кроме того, микрорамановская методика дала возможность связать типы получаемых спектров с видимой дефектностью некоторых точек поверхности и тем самым надежно указать линии, принадлежащие исследуемому материалу.

### 2. Объекты исследования, методика и аппаратура

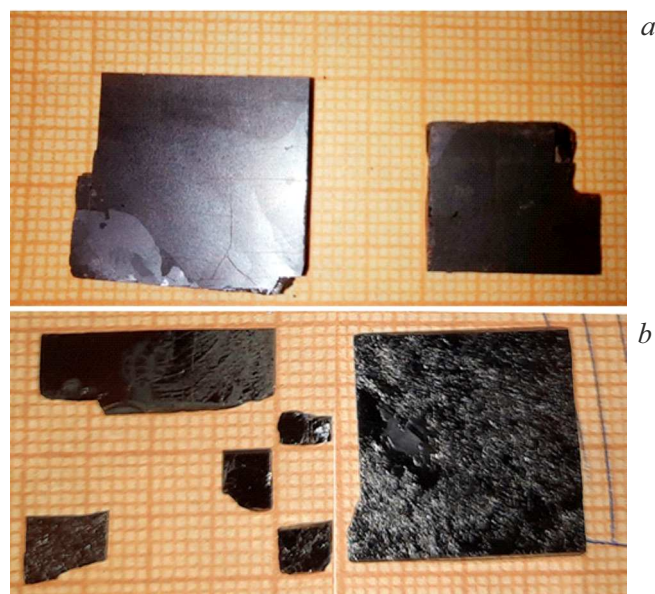
Выращивание кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  осуществляли в воздушной атмосфере методом раствор-

расплавной кристаллизации гомогенизированных смесей составов  $x\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot (1-x)\text{CuO}$  с  $x \approx 0.20$  для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $x = 0.08-0.12$  для  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , по описанной в [3,7,8] методике. В качестве исходных компонентов использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  квалификации „ч.д.а.“ и  $\text{CuO}$  „ос. ч.“. Смесей с  $x = 0.10$  плавил в алуновом тигле при  $1100^\circ\text{C}$ , расплав после выдержки при этой температуре в течение 1 h охлаждали до  $915^\circ\text{C}$  за 50 h, выдерживали при  $915^\circ\text{C}$  10 h, после чего тигель с закристаллизованным расплавом быстро извлекали из печи и размещали на массивную металлическую пластину для его резкого охлаждения до комнатной температуры. Температурно-временной режим кристаллизации смеси с  $x = 0.20$  отличался от указанного тем, что максимальная температура расплава составляла  $1270^\circ\text{C}$ , осуществлялось промежуточное понижение температуры с  $1270^\circ\text{C}$  до  $1090^\circ\text{C}$  за 1 h с выдержкой при  $1090^\circ\text{C}$  в течение 1 h. Необходимость закалки с  $\sim 915^\circ\text{C}$  связана с тем, что ниже  $\approx 900^\circ\text{C}$ , как установлено в [7,9], происходит разложение фаз  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  на  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  и  $\text{CuO}$ .

Из закристаллизованного расплава можно было выделить пластинчатые монокристаллы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (при  $x = 0.20$ ) или  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  (при  $x = 0.10$ ) размерами до  $(1-2.5) \times 18 \times 18 \text{ mm}$  (рис. 1). Кристаллы черного цвета проявляют спайность вдоль плоскостей (001), эти плоскости имеют зеркальный блеск, они являются наиболее развитыми формами роста кристаллов. Кристаллы при нормальных условиях были стабильны на воздухе и не требовали каких-либо специальных мер предосторожности, которые требуются для некоторых других купратов лития и натрия.

Принадлежность выращенных кристаллов к фазам  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  или  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА), выполненным на модернизированном дифрактометре ДРОН-4 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгенограммы порошков кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  индицируются на основе ромбической или тетрагональной элементарной ячейки с параметрами ( $a = 5.724(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.8578(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.411(1) \text{ \AA}$ , пространственная группа  $Pnma$ ) и ( $a = 2.812(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.8961(5) \text{ \AA}$ , пространственная группа  $P4/mmm$ ), соответственно, что согласуется с данными по кристаллической структуре этих фаз [7-12].

Как указывалось, кристаллическая решетка купрата лития  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  при комнатной температуре описывается пространственной группой  $P4/mmm$ . Кристалл сложен несколькими типами слоев, перпендикулярных оси симметрии. Элементарная ячейка представляет собой квадратную в плане призму вдоль оси четвертого порядка. Верхняя и нижняя грани ячейки (и соответствующие слои) составлены из однозарядных ионов меди  $\text{Cu}^+$ , расположенных в углах оснований призмы. Три внутренних слоя в элементарной ячейке составлены ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ , и катионами  $\text{Li}^+$ , и  $\text{Cu}^{2+}$ . Катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  заполняют кристаллографические позиции вероятностным образом. Относительные вероятности заполнения в



**Рис. 1.** Фотографии выращенных пластинчатых кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (a) и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  (b) (самая развитая грань (поверхность пластин) — кристаллографическая плоскость (001), боковые грани (они под прямым углом друг к другу) — кристаллографические плоскости (210) для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и (112) для  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ ; толщина кристаллов — около 2.5 mm для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и 1 mm  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ ).

центральном слое отличаются от вероятностей в двух других соседних слоях.

Параметры и симметрия элементарной ячейки кристалла купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  приведены выше. Строение этого материала также можно представлять себе в виде плоскостей, перпендикулярных оси  $c$ , и содержащих, в одной из плоскостей, катионы  $\text{Cu}^+$ , а в двух других анионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ , и катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для проведения оптических экспериментов кристаллы  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  скалывались вдоль плоскостей спайности, что обеспечивало гладкую зеркальную поверхность. Торцы полученных таким образом чешуек оставались нерегулярными.

Образцы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  шлифовались; в отраженном свете шлиф выявлял мозаичность поверхности. Разориентация отдельных кристаллитов в образце оценивалась по игре бликов отдельных участков поверхности и составляла порядка нескольких градусов. Использование микроскопа позволяло выбрать для регистрации спектра однородную область.

Спектры рассеяния были получены на двух независимых установках. Основная часть данных была получена на модульном микроРамановском спектрометре HORIBA-JOBIN-YVON MRS320 при комнатной температуре, с охлаждаемым CCD фотоприемником. Возбуждение осуществлялось He-Ne лазером на длине волны 632.8 nm с мощностью 1–2 mW. Спектры обрабатывались штатным программным обеспечением спектро-

Таблица

| Положения и ширины (FWHM) линий в спектрах (см <sup>-1</sup> )<br>(* - указывает слабые линии) |     |     |      |      |       |      |      |      |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|
| LiCu <sub>3</sub> O <sub>3</sub>                                                               | 120 | 150 | 190* | 252* | 372*  | 434* | 548  | 661  | 1090  | —     |
|                                                                                                | 27  | 27  | 17   | 50   | плечо | 35   | 52.4 | ~ 40 | ~ 100 | —     |
| LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                               | 119 | 160 | 170* | 297* | 359*  | 454* | 484  | 564  | 1000  | 1080  |
|                                                                                                | 8.8 | 5.6 | 4    | 15   | 14    | 24   | 14   | 15.5 | ~ 100 | ~ 100 |

метра. Поляризационные измерения не проводились. Контрольные измерения проводились на установке с монохроматором ДФС 24 с ФЭУ 79 в качестве регистрирующего прибора. Возбуждение спектров было аналогично указанному выше. Накопление данных во втором случае осуществлялось за счет многократного сканирования длины волны монохроматором.

### 3. Результаты исследования

Спектры, полученные в экспериментах, не были идентичными для всех точек образца. Статья содержит данные о типичных спектрах, которые наблюдались для большинства точек образца, что дает основание считать эти спектры относящимися к основному материалу.

Зарегистрированные спектры обоих типов кристаллов были во многом подобны (рис. 2, 3). В обоих случаях спектры содержат две хорошо разделенные группы полос — группу в области 100–200 см<sup>-1</sup> и группу 450–610 см<sup>-1</sup>. Кроме указанных двух групп, спектры обоих материалов демонстрируют широкую полосу вблизи 1050 см<sup>-1</sup>. Полученные спектры рассеяния купратом LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> совпадают со спектрами, приведенными в работах [1,2].

Как видно из рис. 2 и 3, сходство спектров не ограничивается указанным разделением на группы. Контуры групп также демонстрируют визуальное сходство, вплоть до отношений интенсивностей и разностей в положениях некоторых линий в группах. В среднем основные линии спектра LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> лежат на 30–60 см<sup>-1</sup> выше по энергии, чем линии LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Параметры наиболее выраженных линий представлены в таблице. При составлении таблицы учитывалось соотношение линий. Сходные по интенсивности и относительному положению в спектрах обоих материалов линии помещены в один столбец. В четных строках таблицы указана полуширина этих линий.

Как указывалось, приведенные спектры регистрировались в подавляющем большинстве точек на поверхности. В некоторых точках образцов были зарегистрированы спектры, существенно отличные от представленных на рис. 2, 3. Например, на одной из точек на поверхности образца LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, был зарегистрирован спектр (рис. 4), кардинально отличающийся от показанного на

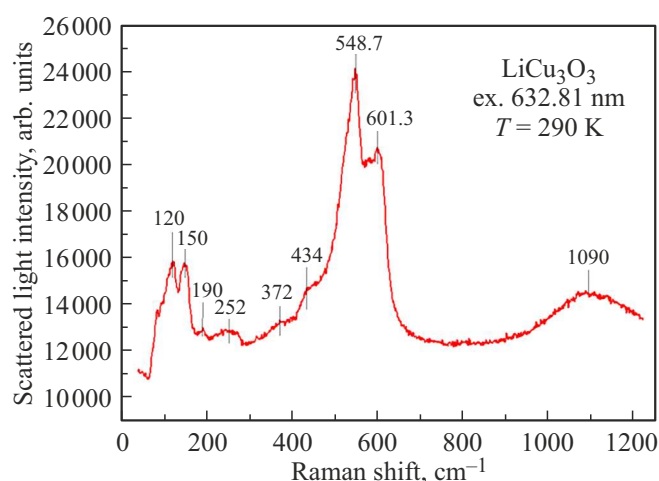


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния купратом лития LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Возбуждение вдоль оси C<sub>4</sub>. Объектив 100х/0.9.

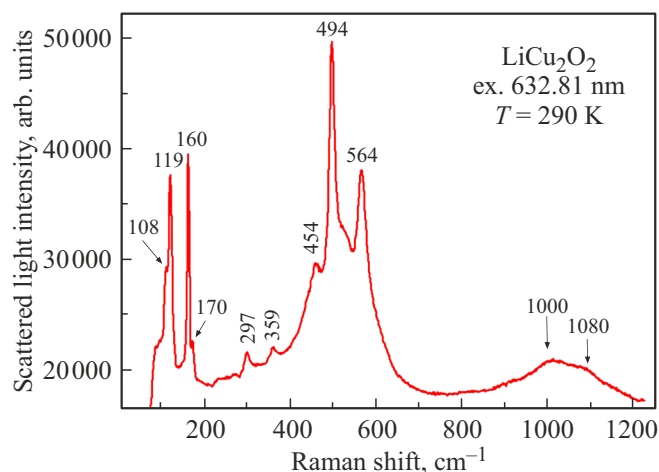
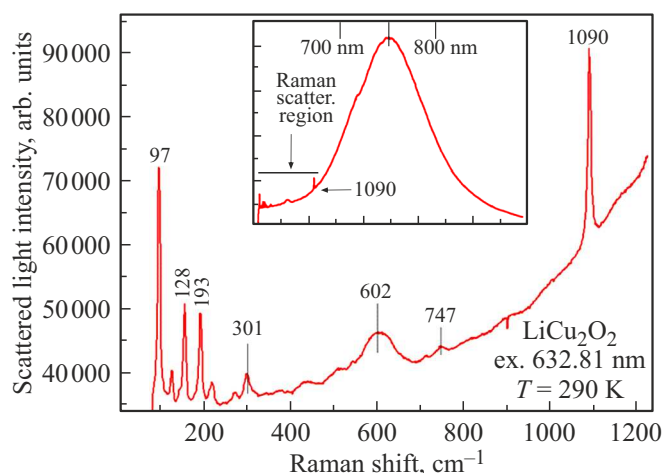
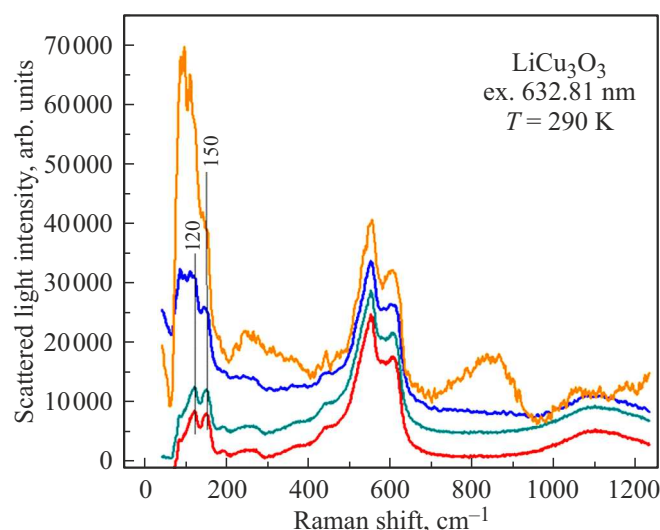


Рис. 3. Спектр рамановского рассеяния купрата лития LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Возбуждение вдоль оси C. Объектив 100х/0.9.

рис. 3. Малые ширины линий рассеяния на этом спектре указывают на то, что, по-видимому, обнаруженное включение соответствует какой-то достаточно хорошо сформированной кристаллической фазе. Этот спектр содержал также широкую интенсивную полосу (750 нм,



**Рис. 4.** Спектр свечения (предположительно рамановское рассеяние и люминесценция) дефектной области кристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . На вставке показан спектр в более широкой области; горизонтальная шкала на вставке линейна по энергии ( $\text{cm}^{-1}$ ). Максимум широкой полосы приходится на 750 nm.



**Рис. 5.** Спектры рамановского рассеяния кристаллов  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , зарегистрированные с различными объективами. (На рисунке снизу вверх, объективы: 100x/0.9; 50x/0.75; 20x/0.4; 10x/0.25). Спектры нормированы на полосу  $547\text{ cm}^{-1}$  и раздвинуты на иллюстрации.

$\text{FWHM} \approx 100\text{ nm}$ ), по-видимому, принадлежащую люминесценции.

Также было обнаружено, что спектр рамановского рассеяния образца  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  в полосе  $100\text{--}190\text{ cm}^{-1}$  зависит от типа использовавшегося микроскопического объектива. Спектры рассеяния этого материала, зарегистрированные с различными объективами, показан на рис. 5. Спектры на рис. 5 были получены из исходных экспериментальных спектров вычитанием постоянного уровня фона, после чего спектры были нормированы по амплитуде на группу линий  $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . (Исходно

спектры, полученные с объективом с относительным отверстием 0.25, были слабее). Выбор группы линий, по которой осуществлялась нормировка, обусловлен тем, что профиль группы  $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  оставался неизменным при регистрации спектра с различными объективами.

Дополнительно, для выяснения природы наблюдавшейся зависимости (рис. 5), с использованием короткофокусных объективов 100x/0.9 и 50x/0.75 были зарегистрированы серии спектров со сдвигами образца до  $6\text{ }\mu\text{m}$  вверх и вниз относительно положения фокуса падающего светового пучка. Полученные в этих сериях спектры не зависели от положения фокуса относительно поверхности образца.

Возможная природа эффекта будет рассмотрена в разделе „Обсуждение результатов“.

## 4. Обсуждение результатов

Как упоминалось, кристаллические решетки  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  близки — они принадлежат к близким пространственным группам  $Pnma$  и  $P4/mmm$  соответственно, и, соответственно, имеют близкие наборы разрешенных мод. Для первой из них разрешены рамановские моды  $A_g$ ;  $B_{1g}$ ;  $B_{2g}$ ;  $B_{3g}$ ; для второй  $A_{1g}$ ;  $B_{1g}$ ;  $B_{2g}$ ;  $E_g$ , что обуславливает схожесть спектров. Обусловленное методикой отсутствие поляризационных измерений не позволило приписать линиям конкретные типы симметрий. Исходя из этого, ограничимся качественным анализом наблюдаемых спектров.

Центральным аспектом данного исследования было сравнение свойств двух указанных типов купратов меди — материалов с близким составом, достаточно близкими типами решетки, но отличающихся в том числе тем, что во втором из них значительная доля кристаллографических позиций заполнена вероятностным образом.

Обратим внимание вначале на сходство спектров рамановского рассеяния. Как отмечалось, визуально спектры обоих материалов содержат две хорошо разделенные группы линий. Такое разделение групп типично для материалов со слоистой структурой [13,14]. Из общих соображений можно предположить, что относительно слабые связи между слоями должны привести к низким частотам междолевых колебаний. Тем самым эти типы колебаний соответствуют линиям в области  $100\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ . Далее, при анализе зависимости вида спектров от типа объектива будет найдено подтверждение этому положению.

Сходство комплектов линий в группах, очевидное даже визуально, представляется понятным, так как типы ионов, формирующих взаимодействия, и их координации в этих материалах подобны.

Тем не менее, существует и различие между спектрами этих веществ. Следует обратить внимание на

ширины линий на рис. 2 и 3. Соответствующие величины (FWHM) приведены в таблице. Основные линии в спектрах  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  практически во всех случаях в разы шире соответствующих линий в спектрах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Это служит прямым подтверждением наличия более существенного разупорядочения в структуре  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ .

Сравнение форм линий приводит к тем же выводам. Из-за того, что линии плохо разделены, анализ форм линий затруднен. Тем не менее, для линии  $495\text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  форма определяется однозначно — у этой линии гауссовский профиль, что указывает на ее неоднородное уширение. В спектре  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  соответствующая линия  $548,7\text{ см}^{-1}$  существенно, в три раза шире. Из-за близкого соседства с другими линиями ее контур невозможно определить однозначно, но ее широкие крылья указывают на значительную лорентцовскую составляющую. Это означает, что ширина этой линии определяется, в том числе, меньшим временем жизни фонона, по-видимому, из-за рассеяния на неоднородностях в слоях кристаллической решетки с вероятностным заполнением ионами линия и меди.

В большинстве случаев спектры регистрировались с несколькими типами объективов от короткофокусного MPLAN 100x/0,9 до относительно длиннофокусного MPLAN 10x/0,25. Сравнение этих спектров выявило дополнительное различие между материалами. В случае  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  спектры, зарегистрированные с различными объективами, были подобны. Для этого материала при смене объектива изменялось лишь отношение сигнал/шум, вследствие изменения условий возбуждения и сбора света. В случае  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  вид спектра зависел от типа объектива. Светосильный короткофокусный объектив выявлял четко выраженный дублет около  $120\text{--}150\text{ см}^{-1}$  (показан на рис. 1), в то время как с менее светосильным объективом в данной области регистрировалась единая полоса с четырьмя слабо выраженными составляющими. Некоторое различие наблюдалось и в других областях спектра.

Такой результат принято интерпретировать как обнаружение различий между внутренними и поверхностными слоями кристалла, поскольку свет светосильного объектива падает на кристалл под большими углами и тем самым зондирует преимущественно поверхностный слой.

Как указывалось, для проверки такого предположения с объективами MPLAN 100x/0,9 и MPLAN 50x/0,75 были выполнены серии экспериментов с вертикальными сдвигами образца  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  под фокусом — что соответствовало бы зондированию слоев материала по глубине. В этой серии экспериментов спектры, полученные с каждым объективом, отличались по отношению сигнал/шум, но оставались пропорциональны. Поэтому мы полагаем, что причина наблюдаемого нами различия между спектрами, полученными с разными объективами, может быть не связана с отличием свойств поверхностного слоя.

Можно предположить другой механизм появления различий в спектрах при регистрации с различными объективами. Свет, падающий на образец широким конусом из светосильного объектива, имеет составляющую, распространяющуюся вдоль поверхности. Направленный таким образом свет будет иметь компоненту электрического поля света перпендикулярно слоям. В рамановской же спектроскопии принято рассматривать линейно поляризованные компоненты с направлением электрического поля перпендикулярно оси пучка, т. е. в плоскости слоев. Это соответствует случаю, когда возбуждающий свет падает под малыми углами падения. А в микрорама-новском эксперименте с возбуждением через объектив с большим относительным отверстием, присутствует компонента поля вдоль оси падающего пучка. Заметим, что компонента электрического поля света, перпендикулярная поверхности образца, при таком возбуждении не компенсируется, а суммируется даже у встречных компонент сходящегося пучка. Поэтому из-за присутствия Z-компоненты электрического поля, эффективность возбуждения тех или иных мод колебаний будет отличаться от случая нормально падающего света.

Для оценки хода лучей внутри образца, был измерен угол Брюстера для  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , что позволило определить показатель преломления на длине волны света возбуждающего лазера. С использованием найденного коэффициента преломления ( $n = 3, 5$ ) была получена оценка для величины составляющей световой мощности, распространяющейся вдоль поверхности. По нашей оценке, суммарно по всему световому пятну, доля мощности светового пучка, распространяющейся в таком направлении, составила порядка 1 % от полной.

Можно ожидать, что, так как возбуждение через светосильный объектив содержит компоненту электрического поля света вдоль оси эксперимента, более эффективно будут возбуждаться межплоскостные колебания. В свою очередь, это дает основание считать, что межслоевые колебания в кристалла  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  проявляются в группе линий в области  $100\text{--}190\text{ см}^{-1}$ , т. е. там, где проявляется основное различие между спектрами (рис. 4).

Такое предположение согласуется с наличием слабо связанных плоскостей (плоскостей спайности), по которым скалывается материал. Плоскость скола — это плоскость со слабыми связями. В свою очередь, слабые связи между плоскостями должны проявляться в низких частотах соответствующих колебаний, что и проявляется в наблюдаемых спектрах в области  $100\text{--}190\text{ см}^{-1}$  на рис. 3.

Причина отсутствия подобного эффекта в случае купрата  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  объяснима. Как указывалось, образцы этого материала демонстрировали признаки мозаичности, в отличие от строго ориентированных монокристаллических чешуек  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ . Тем самым в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  эффект может размываться из-за отсутствия строгой взаимной ориентации возбуждающего света и направлений слоев в образце.

Широкие полосы, в наблюдающиеся в области  $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  по разному атрибутируются в опубликованных к настоящему времени работах. Высказывается предположение, что они соответствуют линиям второго порядка от группы линий в области  $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  [1]. Действительно, положение и форма полосы вблизи  $1000\text{ cm}^{-1}$  позволяют сделать такое предположение.

Основываясь на нашем наблюдении в некоторых экспериментах на купрате  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  мощной полосы люминесценции неидентифицированного включения в этой же спектральной области, можно предположить еще один возможный механизм свечения в этой области.

Широкая полоса люминесценции в красной области ранее наблюдалась у многих соединений одновалентной меди, например, [15–17]. В конкретных случаях полоса была интерпретирована либо как полоса, отвечающая переходу с переносом заряда, либо как рекомбинационное излучение  $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ .

С достаточной вероятностью можно предположить, что наблюдавшаяся в нашем случае интенсивная полоса люминесценции неидентифицированного включения имеет ту же природу. Не исключено, что широкие полосы около  $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  (около  $680\text{ nm}$ ), в рамановских спектрах на рис. 1, 2, по крайней мере частично, могут быть обусловлены люминесценцией, т. к. однозарядные ионы меди имеются как в обоих исследованных материалах, так и других купратах, которые могут присутствовать в качестве включений или следов разложения в образцах.

## 5. Выводы

В работе проведено сравнительное исследование спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света в кристаллических образцах купратов лития  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  и  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Рамановские спектры  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  получены впервые. Были проведены эксперименты с различными вариантами фокусировки возбуждающего света. В случае  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  найдены отличия между спектрами рассеянии, полученных с использованием длиннофокусных и короткофокусных объективов. В то же время не наблюдалось отличий между спектрами, полученными при фокусировке на различную глубину под поверхность кристалла. Это наблюдение интерпретировано как проявление нетривиального эффекта: возбуждения рамановского рассеяния компонентой вектора электрического поля падающего света направленной вдоль оси распространения пучка. В свою очередь, это дало дополнительное основание отнести область межслоевых колебаний в группу линий  $110\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ .

## 6. Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K.-Y. Choi, V.P. Gnezdilov, P. Lemmens, L. Capogna, M.R. Johnson, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen, B. Keiner. *Phys. Rev. B* **73**, 094409 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094409
- [2] K.-Y. Choi, S.A. Zvyagin, G. Cao, P. Lemmens. *Phys. Rev. B* **69**, 104421 (2004). DOI: 10.1103/physRevB.69.1044XX. (также //arXiv:cond-mat/031143v2 [cond-mat.str-el] 5Jan2004)
- [3] S.K. Gotovko, A.G. Ivnova, P.S. Kudimkina, A.A. Bush, V.I. Kozlov, M. Hemmida, H.-A.R. Krug von Nidda, L.E. Svistov. *Phys. Rev. B* **111**, 064430 (2025). DOI: 10.1103/PhysRevB.111.064430
- [4] М.Е. Компан, М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, В.И. Козлов, А.А. Буш. *ЖЭТФ* **168**, 4(10), 554 (2025). DOI: 10.31857/s0044451025100116
- [5] S.J. Hibble, J. Kohler, A. Simon, S. Paider. *J. Solid State Chem.* **88**, 2, 534–542 (1990).
- [6] T. Masuda, A. Zholudev, A. Bush, M. Markina, A. Vasiliev. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177201 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.177201>
- [7] А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Э.А. Тищенко. *Неорганические материалы* **40**, 1, 51 (2004). DOI: 10.1023/B:INMA.0000012177.38378.10).
- [8] А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Э.А. Тищенко. *Неорганические материалы*. **55**, 4, 405 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19040043. [A.A. Bush, K.E. Kamentsev, E.A. Tishchenko. *Inorganic Materials*. **55**, 4, 374 (2019)]. DOI: 10.1134/S0020168519040046).
- [9] К.Е. Каменцев, А.А. Буш, Э.А. Тищенко, С.А. Иванов, М. Ottosson, R. Mathieu, P. Nordblad. *ЖЭТФ* **144**, 2(8), 371 (2013). DOI: 10.7868/S0044451013080130 [К.Е. Каменцев, А.А. Буш, Е.А. Тищенко, С.А. Иванов, М. Ottosson, R. Mathieu, P. Nordblad. *JETP* **117**, 2, 320 (2013)]. DOI: 10.1134/S1063776113100026.
- [10] R. Berger, P. Onnerud, R. Tellfren. *J. Alloys Compd.* **184**, 2, 315 (1992).
- [11] R. Berger, A. Meetsma, S. Smaalen, M. Sunddberg. *J. Less-Common Met.* **184**, 119 (1991).
- [12] А.А. Буш, К.Е. Каменцев. *ФТТ* **46**, 3, 433 (2004).
- [13] Yu.E. Kitaev, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato. *Phys. Rev. B* **75**, 064110 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.064110
- [14] И.А. Елисеев, Г.В. Осоченко, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, М.В. Рахлин, Л.В. Котова, К.А. Гасникова, П.А. Алексеев, Ю.Э. Китаев. *ФТТ* **66**, 12, 2189 (2024).
- [15] J.Le Flem. *J. Alloys Compd.* **188**, 1, 36 (1992). DOI: 10.1016/0925-8388(92)90640-u
- [16] М.Е. Компан, М.М. Афанасьев, О.Г. Громов. *ФТТ* **28**, 2, 572 (1986).
- [17] C. Parent, P. Boutinaud, J. Le Flem, B. Moine, C. Pedrini, D. Garcia, M. Faucher. *Opt. Mater.* **4**, 1, 107 (1994). DOI: 10.1016/0925-3467(94)90065-5

Редактор Ю.Э. Китаев