



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Φασματοσκοπική μελέτη Raman σε
αντισηδηρομαγνητικά και υπεραγώγιμα δείγματα της
σειράς των οξυπνικτιδίων**

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΤΟΥ

Τσιακλάγκανου Παρασκευά

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Φασματοσκοπική μελέτη Raman σε υπεραγωγούς της
σειράς των οξυπνικτιδίων**

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΤΟΥ

Τσιακλάγκανου Παρασκευά

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

..... Δεκεμβρίου 2014

Ευθύμιος Λιαροκάκης

Ιωάννης Ράπτης

Λεωνίδας Τσέτσερης

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....

.....

.....

Περιεχόμενα

Περίληψη- Abstract	7
Εισαγωγή	8
Κεφάλαιο 1 ^ο : Οι Υπεραγωγοί Υψηλών Θερμοκρασιών	
1.1 Χημικές ενώσεις μικτών ανιόντων	11
1.2 Υπεραγωγιμότητα και χαλκίτες	12
1.3 Οι κατηγορίες των χαλκιδών	13
1.4 Το διάγραμμα φάσεων	18
1.5 Φωνονικό φάσμα και ηλεκτρο-φωνονική σύζευξη	20
Κεφάλαιο 2 ^ο : Φασματοσκοπία Raman	
2.1 Η φύση της σκέδασης Raman	22
2.2 Ένα μοντέλο μεταφοράς ενέργειας για τη σκέδαση Raman και Rayleigh	25
2.3 Η Κλασική Θεωρία της Σκέδασης Raman	27
2.4 Η Κβαντική Θεωρία της Σκέδασης Raman	38
Κεφάλαιο 3 ^ο : Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	47
Κεφάλαιο 4 ^ο :Περιγραφή των δειγμάτων	55
Κεφάλαιο 5 ^ο : Παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων	
5.1 Δείγμα 1ο: AN856-F03, NdFeAsO _{0.97} F _{0.03}	58
5.2 Δείγμα 2ο: AN856-F05, NdFeAsO _{0.95} F _{0.05}	62
5.3 Δείγμα 3ο: NdFeAsO _{0.75} F _{0.25}	66

5.4 Δείγμα 4ο: $\text{NdFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$	70
Κεφάλαιο 6ο: Ανάλυση των πειραματικών δεδομένων-συζήτηση	
6.1 Συνολική παρουσίαση της μεταβολής των συχνοτήτων των φωνονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας	73
6.2 Η αναρμονικότητα των φωνονίων	75
Συμπεράσματα	77
Βιβλιογραφία	78

Περίληψη

Εξετάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των ισχυρών φωνονίων της υπεραγώγιμης σειράς πνικτιδίων $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Η μελέτη έγινε στην περιοχή θερμοκρασιών 77-300K και εξετάστηκαν δείγματα μη-υπεραγώγιμα που παρουσιάζουν αντισιδηρομαγνητική διάταξη καθώς και υπεραγώγιμα. Σκοπός της εργασίας είναι η πιθανή συσχέτιση φωνονιακών μεταβολών με τις αλλαγές φάσης των υλικών που υφίστανται με την θερμοκρασία. Παρατηρούνται μεταβολές τόσο στην συχνότητα όσο και στο εύρος των φωνονίων που συμβαίνουν κοντά στην θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης σε όλα τα δείγματα. Η θερμοκρασία αυτή συμπίπτει με την δομική αλλαγή φάσης των μη-υπεραγώγιμων υλικών. Για τα υπεραγώγιμα υλικά υποδεικνύει ότι και αυτά υφίστανται δομική αλλαγή φάσης, όπως μετρήσεις σε άλλο υλικό της κατηγορίας έχουν υποδείξει. Επί πλέον, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων από ανεξάρτητες μετρήσεις, γίνεται μια εκτίμηση της αναρμονικότητας των φωνονίων και αποδεικνύεται ότι το φωνόνιο του σιδήρου είναι το πλέον αναρμονικό με το φωνόνιο του νεοδυμίου να μην παρουσιάζει αναρμονικότητα.

Abstract

We study the temperature dependence of the most prominent phonons of the superconducting series of iron pnictides $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ through the use of Raman spectroscopy. The study took place in the temperature area of 77 to 300K and the samples studied included both non-superconducting, anti-ferromagnetic ones, as well as superconducting. The purpose of this study is the possible correlation of phonon changes with their temperature-induced structural phase transitions. For all the samples, we observe variations in phonon frequency and width near the structural phase transition temperature. That temperature coincides with the structural phase transition temperature of the non-superconducting samples. For the superconducting samples, this implies that they, too, are susceptible to a structural phase transition, as is also implied by studies on a different material of the pnictide family. Additionally, after taking into account the mechanical and thermal properties of the samples from independent studies, we provide an estimation of the phonon anharmonicity and we prove that the iron phonon is the most anharmonic while the neodymium phonon presents virtually no anharmonicity at all.

Εισαγωγή

Το 1911, αφού κατάφερε να υγροποιήσει το ήλιο (1908), ο Kamerlingh Onnes ανακάλυψε την υπεραγωγιμότητα στον υδράργυρο σαν συνέπεια ενός πειραματικού σφάλματος, ενός κατά λάθος βραχυκυκλώματος. Αργότερα, η προσεκτική επανάληψη της διαδικασίας επιβεβαίωσε ότι είχε όντως ανακαλύψει μια νέα ηλεκτρονική κατάσταση. Σύντομα ακολούθησε η ανακάλυψη του μηδενισμού της ηλεκτρικής αντίστασης και σε άλλα στοιχεία όπως ο μόλυβδος και ο κασσίτερος.

Το δεύτερο χαρακτηριστικό της υπεραγωγιμότητας, η αποβολή του μαγνητικού πεδίου από το εσωτερικό του υλικού (πλήρης διαμαγνητισμός) ανακαλύφθηκε από τους Meissner και Ochsenfeld το 1933.

Λίγο αργότερα (1935) οι αδελφοί London παρουσίασαν μια κλασική θεωρία για το φαινόμενο Meissner που βασιζόταν στην ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell και εισήγαγαν την έννοια του βάθους διείσδυσης, που ορίζει το μέσο μήκος που ένα εξωτερικό πεδίο εισέρχεται σε κάποιο υπεραγωγό, κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Η πρώτη θεωρητική μελέτη (GL θεωρία) που περιγράφει την υπεραγώγιμη κατάσταση κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης οφείλεται στους Ginzburg και Landau (1950), αποτελεί μια φαινομενολογική θεωρία της υπεραγωγιμότητας και βασίζεται στην θεωρία αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης του Landau. Με βάση την θεωρία GL ο Abrikosov (1952) προέβλεψε την ύπαρξη υπεραγωγών τύπου II, οι οποίοι αποτελούν και τους πιο ενδιαφέροντες στο πεδίο των εφαρμογών υπεραγωγούς. Η μικροσκοπική θεωρία αναπτύχθηκε λίγα χρόνια αργότερα (1957) από τους Bardeen, Cooper και Schrieffer και αποτελεί μια κβαντική εξήγηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας (BCS θεωρία), για την οποία οι δημιουργοί της κέρδισαν και το νόμπελ Φυσικής το 1972. Ο Gor'gov το 1959 απέδειξε ότι η θεωρία GL αποτελεί μια οριακή περίπτωση της BCS στο όριο κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης.

Από την ανακάλυψή της υπεραγωγιμότητας και για 75 χρόνια υπήρχε η αντίληψη ότι η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία μετάβασης δεν μπορεί να υπερβεί ένα σχετικά χαμηλό όριο σε όλα τα υλικά. Όμως το 1986 οι Bednorz και Muller, δουλεύοντας για την IBM στην Ελβετία, ανακάλυψαν μια νέα κατηγορία υπεραγωγών σε οξειδία μετάλλων ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$) με θερμοκρασία μετάβασης 36K, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη που είχε επιτευχθεί έως τότε. Σε λίγους μήνες η ερευνητική ομάδα του C.W. Chu με την εφαρμογή υδροστατικής πίεσης βρήκε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης και προσπάθησε να δημιουργήσει αρνητική εσωτερική πίεση με την

αντικατάσταση του La από το μικρότερο σε μέγεθος Y. Το αποτέλεσμα ήταν η ανακάλυψη του υπεραγωγού $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ με θερμοκρασία μετάβασης 92K, αρκετά πάνω από την θερμοκρασία υγροποίησης του αζώτου (77K). Το γεγονός αυτό αποτέλεσε ένα σημαντικό επίτευγμα, καθώς σηματοδοτούσε την δυνατότητα λειτουργίας των υπεραγωγών σε θερμοκρασίες που είναι εύκολο και πολύ πιο φθηνό να επιτευχθούν. Έκτοτε ανακαλύφθηκαν διάφορες άλλες υπεραγωγίμες ενώσεις της ίδιας κατηγορίας υλικών με μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία T_c στην ένωση $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (165K), θερμοκρασία που επιτυγχάνεται όμως σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις. Μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί τρόπος επίτευξης του ίδιου T_c αλλά σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Το 2001, οι Akimitsu *et al.* παρατήρησαν υπεραγωγιμότητα με αρκετά υψηλή T_c (39K) στο διβορίδιο του μαγνησίου (MgB_2), ένα υλικό γνωστό από το 1953, υποδεικνύοντας ότι η υπεραγωγιμότητα με αρκετά υψηλή θερμοκρασία μετάβασης είναι δυνατή σε πολλές κατηγορίες υλικών. Η τελευταία πολύ ενδιαφέρουσα ανακάλυψη υπεραγωγών αφορά τα οξυπνικτίδια ενώσεων σιδήρου με T_c μέχρι 56K, που αποτελούν και το αντικείμενο μελέτης της παρούσης διπλωματικής. Οι ενώσεις αυτές έχουν παρόμοιο διάγραμμα φάσης με τα οξείδια του χαλκού και αποτελούν την κατηγορία υπεραγωγών με την υψηλότερη (μετά τα οξείδια του χαλκού) T_c . Η μελέτη τους παρουσιάζει το επί πλέον ενδιαφέρον χαρακτηριστικό ότι αποτελούν ενώσεις του σιδήρου, ο οποίος όντας σιδηρομαγνητικό υλικό θα έπρεπε να καταστρέφει και να εμποδίζει την εμφάνιση της υπεραγωγιμότητας.

Μολονότι έχουν περάσει τρεις δεκαετίες από την ανακάλυψη των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών, δεν υπάρχει κάποια γενικά αποδεκτή θεωρία για τον μηχανισμό σύζευξης των φορέων αγωγιμότητας. Αν και οι φορείς αγωγιμότητας είναι, όπως και στην BCS θεωρία ζεύγη φορέων, η αλληλεπίδραση που δημιουργεί τα ζεύγη δεν είναι γνωστή ακόμη. Γενικά υπάρχουν δύο κατηγορίες θεωριών: εκείνες που υποστηρίζουν ότι το πλέγμα παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην σύζευξη (αν και με διαφορετικό τρόπο από την κλασική θεωρία BCS) και οι άλλες που θεωρούν ότι η αντισιδηρομαγνητική διάταξη που προϋπάρχει της εμφάνισης της υπεραγωγιμότητας παίζει τον καθοριστικό ρόλο. Επομένως, ο πιθανός ρόλος του πλέγματος στην υπεραγωγιμότητα υψηλών θερμοκρασιών είναι ακόμη υπό διερεύνηση.

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί ένα μέρος πειραμάτων που προσπαθούν να διερευνήσουν την πιθανή συνεισφορά του πλέγματος στην υπεραγωγιμότητα, μέσω μετρήσεων αλλαγών στο κρυσταλλικό πλέγμα υπό μεταβλητές εξωτερικές συνθήκες, υδροστατικής πίεσης και θερμοκρασίας. Οι

μετρήσεις αυτές έχουν γίνει μέσω φασματοσκοπίας Raman όπου μελετάται η συμπεριφορά των φωνονίων καθώς και με μετρήσεις περίθλασης ακτινών χ σε εγκαταστάσεις σύγχροτον. Στην συγκεκριμένη εργασία ασχοληθήκαμε μόνο με την θερμοκρασιακή συμπεριφορά των φωνονίων μιας σειράς οξυπνικτιδίων $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ με μεταβλητές περιεκτικότητες φθορίου. Τα αποτελέσματα συνδυάζονται με μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων φασματοσκοπίας Raman, καθώς και αντίστοιχων μετρήσεων περίθλασης ακτινών χ σε σύγχροτον ώστε να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα σχετικά με την αναρμονικότητα των πιο ισχυρών φωνονίων που μελετήθηκαν.

Η εργασία χωρίζεται σε 6 κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο αναλύεται η δομή τόσο των χαλκιδίων όσο και των πνικτιδίων και παρουσιάζονται κάποιες από τις ιδιότητες των πνικτιδίων προκειμένου να δοθεί μια περίληψη των σύγχρονων θεωριών για την υπεραγωγιμότητα στις στρωματικές ενώσεις.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσεται η κλασική και η κβαντική θεωρία της σκέδασης Raman η οποία είναι και η πειραματική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά τη λήψη των μετρήσεων

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται τα μετρηθέντα δείγματα και γίνεται η ανάθεση των κορυφών που παρατηρήθηκαν στα δομικά χαρακτηριστικά του $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$.

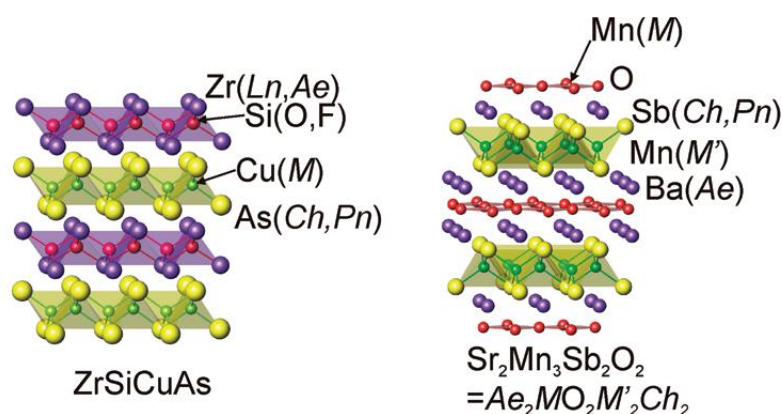
Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται μια σύντομη περιγραφή των σημαντικότερων χαρακτηριστικών τους.

Τέλος, στο 6^ο κεφάλαιο συζητούνται τα πειραματικά αποτελέσματα και πραγματοποιείται μια εκτίμηση της αναρμονικότητας των δειγμάτων συναρτήσει των δεδομένων που συλλέξαμε κατά την εκπόνηση των πειραματικών μετρήσεων.

Κεφάλαιο 1^ο: Οι Υπεραγωγοί Υψηλών Θερμοκρασιών

1.1 Χημικές ενώσεις μικτών ανιόντων

Τα οξειδία βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στη Γη, με το φλοιό και τον μανδύα να αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από αυτά. Όλα τα χημικά στοιχεία, με εξαίρεση τα ελαφρύτερα ευγενή αέρια, σχηματίζουν χημικές ενώσεις με το οξυγόνο και κατά συνέπεια η εξερεύνηση των δομών και των ιδιοτήτων των σύνθετων οξειδίων κυριαρχεί στην έρευνα της χημείας στερεάς κατάστασης και της φυσικής στερεάς κατάστασης. Τα οξειδία σαν κλάση επιδεικνύουν τόσο ευρύ φάσμα φυσικών και χημικών ιδιοτήτων ώστε να χρησιμοποιούνται σε μια σειρά ποικίλων περιοχών όπως η ετερογενής κατάλυση και τα μαγνητικά, ηλεκτρονικά και ενεργειακά υλικά^[1]. Κάποιες κλάσεις οξειδίων χαίρουν ιδιαίτερης φήμης: Στις μέρες μας οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου^[2] χρησιμοποιούνται ευρέως στις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές ενώ 28 χρόνια πριν η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας υψηλών θερμοκρασιών σε συγκεκριμένους στρωματικούς χαλκίτες^[3] έδωσε το έναυσμα για την έναρξη μιας εντατικότερης έρευνας στη χημεία και τη φυσική στερεάς κατάστασης. Παρ' όλα αυτά, υπογραμμίζοντας την πολυπλοκότητα των ισχυρά συζευγμένων ηλεκτρονιακών συστημάτων, ακόμα δεν υπάρχει κάποια αξιόπιστη θεωρία που να εξηγεί γιατί τα συστήματα αυτά εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα. Αν και η σύνθεση νέων οξειδίων δεν είναι απλή υπόθεση, μπορεί γενικά να διεξαχθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα, ή σε πλούσια σε οξυγόνο ατμόσφαιρα.



Σχήμα 1.1 Δομές ZrSiCuAs_5 (αριστερά) και $\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_2$ (δεξιά), οι οποίες είναι οι βασικοί τύποι ανάπτυξης δομών για ένα μεγάλο εύρος στρωματικών οξυχαλκογενιδίων και οξυπνικτιδίων. Υποδεικνύεται το εύρος των ατόμων που μπορούν να καταλάβουν τις διάφορες κρυσταλλογραφικές θέσεις (αγνοώντας τις προσμίξεις). Ln: Λανθανίδες, Ae: Αλκαλικές γαίες, M, M2: Μέταλλα μετάβασης ή μέταλλα της κύριας ομάδας μετάλλων, Ch: χαλκογενίδιο, Pn: πνικτίδιο.

Καθώς οι τεχνικές για τον χειρισμό ευαίσθητων στον αέρα υλικών γίνονται όλο και ευρύτερα διαδεδομένες, η εξερεύνηση άλλων κλάσεων υλικών που περιέχουν διαφορετικά ανιόντα έχει γίνει συνηθέστερη και μεταλλικά νιτρίδια όπως το GaN έχουν πρόσφατα καταστεί σημαντικά τεχνολογικά

υλικά^[4]. Στη χημεία των οξειδίων, είναι συνήθης η σύνθεση τριαδικών ή υψηλότερης τάξης ενώσεων όπου ενσωματώνονται διαφορετικά μεταλλικά ιόντα με ποικίλα μεγέθη και χημικές ιδιότητες, ενώ μεγάλο μέρος της χημείας στερεάς κατάστασης ασχολείται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, τα μήκη και τις γωνίες των χημικών δεσμών και πλέον τις ιδιότητες των υλικών μετά την προσθήκη φορέων ή οπών.

1.2 Υπεραγωγιμότητα και χαλκίτες

Είκοσι οκτώ χρόνια μετά την ανακάλυψή τους και ενώ αποτελούν μία από τις πλέον διεξοδικά μελετημένες ενώσεις στη φυσική στερεάς κατάστασης, ο μηχανισμός που ευθύνεται για τη σύζευξη των φορέων στους χαλκίτες απέχει πολύ από την πλήρη κατανόησή του, σε αντίθεση με την υπεραγωγιμότητα των συμβατικών μετάλλων που εξηγείται ικανοποιητικά από τη θεωρία BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer).

Η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας στον υδράργυρο από τον Kamerlingh Onnes^[5] πριν ένα αιώνα, έφερε την αρχή μιας νέας εποχής στην επιστήμη της συμπυκνωμένης ύλης^[6]. Από την ανακάλυψή της, η υπεραγωγιμότητα ήταν πάντα το κεντρικό θέμα στη φυσική στερεάς κατάστασης καθώς επίσης και στην τεχνολογία χαμηλών θερμοκρασιών. Ένα μεγάλο πλήθος υπεραγωγών ανακαλύφθηκε τον προηγούμενο αιώνα, παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πολλές κατηγορίες υπεραγωγών οι ηλεκτρονιικές καταστάσεις και ο μηχανισμός της υπεραγωγιμότητας των οποίων δεν έχουν διευκρινιστεί ακόμα. Ακόμα και για τους συμβατικούς υπεραγωγούς που ανακαλύφθηκαν πρώτοι, όπου η αλληλεπίδραση φωνονίου - ηλεκτρονίου είναι κρίσιμη για τη σύζευξη των ηλεκτρονίων, χρειάστηκε μισός αιώνας για την ανάπτυξη της θεωρίας. Το 1957, οι Bardeen, Cooper και Schrieffer ανέπτυξαν μια τέτοια θεωρία, γνωστή ως θεωρία BCS^[7]. Η θεωρία BCS είναι επιτυχημένη στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης, καθώς η συστηματική μελέτη της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωνονίων είναι δυνατή με τη χρήση της θεωρίας διαταραχών για πολλά σώματα^[8]. Όμως, η συγκεκριμένη θεωρία δεν είναι εφαρμόσιμη στους μη συμβατικούς υπεραγωγούς, όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων παίζει σημαντικό ρόλο, αντίθετα από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια. Υπάρχει ακόμα η ανάγκη για την ανάπτυξη μιας θεωρίας που θα εξηγεί ικανοποιητικά τους μη συμβατικούς υπεραγωγούς.

Η μετάβαση φάσης στη συμπυκνωμένη ύλη συμβαίνει γενικά όταν η αντίστοιχη επιδεκτικότητα αποκλίνει με τη μείωση της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, μια κατάσταση κύματος πυκνότητας spin (spin density wave, SDW) λαμβάνει χώρα όταν η επιδεκτικότητα ενός ζεύγους φορέα-οπής αποκλίνει. Σε αυτή την περίπτωση, οι συνθήκες ενφώλευσης των επιφανειών Fermi θα πρέπει να ικανοποιούνται. Αυτό σημαίνει ότι το SDW εμφανίζεται μόνο σε υλικά με καλές συνθήκες ενφώλευσης. Αντιθέτως, η επιδεκτικότητα του ζεύγους που αντιστοιχεί στην υπεραγωγίμη διάταξη αποκλίνει λογαριθμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, ανεξάρτητα από το σχήμα των επιφανειών Fermi.^[9] Κάτι τέτοιο υπαινίσσεται ότι όλα τα μέταλλα έχουν τάση

προς την υπεραγωγιμότητα. Στα πραγματικά υλικά λαμβάνει χώρα μεγάλο πλήθος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων. Η εμφάνιση της υπεραγωγιμότητας σε κάποιο υλικό εξαρτάται από αυτές τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις. Παρ' όλα αυτά, είναι σημαντικό να τονιστεί πως δεν έχουν όλα τα μέταλλα την ικανότητα να εμφανίσουν υπεραγωγιμότητα.

Τα υπεραγωγία οξειδία του χαλκού που ανακαλύφθηκαν από τους Bednorz και Muller ^[10] τη δεκαετία του '80 θεωρούνται πλέον ένα τυπικό παράδειγμα των ισχυρά συζευγμένων ηλεκτρονιακών συστημάτων. Η αλληλεπίδραση Coulomb είναι αρκετά ισχυρή για τη δημιουργία χάσματος (χάσμα Mott, πιο συγκεκριμένα χάσμα μεταφοράς φορτίου) στις μητρικές ενώσεις. Η υπεραγωγιμότητα λαμβάνει χώρα ύστερα από τον εμπλουτισμό των μητρικών ενώσεων με φορείς, οπότε οι χαλκίτες ανήκουν στους μη συμβατικούς ημιαγωγούς. Παρ' όλα αυτά, οι ερευνητές δεν έχουν καταλήξει σε συμφωνία σχετικά με το μηχανισμό σύζευξης στους χαλκίτες. Τόσο ο μηχανισμός σύζευξης όσο και το διάγραμμα φάσεων απέχουν αρκετά από την πλήρη κατανόησή τους.

Η πολυπλοκότητα της φυσικής των χαλκιδών πιθανώς να οφείλεται στα χαρακτηριστικά των μονωτών Mott, όπου ο βαθμός ελευθερίας του spin παίζει σημαντικό ρόλο. Οι μητρικές ενώσεις εμφανίζουν αντισηδηρομαγνητική (antiferromagnetic, AF) διάταξη. Τα δισδιάστατα επίπεδα CuO_2 ενισχύουν τη διακόμανση των spin, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα να συνεισφέρουν στις διεγέρσεις χαμηλών ενεργειών πολλοί διαφορετικοί συνδυασμοί spin οι οποίοι μπορούν να συνδεθούν με τους φορείς που εισάγονται στο σύστημα με διάφορους τρόπους. Η κατάσταση αυτή αναπόφευκτα εισάγει έναν ανταγωνισμό με τις διάφορες καταστάσεις που είναι συζευγμένες με τους φορείς.

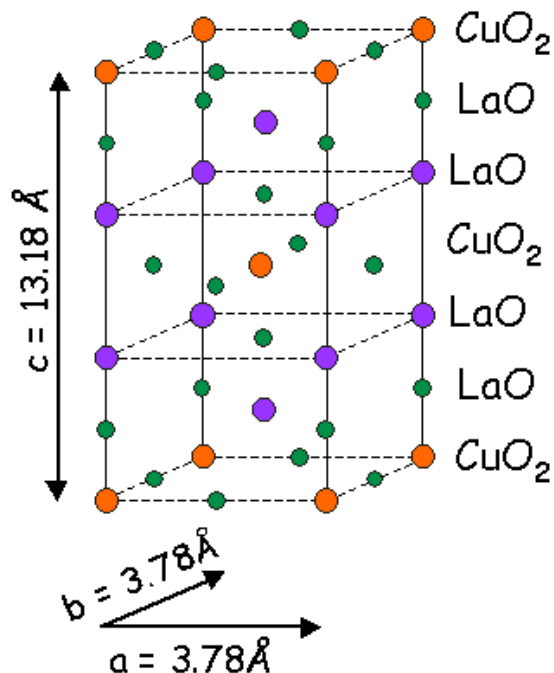
1.3 Οι κατηγορίες των χαλκιδών

Οι εμπλουτισμένοι με οπές χαλκίτες, υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών που μελετώνται σήμερα ανήκουν στις παρακάτω τέσσερις κύριες κατηγορίες: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, και $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, TlBaCaCuO . Παρ' όλα αυτά, μεγάλο μέρος της σύγχυσης που προκύπτει κατά τη μελέτη των Υπεραγωγών Υψηλών Θερμοκρασιών (ΥΥΘ) οφείλεται στο γεγονός ότι το κάθε υλικό μπορεί να μελετηθεί με διαφορετικές πειραματικές τεχνικές. Παραδείγματος χάριν, είναι εύκολο να μετρηθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων του $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, σε αντίθεση με τις μαγνητικές του ιδιότητες. Στην προσπάθεια να βρεθεί μια ενιαία θεωρία για όλους τους ΥΥΘ, είναι συνήθης η εσφαλμένη αντιμετώπιση των τεσσάρων κατηγοριών σαν ένα υλικό και ο συνδυασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων που προκύπτουν. Μια καλή σύνοψη των γνωστών, εμπλουτισμένων με οπές υπεραγωγίων χαλκιδών δίνεται από τους Eisaki *et al*^[11].

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$

Η οικογένεια των υπεραγωγών με λανθάνιο ήταν η πρώτη οικογένεια υλικών που ανακαλύφθηκε από τους Bednorz και Muller το 1986^[3]. Η δομή του

παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2 (χωρίς τα ιόντα Στροντίου). Συνήθως η σύνθεσή τους επιτυγχάνεται με την αντίδραση στοιχειομετρικών ποσοτήτων των οξειδίων/ανθρακικών αλάτων περίπου στους 1300K εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα^[12-14]. Οι Politis et al. παρατήρησαν υπεραγωγιμότητα με υψηλή T_c στο μονοκρυσταλλικό $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ με T_c έως τους 42K. Ετοίμασαν και μελέτησαν τις ιδιότητες ενώσεων La-Ba-Cu-O και La-Sr-Cu-O . Αντικαθιστώντας το βάριο με στρόντιο παρατηρήθηκε άνοδος της T_c στο $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ από τους 24 στους 35K^[15].

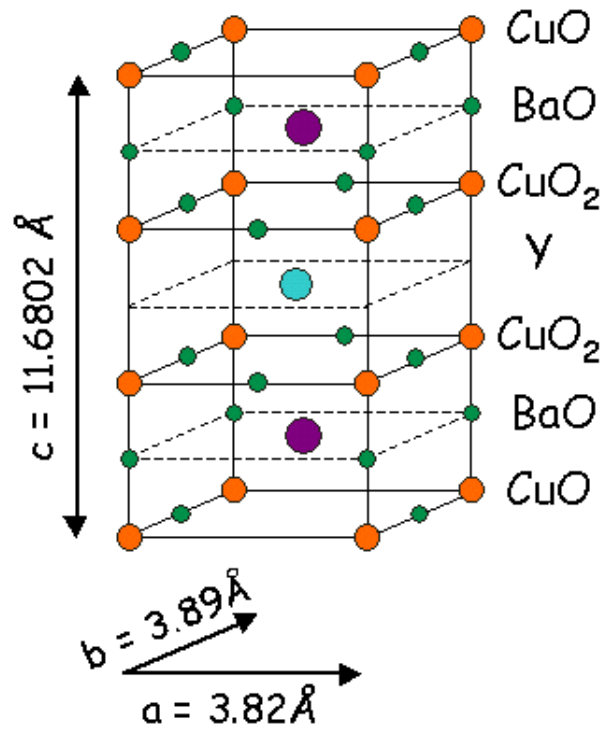


Σχήμα 1.2: Η κρυσταλλική δομή του $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$

Το $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ είναι το σκληρότερο από τα τρία υλικά και είναι δυνατή η παρασκευή μεγάλων ($>1\text{cm}$) μονοκρυστάλλων. Πειράματα σκέδασης νετρονίων, τα οποία μετρούν τη μαγνητική δομή του υλικού, συνήθως περιορίζονται στο $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, καθώς απαιτούν μεγάλους μονοκρυστάλλους.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Η ανακάλυψη του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ακολούθησε εκείνη του $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ένα χρόνο μετά^[16]. Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ήταν το πρώτο υλικό που έσπασε το θερμοκρασιακό φράγμα των 77K (σημείο βρασμού του αζώτου). Πλέον η T_c βρίσκεται πάνω από τους 90K. Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ είναι ίσως το πλέον μελετημένο από τα τρία υλικά καθώς εμφανίζει τον πιο καθαρό και καλά δομημένο κρύσταλλο.



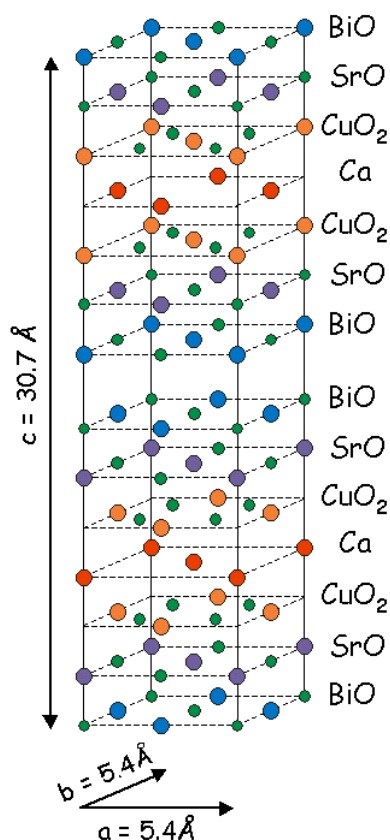
Σχήμα 1.3 : Η κρυσταλλική δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Όμως η μελέτη του μπορεί να καταστεί δύσκολη γιατί στο υλικό υπάρχουν δύο επίπεδα που περιέχουν χαλκό. Το YBCO, όπως συνήθως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, δεν αποτελεί ιδανικό υλικό για μελέτη με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγας (STM), καθώς έχει την τάση να τέμνεται στο επίπεδο του CuO. Σχετικές μελέτες έχουν γίνει από τους Derro *et al*^[17]. Το YBCO χρησιμοποιείται συνήθως σε μελέτες με τη χρήση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR), ο οποίος μελετά τη χωρική κατανομή του μαγνητικού πεδίου. Επίσης, δείγματα YBCO υψηλής καθαρότητας έχουν χρησιμοποιηθεί σε πειράματα κβαντικής ταλάντωσης, για τη χαρτογράφηση των οπών Fermi (Fermi pockets).

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Το BSCCO αποτελεί το ιδανικό υλικό για μελέτη με τη χρήση μικροσκοπίας σήραγγας και γωνιακά επιλύσιμης φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES). Το BSCCO ανακαλύφθηκε το 1988^[18] και μπορεί να έχει 1, 2 ή 3 επίπεδα CuO, με την κρίσιμη θερμοκρασία T_c να αυξάνεται με το πλήθος των επιπέδων. Το βισμούθιο μπορεί επίσης να αντικατασταθεί με θάλλιο ή υδράργυρο, που δίνει σαν αποτέλεσμα το υλικό με τη μεγαλύτερη γνωστή T_c (~135K). Το BSCCO ανταγωνίζεται με το YBCO για τον τίτλο του πλέον τεχνολογικά χρήσιμου υλικού. Συνήθως το YBCO χρησιμοποιείται σε εφαρμογές μαγνητικού πεδίου καθώς είναι πιο εύκολο να εγκλωβίσει τη μαγνητική ροή (φαινόμενο Meissner). Χρησιμοποιείται επίσης για την ανάπτυξη υπεραγωγίων συσκευών κβαντικής παρεμβολής (superconducting quantum interference devices, SQUIDS) με τη χρήση

διεπαφών Josephson, ενώ το BSCCO χρησιμοποιείται σε εφαρμογές ηλεκτροδότησης με τη χρήση υπεραγωγίων καλωδίων από BSCCO και Άργυρο.



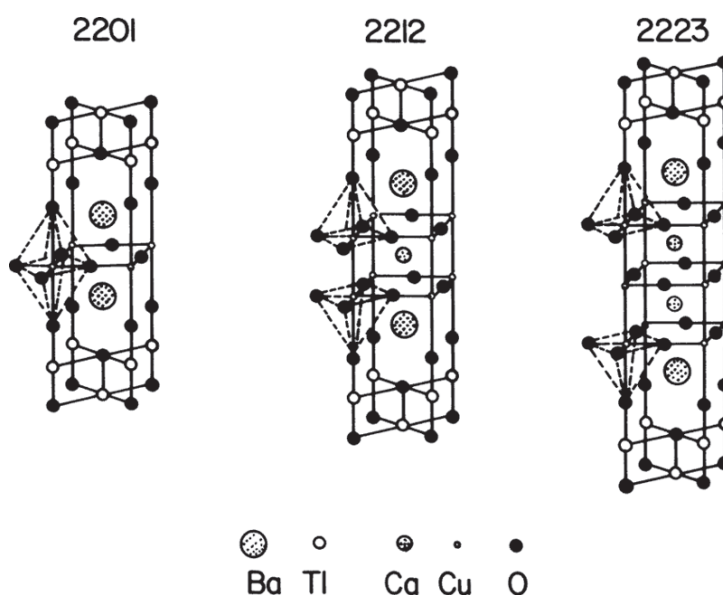
Σχήμα 1.4: Η κρυσταλλική δομή του Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}

Στο σχήμα 1.4 φαίνεται η κρυσταλλική δομή του Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}. Ευαίσθητες ως προς την επιφάνεια του δείγματος τεχνικές, όπως η μικροσκοπία σήραγγας και η φασματοσκοπία φωτοεκπομπής μπορούν να συμβάλλουν στη μελέτη του BSCC) διότι τέμνεται εύκολα ανάμεσα στα επίπεδα, αφήνοντας έτσι μια επίπεδη σε ατομική κλίμακα επιφάνεια προς μελέτη και θεωρητικά, απευθείας πρόσβαση στο αδιατάρακτο επίπεδο του CuO₂.

3.2.4. Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO)

Οι υπεραγωγοί Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) ανακαλύφθηκαν το 1988 από τους Sheng και Herman^[19-24]. Υπάρχουν δύο οικογένειες βασισμένες στο θάλλιο, οι Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) και Tl-Sr-Ca-Cu-O (TSCCO). Τα υλικά που ανήκουν στην οικογένεια Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) αποτελούνται από στρώματα Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1} (δομή περοβοκίτη) και έχουν τετραγωνική κρυσταλλική δομή^[25-31]. Τα στρωματικά επίπεδα Cu-O είναι τοποθετημένα διαδοχικά στη φάση του ενός στρώματος Tl-O. Στη φάση των δύο επιπέδων Tl-O κάθε στρώμα Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1} είναι μετατεθειμένο στις διευθύνσεις x και y κατά a/2, διπλασιάζοντας έτσι την παράμετρο πλέγματος κατά τον άξονα c, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5 ^[32]. Εξαιρεση αποτελεί το Tl₂Ba₂CuO₆ το οποίο

επίσης επιδεικνύει ορθορομβική και μονοκλινή συμμετρία. Οι εννιά φάσεις του συστήματος TBCCO μπορούν να παρασταθούν από την ομόλογη σειρά $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$. Για $m = 1$, $n = 1-5$ ο τύπος αντιστοιχεί στις φάσεις «μονού στρώματος Tl» και $m = 2$, $n=1-4$ είναι οι φάσεις διπλού στρώματος Tl-O. Οι φάσεις στο σύστημα TSCCO περιγράφονται από το γενικό τύπο $TlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ όπου $n = 1-3$ [31]. Είναι ισοδομικές με τις φάσεις TBCCO μονού στρώματος Tl-O, με στρόντιο στις θέσεις του βαρίου. Οι ενώσεις αυτές έχουν χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία και είναι δύσκολο να παραχθούν χωρίς μερική αντικατάσταση του θαλλίου από μόλυβδο ή βισμούθιο [33-37].



Σχήμα 1.5: Κρυσταλλικές δομές των στρωματικών ενώσεων Tl-Ba-Ca-Cu-O

Από την ανακάλυψη των χαλκιδίων το 1986 και μέχρι το 2008, δεν είχε εμφανιστεί άλλο υλικό με υπεραγωγίμη μετάβαση σε θερμοκρασία κοντά και πάνω από τους 55K. Τα διβωριδία που ανακαλύφθηκαν το 2001 έχουν θερμοκρασία μετάβασης μέχρι 39K. Η ανακάλυψη των οξυπνικτιδίων σαν μια νέα κλάση υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών κατήργησε το μονοπώλιο των χαλκιδίων στη φυσική των υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγίμων ενώσεων. Τα υλικά αυτά που βασίζονται στο σίδηρο και είναι στρωματικά με πολυεπίπεδα οξυπνικτιδία έχουν προκαλέσει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον, ανάλογο της ανακάλυψης των υπεραγωγίμων χαλκιδίων (cuprates) το 1986. Η ιστορία των πνικτιδίων ξεκίνησε στις 23 Φεβρουαρίου του 2008, όταν μια ομάδα από το Τεχνολογικό Ινστιτούτο του Τόκιο δημοσίευσε μια εργασία όπου αναφέρεται ότι το εμπλουτισμένο με φθόριο $LaFeAs$ γίνεται υπεραγωγίμο στους 26 K [4]. Στα έτη που ακολούθησαν παρουσιάστηκε ένα πολύ μεγάλο πλήθος άρθρων, θεωρητικής και πειραματικής φύσεως, γεγονός αναμενόμενο από την συγγένεια ιδιοτήτων των δύο κατηγοριών υλικών, χαλκιδίων και οξυπνικτιδίων.

Το 2006 ανακαλύφθηκε ακόμα μια νέα κατηγορία υπεραγωγών που περιέχουν Σίδηρο, με γενικό τύπο $A_xFe_{2-y}Se_2$ (όπου $A : K, Rb, Cs$) [38-40]. Κατατάσσονται σε τέσσερις ομόλογες σειρές: 1111 ($ROFeAs$, όπου $R =$ σπάνια γαία, $AeFeAs$, όπου $Ae =$ Αλκαλική γαία), 122 ($AeFe_2As_2, AFeAs_2$, όπου $A =$ αλκάλιο), 111 ($AFeAs$) και 011 ($FeSe$). Όταν εμπλουτιστούν κατάλληλα, οι μέγιστες κρίσιμες θερμοκρασίες T_c είναι $\sim 55K$ για το 1111^[21], $\sim 38K$ για το 122^[41,42], 12-25K για το 111^[43, 44] και $\sim 9-14 K$ για το 011^[45]. Αν και οι ενώσεις αυτές είναι ισοδομικές ως προς τα συμβατικά πνικτίδια του σιδήρου, συμπεριφέρονται σαν μονωτές κοντά στο $y \sim 0.4$ [45,46], σχηματίζοντας αντισιδηρομαγνητικές δομές με διαστάσεις κυψελίδας $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ ^[47,48], με μαγνητική ορμή από 2 έως 3.3 μ_B/Fe ($T_N \sim 560K$)^[49,50], $> \sim 0.4\mu_B$ για το σύστημα 1111^[42], ~ 0.9 για το σύστημα 122 και $\sim 2\mu_B$ για το $FeTe$ (011) [51]. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας ίσως ανήκουν στους μονωτές Mott.

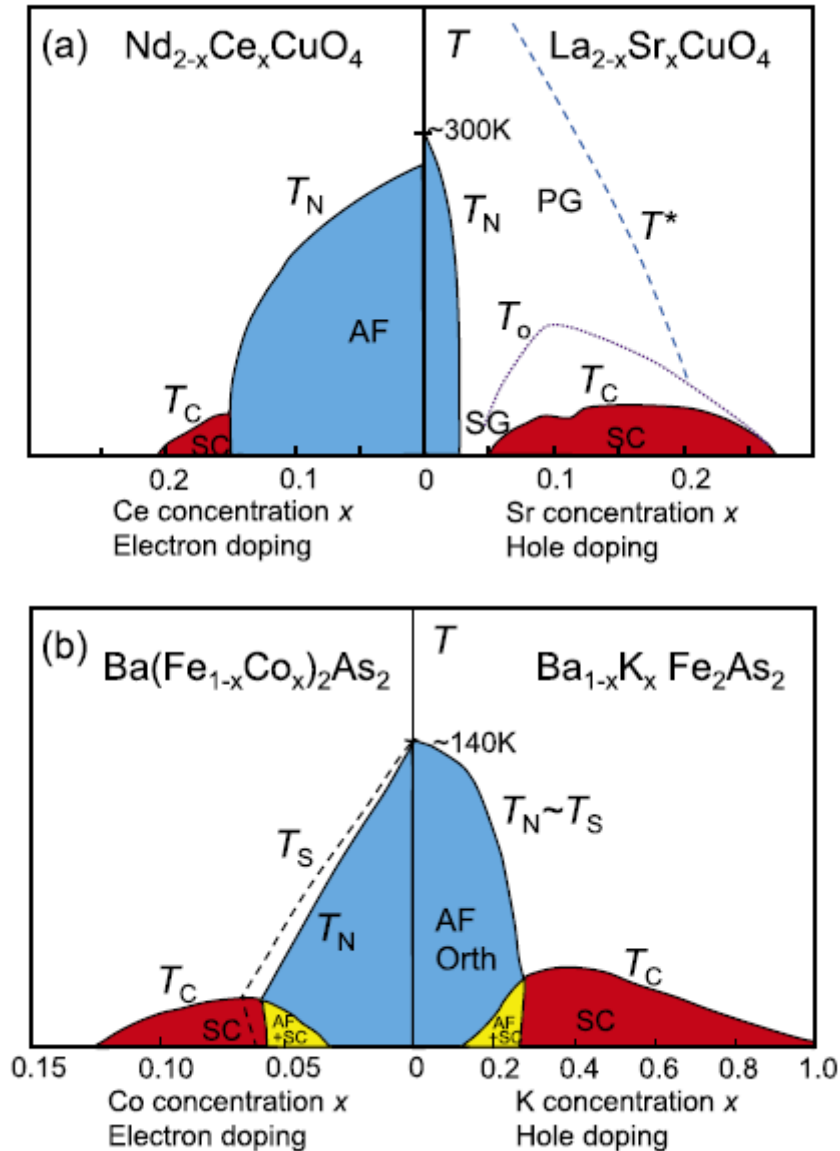
Τέλος, το 2013 αναφέρθηκε ότι ένα μοναδικό στρώμα $FeSe$, αποτεθιμένο με επιταξία σε υπόστρωμα $SrTiO_3$ είναι υπεραγωγό, με την τότε μέγιστη θερμοκρασία μετάβασης για υπεραγωγό βασισμένο στο σίδηρο των 70K^[61]. Η ανακάλυψη αυτή προσέλυσε σημαντικό ενδιαφέρον και το 2014 για το ίδιο σύστημα αναφέρθηκε θερμοκρασία μετάβασης μεγαλύτερη των 100K^[62].

1.4 Το διάγραμμα φάσεων

Η ανακάλυψη της νέας τάξης υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγών δημιούργησε τη δυνατότητα μιας νέας οδού προς την υπεραγωγότητα υψηλής θερμοκρασίας, πέραν αυτής των χαλκιδών^[4]. Οι ενώσεις αυτές έχουν τη γενική ονομασία οξυπνικτίδια του σιδήρου και παίρνουν την ονομασία τους από την παρουσία του οξυγόνου και του αρσενικού το οποίο ανήκει στην ομάδα των πνικτογενών στοιχείων. Η ομάδα των πνικτογενών, ή ομάδα του αζώτου εντοπίζεται στη 15^η στήλη του περιοδικού πίνακα και αποτελείται από τα στοιχεία άζωτο (N), φώσφορο (P), αρσενικό (As), αντιμόνιο (Sb), και βισμούθιο (Bi). Στην πέμπτη ομάδα ανήκει και το υπερβαρές στοιχείο Ουνουνπέντιο (Uup) που ανακαλύφθηκε το 2003, το οποίο δεν έχει μελετηθεί ακόμα επαρκώς προκειμένου να χαρακτηριστεί ως προς τις χημικές του ιδιότητες.

Στο σχήμα 1.6 αναπαρίστανται τα διαγράμματα φάσεων των χαλκιδών και των πνικτιδίων του σιδήρου. Στο σχήμα 1.6 (a) φαίνεται το διάγραμμα φάσεων των χαλκιδών τύπου 214. Η αριστερή πλευρά του σχήματος αντιπροσωπεύει τα $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ για τον εμπλουτισμό με ηλεκτρόνια ενώ στη δεξιά πλευρά αναπαρίσταται το $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ για τον εμπλουτισμό με οπές^[46]. Στο σχήμα 1.6(b) αναπαρίσταται το διάγραμμα φάσεων των 122 πνικτιδίων του σιδήρου, όπου το $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση του εμπλουτισμού με οπές^[52] και το $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ για τον

εμπλουτισμό με ηλεκτρόνια^[53]. Και τα δύο συστήματα, συμπεριλαμβανομένων των μητρικών ενώσεων ($x = 0$), έχουν αντι-σιδηρομαγνητικές φάσεις και η υπεραγωγιμότητα εμφανίζεται με την εισαγωγή φορέων αντικαθιστώντας κάποια από τα στοιχεία των ενώσεων με άλλα.



Σχήμα 1.6: Αναπαράσταση του διαγράμματος φάσεων για (a) τους 214 χαλκίτες και (b) τα 122 πνικτίδια του σιδήρου, όπου οι περιοχές AF και SC αντιστοιχούν στην αντισιδηρομαγνητική (antiferromagnetic) και υπεραγώγιμη (superconducting) φάση αντίστοιχα με T_N και T_C τις αντίστοιχες κρίσιμες θερμοκρασίες.

Η υπεραγωγιμότητα θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα στο αγώγιμο στρώμα του FeAs όπου τα άτομα του σιδήρου και του αρσενικού είναι τετραεδρικά οργανωμένα και τα άτομα του σιδήρου σχηματίζουν ένα δισδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα. Η χημική αντικατάσταση του O από το φθόριο επιτρέπει τον εμπλουτισμό των επιπέδων FeAs με ηλεκτρόνια και αυξάνει την

Τε στους 55K στο $\text{SmFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1,2}$ ^[58]. Αντίστοιχος εμπλουτισμός με φορείς είναι δυνατόν να επιτευχθεί και μόνο με μείωση του ποσοστού του οξυγόνου στην ένωση^[59]. Τα υπεραγωγία πνικτίδια του σιδήρου παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον όσον αφορά την ισχύ της αλληλεπίδρασης Coulomb. Δεδομένου ότι ένα από τα στοιχεία που περιλαμβάνονται στο σύστημα είναι μέταλλο με 3d τροχιακά (σίδηρος), είναι αναμενόμενες οι έντονες ομοιότητες με τους χαλκίτες.

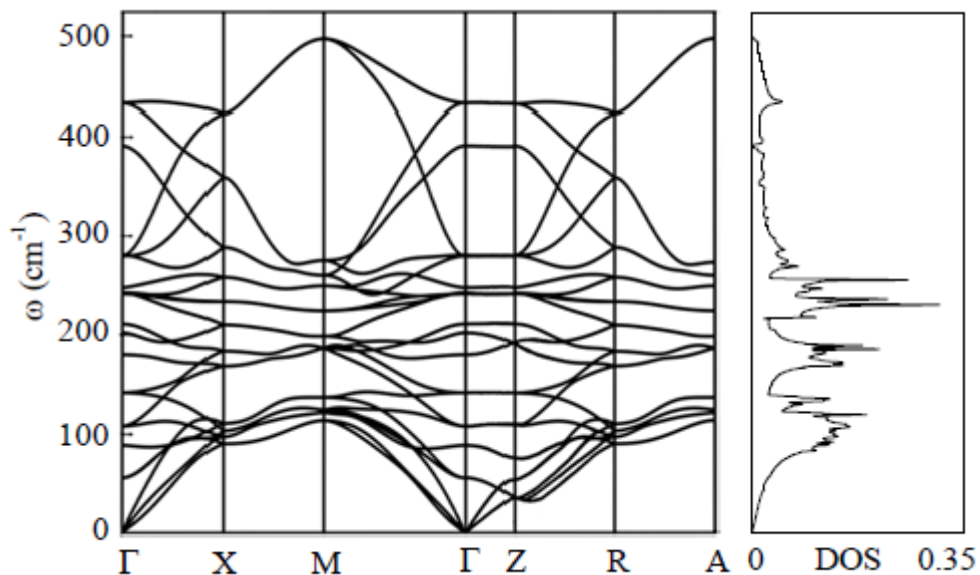
Αν και τέτοιες ομοιότητες, όπως για παράδειγμα τη διδιαστατικότητα και η στενή σχέση της υπεραγωγιμότητας με τη μαγνητική τάξη, είναι υπαρκτές, γίνεται όλο και περισσότερο σαφές ότι οι ενώσεις αυτές έχουν ταυτόχρονα και σημαντικές διαφορές. Η μη-εμπλουτισμένη ένωση δεν είναι μονωτής Mott αλλά «κακό» μέταλλο με την αντισιδηρομαγνητική spin density wave (SDW) τάξη να προκύπτει από τις ορμές του σιδήρου^[42, 43]. Τόσο η SDW τάξη όσο και η δομική αλλαγή φάσης καταστέλλονται από τον εμπλουτισμό (doping) με φθόριο, γεγονός που οδηγεί στην υπεραγωγιμότητα. Στα οξυπνικτίδια του σιδήρου ο εμπλουτισμός μπορεί να είναι μόνο ένας από τους διαφορετικούς τρόπους ρύθμισης ή/και περιορισμού των διαφόρων αντικρουόμενων μαγνητικών τάξεων^[45]. Η πίεση για παράδειγμα έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί μία ακόμη ρυθμιστική παράμετρο για την εμφάνιση της υπεραγωγιμότητας^[54, 55].

Το εάν η υπεραγωγιμότητα στα πνικτίδια προκύπτει από ισχυρές ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις όπως πιστεύεται ότι συμβαίνει στους χαλκίτες, από κάποιο πιο συμβατικό φωνονικό μηχανισμό ή μέσω κάποιας εντελώς διαφορετικής οδού παραμένει ένα ανοιχτό ερώτημα. Μια ιδιαιτερότητα των οξυπνικτιδίων είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ της ισχυρής απώθησης λόγω του εντοπισμένου χαρακτήρα των 3d τροχιακών του σιδήρου και των τροχιακών βαθμών ελευθερίας^[56]. Ο καθορισμός της συμμετρίας παραμέτρου τάξεως είναι κρίσιμος για την κατανόηση της φύσης του υπεραγωγισμού μηχανισμού. Η πολυζωνική φύση των ενώσεων αυτών η οποία προκύπτει από τις διάφορες ζώνες του σιδήρου που τέμνουν το επίπεδο Fermi περιπλέκει περαιτέρω τον καθορισμό της συμμετρίας παραμέτρου τάξεως^[57, 59]. Από την άλλη, ο καθορισμός της δυναμικής των φωνονίων μπορεί να ρίξει φως στον πιθανό ρόλο των φωνονικών βαθμών ελευθερίας στην υπεραγωγιμότητα των οξυπνικτιδίων.

1.5 Φωνονικό φάσμα και ηλεκτρο-φωνονική σύζευξη

Στο σχήμα 1.7 φαίνονται οι φωνονικές διασπορές και οι αντίστοιχες φωνονικές πυκνότητες καταστάσεων του LaFeAsO στη μεταλλική φάση. Οι διασπορές των φωνονίων περιλαμβάνουν ένα σύνολο 24 κλάδων. Το φάσμα εκτείνεται έως τα 500 cm^{-1} . Περιλαμβάνει κοντά στα $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ και μικρότερες

κορυφές στα $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ και 265 cm^{-1} . Η πολλαπλότητα των κορυφών στις υψηλότερες συχνότητες οφείλεται κυρίως σε ταλαντώσεις των ατόμων του Οξυγόνου τα οποία είναι διασκορπισμένα και καλά διαχωρισμένα ενεργειακά από τα υπόλοιπα άτομα [60].



Σχήμα 1.7: Σχέσεις διασποράς(αριστερά) και πυκνότητες καταστάσεων των φωνονίων(δεξιά) του LaFeAsO.

Η περιοχή μέχρι τα 200 cm^{-1} αποτελείται από ακουστικούς τρόπους ταλάντωσης και φωνόνια μικτού αλλά κυρίως μεταλλικού χαρακτήρα. Επιπλέον, η προβολή των ομοεπίπεδων και μη τρόπων ταλάντωσης (δεν εμφανίζονται) δεν εμφανίζει κάποιο σαφή διαχωρισμό ανάμεσα στους τρόπους ταλάντωσης. Έτσι, οι τρεις κύριες κορυφές δεν μπορούν να αποδοθούν σε ένα μόνο τρόπο ταλάντωσης[60].

Κεφάλαιο 2^ο :Φασματοσκοπία Raman

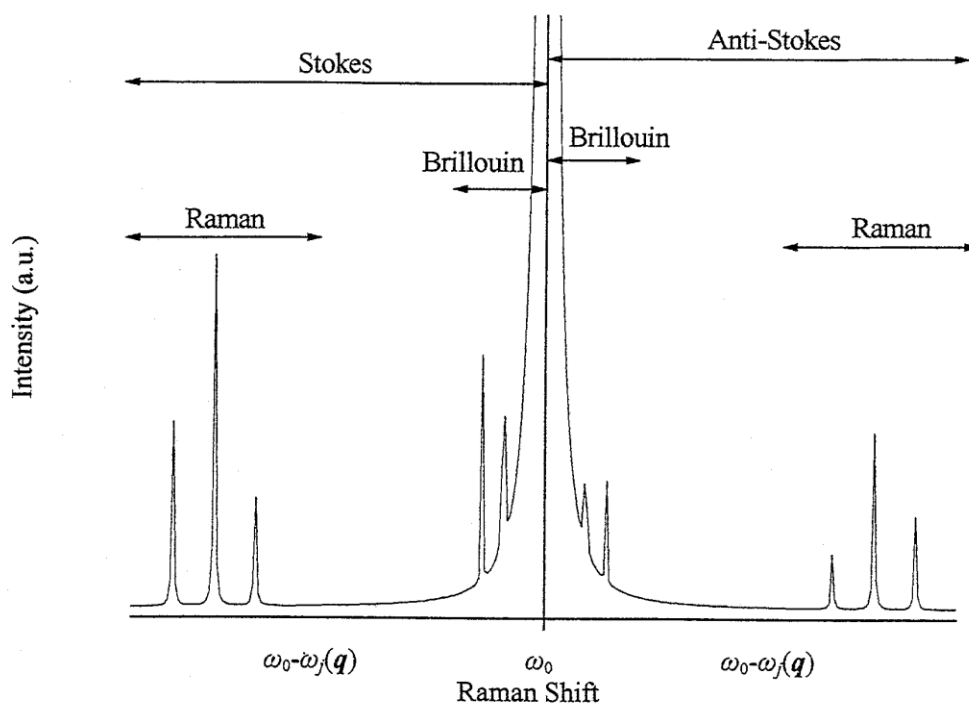
2.1 Η φύση της σκέδασης Raman

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας (κυματαριθμού) ω_0 (k_0) προσπίπτει στην ύλη, τότε ενώ το μεγαλύτερο μέρος της ανακλάται ή συνεχίζει να διαδίδεται (στην περίπτωση που έχουμε π.χ. διαφανές μέσο) χωρίς αλλαγή στη συχνότητα, ένα μικρό ποσοστό της σκεδάζεται. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία αναλύεται ως προς τη συχνότητα, τότε παρατηρείται ότι εκτός από τη συχνότητα ω_0 , που σχετίζεται με την προσπίπτουσα ακτινοβολία, υπάρχουν καινούρια ζευγάρια συχνοτήτων της μορφής $\omega_0(k_0) \pm \omega_j(q)$. Τα χαρακτηριστικά της πόλωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι γενικά διαφορετικά από αυτά της προσπίπτουσας και επίσης, τόσο η ένταση όσο και η πόλωση της σκεδαζόμενης εξαρτώνται από την κατεύθυνση της παρατήρησης.

Αυτή η σκέδαση της ακτινοβολίας με αλλαγή της συχνότητας (ή του κυματαριθμού) οφείλεται στην μη ελαστική σκέδαση του φωτός και ονομάζεται *σκέδαση Raman* από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman, που μαζί με τον K.S. Krishnan παρατήρησαν πρώτοι αυτό το φαινόμενο στα υγρά το 1928, χρησιμοποιώντας το φως του Ήλιου ως πηγή, ένα τηλεσκόπιο (εστιακής απόστασης 230 cm) ένα φακό (εστιακής απόστασης 5 cm) για τη συγκέντρωση του φωτός, ενώ ο ανιχνευτής ήταν τα μάτια τους, όπου η αλλαγή της συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρατηρήθηκε με τη μέθοδο των συμπληρωματικών οπτικών φίλτρων (*method of complimentary light filters*). Το αποτέλεσμα αυτό είχε προβλεφθεί, σε θεωρητική βάση, από τον A. Smekal. Σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα από τη δημοσίευση του άρθρου των C.V. Raman και K.S. Krishnan, οι G. Landsberg και L. Mandelstam στη Ρωσία ανέφεραν ότι παρατήρησαν σκέδαση φωτός από χαλαζία (quartz) με αλλαγή της συχνότητας. Την ίδια χρονιά οι Cabannes και Rocard στη Γαλλία επιβεβαίωσαν τις παρατηρήσεις των C.V. Raman και K.S. Krishnan.

Στο φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, οι νέες συχνότητες (κυματαριθμοί) ονομάζονται γραμμές ή ζώνες Raman και όλες μαζί συνιστούν ένα φάσμα Raman. Οι ζώνες Raman με συχνότητες μικρότερες της προσπίπτουσας $\omega_0(k_0)$, δηλαδή της μορφής $\omega_0(k_0) - \omega_j(q)$ αναφέρονται ως *ζώνες Stokes* και εκείνες με συχνότητες μεγαλύτερες της προσπίπτουσας ω_0 , δηλαδή της μορφής $\omega_0(k_0) + \omega_j(q)$ ως ζώνες *anti-Stokes*. Εκτός από την κανονική σκέδαση Raman, υπάρχει και η περίπτωση (α) της σκέδασης Raman

συντονισμού (*Resonance Raman Scattering*), στην οποία λαμβάνει χώρα μεγάλη αύξηση της έντασης των ζωνών Raman, και (β) ο φθορισμός (*fluorescence*), που είναι ένας μηχανισμός απορρόφησης. Η φύση των σκεδάσεων αυτών καθώς και οι διαφορές τους θα συζητηθούν στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού. Σκέδαση με αλλαγή της συχνότητας που προέρχεται κυρίως από το φαινόμενο Doppler μπορεί επίσης να παρατηρηθεί σε αέριο, υγρό ή στερεό δείγμα. Σκέδαση αυτής της μορφής παρατηρήθηκε το 1922 από τον Brillouin και παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Gross το 1930. Στη σκέδαση Brillouin η αλλαγή της συχνότητας είναι πολύ μικρή (της τάξης του 0.1 cm^{-1}). Η σκέδαση Brillouin δεν διαχωρίζεται από τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία συχνότητας ω_0 με τις ίδιες πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της σκέδασης Raman. Χρειάζεται μια τεχνική πολύ μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας για να απομονωθούν οι κορυφές από το ισχυρό υπόβαθρο της ω_0 (k_0).



Σχήμα 2.1: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman. Στην πραγματικότητα η σκέδαση Brillouin είναι πολύ ασθενέστερη σε ένταση και πολύ πλησιέστερα στην ω_0 , ώστε να είναι πρακτικά μη ορατή.

Η σκέδαση της ακτινοβολίας που λαμβάνει χώρα χωρίς αλλαγή της συχνότητας και που οφείλεται σε ελαστικώς σκεδαζόμενα φωτόνια ήταν γνωστή αρκετό καιρό πριν την ανακάλυψη του φαινομένου Raman. Στην

περίπτωση που η σκέδαση αυτή προέρχεται από κέντρα σκέδασης που το μέγεθός τους είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ονομάζεται *σκέδαση Rayleigh*. Η σκέδαση Rayleigh συνοδεύει πάντα τη σκέδαση Raman και επομένως αυτά τα δύο είδη σκεδάσεων θα παρατηρούνται μαζί εκτός αν πειραματικές διατάξεις ή ειδικά φίλτρα χρησιμοποιηθούν για την απόρριψη της μίας εκ των δύο, όπως π.χ. στην εργασία αυτή απορρίπτουμε την σκέδαση Rayleigh (βλ. Περιγραφή φασματομέτρου). Όσον αφορά τις σχετικές εντάσεις μεταξύ των ακτινοβολιών που εμπλέκονται, η ένταση της σκέδασης Rayleigh είναι γενικά περίπου το 10^{-3} της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας διέγερσης, ενώ η ένταση των ισχυρών ζωνών Raman είναι περίπου το 10^{-3} της έντασης της σκέδασης Rayleigh. Βέβαια, αυτές οι σχετικές εντάσεις εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως η φυσική κατάσταση, η χημική στοιχειοσύνθεση και η κατεύθυνση παρατήρησης σχετικά με την κατεύθυνση της ακτινοβολήσης.

Ένα τυπικό φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα υλικό αποτελείται από ένα πλήθος ζευγών τιμών (συχνότητας σκεδαζόμενου φωτός-ένταση σκεδαζόμενου φωτός της συγκεκριμένης συχνότητας) και μια σχηματική αναπαράστασή του φαίνεται στο σχήμα 2.1

2.2 Ένα μοντέλο μεταφοράς ενέργειας για τη σκέδαση Raman και Rayleigh

Η προέλευση των τροποποιημένων συχνότητων που παρατηρούνται στη σκέδαση Raman μπορεί να εξηγηθεί με τη βοήθεια ενός μοντέλου μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του συστήματος σκέδασης και της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όταν ένα σύστημα αλληλεπιδρά με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας $\omega_0(\mathbf{k}_0)$ και υφίσταται μια διέγερση από ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο E_1 σε ένα υψηλότερο ενέργειας E_2 τότε το σύστημα αποκτά την απαιτούμενη ενέργεια $\Delta E = E_2 - E_1$ από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η ενέργεια ΔE μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της συχνότητας $\omega_j(\mathbf{q})$, που συσχετίζεται με τα δύο ενεργειακά επίπεδα που εμπλέκονται, ως $\Delta E = \hbar \omega_j(\mathbf{q})$. Αυτή η απαίτηση της διατήρησης της ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από την καταστροφή ενός φωτονίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενέργειας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$, και την ταυτόχρονη δημιουργία ενός φωτονίου χαμηλότερης ενέργειας $\hbar(\omega_0 - \omega_j(\mathbf{q}))$, και ενός φωνονίου ενέργειας $\hbar\omega_j$, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα σκέδαση ακτινοβολίας χαμηλότερης συχνότητας $\omega_0 - \omega_j(\mathbf{q})$. Βέβαια, η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το σύστημα μπορεί να προκαλέσει επίσης μια μετάπτωση από ένα υψηλότερο επίπεδο ενέργειας E_2 (αν βέβαια το σύστημα βρίσκεται ήδη σε αυτό το διεγερμένο επίπεδο), σε ένα χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο E_1 . Τότε έχουμε διαθέσιμο ποσό ενέργειας $E_2 - E_1 = \hbar \omega_j(\mathbf{q})$. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε και πάλι καταστροφή ενός φωτονίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενέργειας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$, και ταυτόχρονη δημιουργία ενός φωτονίου υψηλότερης ενέργειας $\hbar(\omega_0 + \omega_j(\mathbf{q}))$ και ενός φωνονίου ενέργειας $\hbar\omega_j$, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα σκέδαση ακτινοβολίας μεγαλύτερης συχνότητας $\omega_0 + \omega_j(\mathbf{q})$.

Στην περίπτωση της σκέδασης Rayleigh δεν υπάρχει απορρέουσα αλλαγή στην ενεργειακή κατάσταση του συστήματος. Το σύστημα εξακολουθεί να συνεισφέρει απευθείας στην σκέδαση, προκαλώντας την καταστροφή ενός φωτονίου ενέργειας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$ και τη δημιουργία ενός φωτονίου της ίδιας ενέργειας ταυτόχρονα, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα σκέδαση ακτινοβολίας αμετάβλητης συχνότητας $\hbar\omega_0(\mathbf{k}_0)$. Αν και η συμμετοχή του συστήματος δεν είναι προφανής στην συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, άλλες ιδιότητες της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικές του συστήματος σκέδασης και με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται η συμμετοχή του στην σκέδαση.

Σχετικά με τη συχνότητα, είναι σαφές ότι μια ζώνη Raman δεν χαρακτηρίζεται από την απόλυτη τιμή της συχνότητας $\omega' = \omega_0(\mathbf{k}_0) \pm \omega_j(\mathbf{q})$, αλλά από το μέγεθος της μετατόπισης συχνότητας $\Delta\omega$ από τη συχνότητα της προσπίπτουσας, δηλαδή $|\Delta\omega| = |\omega_0(\mathbf{k}_0) - \omega'| = \omega_j(\mathbf{q})$. Τέτοιες μετατοπίσεις

συχνότητας ονομάζονται *συχνότητες Raman*. Όταν είναι απαραίτητο να διαχωρίσουμε την Stokes από την anti-Stokes σκέδαση Raman, ορίζουμε το $\Delta\omega$ ώστε να είναι θετικό για σκέδαση Stokes και αρνητικό για anti-Stokes. Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι συνήθως μελετάται η σκέδαση Stokes, καθώς, όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.1, η σχετική ένταση της anti-Stokes σκέδασης ως προς αυτήν της Stokes ελαττώνεται γρήγορα με την αύξηση της συχνότητας Raman και τη μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί η anti-Stokes σκέδαση Raman εμπλέκει μεταπτώσεις από μια κατειλημμένη υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση σε μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση. Η δυνατότητα θερμικής κατάληψης (thermal population) τέτοιων υψηλότερων ενεργειακά καταστάσεων μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται η διαφορά ενέργειας $\hbar\omega_j(q)$ από τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Γενικά, σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzman το ποσοστό κατάληψης μιας διεγερμένης στάθμης, P_j , είναι μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό της θεμελιώδους, P_0 , εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών θερμοκρασιών όπου τείνουν να εξισωθούν (αγνοούμε την περίπτωση εκφυλισμού), και εξαρτάται από το νόμο:

$$\frac{P_j}{P_0} = \exp(-\Delta E/kT)$$

Όπου $\Delta E = E_j - E_0$ είναι η ενεργειακή διαφορά της διεγερμένης από τη θεμελιώδη στάθμη και T η απόλυτη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, στην θερμοκρασία των 300 K, το ποσοστό της κατάληψης μιας ανώτερης μη-εκφυλισμένης καταστάσης που βρίσκεται στα $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ πάνω από την βασική κατάσταση (ground state) είναι μικρότερο του 1% της κατάληψης της βασικής κατάστασης.

Τέλος, από το κέντρο της κάθε κορυφής που εμφανίζεται σε ένα φάσμα Raman προσδιορίζεται η ενέργεια της αντίστοιχης διέγερσης, ενώ από το εύρος της Γ (Εύρος ημίσειας εντάσεως \equiv Full Width at Half Maximum) προσδιορίζεται ο μέσος χρόνος ζωής, $\tau = 1/\Gamma$, της διέγερσης.

2.3 Η Κλασική Θεωρία της Σκέδασης Raman

Βασικό μοντέλο

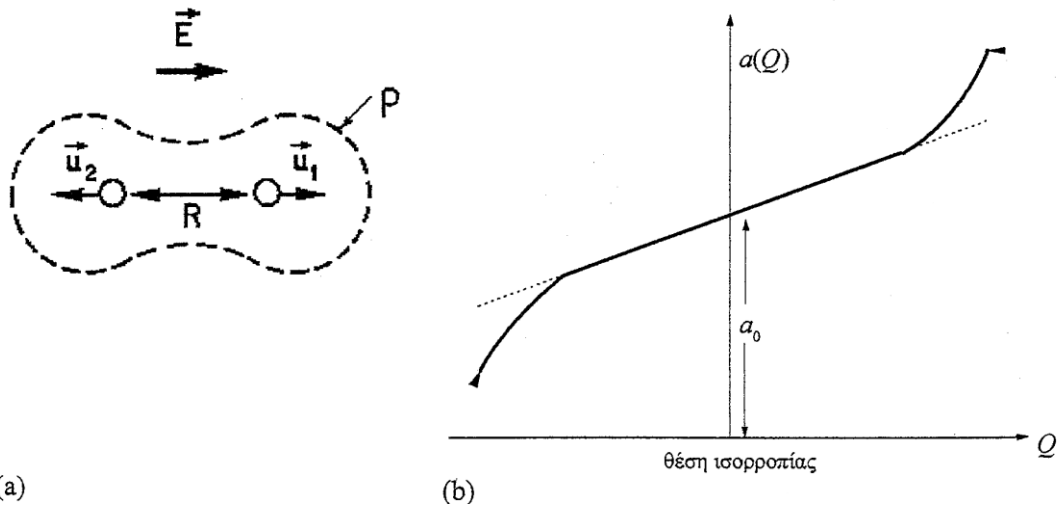
Η κλασική θεωρία της σκέδασης Raman βασίζεται στην ιδέα ότι το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο της προσπίπτουσας δέσμης προκαλεί στο σύστημα μια χρονικά εξαρτώμενη διπολική ροπή $M(t) = \sum e_i R_i(t)$. Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία⁽¹⁰⁾, ένα φορτίο e_j που επιταχύνεται με $\ddot{r}(t)$ ακτινοβολεί ηλεκτρομαγνητικά κύματα, έτσι ώστε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας να είναι ανάλογη του $|\ddot{M}(t)|^2$. Έστω $E = E_0 \cos \omega_0 t$ η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας δέσμης. Εφόσον το ω_0 είναι πολύ μεγαλύτερο από τις συχνότητες ταλάντωσης των ατόμων, μόνο τα ηλεκτρόνια και όχι τα άτομα αντιδρούν στο ηλεκτρικό πεδίο E της δέσμης. Η διπολική ροπή M που επάγεται από το E είναι

$$M = aE + (1/2)\beta E^2 + \dots \quad (2.1)$$

όπου a η ηλεκτρονική πολωσιμότητα και όπου β είναι ένας τρίτης τάξης τανυστής που ονομάζεται υπερ-πολωσιμότητα (hyperpolarizability) που οδηγεί στο φαινόμενο HyperRaman (το οποίο δεν θα συζητηθεί στην εργασία αυτή).

Στην γενική περίπτωση, η διεύθυνση της M δεν συμπίπτει με την διεύθυνση του E , οπότε το a είναι ένας δευτέρης τάξης τανυστής με στοιχεία της μορφής $a_{\rho\sigma}$. Ωστόσο, στην περίπτωση ενός ισοτροπικού συστήματος ή στην περίπτωση που το E είναι παράλληλο προς την διεύθυνση ενός από τους υψηλής συμμετρίας άξονες του συστήματος, η διπολική ροπή M μπορεί να θεωρηθεί παράλληλη προς το ηλεκτρικό πεδίο E . Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα a εξαρτάται από την κατανομή ηλεκτρικού φορτίου, ρ , του συστήματος, δηλαδή $a = a(\rho)$. Αν η ατομική διάταξη αλλάζει κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης, τότε αλλάζει και η κατανομή P του φορτίου και φυσικά η πολωσιμότητα a .

Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχ. 2.1 όπου παρουσιάζεται η ταλάντωση ενός διατομικού μορίου, θεωρώντας το ηλεκτρικό πεδίο E παράλληλο στον κύριο άξονα συμμετρίας του. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης το P και το a μεταβάλλονται, και επιπλέον, η τιμή του a είναι μεγαλύτερη της τιμής a_0 στην θέση ισορροπίας στο μισό της περιόδου και μικρότερη στο άλλο μισό. Ακόμη, για αρκετά μικρές μετατοπίσεις των πυρήνων από τις θέσεις ισορροπίας τους, το a μεταβάλλεται γραμμικά με την κανονική συντεταγμένη $Q = \sqrt{\mu}(u_2 - u_1)$ όπου μ η ανηγμένη μάζα (reduced mass).



Σχήμα 2.2 (a) Κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης ενός διατομικού μορίου, η ηλεκτρονική κατανομή φορτίου P και, κατ' επέκταση, η ηλεκτρονική πολωσιμότητα a μεταβάλλονται. (b) η ηλεκτρονική πολωσιμότητα a ως συνάρτηση της κανονικής συντεταγμένης Q ενός διατομικού μορίου.

Αναπτύσσοντας το a σε σειρά Taylor έχουμε:

$$a = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial Q}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial^2 Q}\right) + \dots \quad (2.2)$$

Η πρώτη τάξης σκέδαση Raman προσδιορίζεται από τον γραμμικό όρο στον Q όρο ενώ η δεύτερης τάξεως σκέδαση Raman από τον τετραγωνικό όρο στον Q όρο. Αν η συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων του συστήματος είναι ω_j , τότε έχουμε $Q = Q_0 \cos \omega_j t$.

Οπότε, από την εξίσωση 2.2 έχουμε

$$a(t) = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos \omega_j t \quad (2.3)$$

Αντικαθιστώντας την 2.3 στην 2.1 και με γνωστούς τύπους της τριγωνομετρίας παίρνουμε

$$M(t) = a \cos \omega_0 t + b [\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t] \quad (2.4)$$

$$\text{Όπου } A = \alpha_0 E_0 \text{ και } b = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial Q}\right)_0 Q_0 E_0 \quad (2.5)$$

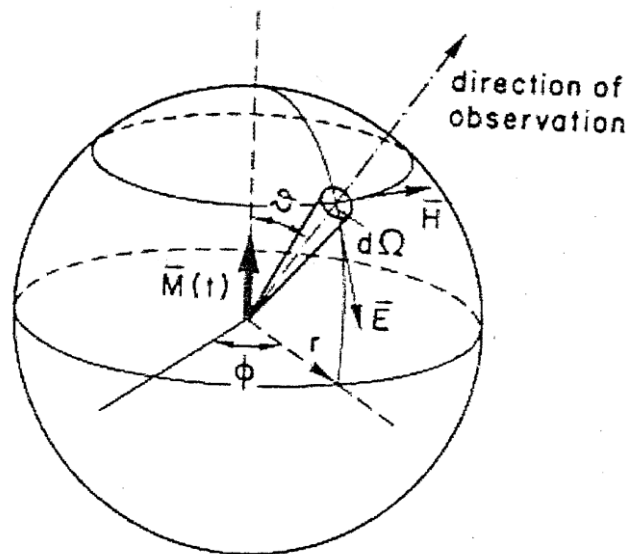
Η εξ.(2.4) δείχνει ότι η επαγόμενη διπολική ροπή M ταλαντώνεται όχι μόνο με τη συχνότητα ω_0 της προσπίπτουσας δέσμης, αλλά επίσης με τις συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_j$. Οι τελευταίες προκύπτουν από τη μεταβολή της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας α εξαιτίας της ταλάντωσης των ατόμων. Η κλασική θεωρία ακτινοβολίας ενός ταλαντώμενου διπόλου βασίζεται στην περιγραφή ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που παράγεται από ένα επιταχυνόμενο φορτίο με τη χρησιμοποίηση των εξισώσεων του Maxwell.

Η κλασική θεωρία ακτινοβολίας ενός ταλαντώμενου διπόλου βασίζεται στην περιγραφή ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που παράγεται από ένα επιταχυνόμενο φορτίο με την χρησιμοποίηση των εξισώσεων του Maxwell. Η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη διπολική ροπή $\mathbf{M}(t)$ σε μια στερεά γωνία $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ (Σχ. 2.3) δίνεται από τη σχέση

$$dI(t) = \frac{d\Omega}{4\pi^3} \sin^2 \theta |\ddot{M}(t)|^2 = A |\ddot{M}(t)|^2 \quad (2.6\alpha)$$

Και ανά μονάδα στερεάς γωνίας

$$I(t) = \frac{1}{4\pi^3} \sin^2 \theta |\ddot{M}(t)|^2 = A |\ddot{M}(t)|^2 \quad (2.6\beta)$$



Σχήμα. 2.3 Πόλωση του πεδίου ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα ταλαντούμενο ηλεκτρικό δίπολο $M(t)$. Όπου E και H είναι τα διανύσματα του πεδίου της ακτινοβολίας που διαδίδονται στη διεύθυνση παρατήρησης.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι ένα δίπολο δεν εκπέμπει ακτινοβολία παράλληλα σε αυτό ($\theta=0$). Ολοκληρώνοντας την εξ. (2.6α) ως προς θ και φ παίρνουμε τη συνολική ένταση που εκπέμπεται στην στερεά γωνία $\Omega = 4\pi$

$$\hat{I}(t) = \frac{2}{3c^3} |\ddot{M}(t)|^2 \quad (2.7)$$

Από τις εξισώσεις (2.4-6) προκύπτει ακόμα ότι η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης φωτός ανά μονάδα στερεάς γωνίας δίνεται από τη σχέση

$$\begin{aligned} I(t) = & AE_0^2 [k_0^2 \cos^2 \omega_0 t + k_1^2 \cos^2 (\omega_0 - \omega_j)t + k_2^2 \cos^2 [(\omega_0 + \omega_j)t] \\ & + 2k_0 k_1 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos[(\omega_0 - \omega_j)t] \\ & + 2k_0 k_2 \cos(\omega_0 t) \cdot \cos[(\omega_0 + \omega_j)t] \\ & + 2k_1 k_2 \cos[(\omega_0 - \omega_j)t] \cdot \cos[(\omega_0 + \omega_j)t]] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Όπου

$$k_0^2 = a_0^2 \omega_0^2 \quad (2.9)$$

$$k_1^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 (\omega_0 - \omega_j)^4 \quad (2.10)$$

$$k_2^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial a}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 (\omega_0 + \omega_j)^4 \quad (2.11)$$

Η μέση ισχύς που ακτινοβολείται μπορεί εύκολα να βρεθεί ότι είναι:

$$I(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau I(t) dt = \frac{1}{2} AE_0^2 (k_0^2 + k_1^2 + k_2^2) \quad (2.12)$$

Από την εξ. 2.8 αναμένεται ότι το σκεδαζόμενο φως θα παρουσιάζει κορυφές στις συχνότητες ω_0 και $\omega_0 \pm \omega_j$. Αυτό μπορεί να υπολογισθεί απ'ευθείας υπολογίζοντας την εξάρτηση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός, το φάσμα ισχύος, το οποίο λαμβάνεται σχηματίζοντας το τετράγωνο του μετασχηματισμού Fourier του $\mathbf{M}(t)$. Χρησιμοποιώντας την εξ. (2.6β) το φάσμα ισχύος ορίζεται [1.11] ως

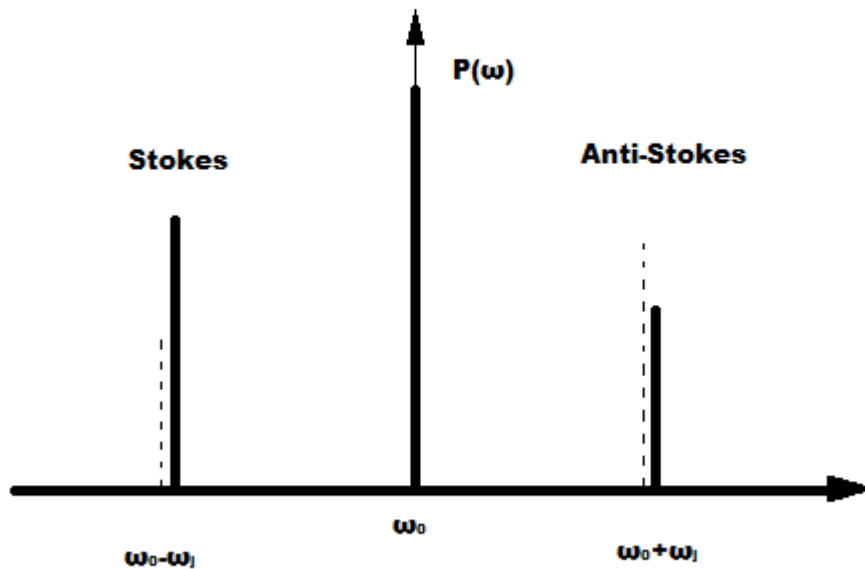
$$P(\omega) = A \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{2}{\tau} \left| \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \ddot{M}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.13)$$

Ο υπολογισμός της παραπάνω σχέσης οδηγεί στο αποτέλεσμα

$$P(\omega) = \pi A E_0^2 \{k_0^2 \delta(\omega - \omega_0) + k_1^2 \delta[\omega - (\omega_0 - \omega_j)] + k_2^2 \delta[\omega - (\omega_0 + \omega_j)]\} \quad (2.14)$$

Οπότε από τις εξ. (2.12, 2.14) έχουμε

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty P(\omega) d\omega \quad (2.15)$$



Σχήμα. 2.4 Φάσμα ισχύος σύμφωνα με την κλασική [- - -] και κβαντική [-] θεωρία.

Το φάσμα της ισχύος που δίνεται από την εξ. (2.14) παρουσιάζεται στο Σχ. 2.3. Ο πρώτος όρος στην εξ. (2.14) είναι η ισχύς που σκεδάζεται ανά μονάδα στερεάς γωνίας στη συχνότητα ω_0 της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δηλαδή είναι ο όρος που εκφράζει τη σκέδαση Rayleigh. Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύει τη σκέδαση Raman που αποτελείται από την ακτινοβολία

που σκεδιάζεται στη συχνότητα Stokes $\omega_0 - \omega_j$ και στη συχνότητα anti-Stokes $\omega_0 + \omega_j$, αντίστοιχα.

Συνεπώς, ενώ η κλασική θεωρία προβλέπει σωστά την εμφάνιση και τη θέση των γραμμών Stokes και anti-Stokes, οδηγεί σε λάθος αποτέλεσμα ως αναφορά το λόγο των σχετικών εντάσεων τους, καθώς, όπως προκύπτει από τις εξ. (2.10-12), έχουμε

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{(\omega_0 - \omega_j)^4}{(\omega_0 + \omega_j)^4}$$

Ο παραπάνω λόγος είναι βέβαια μικρότερος της μονάδας, οπότε είναι σε ασυμφωνία με το γεγονός ότι οι γραμμές Stokes είναι περισσότερο ισχυρές από τις anti-Stokes. Η ασυμφωνία αυτή εξαλείφεται στη κβαντική θεωρία του φαινομένου Raman (βλ. παρ. 2.4).

Έχει ήδη αναφερθεί στη προηγούμενη παράγραφο ότι, γενικά, η διεύθυνση της επαγόμενης διπολικής ροπής M δεν συμπίπτει με τη διεύθυνση της εντάσεως E του ηλεκτρικού πεδίου. Η σχέση $M = aE$ είναι μια διανυσματική σχέση και, επομένως, η πόλωση είναι ένας τανυστής δεύτερης σχέσης. Αγνοώντας τον τετραγωνικό όρο της εξ.(1.1), αυτή, στην πλήρη της μορφή, είναι δυνατόν να γραφεί ως

$$M_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xs}E_s$$

$$M_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{ys}E_s \quad (2.17 \alpha)$$

$$M_s = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

Η

$$M_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma} E_\sigma \quad (2.17\beta)$$

Όπου τα M και E αναφέρονται στο σύστημα αναφοράς (x, y, z) , το οποίο συνήθως το θεωρούμε να συμπίπτει με το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου. Ακόμη, με τη μορφή πινάκων, η εξ. (2.17) μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{yz} & a_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Μελετώντας το πολωμένο σύστημα ως προς την ενέργειά του μπορεί να αποδειχτεί ότι ο τανυστής a είναι ένας συμμετρικός τανυστής [2.12], δηλαδή

$$a^T = a$$

ή

$$a_{\rho\sigma} = a_{\sigma\rho} \quad (2.19)$$

Περαιτέρω μπορεί να αποδειχτεί ότι υπάρχει πάντα ένα σύστημα συντεταγμένων με άξονες (x', y', z') έτσι ώστε η σχέση μεταξύ των \mathbf{M} και \mathbf{E} , όταν αναφέρεται σε αυτούς τους άξονες να μπορεί να γραφεί στην απλή μορφή (1.12)

$$\begin{pmatrix} M'_{x'} \\ M'_{y'} \\ M'_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a'_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & a'_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & a'_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Η

$$\mathbf{M}' = \mathbf{a}' \mathbf{E}' \quad (2.21)$$

όπου a' είναι ένας διαγώνιος πίνακας. Τέτοιοι άξονες ονομάζονται *κύριοι άξονες πόλωσης*. Είναι εύκολο να βρούμε τους κύριους άξονες πόλωσης για ένα συμμετρικό σύστημα (κρύσταλλο), καθώς θα πρέπει να ταυτίζονται (ή να είναι παράλληλοι) με τους άξονες συμμετρίας που υπάρχουν στο σύστημα και κάθετοι σε κάθε επίπεδο συμμετρίας.

Έστω R ένας πίνακας μετασχηματισμού από το σύστημα αναφοράς (x, y, z) στο σύστημα των κύριων αξόνων (x', y', z') . Τότε

$$\mathbf{M}' = R\mathbf{M}, \mathbf{E}' = R\mathbf{E} \quad (2.22)$$

όπου \mathbf{E}' και \mathbf{M}' τα διανύσματα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και της διπολικής ροπής, αντίστοιχα, στο σύστημα των κύριων αξόνων. Ο R είναι ένας ορθογώνιος πίνακας; τέτοιος ώστε $R^{-1} = R^T$ και τα στοιχεία του είναι τα συνημίτονα διεύθυνσης του συστήματος (x', y', z') σε σχέση με το σύστημα (x, y, z) . Από τις εξ. (2.1, 2.21, 2.22) παίρνουμε

$$\mathbf{M}' = R\mathbf{M} = R\mathbf{a}\mathbf{E} = \mathbf{a}'\mathbf{E}' = \mathbf{a}'R\mathbf{E}$$

ή

$$\alpha = R^T \alpha' R \quad (2.23)$$

Είναι βολικό να ορισθεί το σύστημα (x, y, z) με τέτοιο τρόπο ώστε να συμπίπτει με τους κύριους άξονες της κατάστασης ισορροπίας του κρυστάλλου ή του μορίου. Στην κατάσταση ισορροπίας τα στοιχεία του τανυστή α είναι

$$\alpha_{\rho\sigma} = \delta_{\rho\sigma} \alpha_{\rho\sigma}^{(0)}, \text{ δηλαδή}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy}^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz}^{(0)} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Αν, ως αποτέλεσμα της θερμικής διακύμανσης, το σύστημα είναι σε μια διαταραγμένη κατάσταση, τότε θα έχουμε ένα νέο σύστημα κύριων αξόνων, έστω το (x', y', z') , που γενικά, δεν συμπίπτει με το (x, y, z) . Τότε η πόλωση θα είναι και πάλι διαγώνια αν αναφέρεται στο σύστημα (x', y', z') αλλά όχι απαραίτητα αν αναφέρεται στο (x, y, z) . Στην τελευταία περίπτωση μπορούμε να αναπτύξουμε κάθε στοιχείο $\alpha_{\rho\sigma}$ ως προς τις κανονικές συντεταγμένες Q_j όπως στην εξ. (2.2), οπότε έχουμε

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^{(0)} + \sum_j a_{\rho\sigma,j} Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j'j''} a_{\rho\sigma,j'j''} Q_{j'} Q_{j''} + \dots \quad (2.25)$$

Για δεδομένες κανονικές συντεταγμένες Q_j μπορούμε να ορίσουμε τις αλλαγές στα στοιχεία του τανυστή πόλωσης ως

$$\Delta \alpha_{\rho\sigma} = a_{\rho\sigma,j} Q_j = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j \quad (2.26)$$

Και επίσης, έναν πίνακα με στοιχεία της μορφής

$$a_{\rho\sigma,j} = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0 \quad (2.27)$$

Οπότε

$$\delta\alpha^{(j)} = \begin{pmatrix} a_{xx,j} & a_{xy,j} & a_{xz,j} \\ a_{yx,j} & a_{yy,j} & a_{yz,j} \\ a_{zx,j} & a_{zy,j} & a_{zz,j} \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

Αντικαθιστώντας την εξ.(2.25) στην (2.17β) και χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις

$$E_\sigma = E_{0\sigma} \cos \omega_0 t \quad (2.29\alpha)$$

$$Q_j = Q_{j0} \cos \omega_j t \quad (2.29\beta)$$

Παίρνουμε

$$M_\rho(t) = a_\rho \cos \omega_0 t + \sum_j b_{j\rho} [\cos(\omega_0 - \omega_j)t + \cos(\omega_0 + \omega_j)t] \quad (2.30)$$

Όπου

$$a_\rho = \sum_\sigma \alpha_{\rho\sigma}^{(0)} E_{0\sigma} \quad (2.31\alpha)$$

$$b_{j\rho} = \frac{1}{2} Q_{j0} \sum_\sigma a_{\rho\sigma,j} E_{0\sigma} \quad (2.31\beta)$$

Η έκφραση (2.30) είναι ουσιαστικά μια γενίκευση της αντίστοιχης έκφρασης (2.4). Ο πρώτος όρος της εξ. (2.30) είναι υπεύθυνος για τη σκέδαση Rayleigh, ενώ οι υπόλοιποι για τη σκέδαση Raman και, σύμφωνα και με την προηγούμενη παράγραφο, οι γραμμές Raman αναμένονται στις συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_j$. Από την εξ. (2.31β) είναι, ωστόσο, προφανές ότι ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j θα εμφανιστεί στο φάσμα Raman αν τουλάχιστον ένα από τα έξι στοιχεία $a_{\rho\sigma,j}$ του πίνακα δα ⁽ⁱ⁾ είναι διαφορετικό του μηδενός. Στην περίπτωση αυτή ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j είναι ενεργός κατά Raman. Αν ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j είναι ενεργός κατά Raman ή όχι εξαρτάται από τη συμμετρία της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος και από τη συμμετρία του τρόπου ταλάντωσης Q_j .

Τέλος, θα εξετάσουμε την ακτινοβολία που εκπέμπεται ανά μονάδα στερεάς γωνίας σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση. Αν επιλέξουμε η διεύθυνση αυτή να είναι π.χ, ο άξονας x , τότε στην εξ. (2.6) η γωνία θ είναι η γωνία μεταξύ της

διπολικής ροπής M και του άξονα x και ακόμη, $\sin^2 \theta |\ddot{M}_y(t)|^2 = \ddot{M}_y^2(t) + \ddot{M}_z^2(t)$,
 οπότε, από την εξ.(2.6β) παίρνουμε

$$I(t) = \frac{1}{4\pi c^3} [\ddot{M}_y^2(t) + \ddot{M}_z^2(t)] \quad (2.32)$$

Αντικαθιστώντας την εξ.(2.30) στην (2.32), βρίσκοντας τη μέση τιμή ως προς το χρόνο, όπως και στην περίπτωση της εξ(2.12) και παρατηρώντας ότι όλοι οι διαγώνιοι όροι μηδενίζονται, τελικά έχουμε

$$I = \frac{1}{8\pi c^3} \left\{ A_x \omega_0^4 + \sum_j B_{jx} [(\omega_0 - \omega_j)^4 + (\omega_0 + \omega_j)^4] \right\} \quad (2.33)$$

Όπου

$$A_x = \alpha_y^2 + \alpha_z^2 \text{ και } B_{jx} = b_{jy}^2 + b_{jz}^2$$

με τα α_ρ και $b_{j\rho}$ να δίνονται από την εξ (2.31). Χρησιμοποιώντας τις εξ (2.26, 2.31) και θεωρώντας ότι η ένταση E του προσπίπτοντος φωτός είναι παράλληλη στον άξονα z , έχουμε για την ένταση της γραμμής Stokes του κανονικού τρόπου ταλάντωσης j

$$I_j(z) = \frac{1}{4c^4} (\omega_0 - \omega_j)^4 (\Delta a_{yz,j0}^2 + \Delta a_{zz,j0}^2) I_0 \quad (2.34)$$

Όπου $\Delta a_{\rho\sigma,j0} = a_{\rho\sigma,j} Q_{j0}$ είναι το πλάτος της μεταβολής του $a_{\rho\sigma,j}$ εξαιτίας του τρόπου ταλάντωσης j και

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E_{0z}^2 \quad (2.35)$$

είναι η ένταση του προσπίπτοντος φωτός. Αν το σκεδαζόμενο φως παρατηρείται, με τη βοήθεια ενός αναλυτή, π.χ. στη διεύθυνση του άξονα y , μόνο το $\ddot{M}(t)$ παρατηρείται, δηλαδή

$$I_j(zy) = \frac{1}{4c^4} (\omega_0 - \omega_j)^4 \Delta a_{yz,j0}^2 I_0 \quad (2.36a)$$

Οπότε, αν γενικά η πόλωση του σκεδαζόμενου φωτός είναι στη διεύθυνση P ενώ του σκεδαζόμενου, με τη βοήθεια ενός αναλυτή, είναι στη διεύθυνση σ παίρνουμε (εφόσον $a_{\rho\sigma}=a_{\sigma\rho}$)

$$I_j(\rho\sigma) = \frac{1}{4c^4}(\omega_0 - \omega_j)^4 \Delta\alpha_{\rho\sigma,j0}^2 I_0 \quad (2.36\beta)$$

Όπου

$$\Delta\alpha_{\rho\sigma,j0}^2 = \alpha_{\rho\sigma,j} Q_{j0} \quad (2.37)$$

2.4 Η κβαντική θεωρία της σκέδασης Raman

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η σκέδαση Rayleigh του φωτός αντιστοιχεί σε μια ελαστική διαδικασία κρούσης μεταξύ του φωτονίου και του κρυστάλλου, ενώ η σκέδαση Raman αντιστοιχεί σε μια ανελαστική διαδικασία κρούσης όπου το φωτόνιο είτε χάνει (γραμμές Stokes) ένα ή περισσότερα κβάντα ταλαντωτικής (vibrational) ενέργειας είτε κερδίζει (γραμμές anti-Stokes). Η πρώτη τάξης σκέδαση Raman (που μελετήθηκε στην εργασία αυτή) αντιστοιχεί στους όρους της εξ. (2.25) που είναι γραμμικοί ως προς τις κανονικές συντεταγμένες Q_j και εμπλέκεται μόνο ένα φωνόνιο, ενώ στην δεύτερης τάξης σκέδαση Raman, εμπλέκονται δύο φωνόνια και αντιστοιχεί στους όρους της εξ. (2.25) που είναι ανάλογοι του $Q_j' Q_j''$ ή στην αναρμονική ζεύξη ενός φωνονίου που είναι ενεργό στην πρώτη τάξης σκέδαση Raman ή Brillouin με άλλα φωνόνια.

α) Πρώτης Τάξης Σκέδαση

Στο Σχ. 1.5 παρουσιάζονται γραφικά οι μεταπτώσεις για τη σκέδαση Rayleigh και την πρώτη τάξης σκέδαση Stokes και anti-Stokes. Η ενέργεια και η ορμή διατηρούνται μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης του συστήματος. Για τη σκέδαση Rayleigh έχουμε

$$\omega_0 = \omega_s \quad (2.38)$$

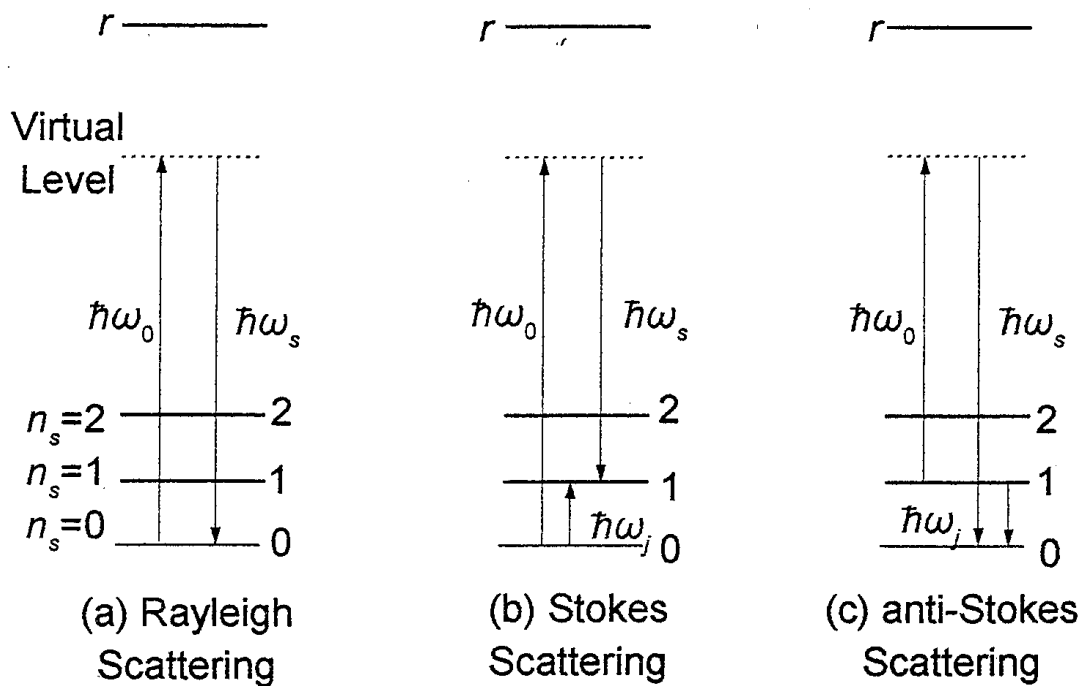
$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_s \quad (2.39)$$

Για τη σκέδαση Raman η διατήρηση της ενέργειας και της ορμής είναι

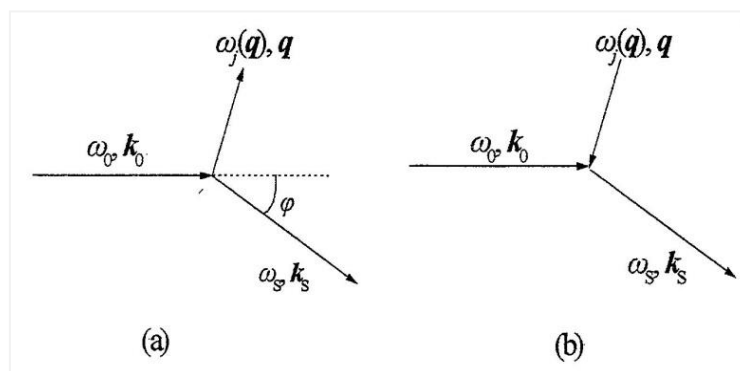
$$\omega_0 = \omega_s \pm \omega_j(\mathbf{q}) \quad (2.40)$$

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q} \quad (2.41)$$

όπου το πρόσημο (+) αντιστοιχεί στη σκέδαση Stokes, καθώς έχουμε τη δημιουργία ενός φωνονίου $\omega_j(\mathbf{q})$, ενώ το πρόσημο (-) αντιστοιχεί στην anti-Stokes όπου έχουμε την καταστροφή ενός $\omega_j(\mathbf{q})$ (βλ. Σχ. 2.5). Οι ίδιες σκεδάσεις φαίνονται επίσης διαγραμματικά στο Σχ. 2.6



Σχήμα. 2.5 Μεταπτώσεις για την (a) σκέδαση Rayleigh, (b) πρώτης τάξης σκέδαση Stokes και (c) πρώτης τάξης σκέδαση Anti.-Stokes.



Σχήμα 2.6 Διανυσματικά διαγράμματα διατήρησης της ορμής κατά την σκέδαση (a) Stokes και (b) Anti.-Stokes σε κρυστάλλους με μεγάλο αριθμό κυπελίδων.

Εφόσον τα πειράματα σκέδασης φωτός πραγματοποιούνται συνήθως με ορατό φως από λέιζερ τυπικού μήκους κύματος $\lambda_L \equiv \lambda_0 \sim 500 \text{ nm}$ και επομένως

$$\omega_0/2\pi \sim c/\lambda_0 \approx (3 \times 10^{10} \text{ cm/s}) / (5 \times 10^{-5} \text{ cm})$$

σε Hz, ή απλώς

$$\omega_0/2\pi \sim 1/\lambda_0 = 1/(5 \times 10^{-5} \text{ cm}) \approx 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

στα περισσότερα πειράματα ισχύει (πρβλ. παραπάνω $\omega_j(\mathbf{q})/2\pi \sim 10\text{-}3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) ότι: $\omega_0 \gg \omega_j(\mathbf{q})$. Οπότε, από την εξ. (2.40) προκύπτει ότι $\omega_0 \approx \omega_s$. Προκύπτει ακόμη ότι το προσπίπτον και το σκεδαζόμενο φως διαδίδονται σε μέσα με ίσους δείκτες διάθλασης. Εφόσον τα \mathbf{k}_0 και \mathbf{k}_s είναι τα κυματοδιανύσματα μέσα στον κρύσταλλο, έχουμε $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ και $k_s = 2\pi/\lambda_s$, όπου $\lambda_0 = \lambda_k/n(\omega_0)$ και $\lambda_s = \lambda_k/n(\omega_s)$ (λ_k : το μήκος κύματος στο κενό). Με βάση τη σχέση $c = v\lambda_k$ παίρνουμε $k_0 = n(\omega_0)\omega_0/c$ και $k_s = n(\omega_s)\omega_s/c$ και εφ' όσον, όπως προαναφέρθηκε $\omega_0 \approx \omega_s$ προκύπτει $k_0 \approx k_s$. Περαιτέρω, στην περίπτωση όπου δεν έχουμε σκέδαση σε μικρές γωνίες φ , οι τριγωνομετρικές σχέσεις από το Σχ. 2.6 δίνουν προσεγγιστικά $q = 2k_0 \sin(\varphi/2)$ και για τις δύο περιπτώσεις Stokes και anti-Stokes. Αυτό σημαίνει ότι το μέτρο του κυματανύσματος q λαμβάνει τιμές μόνο στο διάστημα

$$0 \leq q \leq 2k_0 = 4\pi/\lambda_0 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

με τη μέγιστη τιμή να αντιστοιχεί στην περίπτωση της οπισθοσκέδασης

$$(\varphi \approx 180^\circ, \mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_0).$$

Αυτή η μέγιστη τιμή συγκρινόμενη με τις χαρακτηριστικές διαστάσεις της 1ης ζώνης Brillouin, $2\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (όπου a μία πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου) είναι κατά 3 περίπου τάξεις μεγέθους μικρότερη. Συνέπεια του μεγάλου μήκους κύματος του ορατού φωτός είναι ότι σε όλα τα πειράματα μη ελαστικής σκέδασης φωτός (IR, Raman) υπάρχει δυνατότητα διέγερσης καταστάσεων (π.χ. ιδιοταλαντώσεων) μόνο από μία μικρή, σχεδόν μηδενική, περιοχή γύρω από το κέντρο της ζώνης Brillouin, δηλαδή, στην πρώτη τάξης σκέδαση Raman μπορούν να διεγερθούν μόνο οι οπτικοί τρόποι ταλάντωσης με $q \approx 0$. Η σημαντική αυτή αδυναμία των οπτικών μετρήσεων σκέδασης αναιρείται στην περίπτωση της φασματοσκοπίας περίθλασης νετρονίων, των οποίων το πολύ μικρότερο μήκος κύματος $\lambda_n \sim 0.5 \text{ nm}$. (πρβλ. $\lambda_L \sim 500 \text{ nm}$), δίνει τη δυνατότητα κάλυψης όλης της ζώνης Brillouin διαφόρων τύπων διεγέρσεων. Το ίδιο θα συνέβαινε αν εκτελούνταν πειράματα σκέδασης Raman με ακτίνες X, όπου το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (από μια συνήθη πηγή CuK α) είναι $\sim 0.15 \text{ nm}$.

Μια βαθύτερη εξέταση της σκέδασης του φωτός μπορεί να πραγματοποιηθεί θεωρώντας ένα μοντέλο για το φαινόμενο των στοιχειωδών διαταραχών που εμπλέκουν ένα φωτόνιο και έναν κρύσταλλο. Αν ένα φωτόνιο ενέργειας $\hbar\omega$ στην ορατή ή στην υπεριώδη (uv) περιοχή του φάσματος, πλησιάζει έναν κρύσταλλο, τότε προκαλεί μια διαταραχή των ηλεκτρονικών του κυματοσυναρτήσεων, καθώς μόνο τα ηλεκτρόνια είναι αρκετά ελαφριά ώστε να μπορούν να ακολουθήσουν την γρήγορη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου του φωτονίου. Τότε, οι κυματοσυναρτήσεις του διαταραγμένου συστήματος αποκτούν ένα μικτό χαρακτήρα και καθίστανται γραμμικοί συνδυασμοί όλων των δυνατών κυματοσυναρτήσεων του μη-διαταραγμένου συστήματος με χρονικά εξαρτώμενους συντελεστές. Μπορούμε κατά σύμβαση να θεωρήσουμε ότι ο κρύσταλλος βρίσκεται σε ένα μη στάσιμο ενεργειακό επίπεδο, θεωρώντας ότι η διαταραχή ανήκει στον συγκεκριμένο κρύσταλλο. Αυτή η κατά σύμβαση περιγραφή δεν έχει τίποτα να κάνει με την έννοια των ενεργειακών επιπέδων που παρουσιάζονται στο Σχ. 2.5 και χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της διαδικασίας απορρόφησης. Για το λόγο αυτό μιλάμε για ένα *εικονικό επίπεδο (virtual level)* για να υποδηλώσουμε ότι αυτό έχει εισαχθεί στη συζήτηση αποκλειστικά και μόνο για την περιγραφή αυτού του φαινομένου της διαταραχής. Τα εικονικά επίπεδα φαίνονται και στο Σχ. 2.5. Στην κλασική θεωρία ένα εικονικό επίπεδο αντιστοιχεί σε μία εξαναγκασμένη ταλάντωση των ηλεκτρονίων με την συχνότητα ω_0 του προσπίπτοντος φωτός.

Αφού το φωτόνιο «αντιληφθεί» ότι δεν υπάρχουν στο σύστημα στάσιμες καταστάσεις ενέργειας $\hbar\omega_0$ αφήνει την ασταθή κατάσταση στην οποία έχει «παγιδευτεί». Με άλλα λόγια, θα μπορούσαμε να πούμε ότι, το φωτόνιο εκπέμπεται από τον διαταραγμένο κρύσταλλο, ο οποίος με τη σειρά του επιστρέφει σε μια από τις στάσιμες καταστάσεις του. Αν ο κρύσταλλος επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, τότε έχουμε τη σκέδαση Rayleigh όπου η συχνότητα του φωνονίου παραμένει αμετάβλητη, και, που όπως αναφέραμε, ονομάζεται και ελαστική σκέδαση του φωτός, καθώς το μοναδικό που μπορεί να συμβεί στο φωτόνιο είναι η αλλαγή στη διεύθυνσή διάδοσής του (βλ. εξ. 2.39). Με πολύ μικρότερη πιθανότητα, ωστόσο, το φωτόνιο μπορεί να χάσει μέρος της ενέργειάς του κατά τη διαδικασία αλληλεπίδρασης και έτσι να αφήσει το σύστημα με χαμηλότερη ενέργεια $\hbar\omega_s$ (σκέδαση Stokes). Εφόσον ο κρύσταλλος πρέπει να επιστρέψει σε μια στάσιμη κατάσταση, η διαφορά $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_s$ πρέπει να αντιστοιχεί στην ενέργεια ενός φωνονίου $\hbar\omega_j$ (βλ Σχ, 2.5b). Με τον ίδιο τρόπο, το φωτόνιο μπορεί να έχει σύστημα με υψηλότερη ενέργεια από την αρχική, αν κατά τύχη βρει τον κρύσταλλο σε μια διεγερμένη ταλαντωτική κατάσταση και ο κρύσταλλος μεταπηδήσει, μετά την αλληλεπίδραση στο βασικό ενεργειακό επίπεδο. Αυτό αντιστοιχεί στην

σκεδάση anti-Stokes που συνδέεται με την καταστροφή ενός φωνονίου (βλ Σχ, 2.5c). Για το λόγο αυτό, οι σκεδάσεις Stokes και anti-Stokes αναφέρονται και ως ανελαστικές σκεδάσεις του φωτός (βλ εξ. (2. 41)).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η 'απορρόφηση' φωτονίου ενέργειας $\hbar\omega_0$ και η εκπομπή ενός άλλου $\hbar\omega_s$ είναι ταυτόχρονα γεγονότα και δεν μπορούν να διαχωριστούν χρονικά το ένα από το άλλο. Στη περιγραφή μας ωστόσο, έχουμε δεχθεί μια διαδοχική σειρά των γεγονότων στην οποία το φωτόνιο πρώτα 'απορροφάται' και κατόπιν εκπέμπεται από το εικονικό επίπεδο.

Καθώς η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προσεγγίζει την συχνότητα μιας υπαρκτής ηλεκτρονικής μετάβασης (ηλεκτρονικό επίπεδο r , στο Σχ, 1.5), η ένταση των ζωνών Raman αυξάνεται έντονα. Τα φάσματα Raman που λαμβάνονται κοντά στις ζώνες απορρόφησης ονομάζονται *φάσματα Raman συντονισμού (resonance Raman spectra)*. Το φαινόμενο συντονισμού Raman (εκτός της περίπτωσης του πλήρους συντονισμού) δεν είναι αποτέλεσμα των διαδικασιών απορρόφησης και εκπομπής, όπως είναι για παράδειγμα ο φθορισμός (fluorescence). Πρέπει επομένως ο φθορισμός και το φαινόμενο συντονισμού Raman να μην συγχέονται. Στην περίπτωση του φθορισμού το προσπίπτον φωτόνιο απορροφάται εντελώς από το σύστημα, που φτάνει σε διεγερμένη στάσιμη κατάσταση r (βλ Σχ, 2.5) με έναν καλά καθορισμένο χρόνο ζωής. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το σύστημα επιστρέφει σε μια χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση και αν αυτή είναι διαφορετική από την αρχική κατάσταση, ακτινοβολεί φως χαμηλότερης συχνότητας από αυτήν του προσπίπτοντος φωτός. Αντίθετα με το κανονικό και συντονισμού φαινόμενο Raman, τα δύο στάδια στην περίπτωση του φθορισμού είναι πραγματικά διαδοχικά ως προς το χρόνο. Στην πραγματικότητα, ο φθορισμός μπορεί να κατασταλεί προσθέτοντας στο σύστημα ένα είδος (ατόμου, ιόντος ή πυρήνα) που μπορεί να αφαιρέσει την ενέργεια διέγερσης από το διεγερμένο σύστημα στο χρονικό διάστημα μεταξύ της απορρόφησης και της εκπομπής. Αυτό δεν είναι δυνατό στην περίπτωση του φαινομένου της σκέδασης Raman, αφού η καταστροφή του προσπίπτοντος φωνονίου και η δημιουργία του σκεδαζόμενου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Το γεγονός ότι η σκεδαζόμενη ένταση είναι πολύ μεγαλύτερη όταν η συχνότητα ω_0 είναι πολύ κοντά σε μια συχνότητα απορρόφησης απλά εκφράζει τη μεγαλύτερη αποδοτικότητα (ικανότητα) της διαταραχής κάτω από αυτές τις συνθήκες.

Η εικόνα που αναπτύχθηκε σε αυτήν την παράγραφο και απεικονίζεται στο Σχ. 2.5 θεωρεί την ένταση των γραμμών Stokes υψηλότερη από αυτήν των γραμμών anti-Stokes, καθώς ο πληθυσμός του βασικού (ground)

ταλαντωτικού επιπέδου (βλ Σχ. 2.5b) είναι πολύ μεγαλύτερος για οπτικά φωνόνια και όχι πολύ υψηλές θερμοκρασίες από τον πληθυσμό των διεγερμένων ταλαντωτικών επιπέδων (βλ Σχ. 15c). Έτσι, η πιθανότητα το προσπίπτον φωτόνιο να βρει το σύστημα σε μια διεγερμένη κατάσταση είναι πολύ μικρότερη από ότι να το συναντήσει στη βασική κατάσταση. Επειδή ο λόγος των δυο πληθυσμών, σύμφωνα με τη στατιστική Bose-Einstein [αναφ. 2.13 εξ. (2.126)] είναι ανάλογος προς $\exp(\hbar\omega_j/k_B T)$, τότε ο λόγος των εντάσεων μιας γραμμής Stokes προς την αντίστοιχη της γραμμή anti-Stokes αναμένεται να είναι ανάλογος προς

$$\left(\frac{\omega_0 - \omega_j}{\omega_0 + \omega_j}\right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right)$$

και ο λόγος αυτός είναι κατά πολύ μεγαλύτερος της μονάδας, σε αντίθεση με την κλασική περίπτωση (βλ. εξ. 2.16).

β) Δεύτερης Τάξης Σκέδαση

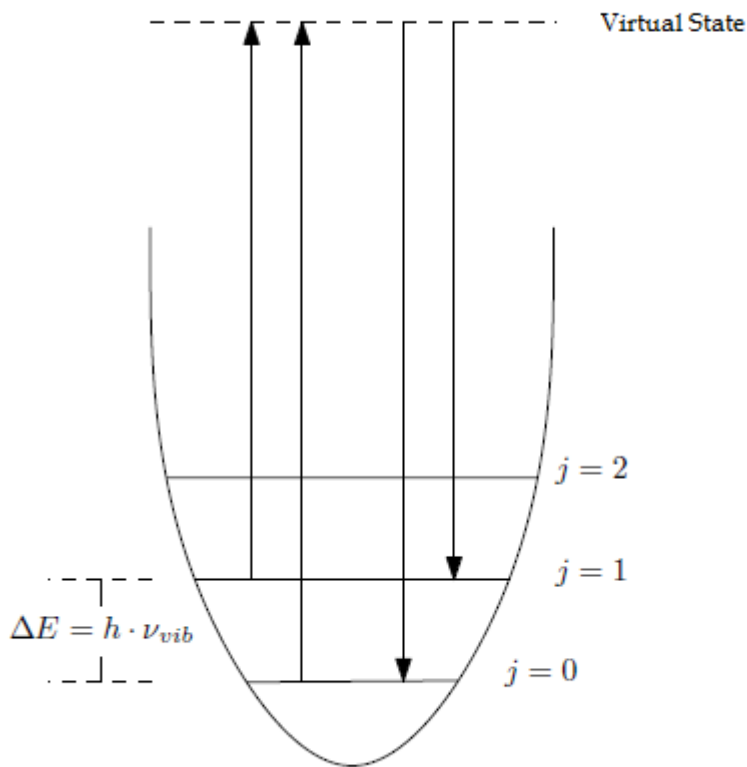
Στην δεύτερης τάξης σκέδαση, το φωτόνιο $\omega_0(k_0)$ διεγείρει το σύστημα από μια αρχική ηλεκτρονική και ταλαντωτική κατάσταση σε μια εικονική κατάσταση. Το σύστημα κατόπιν εκπέμπει ένα φωτόνιο $\omega_s(k_s)$ και εκτελεί μια μετάβαση από την εικονική κατάσταση σε μία τελική ηλεκτρονική και ταλαντωτική κατάσταση που διαφέρει από την αρχική κατά ορισμένα κβάντα ταλαντωτικής ενέργειας (vibrational quanta). Σε αυτές τις διαδικασίες σκέδασης, τα φωνόνια που εμπλέκονται μπορεί να είναι είτε οπτικά είτε ακουστικά (είτε ένας συνδυασμός οπτικών και ακουστικών φωνονίων). Αν εμπλέκονται δύο οπτικοί τρόποι ταλάντωσης τότε έχουμε την δεύτερης τάξης σκέδαση Raman, ενώ, αν εμπλέκονται δύο ακουστικοί τότε έχουμε την δεύτερης τάξης σκέδαση Brillouin. Οι μεταβολές στους κβαντικούς αριθμούς ταλάντωσης (vibrational quantum numbers) που μπορούν να λάβουν χώρα μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης στη δεύτερης τάξης σκέδαση Raman είναι $n_1' \rightarrow n_1' \pm 1$ και $n_1'' \rightarrow n_1'' \pm 1$ για συνδυασμό των συχνοτήτων $\omega_1' \pm \omega_1''$ και $n_1 \rightarrow n_1 \pm 2$ για συχνότητα; αρμονικών (overtone frequencies) $2\omega_1$. Στην περίπτωση αυτή, η διατήρηση της ενέργειας και της ορμής εκφράζεται από τις σχέσεις

$$\omega_0 = \omega_s \pm \omega_1'(q') \pm \omega_1''(q'') \quad (2.42)$$

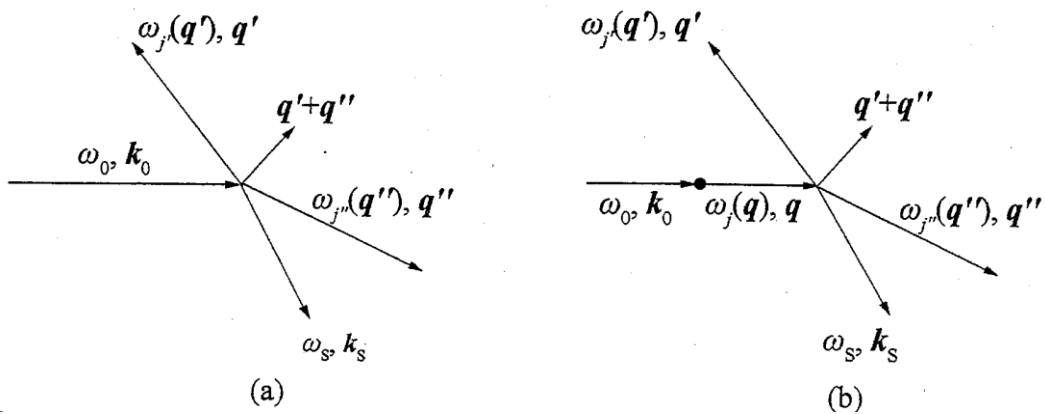
$$k_0 = k_s \pm q_1' \pm q_1'' \quad (2.43)$$

Όπως στην πρώτη τάξης σκέδαση $k_0 \approx k_s \ll \pi/a$. Τα Σχ. 2.7 και 2.8 απεικονίζουν μια δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes. Μια δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes ($\omega_s < \omega_0$) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δυο φωνονίων $\omega_1(q')$ και $\omega_2(q'')$ ή τη δημιουργία ενός φωνονίου και την καταστροφή ενός δεύτερου, χαμηλότερης συχνότητας, φωνονίου. Από την άλλη, μια δεύτερης τάξης σκέδαση anti-Stokes ($\omega_s > \omega_0$) έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή δυο φωνονίων $\omega_1(q')$ και $\omega_2(q'')$ ή την καταστροφή ενός φωνονίου και την δημιουργία ενός δεύτερου, χαμηλότερης συχνότητας, φωνονίου.

Τα φάσματα της δεύτερης τάξης σκέδασης Raman εμπλέκουν συνεισφορές από ζευγάρια φωνονίων από όλη την πρώτη ζώνη Brillouin, όπως προκύπτει από την εξ. (2.43). Επίσης, υπάρχουν δυο μηχανισμοί που μπορούν να δώσουν δεύτερης τάξης σκέδαση: (α) ο ένας περιλαμβάνει μια δεύτερης τάξης μεταβολή στην ηλεκτρονική πολωσιμότητα που προέρχεται από τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης (τρίτος όρος στην εξ. (2.25)). Στον μηχανισμό αυτό, η ακτινοβολία σκεδαζείται απ'ευθείας από τα δύο φωνόνια Q_j και $Q_{j'}$ (Σχ.2.7a) και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το μέγεθος των συντελεστών $a_{\rho\sigma,j'j''}$ στην εξ. (2.25), (β) στο δεύτερο μηχανισμό έχουμε την αναρμονική ζεύξη κανονικών τρόπων ταλάντωσης που είναι ενεργοί στην πρώτη τάξης σκέδαση Raman (ή Brillouin) με δύο άλλα φωνόνια. Στο μηχανισμό αυτό, το ενεργό φωνόνιο λειτουργεί ως μια ενδιάμεση κατάσταση και το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι η ακτινοβολία σκεδαζείται έμμεσα από τα δύο άλλα φωνόνια (βλ. Σχ. 2.7b). Η αλληλεπίδραση αυτή συνθέτει έναν μηχανισμό μέσω του οποίου το ενεργό κατά Raman (ή Brillouin) φωνόνιο $\omega_j(q)$ αποσβένεται, δηλαδή παρουσιάζει έναν πεπερασμένο χρόνο ζωής $\tau_j(q)$ που οδηγεί σε ένα πλάτος $\Gamma_j(q, \omega, \tau)$ της γραμμής Raman (ή Brillouin). Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το μέγεθος των συντελεστών $a_{\rho\sigma,j}$ στη εξ. (2.25) και από τους τρίτης τάξης συντελεστές αναρμονικής ζεύξης.



Σχήμα. 2.7 Μεταπτώσεις για μια δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes όπου δημιουργούνται δυο φωνόνια ω_j και $\omega_{j'}$



Σχήμα. 2.8 (a) Δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes που περιέχει την δεύτερης τάξης μεταβολή της ηλεκτρονική; πολωσιμότητας. (b) Δεύτερης τάξης σκέδαση Stokes που περιέχει τον μηχανισμό αναρμονικής ζεύξης

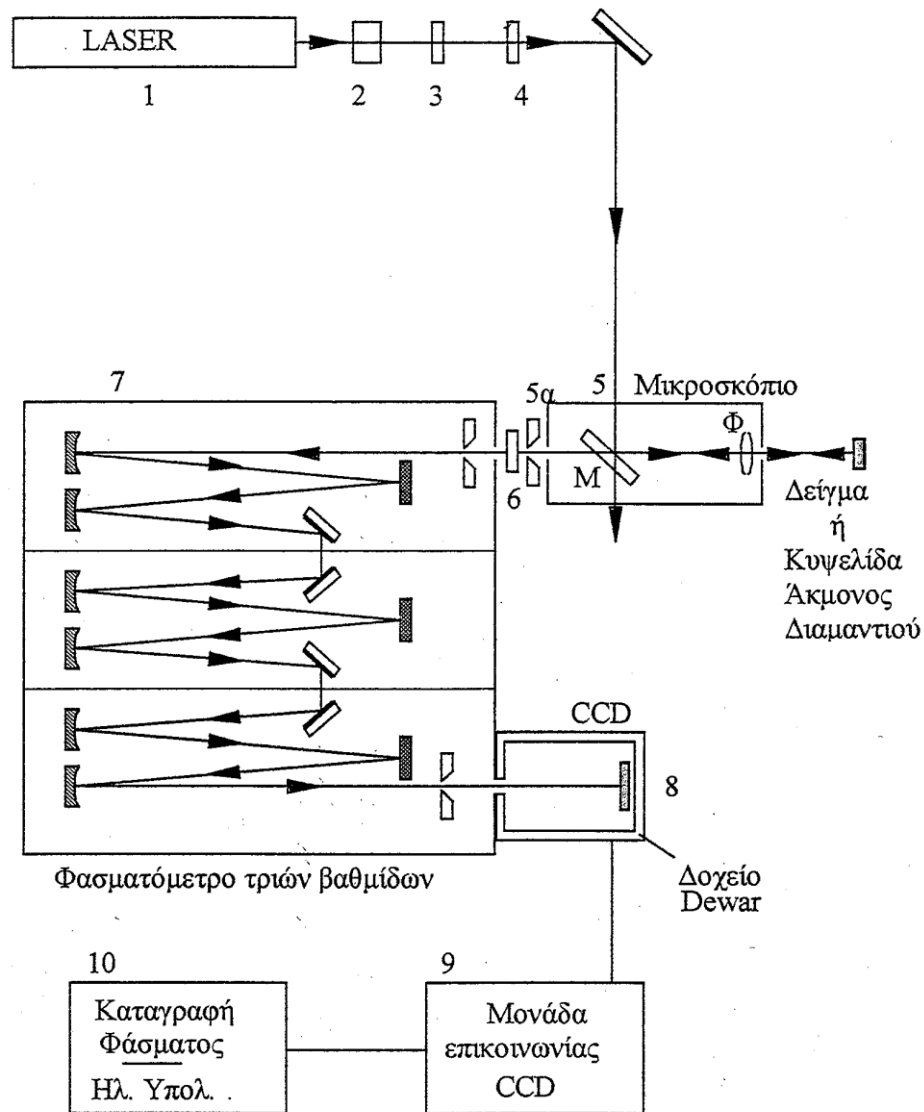
Ανεξάρτητα του μηχανισμού που εμπλέκεται, τα δεύτερης τάξης φάσματα Raman αναμένεται να παρουσιάζουν κάποια δομή που προκύπτει από τη δομή που υπάρχει στην πυκνότητα καταστάσεων δύο φωνονίων (two phonon density of states) $g_{j,j'}(\omega)$ των ζευγαριών των φωνονίων $\omega_j(q')$ και $\omega_{j'}(q'')$ που

συνδέονται με τα κρίσιμα σημεία (critical points) στις καμπύλες διασποράς (dispersion curves). Όταν οι κύριες συνεισφορές προέρχονται από τα φωνόνια με κυματοδιανύσματα κοντά στα άκρα της ζώνης Brillouin, που είναι τάξης μεγέθους μεγαλύτερα από τα κυματοδιανύσματα των φωτονίων, το τελευταίο μπορεί να παραληφθεί στην εξ. (2.43), που ανάγεται έτσι στην $\pm q'' = 0$.

Κεφάλαιο 3ο: Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Οι μετρήσεις από όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή έγιναν σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η λήψη φασμάτων micro-Raman σε όλες τις περιπτώσεις έγινε με ένα τριπλό φασματοόμετρο T6400 Jobin-Yvon εφοδιασμένο με καταγραφή μέσω CCD (Charge Coupled Device) ψύξεως υγρού αζώτου και μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό x50. Για τη διέγερση των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν λέιζερ (laser) αερίου Ar⁺ και He-Ne που εκπέμπουν μονοχρωματικό και πολωμένο ορατό φως. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τις μετρήσεις ήταν τα 514.5 nm του Ar⁺.

Το λέιζερ αερίου (No 1, Σχ. 3.1), εκτός από το ορατό φως, εκπέμπει και γραμμές πλάσματος (plasma lines) και ένα ασθενές υπόβαθρο (συνεχές φάσμα) από την καθοδική αίγλη, που είναι δυνατόν να βρεθούν στην μετρούμενη Stokes ή anti-Stokes περιοχή του φάσματος. Για την απόρριψη αυτών των γραμμών πλάσματος και του υποβάθρου η εκπεμπόμενη από το λέιζερ δέσμη φωτός διέρχεται από ένα ρυθμιζόμενο φίλτρο διέγερσης (SPEX 1450 Tunable Excitation Filter monochromator) (No 2, Σχ. 3.1). Το φίλτρο καθώς και η πορεία της δέσμης σε αυτό φαίνεται στο Σχ. 4.2. (από την αναφορά [3.1]). Το φίλτρο αυτό αποτελείται από (α) έναν μικρό καθρέπτη ο οποίος αυξάνει τη διάμετρο του ίχνους του λέιζερ στο φράγμα περίθλασης, αφού αυτό ανακλαστεί πρώτα στον μεγάλο καθρέπτη, (β) ένα φράγμα περίθλασης, περιοχής λειτουργίας 400-633 nm, εύρους ζώνης διέλευσης 0,5 nm (ή ~17-20 cm⁻¹ αναλόγως του μήκους κύματος), βαθμού απόδοσης 50%, 1200 εγχαράξεων/mm και διαστάσεων 12.7x12.7 mm, το οποίο προκαλεί φασματική διασπορά του εισερχόμενου φωτός 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 μικρομέτρου συνδεδεμένου με τη βάση στήριξης του οπτικού φράγματος. Το τυπικό εύρος της ζώνης διέλευσης των φίλτρων συμβολής είναι περίπου 1 nm ή 35-40 cm⁻¹.



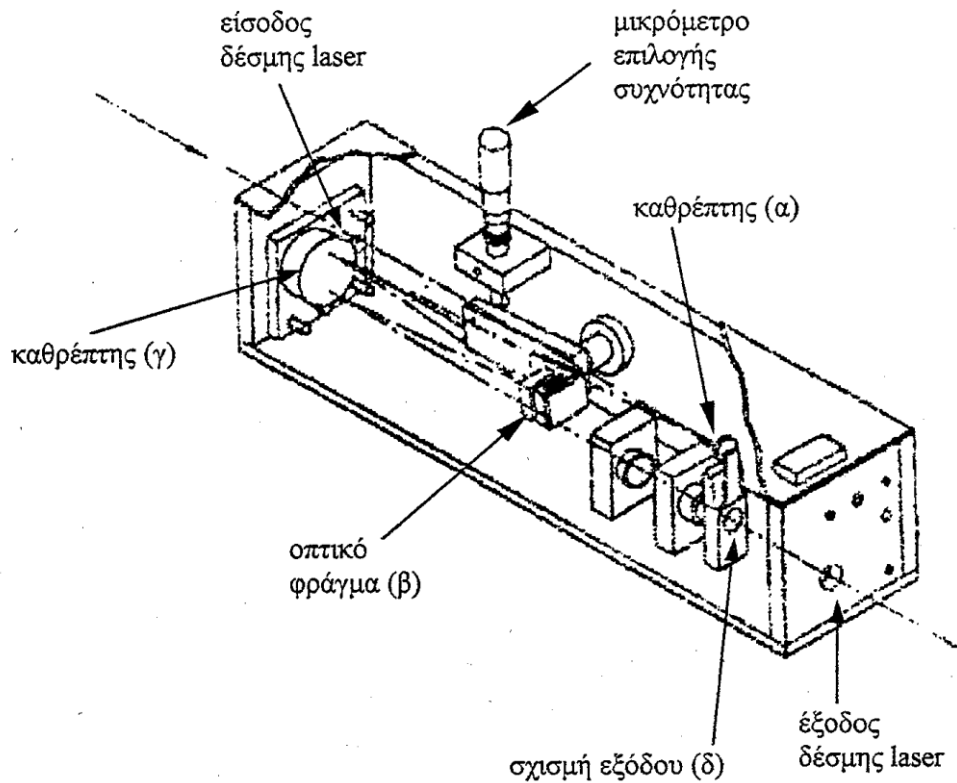
Σχ. 3.1. Η πειραματική διάταξη της σκέδασης Raman.

Ενας απορροφητής δέσμης (No 3, Σχ. 3.1) χρησιμοποιείται στην περίπτωση που η φωτεινή ισχύς του laser δεν μπορεί να μειωθεί κάτω από ένα όριο χωρίς το laser να παρουσιάσει αστάθεια λειτουργίας ή άλλα προβλήματα.

Κατόπιν, η δέση διέρχεται από έναν περιστροφέα πόλωσης (No 4 Σχ. 3.1) μέσω του οποίου ρυθμίζουμε την κατεύθυνση της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός στο δείγμα.

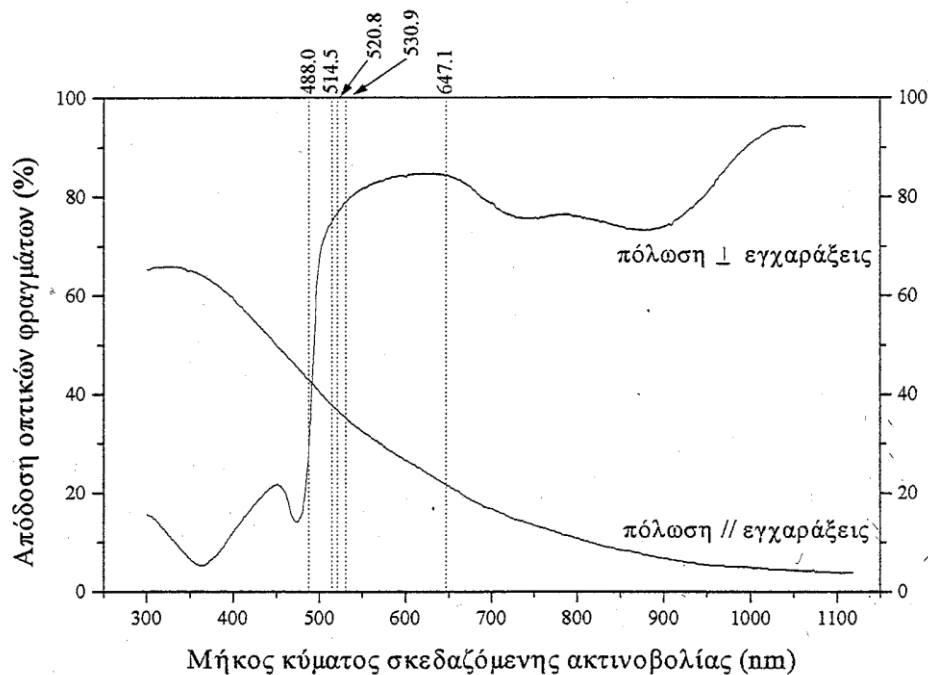
Στη συνέχεια η δέση οδηγείται στο μικροσκόπιο (No 5, Σχ. 3.1), όπου το μεγαλύτερο μέρος της ανακλάται, με τη βοήθεια ενός διαχωριστή δέσμης M

(beam splitter), στον αντικειμενικό φακό Φ , κάτω από τον οποίο έχει τοποθετηθεί το δείγμα. Ταυτόχρονα, το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται από τον ίδιο φακό και μέσω του διαχωριστή δέσμης οδηγείται στην είσοδο του φασματομέτρου (No 7, Σχ, 3.1). Η επιλογή της πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός γίνεται με τη βοήθεια ενός αναλυτή ο οποίος παρεμβάλλεται στη δέσμη πριν την είσοδό της στο φασματομέτρο (No 6, Σχ, 3.1). Ο συνδυασμός του αναλυτή με τον περιστροφέα πόλωσης (No 3), επιτρέπει την επιλογή των διευθύνσεων πόλωσης του σκεδαζόμενου και προσπίπτοντος φωτός να συμπίπτουν με ορισμένες κρυσταλλικές διευθύνσεις του δείγματος. Αυτοί είναι οι λεγόμενοι κανόνες επιλογής της σκέδασης Raman, με τους οποίους καθίσταται δυνατός ο έλεγχος των στοιχείων του τανυστή Raman των φωνονίων της υπό μελέτη ένωσης. Η απόδοση των οπτικών φραγμάτων είναι διαφορετική όταν η πόλωση του σκεδαζόμενου από αυτά φωτός είναι παράλληλη ή κάθετη στις εγχαραξείς τους (Σχ, 4.3, από τις αναφορές [2.20] και [3.1]) και εξαρτάται από το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ. Έτσι, ανάλογα με τις γεωμετρικές σκέδασης που ενδιαφέρουν κάθε φορά και το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ που επιλέγεται, γίνεται προσπάθεια ώστε ο αναλυτής (μετά από τους απαραίτητους ελέγχους με λήψεις των ίδιων φασμάτων με και χωρίς αναλυτή) να μην χρησιμοποιείται. Αυτή η πρακτική βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα των φασμάτων, καθώς ο αναλυτής απορροφά προσεγγιστικά τα $2/3$ της διερχόμενης από το διαχωριστή M σκεδαζόμενης δέσμης. Για το λόγο αυτό, στις μετρήσεις που ελήφθησαν για την παρούσα εργασία, η χρήση του αναλυτή παραλείφθηκε εντελώς.



Σχ.3.2 Το φίλτρο διέγερσης στην πειραματική διάταξη.

Μέσα στο φασματοόμετρο με κατάλληλη περιστροφή των ολογραφικών φραγμάτων περίθλασης, αφού απορριφθεί η ελαστικά σκεδαζόμενη δέσμη (Rayleigh) του λέιζερ, επιλέγεται και οδηγείται αναλυμένο επάνω στην υψηλής ευαισθησίας (Ρεύμα σκότους: 1 ηλεκτρόνιο/κυψελίδα/ώρα) επιφάνεια του CCD (No 8, Σχ. 3.1) εκείνο το τμήμα της σκεδαζόμενης δέσμης που περιέχει τις διεγέρσεις (φωνόνια, μαγνόνια, κ.λ.π.) που ενδιαφέρουν. Ανάλογα με το ποιο μέρος της σκεδαζόμενης δέσμης έχει οδηγηθεί αναλυμένο στον ανιχνευτή, μπορεί να ληφθεί ένα τμήμα του φάσματος Stokes ή anti-Stokes του υλικού.



Σχ. 3.3. Απόδοση των οπτικών φραγμάτων του φασματομέτρου ως συνάρτηση του μήκους κύματος για πόλωση του εισερχομένου μονοχρωματικού φωτός κάθετα και παράλληλα στις εγχαραάξεις τους.

Ο ανιχνευτής CCD είναι μια σύγχρονη, πολύ υψηλής ευαισθησίας, τεχνική πολυκαναλικής καταγραφής δεδομένων. Η καταγραφή της αναλυμένης δέσμης εκτελείται πάνω σε μια επιφάνεια χωρισμένη σε πολύ μικρές φωτοευαίσθητες κυψελίδες (pixels). Σε κάθε κυψελίδα αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό φορτίο ανάλογο του αριθμού των προσπιπόντων σε αυτό φωτονίων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η διδιάστατη χωρική απεικόνιση των συχνοτήτων της αναλυμένης φωτεινής δέσμης. Επιπλέον, η επιφάνεια του CCD ψύχεται με υγρό άζωτο για τη μείωση του ρεύματος σκότους (dark current), δηλαδή του θερμικού θορύβου όταν δεν προσπίπτει καθόλου φως. Το πλήθος και οι διαστάσεις των κυψελίδων του ανιχνευτή (άξονας ενέργειας ή διασποράς 1152 κυψελίδες x 22.5 μm/κυψελίδα = 25.9 mm, άξονας εγκάρσιος στη διασπορά 298 κυψελίδες x 22.5 μm/κυψελίδα = 6.7 mm) θέτουν όρια στη φασματική περιοχή που μπορεί ταυτόχρονα να σαρωθεί από το φασματόμετρο και καθορίζουν τη διακριτική ικανότητά του. Επειδή, κατ' αναλογία με την ανάλυση λευκού φωτός από πρίσμα, η διασπορά που προκαλούν τα οπτικά φράγματα εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας σε αυτά ακτινοβολίας (αύξουσα συνάρτηση του μήκους κύματος) η φασματική περιοχή που μπορεί ταυτόχρονα να σαρωθεί από το φασματόμετρο εξαρτάται από το μήκος κύματος της γραμμής λέιζερ που

χρησιμοποιείται. Κατά συνέπεια, το ίδιο ισχύει και για την διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου. Επιπλέον το λογισμικό του φασματομέτρου παρέχει τη δυνατότητα, χρησιμοποίησης των κυψελίδων κατά ομάδες των 2, 3, 4 κ.λ.π. κυψελίδων κατά μήκος και των δυο αξόνων του ανιχνευτή. Αυτό σημαίνει ότι το φορτίο που μετράται στις κυψελίδες του ανιχνευτή που ανήκουν στην ίδια ομάδα, αθροίζεται και αντιστοιχίζεται σε μια «συνισταμένη κυψελίδα». Το πλεονέκτημα αυτής της ομαδοποίησης (binning) των κυψελίδων ανά m σε πλήθος είναι ότι βελτιώνει το λόγο σήματος (S , signal) προς θόρυβο (N , noise) του φάσματος, S/N κατά έναν παράγοντα: $(S/N)(\text{binning } m) = (S/N)(\text{binning } 1) \sqrt{m}$ σε σχέση με την ομαδοποίηση ανά μία κυψελίδα. Το μειονέκτημα είναι ότι έτσι ελαττώνεται η διακριτική ικανότητα (ΔI) του φασματομέτρου, προφανώς κατά έναν παράγοντα: $\Delta I(\text{binning } m) \approx \Delta I(\text{binning } 1) / \sqrt{m}$. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ομαδοποίηση ανά μια κυψελίδα μόνο, ενώ, για τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν και για φασματικές περιοχές Stokes κοντά στη συχνότητα του λέιζερ η διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου φαίνεται στον πίνακα 3.1 .

Πίνακας 3.1 Εξάρτηση της διακριτικής ικανότητας του φασματομέτρου από το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας

Μήκος κύματος (nm)	Συχνότητα (cm^{-1})	Διακριτική ικανότητα του φασματομέτρου (cm^{-1} /κυψελίδα) για ομαδοποίηση ανά 1 κυψελίδα
488.0	20491.8	0.7
514.5	18835.9	0.5
530.9	15453.6	0.5

Στη συνέχεια μια μονάδα επικοινωνίας (No 9, Σχ. 3.1) συνδέει το CCD με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή ελέγχου (No 10, Σχ. 3.1). Αυτή η μονάδα τροφοδοτεί με ισχύ το CCD και ενισχύει και ψηφιοποιεί το σήμα του, δηλαδή το ηλεκτρικό φορτίο ανά κυψελίδα. Το σήμα, τέλος, αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή με τη μορφή του φάσματος του Σχ.3.1, όπου στον έναν άξονα

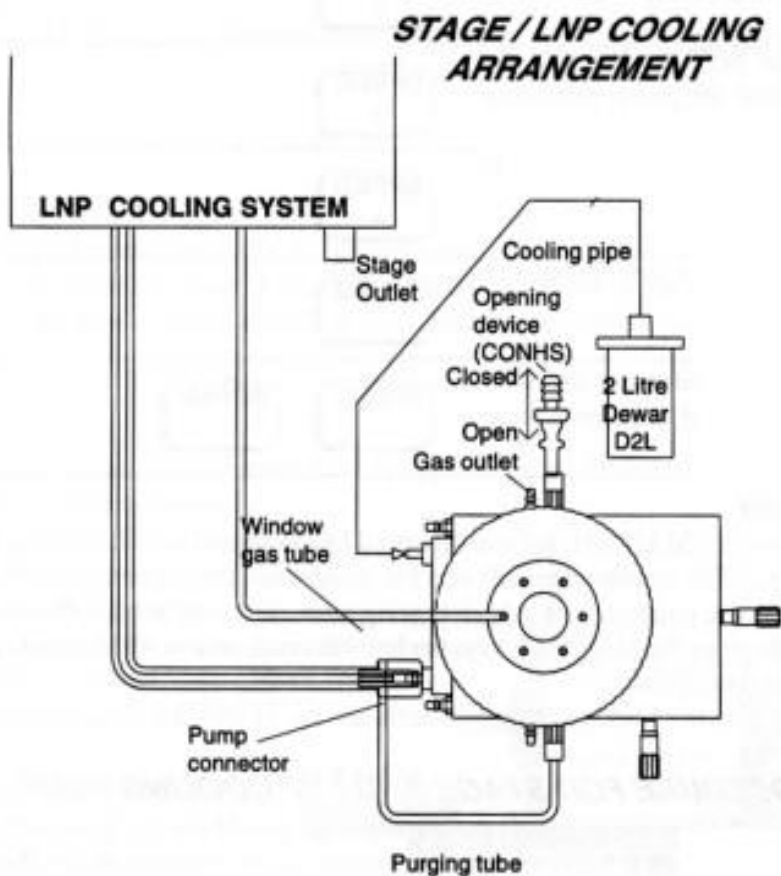
είναι οι συχνότητες (ή οι κυψελίδες) και στον άλλο άξονα η ένταση του φωτός (ή αριθμός φωτονίων/κυψελίδα).

Επιπροσθέτως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα πολύ βασικό στοιχείο για την μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση της προσφερόμενης από το όργανο είναι η βαθμονόμησή του. Καθώς το τμήμα της σκεδαζόμενης δέσμης που προσπίπτει στον φωτοευαίσθητο ανιχνευτή ελέγχεται από τη θέση των φραγμάτων περίθλασης και των διαφόρων σχισμών και τα εξαρτήματα με τη σειρά τους ελέγχονται ή αποτελούνται από διάφορα μηχανικά μέρη, είναι αναμενόμενο να υπάρχουν μικρο μεταβολές της φασματικής περιοχής που ανιχνεύεται από το φασματομέτρο. Αυτές οι μεταβολές, της τάξης μερικών cm^{-1} , μπορεί να οφείλονται είτε στις μη γραμμικές μετατοπίσεις των φραγμάτων περίθλασης σε περίπτωση αλλαγής φασματικής περιοχής, είτε σε φαινόμενα διαστολής/συστολής λόγω μεταβολών στη θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση μας η συνηθέστερη αιτία είναι η δεύτερη: ο ρυθμός μετατόπισης του οργάνου στη θερμοκρασιακή περιοχή των 295K είναι $\sim 1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Είναι έτσι απαραίτητη η βαθμονόμηση του οργάνου πριν και μετά από κάθε μέτρηση. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται με τη χρήση είτε του τοπικού φωνονίου του κρυσταλλικού Si (521 cm^{-1}) από μια ψηφίδα Si, είτε κάποιας ηλεκτρονικής διεγέρσης εκπεμπόμενης από μια λυχνία ευγενούς αερίου (He, Ne, Xe, Kr), είτε κάποιας από τις γραμμές πλάσματος. Στην παρούσα εργασία και σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το φωνόνιο των 521 cm^{-1} του πυριτίου, ενώ δόθηκε προσοχή στην αποφυγή της μετατόπισης του λόγω θερμοκρασιακής μεταβολής πριν και μετά τη λήψη μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στις περισσότερες περιπτώσεις (90-95%) η ανιχνευόμενη μετατόπιση ήταν της τάξης του 0.5 cm^{-1} , ενώ σε λίγες περιπτώσεις (5-10%) έφτανε μέχρι $2-3 \text{ cm}^{-1}$ και τα φάσματα διορθώθηκαν ανάλογα.

Η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο Σχ, 3.1 μπορεί να εφαρμοστεί στη μελέτη εκτός των οπτικών φωνονίων, σε μια μεγάλη ποικιλία στοιχειωδών κρυσταλλικών διεγέρσεων, όπως τα μαγνόνια, οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις, τα πλασμόνια, κ.α. Η ίδια βασικά πειραματική διάταξη, με την αφαίρεση του μικροσκοπίου και την τοποθέτηση κατάλληλων φακών συλλογής, τόσο πριν όσο και μετά το δείγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μακροσκοπικές μετρήσεις. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε γεωμετρία σκέδασης.

Για την ψύξη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα THMS600 και η μονάδα ελέγχου LNP95 / 95 της Linkam scientific instruments. Η κυψελίδα THMS600 είναι οπτικά διαπερατή και παρέχει τη δυνατότητα μετάβασης του δείγματος από τους 77 έως τους 873K με ελεγχόμενο ρυθμό και ακρίβεια της

τάξης του 0.1K στην επιφάνεια του δίσκου υποδοχής του δείγματος. Στις περιπτώσεις bulk δειγμάτων, η θερμοκρασιακή απόκλιση από την επιφάνεια μέτρησης μπορεί να φτάσει τους 5K.



Σχήμα 3.4 : Η διάταξη του συστήματος ψύξης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη λήψη των μετρήσεων. Πηγή: <http://minerals.gps.caltech.edu/>

Αξιζει να σημειωθεί πως σε θερμοκρασίες κάτω από τους 150K το ενσωματωμένο στην κοψελίδα σύστημα απομάκρυνσης των υδρατμών από την εξωτερική επιφάνεια της κοψελίδας (window gas tube) δεν παρήχε κανή ροή αζώτου και στάθηκε απαραίτητη η χρήση εξωτερικού συστήματος προκειμένου να ληφθούν οι μετρήσεις.

Κεφάλαιο 4^ο: Περιγραφή των δειγμάτων

4.1 Τα δείγματα

Συνολικά μετρήθηκαν 4 δείγματα της σειράς του $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, με $x=0.03, 0.05, 0.25, 0.35$. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε ένα φάσμα θερμοκρασιών από 273 έως 77K, με βήμα 10K, αφού πρώτα έγινε μέτρηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκειμένου να βρεθεί ο κατάλληλος μικροκρύσταλλος στο κάθε δείγμα. Όλες οι μετρήσεις ελήφθησαν με μεγέθυνση 100x και με τη χρήση φακού μακράς εστίασης.

4.2 Παρασκευή των δειγμάτων^[1]

Τα πολυκρυσταλλικά δείγματα NdFeAsO συνετέθησαν σε ατμοσφαιρική πίεση σε εκκενωμένες φιάλες χαλαζία. Σκόνες NdAs , NdP , Fe_2O_3 και Fe υψηλής καθαρότητας ($\geq 99.95\%$) ζυγίστηκαν σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αναλογία, αλέσθηκαν και συμπιέστηκαν σε σφαιρίδια τα οποία τοποθετήθηκαν στη συνέχεια σε χοάνες αργιλίου (*alumina crucibles*). Οι χοάνες φορτώθηκαν στη συνέχεια στις φιάλες χαλαζία, εκκενώθηκε ο αέρας και αντικαταστάθηκε από αέριο Αργό ($\sim 0.2 \text{ atm}$) και σφραγίστηκαν. Οι φιάλες θερμάνθηκαν αργά ως τους 660 °C, θερμοκρασία η οποία διατηρήθηκε για 3 ώρες. Κατόπιν η θερμοκρασία ανέβηκε στους 1060 °C όπου διατηρήθηκε για 100 ώρες και στη συνέχεια οι φιάλες εμβαπτίστηκαν σε κρύο νερό. Όλες οι διαδικασίες σχετικά με την παρασκευή των δειγμάτων έλαβαν χώρα σε σφραγισμένο θάλαμο, εξαιτίας της τοξικότητας του Αρσενικού.

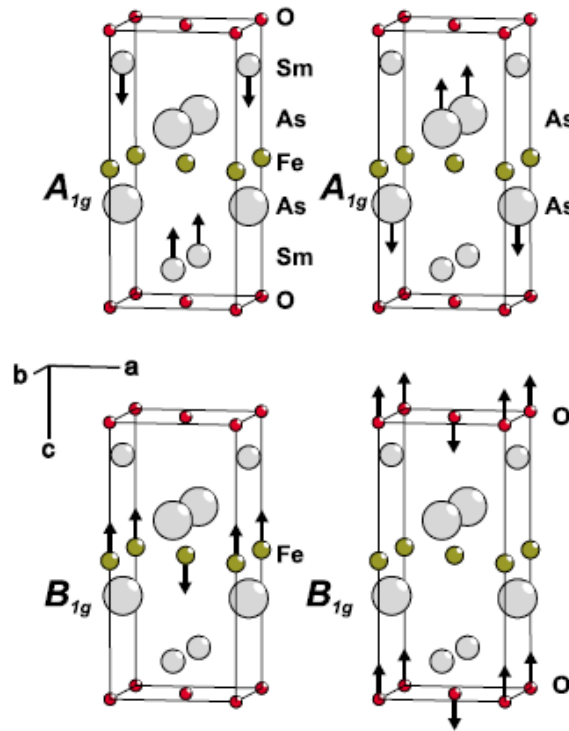
4.3 Περιγραφή της γενικότερης ένωσης και ταυτοποίηση των ζωνών Raman στα 4 δείγματα.

Το $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ έχει τετραγωνική συμμετρία σε θερμοκρασία δωματίου και ο εμπλουτισμός με φθόριο πιστεύεται ότι περιορίζει την ορθορομβική μετάβαση που λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες στη μη-εμπλουτισμένη ένωση^[2,3]. Η γεωμετρία xx που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία μελετά τις A_{1g} και B_{1g} συμμετρίες. Σε συμφωνία με τα δεδομένα και την ανάλυση των Hadjiev *et al.*^[4] για το μη-εμπλουτισμένο SmFeAsO , βρέθηκαν 4 ενεργά κατά Raman φωνόνια. Δύο από αυτά έχουν συμμετρία B_{1g} και τα υπόλοιπα δύο έχουν συμμετρία A_{1g} . Οι τανυστές Raman των δύο συμμετριών είναι οι:

$$A_{1g}(x^2 + y^2, z^2) \rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$$

$$B_{1g}(x^2 - y^2) \rightarrow \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Ενώ τα ιδιοδιανύσματα τους φαίνονται στο σχήμα 4.1:



Σχήμα 4.1: Τα ιδιοδιανύσματα με συμμετρίες A_{1g} και B_{1g} στις ενώσεις με γενικό τύπο $ReFeAsO$, (όπου Re: σπάνια γαία. Στο σχήμα: Sm).

Η ταυτοποίησή τους δημοσιεύτηκε από τους Hadjiev *et al.*^[4]: οι τρόποι ταλάντωσης στα 167 και 202 cm^{-1} προκύπτουν από τις εγκάρσιες κινήσεις των ατόμων του Νεοδυμίου και του Αρσενικού αντίστοιχα και οι B_{1g} τρόποι στα 210 και 335 cm^{-1} προκύπτουν από τις εγκάρσιες κινήσεις των ατόμων του σιδήρου και του οξυγόνου αντίστοιχα. Αναφέρονται επίσης 4 φωνόνια με συμμετρία E_g και ιδιοδιανύσματα κατά το επίπεδο ab , τα οποία δεν παρατηρήθηκαν στις μετρήσεις μας. Εκτός από την κορυφή του σιδήρου, οι συχνότητες των φωνονίων αλλάζουν πολύ λίγο με τη μεταβολή της συγκέντρωσης x . Η σκλήρυνση της συχνότητας του σιδήρου με την αύξηση του x είναι συνεπής με τα δεδομένα των Le Tacon *et al.* ^[5] που επίσης αναφέρουν σκλήρυνση αυτής της κορυφής μεταξύ $x=0$ και $x=0.15$.

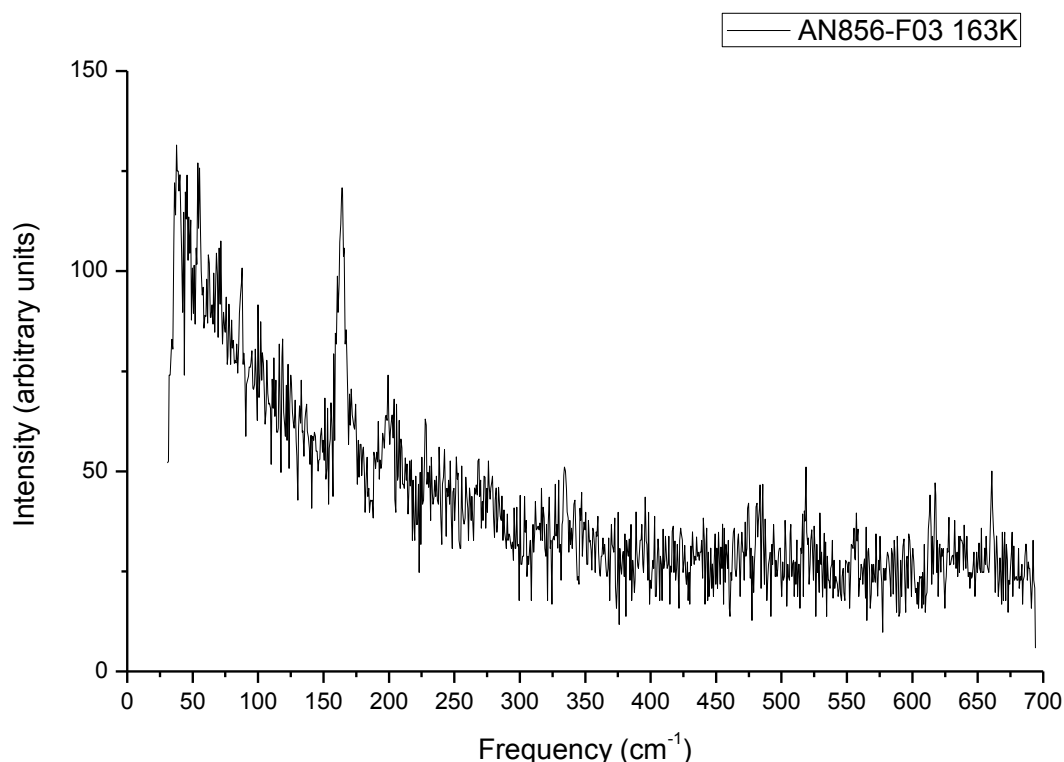
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των δεδομένων που παρουσιάζονται εδώ είναι ότι όλες οι κορυφές είναι συμμετρικές - αντί για την ασύμμετρη μορφή F_{ano} . Δευτερευόντως, υπάρχει σημαντική απόσταση ανάμεσα στα εύρη των

κορυφών που οφείλονται στα διαφορετικά στοιχεία των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το μέσο εύρος (HWHM, half width at half maximum) της κορυφήστου σιδήρου έχει τιμή $\sim 2\text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου ανεξαρτήτως της τιμής του x . Αυτή η τιμή είναι σημαντικά χαμηλότερη απ' ό,τι στους χαλκίτες όπου το HWHM των περισσοτέρων φωνονίων σε θερμοκρασία δωματίου είναι τουλάχιστον 5cm^{-1} . Επιπρόσθετα, στους χαλκίτες, αρκετά φωνόνια επιδεικνύουν έντονη σύζευξη με το ηλεκτρονικό συνεχές και έχουν ένα χαρακτηριστικό ασύμμετρο σχήμα καμπύλης Fano^[6]. Αντίστοιχα, εκτός από την πλάτυνση του φωνονίου της γραμμής του Νεοδυμίου με την αύξηση του x , ο εμπλουτισμός με φθόριο έχει πολύ περιορισμένη επίδραση στα πλάτη, τις θέσεις και τα ίδια τα σχήματα των φωνονίων, και πάλι σε αντίθεση με χαλκίτες όπως το Y-123, ή σε μικρότερο βαθμό το Bi-2212, όπου οι γραμμές των φωνονίων επανακανονικοποιούνται σε μεγάλο βαθμό με τον εμπλουτισμό^[7-10]. Συνολικά, οι παρατηρήσεις αυτές συνιστούν έναν μάλλον ασθενή συσχετισμό μεταξύ των ομοεπίπεδων πολωμένων ενεργών κατά Raman φωνονίων και των ηλεκτρονικών βαθμών ελευθερίας στα οξυπνικτίδια. Σημειώνεται ότι έχει επίσης αναφερθεί^[11] ένας ισχυρός συσχετισμός του ομοεπίπεδου τρόπου αναπνοής του σιδήρου ο οποίος δεν έγινε ορατός κατά τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 5^ο: Παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων

5.1 Δείγμα 1^ο: AN856-F03, NdFeAsO_{0.97}F_{0.03}

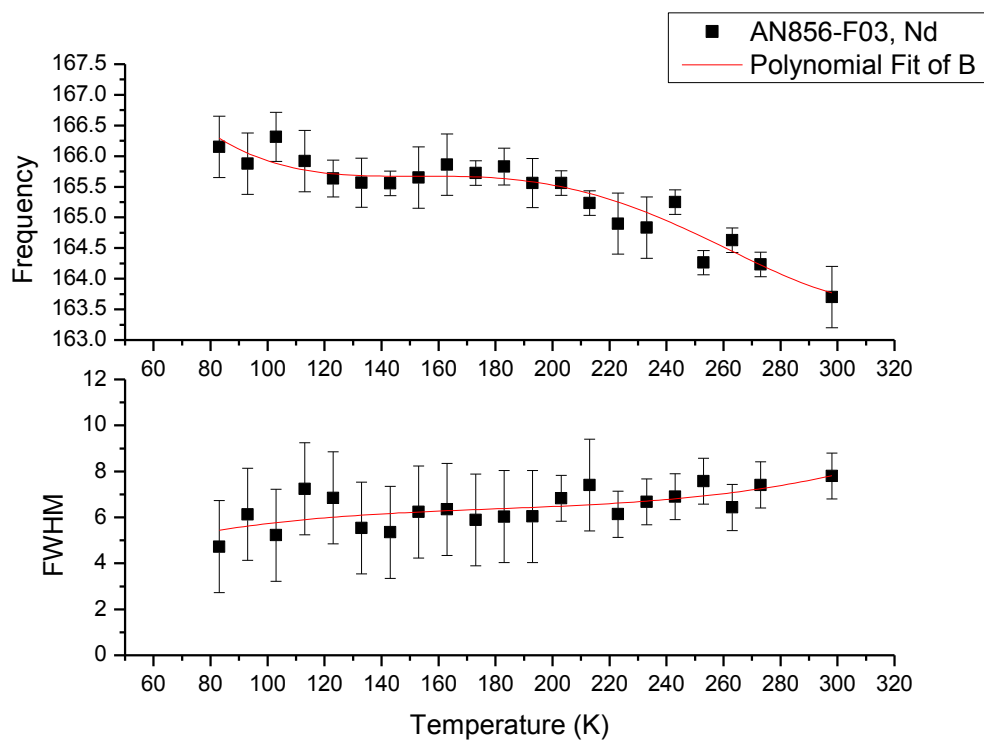
Η πρώτη συγκέντρωση που μετρήθηκε έχει χημική σύσταση NdFeAsO_{0.97}F_{0.03}. Καθώς το ποσοστό του Οξυγόνου στο δείγμα AN 856-F03 είναι κάτω από 0.08 που είναι και το κρίσιμο ποσοστό ώστε να γίνει το δείγμα υπεραγώγιμο, το πρώτο δείγμα ήταν αντισηρομαγνητικό, με θερμοκρασία μετάβασης στην αντισηρομαγνητική φάση $T_N = 90\text{K}$. Η δομική αλλαγή φάσης είναι περίπου $T_s = 150\text{K}$ ^[1]. Χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου δείγματος είναι ότι οι κορυφές του Αρσενικού και του Σιδήρου αλληλοεπικαλύπτονται στα περισσότερα φάσματα. Ως εκ τούτου, διακρίνεται το φωνόνιο του Νεοδυμίου στα 165 cm^{-1} και μια ασθενική κορυφή στα $\sim 205\text{ cm}^{-1}$ η οποία αποτελεί υπέρθεση των κορυφών του Αρσενικού και του Σιδήρου.



Σχήμα 5.1: Χαρακτηριστικό φάσμα Raman του δείγματος NdFeAsO_{0.97}F_{0.03} στους 163 K.

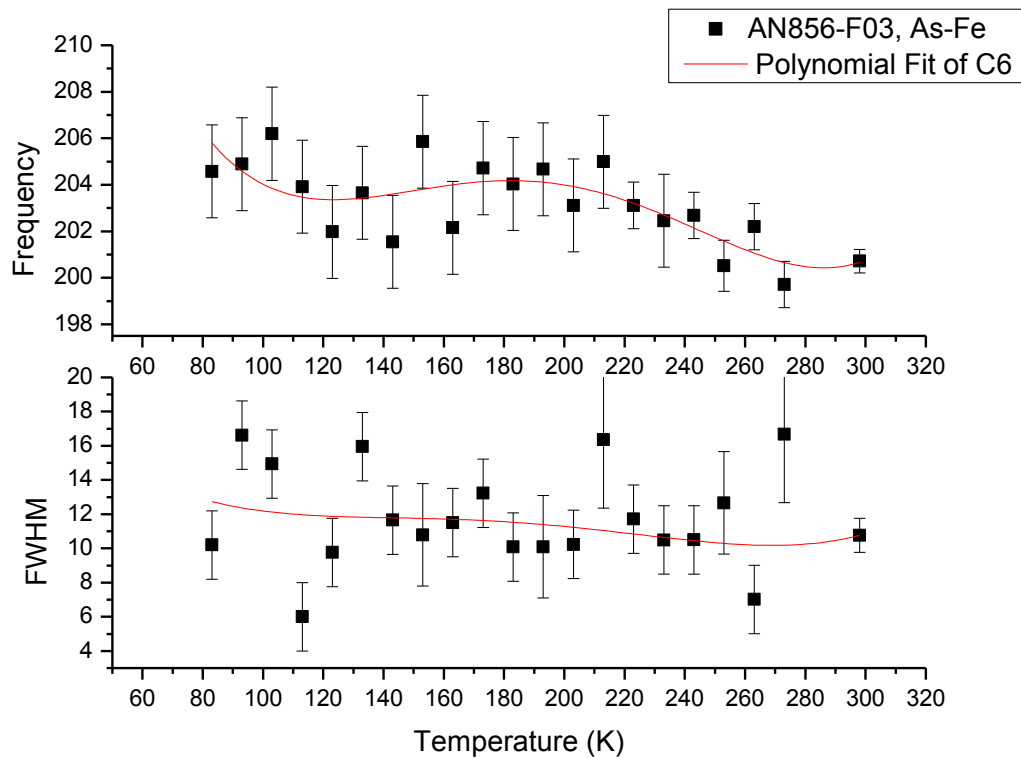
Λόγω της χαμηλής κρυσταλλικότητας του δείγματος αλλά και του περιορισμένου χρόνου λήψεως των φασμάτων για πρακτικούς λόγους, η κορυφή που αντιστοιχεί στο οξυγόνο και αναμένεται κοντά στους 230K διακρίνεται σε μερικές μόνο θερμοκρασίες.

Ως προς την μεταβολή της κορυφής του Νεοδυμίου με τη μεταβολή της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της θέσης της κορυφής με τη μείωση της θερμοκρασίας, όπως αναμένεται. Η συχνότητα υφίσταται μια μείωση γύρω στους 140K, πολύ κοντά στην θερμοκρασία όπου αναμένεται η δομική αλλαγή φάσης.



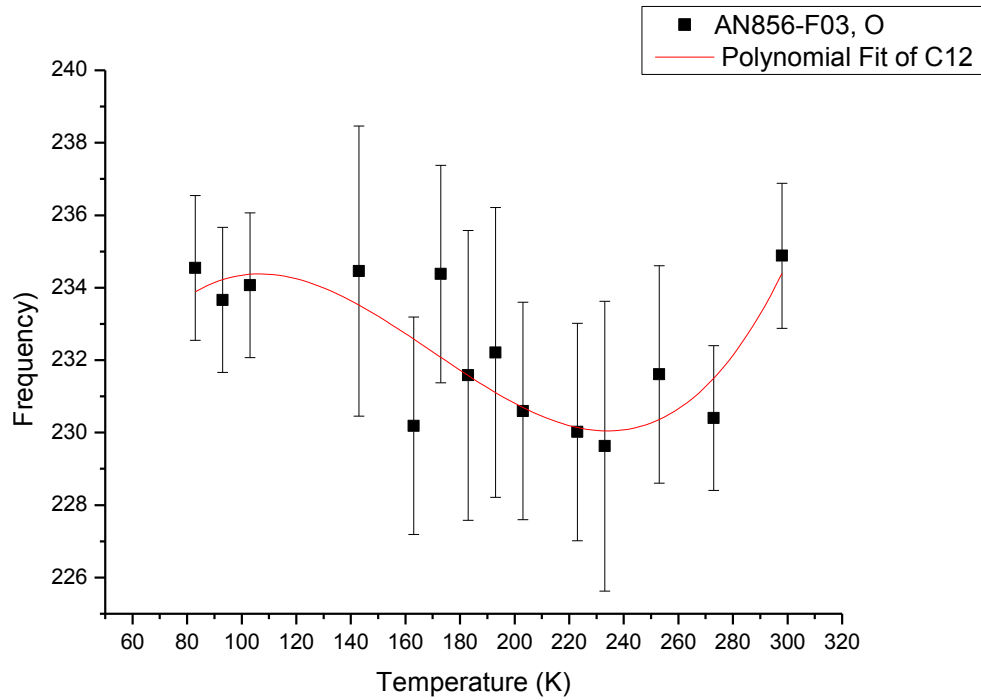
Σχήμα 5.2: Η μεταβολή της θέσης και του πλάτους της κορυφής του Νεοδυμίου συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά τη μεταβολή του εύρους της κορυφής του Νεοδυμίου, αυτή γενικά μειώνεται με την θερμοκρασία, όπως αναμένεται. Ίσως υπάρχει κάποια μεταβολή (αύξηση του εύρους) γύρω στους ~120 K, όμως το στατιστικό σφάλμα είναι μεγάλο ώστε να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα. Το μεγαλύτερο εύρος των σφαλμάτων στις χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στην μειωμένη ένταση των κορυφών με την πτώση της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου στη χειρότερη στατιστική κατά την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Γενικά τα φωνόνια των ενώσεων που μελετήθηκαν έχουν πολύ ασθενικές κορυφές και η μελέτη τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη, ιδίως όταν τα υλικά βρίσκονται σε κυψελίδα, εξ αιτίας της επιπρόσθετης απορρόφησης από το παράθυρο.



Σχήμα 5.3: Μεταβολή α) της θέσης και β) του πλάτους της κορυφής του Αρσενικού συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Τόσο η θέση όσο και το εύρος της κορυφής Αρσενικού παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά όπως του Νεοδυμίου, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Το τοπικό μέγιστο της συχνότητας εμφανίζεται στους ~180 K και μετά υφίσταται μια μείωση γύρω στους ~140 K, σε αντιστοιχία με την κορυφή του Νεοδυμίου. Η τιμή της συχνότητας στους 140 K σχεδόν συμπίπτει με τη θερμοκρασία δομικής μετάβασης από την τετράγωνη στην ορθορομβική φάση.

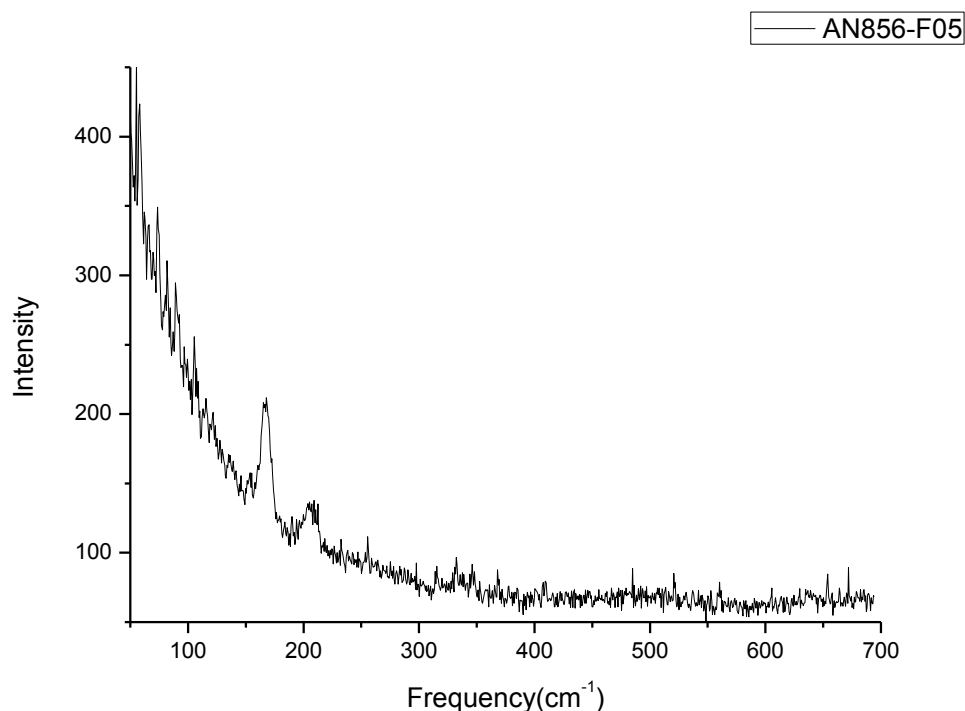


Σχήμα 5.4 : Διάγραμμα διασποράς των συχνοτήτων της κορυφής του οξυγόνου, σε όσες θερμοκρασίες αυτή ήταν ορατή.

Στο συγκεκριμένο δείγμα και σε ορισμένες μόνο θερμοκρασίες είναι ορατή και η κορυφή που αντιστοιχεί στο φωνόνιο του οξυγόνου. Οι μεγάλες τιμές των σφαλμάτων οφείλονται στη μικρή ένταση και το μεγάλο πλάτος της συγκεκριμένης κρυφής που καθιστούν δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό της εξάρτησης της συχνότητάς του από την θερμοκρασία.

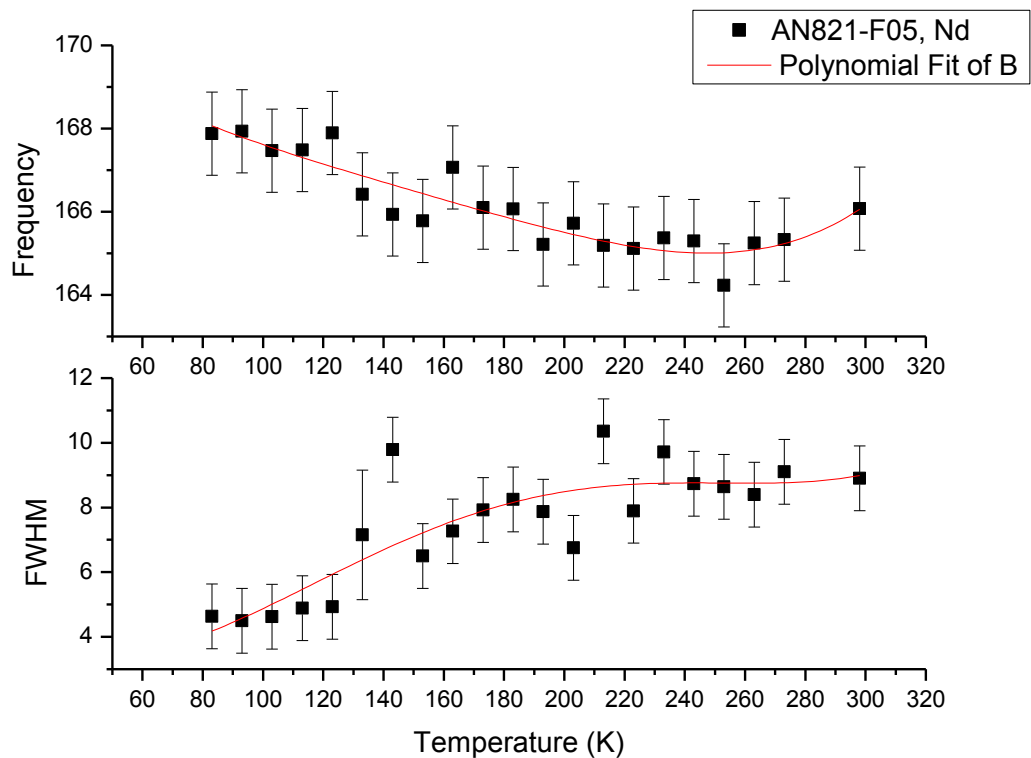
5.2 Δείγμα 2^ο: AN856-F05, NdFeAsO_{0.95}F_{0.05}

Το επόμενο μη-υπεραγώγιμο δείγμα που μετρήθηκε ήταν με συγκέντρωση φθορίου $x=5\%$. Το δείγμα AN856-F05 ήταν και το μοναδικό από τα τέσσερα δείγματα που μετρήθηκαν το οποίο ήταν σε συμπαγή (bulk) μορφή, γεγονός που διευκόλυνε κατά πολύ τη διαδικασία της μέτρησης. Η θερμοκρασία αντισιδηρομαγνητικής μετάβασης T_N είναι στους 40K και η θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης εκτιμάται σε $T_s=130K$ ^[1].



Σχήμα 5.5 Χαρακτηριστικό φάσμα Raman του δείγματος AN856–F05 με σύσταση NdFeAsO_{0.95}F_{0.05}.

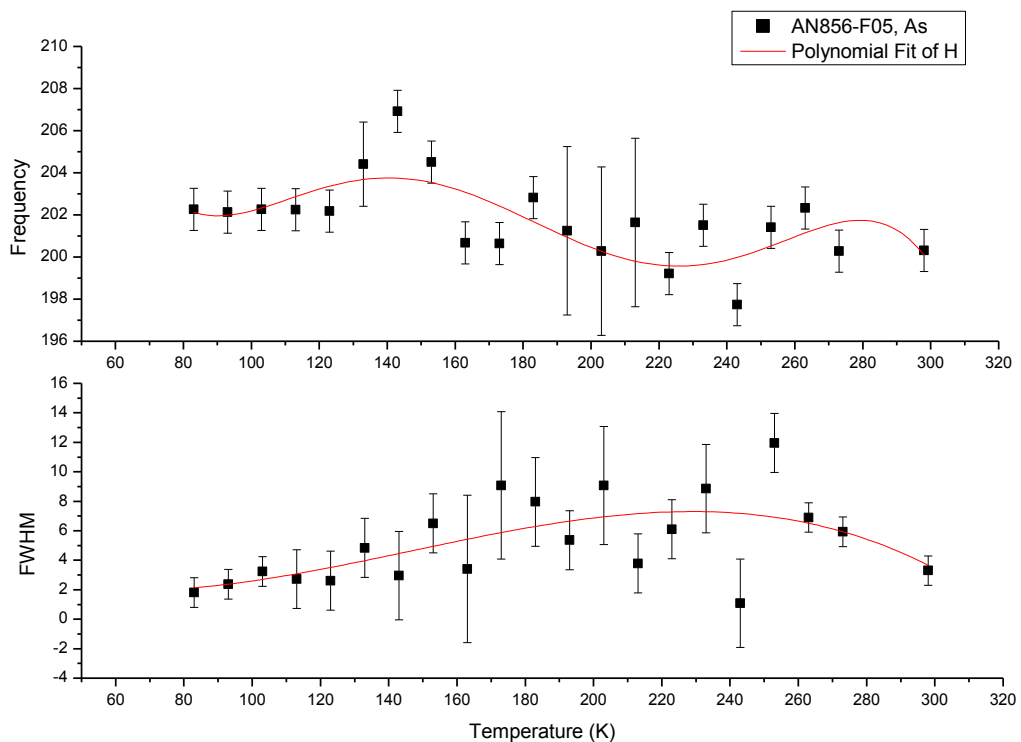
Η κορυφή του νεοδυμίου στην συγκέντρωση $x=0.05$ παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με εκείνη για $x=0.03$: παρατηρείται δηλαδή μια αύξηση της συχνότητας του φωνονίου με την πτώση της θερμοκρασίας ενώ παρατηρείται επίσης τοπικό μέγιστο στους $\sim 160K$ και πιθανό ελάχιστο στους $\sim 140K$. Η πτώση της συχνότητας στους $\sim 140K$ συμπίπτει με την τοπική ανωμαλία που παρατηρήθηκε στην προηγούμενη συγκέντρωση φθορίου και ίσως έχει κοινή αιτία. Όμως η στατιστική διακύμανση δεν μας επιτρέπει να συνάγουμε τελικά συμπεράσματα ως προς την ανωμαλία κοντά στην θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης. Επίσης, στους 120K φαίνεται να υπάρχει αλλαγή στην κλίση της καμπύλης ανάλογη με εκείνη που εμφανίζει η κορυφή του Νεοδυμίου στο προηγούμενο δείγμα.



Σχήμα 5.6: Μεταβολή της θέσης και του εύρους της κορυφής του Νεοδυμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αναφορικά με το εύρος της κορυφής που αντιστοιχεί στο φωνόνιο του Νεοδυμίου, είναι σαφής η μείωσή του με την πτώση της θερμοκρασίας, όπως αναμένεται. Οι έντονες αποκλίσεις των διαγραμμάτων στους ~140K και στους ~210K δεν είμαστε σίγουροι αν αντιστοιχούν σε πραγματικές ανωμαλίες του δείγματος ή εάν πρόκειται για σφάλματα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Σημειώνεται ότι η απόκλιση στους ~130K συμπίπτει με τη θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης T_{T-O} .

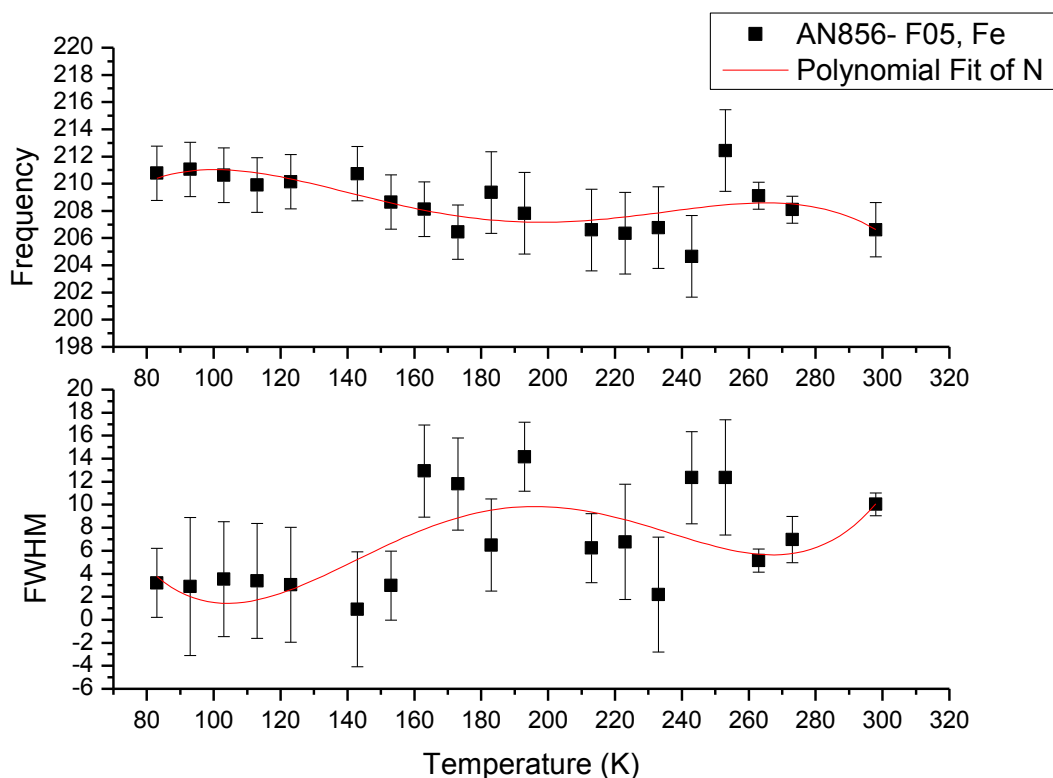
Ακολούθως μελετήθηκε η μεταβολή του φωνονίου που αντιστοιχεί στο Αρσενικό. Από τα φάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της συχνότητας του φωνονίου με την πτώση της θερμοκρασίας με χαρακτηριστικό το μέγιστο στους ~140 K. Από τους 130K και κάτω, στην ορθορομβική φάση του υλικού δηλαδή, η συχνότητα του φωνονίου παραμένει σταθερή. Η συμπεριφορά του φωνονίου υποδεικνύει πάλι μια συσχέτιση με την δομική αλλαγή φάσης.



Σχήμα 5.7: Η μεταβολή της συχνότητας και του εύρους της κορυφής που αντιστοιχεί στο φωνόνιο του Αρσενικού.

Το εύρος της κορυφής μειώνεται με την πτώση της θερμοκρασίας κύρια κάτω από τους $\sim 170\text{K}$, λόγω όμως των μεγάλων σφαλμάτων στα σημεία γύρω από αυτή τη θερμοκρασία δεν είναι δυνατόν να αποφανθούμε σχετικά με την ακριβή τιμή της θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι το εύρος μειώνεται αντί να αυξάνει για υψηλότερες θερμοκρασίες, ίσως η όλη συμπεριφορά να σχετίζεται με την δομική αλλαγή φάσης, που συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (130K).

Μελετώντας την κορυφή του σιδήρου, όσον αφορά τη μεταβολή της συχνότητας παρατηρείται μια ανωμαλία με τοπικό μέγιστο στους $\sim 250\text{K}$ ενώ κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία των 130K (στα 140K) παρουσιάζεται μια μεταβολή της εξάρτησης του συγκεκριμένου φωνονίου από την θερμοκρασία, που πιθανά να οφείλεται στην δομική αλλαγή φάσης.

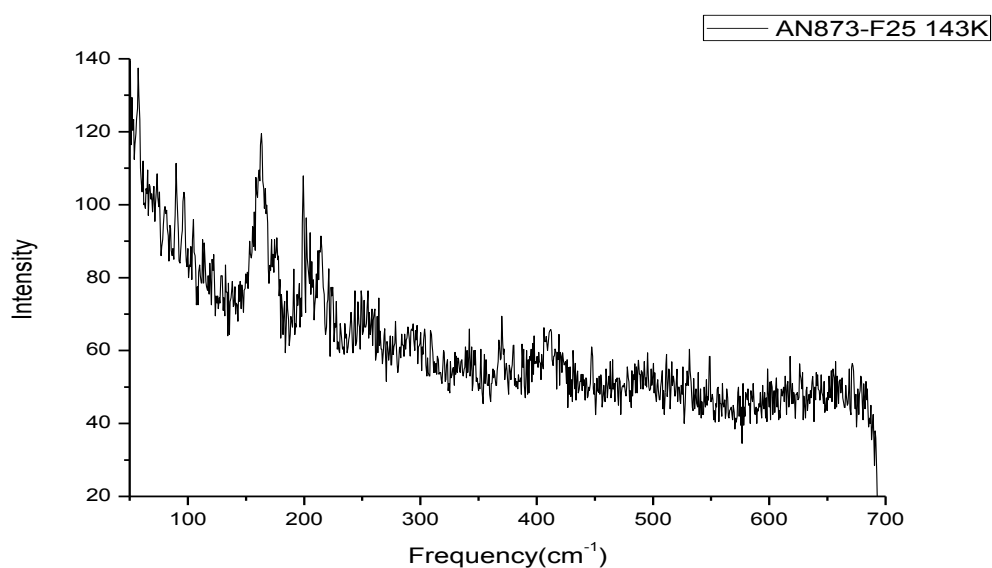


Σχήμα 5.8: Η κορυφή του Σιδήρου γύρω από τα 210 cm^{-1} στο δείγμα AN856-F05

Το διάγραμμα που αφορά τη μεταβολή του εύρους της κορυφής δεν οδηγεί σε κάποιο συμπέρασμα λόγω των στατιστικών σφαλμάτων της συγκεκριμένης κορυφής. Όμως θα πρέπει να σημειωθεί η απότομη μεταβολή (μείωση) του εύρους σε θερμοκρασία κάτω των 160K και μια σχετική σταθερότητα της συχνότητας στην περιοχή 300-160K. Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε προσπάθεια να μετρηθεί ένας μόνο συγκεκριμένος κρύσταλλος, δεδομένης όμως της δυσκολίας των μετρήσεων υπάρχει η πιθανότητα η διασπορά των ευρών να οφείλεται σε μετρήσεις σε γειτονικούς κρυσταλλίτες και κατ' επέκταση στην ανομοιογένεια του υλικού κατά τη δομική αλλαγή φάσης. Αυτή εισάγει κάποιες μικροαλλαγές στην συχνότητα, αλλά η βασική συμπεριφορά είναι αυτή που περιγράφηκε παραπάνω, η οποία υποδηλώνει κάποιες δομικές αλλαγές κάτω από την θερμοκρασία των $\sim 160\text{K}$.

5.3 Δείγμα 3^ο: NdFeAsO_{0.75}F_{0.25}

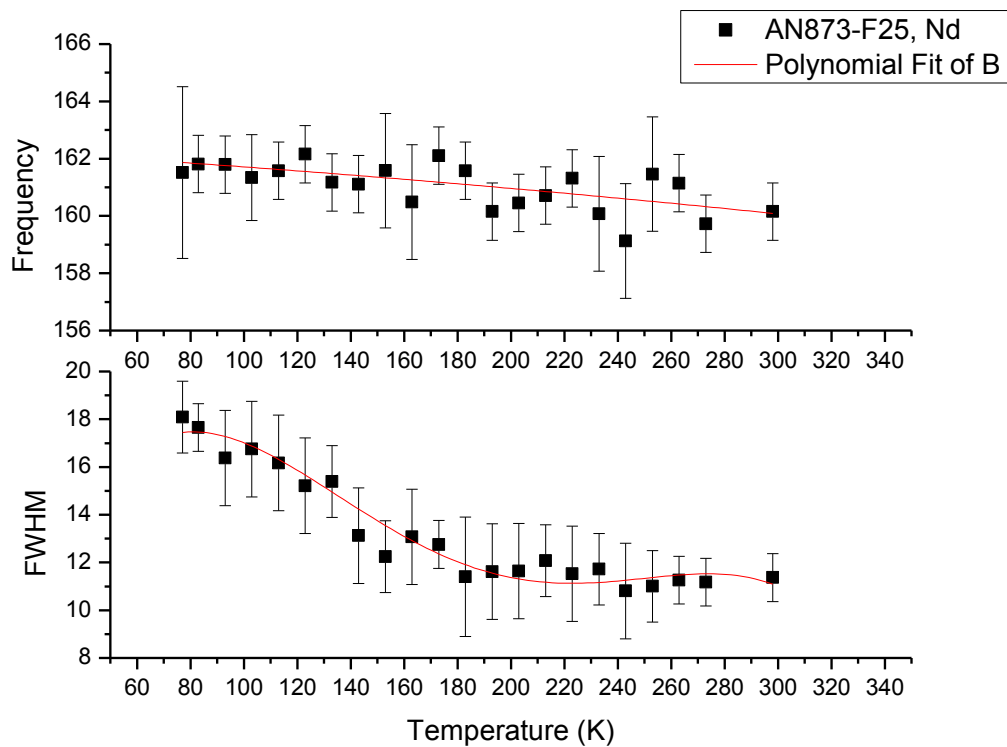
Σο επόμενο δείγμα που μετρήθηκε ο βαθμός αντικατάστασης του οξυγόνου από το φθόριο φτάνει το 25%. Στο συγκεκριμένο δείγμα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τρία, κάθε φάσμα μετρήθηκε με διάρκεια τριών κύκλων των 30 λεπτών. Κατά συνέπεια, όπως φαίνεται και από το ενδεικτικό φάσμα, η ένταση των κορυφών είναι σαφώς πιο καθαρή σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.



Σχήμα 5.9: Χαρακτηριστικό φάσμα του NdFeAsO_{0.75}F_{0.25} στους 143 K, με χρόνο λήψης του φάσματος τους τρεις κύκλους των 30 λεπτών.

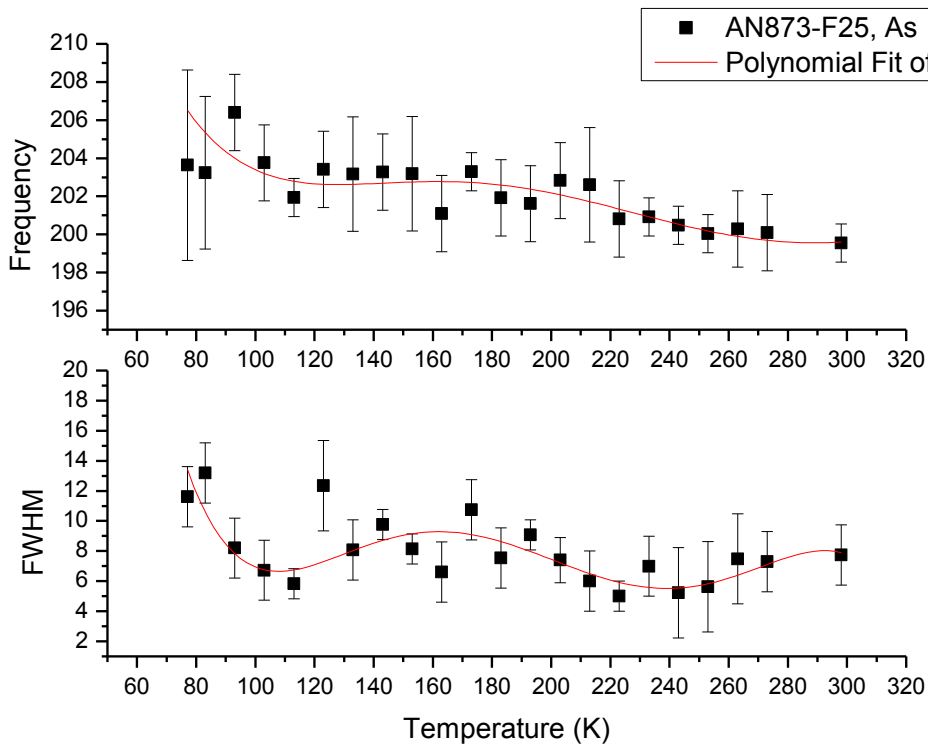
Ξεπερνώντας το ποσοστό του 8% σε φθόριο, η ένωση NdFeAsO_{0.75}F_{0.25} γίνεται υπεραγώγιμη, με κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγώγιμη φάση $T_c = 50\text{K}$. Η επίδραση που έχει η μετάβαση στην υπεραγώγιμη φάση στις συχνότητες των φωνονίων αναλύεται στο τέλος του κεφαλαίου.

Διακρίνονται καθαρά οι κορυφές του Νεοδυμίου, του Αρσενικού, του Σιδήρου καθώς και του Οξυγόνου κοντά στα 230 cm^{-1} , αν και το συγκεκριμένο φωνόνιο δεν είναι εμφανές σε ικανό αριθμό φασμάτων ώστε να είναι δυνατή η αναπαράσταση της μεταβολής του με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.10: Η μεταβολή της συχνότητας και του εύρους της κορυφής που αντιστοιχεί στο φωνόνιο του Νεοδυμίου συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας

Στο σχήμα 5.10 αναπαρίστανται οι μεταβολές της συχνότητας και του εύρους της κορυφής που αντιστοιχεί στο φωνόνιο, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αν και το διάγραμμα της συχνότητας δεν οδηγεί σε κάποιο συμπέρασμα, στο διάγραμμα της μεταβολής του εύρους διακρίνεται σαφής αλλαγή στην συμπεριφορά τους εύρους για θερμοκρασίες μικρότερες του ~140K. Πιο συγκεκριμένα, το εύρος της κορυφής φαίνεται να αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, αντί να μειώνεται όπως θα ήταν το αναμενόμενο. Η θερμοκρασία αυτή συμπίπτει με την δομική αλλαγή φάσης των μη-υπεραγωγίων υλικών. Αρχικά, με την ανακάλυψη των πνικτιδίων είχε θεωρηθεί ότι τα υπεραγωγία κράματα ήταν τετραγωνικά, αναφέρεται δε συχνά ότι η δομική αλλαγή φάσης αναστέλλεται με την αύξηση του ποσοστού του φθορίου στο δείγμα^[2-6]. Όμως έχουν παρατηρηθεί μια σειρά ανωμαλίες σε υπεραγωγία δείγματα, που πιθανά σχετίζονται με την αρχή της μετάβασης σε ορθορομβική φάση, ακόμη και για τα υπεραγωγία υλικά^[7, 8].

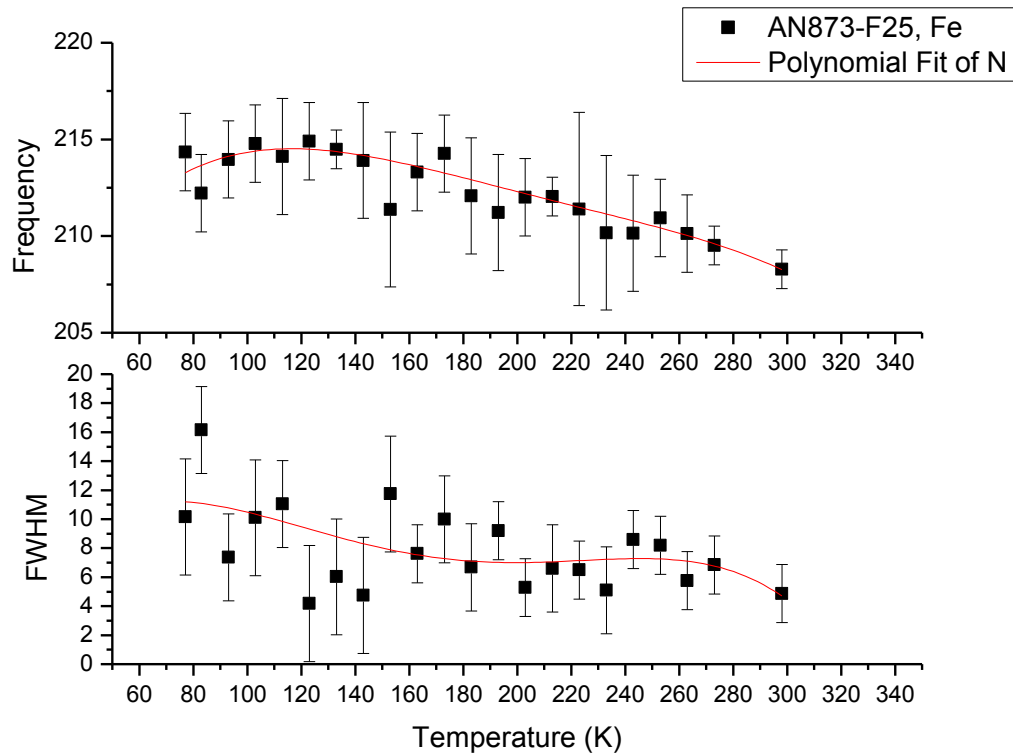


Σχήμα 5.11: Η μεταβολή της συχνότητας και του εύρους του φωνονίου που αντιστοιχεί στο Αρσενικό

Περνώντας στην κορυφή που αντιστοιχεί στο Αρσενικό, αναφορικά με τη συχνότητα παρατηρείται αύξηση με τη μείωση της θερμοκρασίας στην περιοχή 300-200K και μετά παραμένει σχετικά σταθερή μέχρι την χαμηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε. Όσον αφορά τη μεταβολή του εύρους, παρουσιάζονται πιθανές ανωμαλίες, όμως δεν μπορούν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα από τις διακυμάνσεις της εύρους, αφού ο ακριβής προσδιορισμός του είναι πολύ δύσκολος.

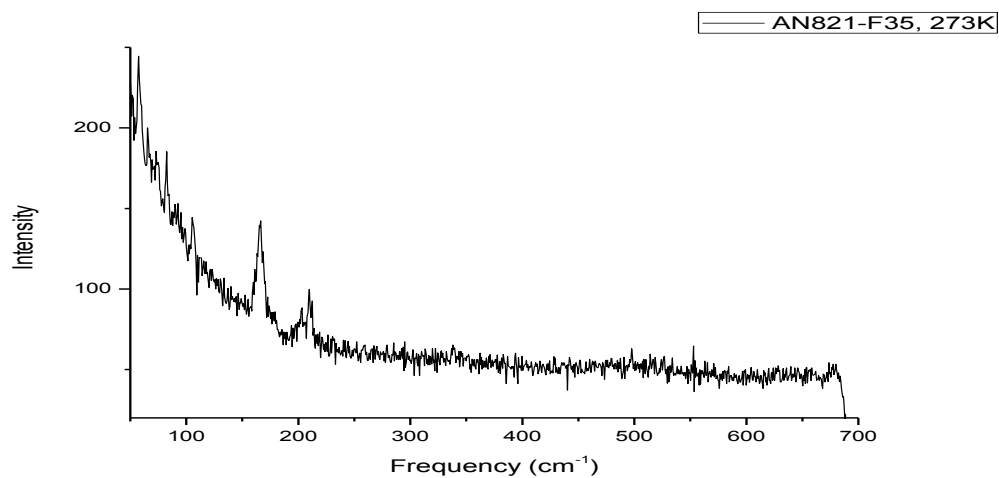
Το φωνόνιο που αντιστοιχεί στο Σίδηρο εμφανίζει αύξηση της συχνότητας με την μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους ~120-130 K και στη συνέχεια ελαφρά πτώση. Αυτή η ανώμαλη συμπεριφορά αντιστοιχεί με τις διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν στις μη-υπεραγώγιμες συγκεντρώσεις, μολονότι αρχικά δεν αναμένονταν το υπεραγώγιμο υλικό να παρουσιάζει δομική αλλαγή φάσης. Είναι όμως κάποια ένδειξη ότι κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στην περίπτωση αυτή, όπως άλλες μετρήσεις έχουν δείξει για το $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ^[9]. Όσον αφορά το εύρος της κορυφής, φαίνεται πάλι να αυξάνεται με την πτώση της θερμοκρασίας, ενάντια σε ότι αναμένεται αλλά η στατιστική των φασμάτων δεν είναι αρκετά καλή ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Είναι αξιοσημείωτο ότι πάλι ανιχνεύεται μια διαταραχή στην

συμπεριφορά του εύρους κοντά στην θερμοκρασία αλλαγής φάσης του μη-υπεραγωγίμου υλικού, που συμφωνεί με την ανωμαλία που παρατηρείται στην συχνότητα, περαιτέρω επιβεβαιώνοντας την συσχέτισή του με πιθανή δομική αλλαγή φάσης και στην υπεραγωγίμη συγκέντρωση.

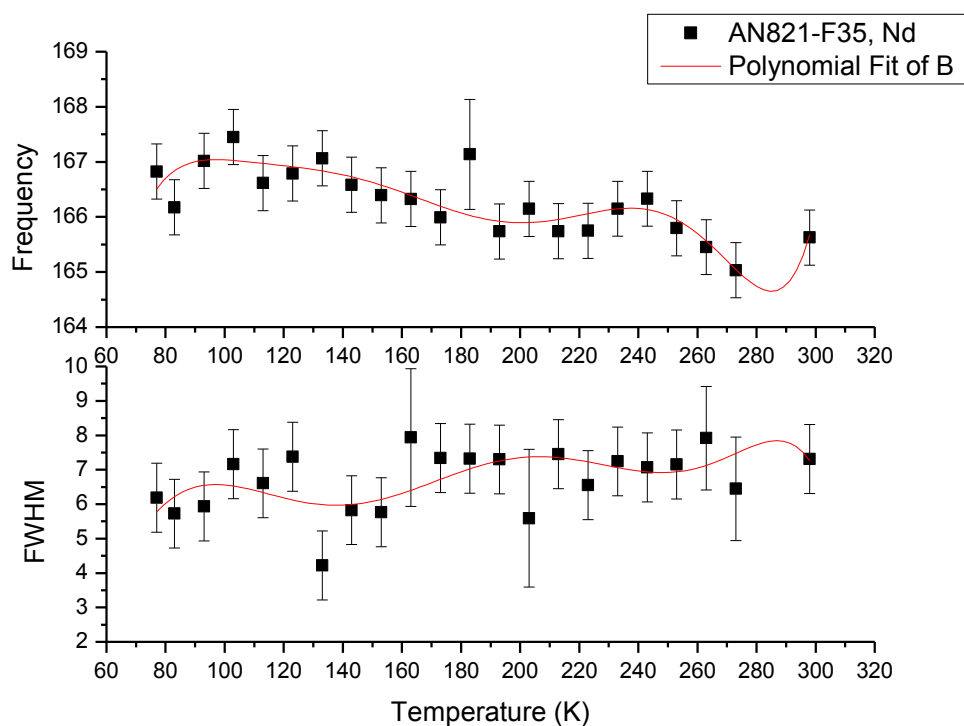


Σχήμα 5.12: Η συχνότητα και το εύρος της κορυφής που αντιστοιχεί στο Σίδηρο, συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας

5.4 Δείγμα 4^ο: NdFeAsO_{0.65}F_{0.35}



Σχήμα 5.13 Χαρακτηριστικό φάσμα του 4^ο δείγματος με υποκατάσταση του Οξυγόνου από φθόριο κατά 35%

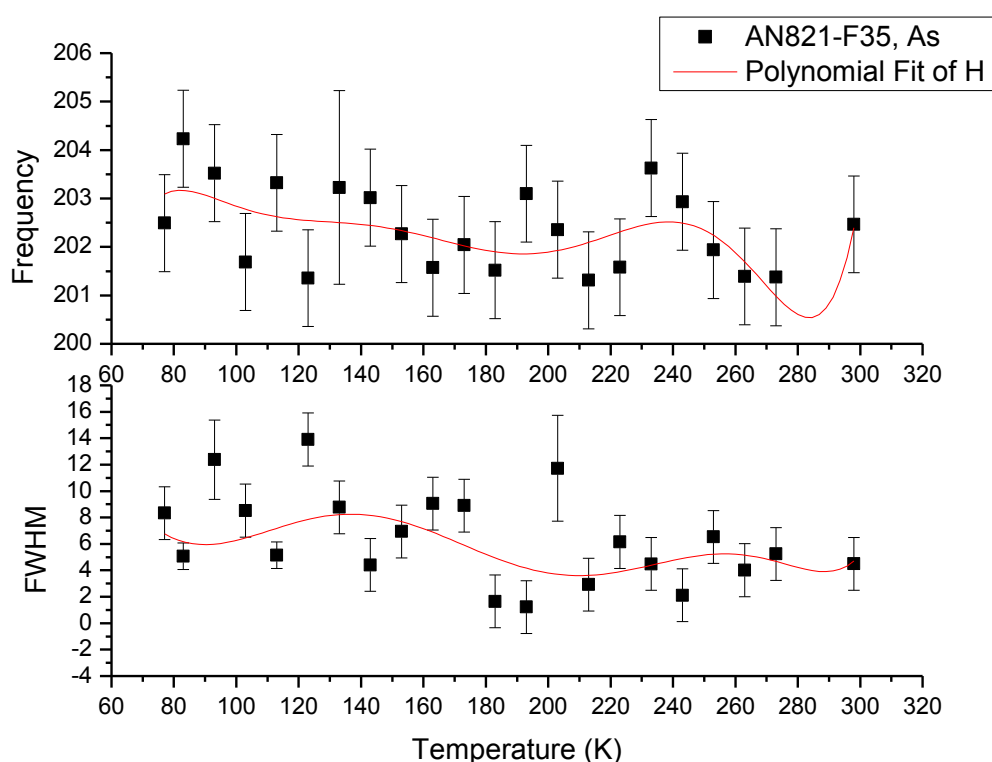


Σχήμα 5.14: Μεταβολή της κορυφής του Νεοδυμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας

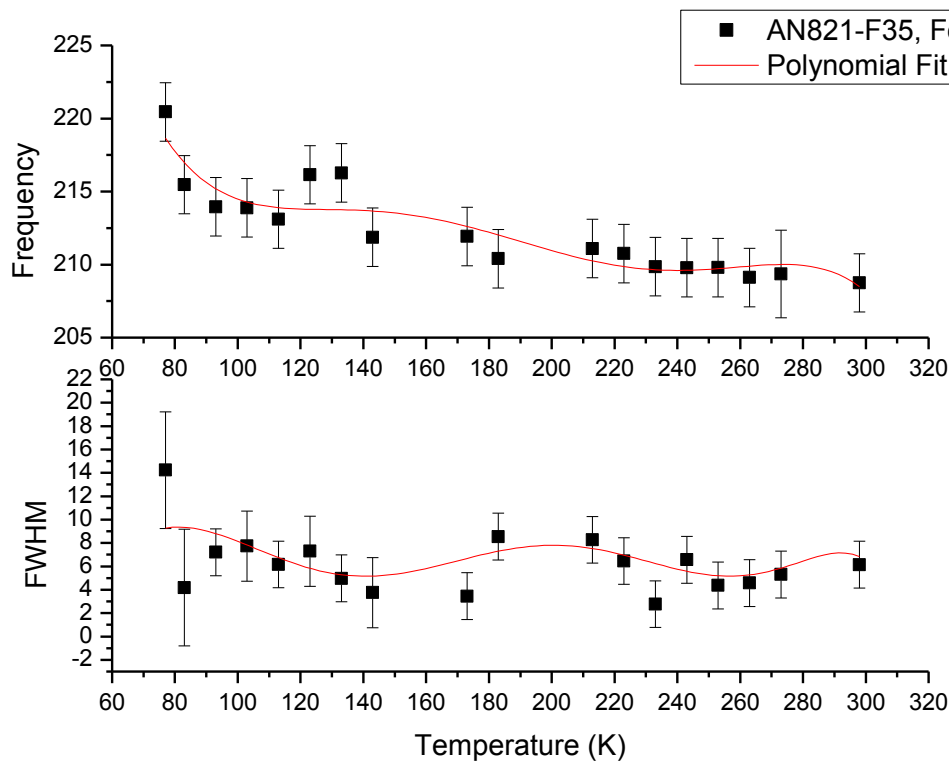
Το τέταρτο και τελευταίο δείγμα που μελετήθηκε είναι το NdFeAsO_{0.65}F_{0.35}. Και αυτό, όπως και το NdFeAsO_{0.75}F_{0.25} είναι υπεραγώγιμο, καθώς το ποσοστό

του φθορίου ξεπερνά το κρίσιμο ποσοστό του 8-10%. Η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγώγιμη φάση είναι στους 30K.

Στο δείγμα αυτό παρατηρείται και πάλι η ανοδική τάση της συχνότητας με σαφές σημείο καμψής στους ~130 K. Η απόκλιση που παρατηρείται στους ~180K μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Το εύρος της κορυφής εμφανίζει πτωτική τάση η οποία γίνεται πιο έντονη μετά τους 160K. Επίσης, παρατηρείται έντονη ασυνέχεια στους ~130K. Οι παρατηρήσεις στους 130K τόσο στη συχνότητα όσο και στο εύρος θεωρούμε ότι οφείλονται στη θερμοκρασία της πιθανής δομικής αλλαγής φάσης, ακόμη και για τις υπεραγώγιμες συγκεντρώσεις φθορίου.



Σχήμα 5. 15: Μεταβολή της θέσης του φωνονίου που αντιστοιχεί στο αρσενικό συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.16 : Μεταβολή της συχνότητας και του εύρους της κορυφής που αντιστοιχεί στο σίδηρο συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Τα σχήματα 5.15 και 5.16 αναπαριστούν τη μεταβολή της συχνότητας και του εύρους του Αρσενικού και του σιδήρου στο τέταρτο δείγμα. Αν και οι συγκεκριμένες κορυφές δεν έχουν επαρκώς καλή στατιστική ώστε να εξαχθούν σχετικά συμπεράσματα, είναι εμφανές το τοπικό μέγιστο στη συχνότητα της κορυφής που αντιστοιχεί στο σίδηρο στους $\sim 120 - 130\text{K}$, σε αντιστοιχία με τις παρατηρήσεις για το φωνόνιο της σπάνιας γαίας. Από την εξάρτηση του εύρους με την θερμοκρασία δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.

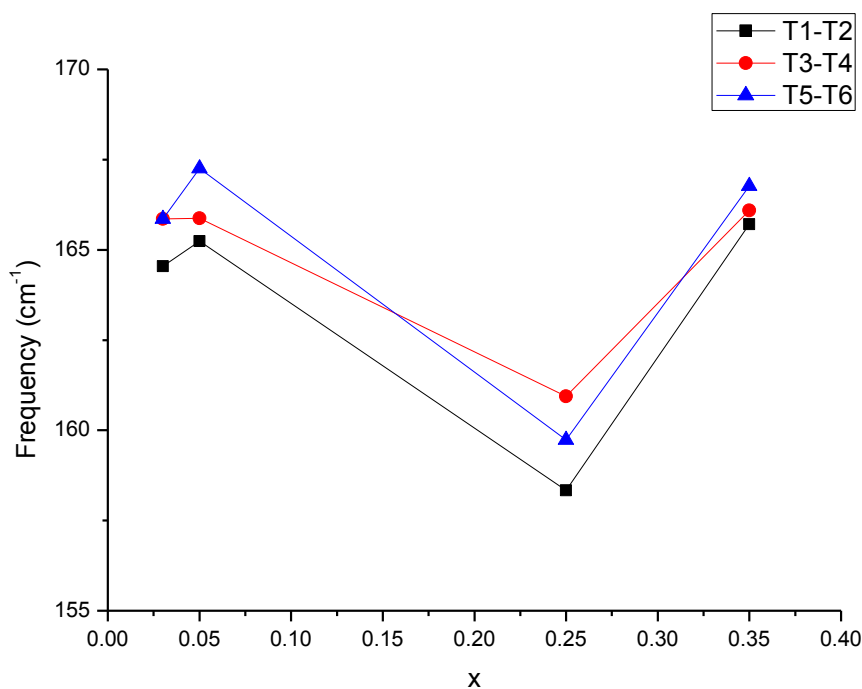
Κεφάλαιο 6^ο: Ανάλυση των πειραματικών δεδομένων-συζήτηση.

6.1 Συνολική παρουσίαση της μεταβολής των συχνοτήτων των φωνονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το προηγούμενο κεφάλαιο γίνεται σαφής η εξάρτηση της συμπεριφοράς των αντισηδηρομαγνητικών δειγμάτων ως προς τη θερμοκρασιακή μεταβολή από τη θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης. Είναι αξιοσημείωτο όμως το γεγονός ότι και στα τέσσερα δείγματα διακρίνονται αποκλίσεις στη συμπεριφορά των δειγμάτων στην περιοχή των 130-150K. Το εάν οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στην δομική αλλαγή φάσης ή σε κάποιο άλλο χαρακτηριστικό της ευρύτερης οικογένειας των δειγμάτων είναι κάτι που μένει να διερευνηθεί περαιτέρω. Όμως υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις φωνονιακών ανωμαλιών κοντά σε αυτή την θερμοκρασία και στα υπεραγώγιμα δείγματα, που υποδεικνύει την ύπαρξη δομικής αλλαγής φάσης και στις συγκεντρώσεις αυτές. Δυστυχώς δεν έγινε δυνατό να διερευνηθεί η συμπεριφορά των υπεραγώγιμων δειγμάτων κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγώγιμη φάση, γιατί η κρίσιμη θερμοκρασία T_c βρίσκεται πιο κάτω από το θερμοκρασιακό εύρος μετρήσεων της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια μελετώνται συγκεντρωτικά οι συμπεριφορές των τριών φωνονίων συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας και της μεταβολής της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε φθόριο. Για το σκοπό αυτό, παρουσιάζονται διαγράμματα που αφορούν αρχικά τη συχνότητα της κορυφής του Νεοδυμίου και στη συνέχεια τις συχνότητες και των τριών κορυφών σε όλα τα δείγματα.

Στο σχήμα 6.1 παρατηρείται η εξής πολύ ενδιαφέρουσα συμπεριφορά της κορυφής που αντιστοιχεί στο Νεοδύμιο: Η αύξηση της περιεκτικότητας σε φθόριο προκαλεί αύξηση της συχνότητας της κορυφής, όσο το δείγμα παραμένει στην ίδια φάση. Πιο συγκεκριμένα, έχουμε αύξηση από την περιεκτικότητα 3% στην περιεκτικότητα 5%, απότομη μείωση της συχνότητας που αντιστοιχεί στην μετάβαση στην υπεραγώγιμη φάση και στη συνέχεια αύξηση της συχνότητας καθώς το ποσοστό του φθορίου αυξάνεται κατά 10% από $x=0.25$ στο $x=0.35$.



Σχήμα 6.2: Η μέση συχνότητα του φωνονίου του Νεοδυμίου σε τρεις θερμοκρασιακές περιοχές, συναρτήσει της περιεκτικότητας του δείγματος σε φθόριο. Οι θερμοκρασίες που ορίζουν τις υπό μελέτη περιοχές είναι:

$$T_1 - T_2 = 298\text{K} - 223\text{K}$$

$$T_3 - T_4 = 213\text{K} - 153\text{K}$$

$$T_5 - T_6 = 143\text{K} - 77\text{K}$$

Τα σφάλματα είναι συγκρίσιμα με τις διαστάσεις των σημείων και για αυτό δεν διακρίνονται.

Παρουσιάζει ενδιαφέρον επίσης η μεταβολή της μέσης συχνότητας στις τρεις θερμοκρασιακές περιοχές. Τα δείγματα με περιεκτικότητες φθορίου 3 και 35% παρουσιάζουν σαφή θετική μεταβολή της κορυφής του Νεοδυμίου με τη μείωση της θερμοκρασίας. Στο $x = 25$ όμως, η μέση συχνότητα της κορυφής παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή των 213-153K. Κατά συνέπεια, και εφόσον η σχέση περιεκτικότητας σε φθόριο και μεταβολής της συχνότητας με τη θερμοκρασία είναι γραμμική, μπορούμε να προβλέψουμε ότι δείγματα με ποσοστό φθορίου μικρότερο του 2-3% θα παρουσιάζουν συμπεριφορά ανάλογη με εκείνη του AN873-F25 όσο αφορά τη σχέση των συχνοτήτων στις τρεις θερμοκρασιακές περιοχές.

6.2 Η αναρμονικότητα των φωνονίων.

Η αύξηση της ενέργειας των φωνονίων με την πτώση της θερμοκρασίας οφείλεται μερικώς στο φαινόμενο όγκου, δηλαδή τη συστολή της μοναδιαίας κυψελίδας λόγω ψύξης και μερικώς σε ένα καθαρά αναρμονικό φαινόμενο-υπό σταθερό όγκο. Οι κορυφές των 165, 200, και 205 cm^{-1} μετρήθηκαν υπό σταθερή πίεση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από τις μετρήσεις των Liarokapis *et al.*^[1] του $\text{NdFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ σε υδροστατικές πιέσεις, είναι δυνατόν να εξαχθεί μια εκτίμηση της αναρμονικότητας του δείγματος, εφ' όσον είναι γνωστές οι ελαστικές σταθερές και ο συντελεστής θερμικής διαστολής των δειγμάτων.

Από τον κανόνα παραγωγίσης αλυσίδας, αποδεικνύεται ότι στην περίπτωση της ιστροπικής προσέγγισης η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φωνονίων μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta_v}{k_v}\left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V \quad (1)$$

Όπου ο πρώτος όρος στο δεξιό μέρος της εξίσωσης αντιστοιχεί στην επίδραση της μεταβολής του όγκου και ο δεύτερος στην επίδραση της μεταβολής του πλάτους. K_v είναι η συμπίεσιμότητα όγκου ενώ β_v είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής (volume thermal expansion coefficient).

Στην περίπτωση ενός μη ιστροπικού (τετραγωνικού) κρυστάλλου, θα πρέπει κανείς να προσθέσει τον διορθωτικό όρο a στην παραπάνω εξίσωση:

$$a = \frac{2(\beta_a k_c - \beta_c k_a)}{k_v} \left[\left(\frac{\partial\omega}{\partial \ln c}\right)_{c,T} - \left(\frac{\partial\omega}{\partial \ln c}\right)_{a,T} \right] \quad (2)$$

Όπου k_a , k_c (για τετραγωνική συμμετρία), β_a και β_c είναι οι γραμμικές συμπίεσιμότητες και οι συντελεστές θερμικής διαστολής κατά τους άξονες a και c αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό της αναρμονικότητας θεωρούμε ότι η ένωση $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ είναι σχεδόν ιστροπική όσον αφορά τη θερμική διαστολή. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται η πρώτη σχέση προκειμένου να εξαχθεί μια εκτίμηση για την αναρμονικότητα των υπό μελέτη δειγμάτων.

Από μετρήσεις των Liarokapis *et al.*^[14] είναι γνωστός ο ρυθμός μεταβολής της συχνότητας ω των φωνονίων συναρτήσει της μεταβολής της πίεσης και η γραμμική συμπίεσιμότητα k_u για το $\text{NdFeAsOF}_{0.12}$, ενώ από μετρήσεις XRD έγινε δυνατός ο υπολογισμός και του συντελεστή θερμικής διαστολής β_u για τα $\text{NdFeAsO}_{0.95}\text{F}_{0.05}$ και $\text{NdFeAsO}_{0.75}\text{F}_{0.25}$. Η τιμή του β_u διαφέρει στα 2 δείγματα κατά $7.6 * 10^{-6}$, άρα δεν μεταβάλλεται σημαντικά με τη μεταβολή του εμπλουτισμού του δείγματος. Ανάλογα μικρή είναι και η επίδραση του

εμπλουτισμού στη γραμμική συμπίεστικότητα, καθώς, όπως εξ' άλλου φαίνεται και από μετρήσεις σε δείγματα SmFeAsO , ο συντελεστής όγκου δεν επηρεάζεται σημαντικά ούτε από το είδος της σπάνιας γαίας που περιέχεται στην ένωση. Επομένως, μπορεί με ασφάλεια να χρησιμοποιηθεί ο συντελεστής θερμικής διαστολής του $\text{NdFeAsO}_{0.75}\text{F}_{0.25}$ και ο συντελεστής όγκου του $\text{NdFeAsOF}_{0.12}$ για τον υπολογισμό της αναρμονικότητας του $\text{NdFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$.

	x=0.05	x=0.25	x=0.35
$(d\omega/dp)_T$			2.76
β_v	4.54129E-05	3.77636E-05	
k_v			0.00996
da/dT	4.91E-05	2.43E-05	
dc/dT	0.000176889	0.000217573	
β_a	1.24E-05	6.14E-06	
β_c	2.06718E-05	2.54769E-05	
a =	3.97	3.954	
c =	8.557	8.54	
$\beta_v=1/V*(dV/dT)=$	4.54129E-05	3.77636E-05	

Πίνακας 1: Υπολογισμός του συντελεστή θερμικής διαστολής για τα $\text{NdFeAsO}_{0.95}\text{F}_{0.05}$ και $\text{NdFeAsO}_{0.75}\text{F}_{0.25}$

Από τις τιμές του Πίνακα 1 και μέσω της εξίσωσης 1 προκύπτει ο παρακάτω πίνακας για τις τιμές της αναρμονικότητας του $\text{NdFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$

	Nd	As	Fe
$(d\omega/dT)_P$	-0.00647	-0.00814	-0.01998
$(d\omega/dT)_V$	-0.01694	-0.01861	-0.03044

Πίνακας 2: Εκτίμηση της αναρμονικότητας του $\text{NdFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$ βάσει της θερμοκρασιακής εξάρτησης των φωνονίων του.

Παρατηρώντας τον πίνακα 2 είναι προφανής η διαφορά της αναρμονικότητας του φωνονίου που αντιστοιχεί στο Σίδηρο σε σχέση με εκείνη που αντιστοιχεί τόσο στο Αρσενικό όσο και στη σπάνια γαία. Η διαφορά αυτή είναι ενδεικτική της σημασίας που έχει η ύπαρξη του Σιδήρου για την εμφάνιση της υπεραγωγιμότητας στα οξυπικτίδια του σιδήρου.

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε φασματοσκοπική μελέτη Raman της θερμοκρασιακής εξάρτησης στην περιοχή 77-300K των ισχυρών φωνονίων του υπεραγωγού $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ για τέσσερις συγκεντρώσεις φθορίου που καθιστούν το υλικό υπεραγώγιμο ή αντισιδηρομαγνητικό (και μη-υπεραγώγιμο). Ο σκοπός ήταν να μελετηθούν πιθανές φωνονιακές αλλαγές σε χαρακτηριστικές αλλαγές φάσης (δομική αλλαγή T-O και αντισιδηρομαγνητική T_N). Και τα τέσσερα δείγματα παρουσίασαν αποκλίσεις από την προβλεπόμενη συμπεριφορά κοντά στους 130K. Στα αντισιδηρομαγνητικά δείγματα η θερμοκρασία αυτή συμπίπτει με την αναμενόμενη θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης. Δεδομένου όμως ότι δεν αναμένεται αντίστοιχη μετάβαση στα υπεραγώγιμα δείγματα, υποθέτουμε ότι η κοινή συμπεριφορά των δειγμάτων οφείλεται σε κάποιο δομική αλλαγή φάσης που είναι κρυμμένη με την νόθευση στις υπεραγώγιμες συγκεντρώσεις. Κάτι αντίστοιχο φαίνεται να συμβαίνει και στο συναφές υλικό $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, επομένως φαίνεται να αποτελεί κοινό χαρακτηριστικό της ευρύτερης οικογένειας υλικών.

Τέλος, γίνεται εκτίμηση της αναρμονικότητας των φωνονίων στο $\text{NdFeAsO}_{0.65}\text{F}_{0.35}$, για το οποίο διαθέταμε μετρήσεις υπό υδροστατική πίεση τόσο των φωνονίων, όσο και του κρυσταλλικού πλέγματος. Παρατηρούμε ότι το φωνόνιο που οφείλεται κύρια σε ταλαντώσεις του σιδήρου είναι το πλέον αναρμονικό με τις ταλαντώσεις του αρσενικού να έπονται σε αναρμονικότητα και τέλος το φωνόνιο της σπάνιας γαίας (Nd) να μην παρουσιάζει αναρμονικότητα. Το γεγονός αυτό ίσως συνδέεται με την σύνδεση της υπεραγωγιμότητας με τα στρώματα Fe-As, υποδεικνύοντας κάποιο ρόλο για το πλέγμα στην διαδικασία σύζευξης των φορέων.

Βιβλιογραφία

1^ο Κεφάλαιο

1. S. J. Clarke, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, O. J. Rutt, D. R. Parker, M. J. Pitcher, C. F. Smura, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 8473-8486
2. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 783.
3. Bednorz, J. G.; Muller, K. A. *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, 64, 189.
4. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3296 Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K (2008)
5. H. K. Onnes: *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* 120b, 122b, 124c (1911).
6. Takami Tohyama, *Recent Progress in Physics of High-Temperature Superconductors*, DOI: 10.1143/JJAP.51.010004
7. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175
8. J. R. Schrieffer: *Theory of Superconductivity* (Westview Press, Oxford, U.K., 1999).
9. H. Shiba: *Denshi Sokan no Butsuri* (Iwanami, Tokyo, 2001) [in Japanese].
10. J. G. Bednorz and K. A. Muller: *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
11. H. Eisaki, N. Kaneko, D. L. Feng, A. Damascelli, P. K. Mang, K. M. Shen, Z.-X. Shen, and M. Greven, *Phys. Rev. B* 69, 064512 – (2004)
12. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Japan J. Appl. Phys.* 26, L1 (1987).
13. R. J. Cava, R. B. Vandover, B. Batlogg, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* 58, 408 (1987).
14. P. Ganguly, R. A. Mohan Ram, K. Sreedhar, and C. N. R. Rao, *SolidState Commun.* 62, 807 (1987)
15. C. Politis, J. Geerk, M. Dietrich, and B. Obst, *Z. Phys. B* 66, 141 (1987)
16. M. K. Wu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987).
17. D. J. Derro, E. W. Hudson, K. M. Lang, S. H. Pan, J. C. Davis, J. T. Markert, and A. L. de Lozanne, *Phys. Rev. Lett.* 88, 097002 (2002)
18. C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Raychaudhuri, R. A. Mohan Ram and K. Sreedhar, *Nature* 326, 856 (1987).
19. Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* 332, 55 (1988).

20. Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. E. Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, and R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* 60, 937 (1988).
21. Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* 332, 138 (1988).
22. G. Malandrino, D. S. Richeson, T. J. Marks, Donald C. De Groot, J. L. Schindler, and C. R. Kannewurf, *Appl. Phys. Lett.* 58, 182 (1991).
23. M. L. Chu, H. L. Chang, C. Wang, J. Y. Juang, T. M. Uen, and Y. S. Gou, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1123 (1991).
24. W. L. Oslon, M. M. Eddy, T. W. James, R. B. Hammond, G. Gruner, and L. Drabeck, *Appl. Phys. Lett.* 55, 188 (1989).
25. S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2539 (1988).
26. R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, D. F. Fang, H. Chen, S. Y. Li, K. Liu, Y. L. Xie, X. F. Wang, R. L. Yang, L. Ding, C. He, D. L. Feng, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 087001. doi:10.1103/PhysRevLett.101.087001
27. T. M. McQueen, M. Regulacio, A. J. Williams, Q. Huang, J. W. Lynn, Y. S. Hor, D. V. West, M. A. Green, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 024521. doi:10.1103/PhysRevB.78.024521
28. C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, J. K. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, and A. W. Sleight, *Science* 240, 631 (1988).
29. W. L. Holstein, L. A. Parisi, C. R. Fincher, and P. L. Gai, *Phys. C* 212, 110 (1993).
30. G. Malandrino, G. G. Condorelli, I. L. Fragala, F. M. Granozio, U. S. di Uccio, and M. Valentino, *Supercond. Sci. Technol.* 9, 570 (1996).
31. R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadjidakos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, E. El Ali, and A. M. Hermann, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1657 (1988).
32. R. D. Blaugher, *Processing and properties of high T_c -superconductors I*, World Scientific, Singapore (1993), p. 271.
33. Z. Y. Chen, Z. Z. Sheng, Y. F. Li, and D. O. Pederson, *Mod. Phys. Lett. B* 7, 1141 (1993).
34. R. S. Liu and P. P. Edwards, *J. Solid State Chem.* 91, 407 (1991).
35. A. K. Ganguli and M. A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* 93, 250 (1991).
36. J. S. Kim, J. S. Swinnea, and H. Steinfink, *J. Less-Common. Met.* 156, 347 (1989).
37. T. Doi, K. Usami and T. Kamo, *Japan. J. Appl. Phys.* 29, L57 (1990).

38. J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen: Phys. Rev. B 82 (2010) 180520
39. A. Krzton-Maziopa¹, Z. Shermadini, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, M. Bendele, A. Amato, R. Khasanov, H. Luetkens, and K. Conder: J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 052203.
40. A. F. Wang, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. G. Luo, Z. Y. Li, X. F. Wang, M. Zhang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. J. Xiang, and X. H. Chen: Phys. Rev. B 83 (2011) 060512.
41. Y. Gallais, A. Sacuto, M. Cazayous, P. Cheng, L. Fang and H. H. Wen, PHYSICAL REVIEW B **78**, 132509(2008)
42. C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, Nature _London_ **453**, 899 (2008).
43. Y. Chen, J. W. Lynn, J. Li, G. Li, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, P. Dai, C. de la Cruz, and H. A. Mook, Phys. Rev. B **78**, 064515 (2008).
44. Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. Simmons, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, M. Green, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, arXiv:0806.2195
45. I. I. Mazin and M. D. Johannes, arXiv:0807.3737
46. N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene: Rev. Mod. Phys. 82 (2010) 2421.
47. L. Haggstrom, A. Seidel, and R. Berger: J. Magn. Magn. Mater. 98 (1991)
48. J. Bacsá, A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, K. E. Christensen, K. Prassides, M. J. Rosseinsky, and J. B. Claridge: Chem. Sci. 2 (2011) 1054.
49. V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, E. V. Pomjakushina, A. Krzton-Maziopa, K. Conder, D. Chernyshov, V. Svitlyk, and Z. Shermadini: Phys. Rev. B 83 (2011) 144410.
50. W. Bao, Q. Huang, G. F. Chen, M. A. Green, D. M. Wang, J. B. He, X. Q. Wang, and Y. Qiu: Chinese Phys. Lett. 28 (2011) 086104
51. T. J. Liu, J. Hu, B. Qian, D. Fobes, Z. Q. Mao, W. Bao, M. Reehuis, S. A. J. Kimber, K. Prokes̃, S. Matas, D. N. Argyriou, A. Hiess, A. Rotaru, H. Pham, L. Spinu, Y. Qiu, V. Thampy, A. T. Savici, J. A. Rodriguez, and C. Broholm: Nat. Mater. 9 (2010) 718.
52. D. Johrendt and R. Po'ttgen: Physica C 469 (2009) 332
53. S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman: Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 057006.
54. T. Park, E. Park, H. Lee, T. Klimczuk, E. D. Bauer, F. Ronning,

55. P. L. Alireza, J. Gillett, Y. T. Chris Ko, S. E. Sebastian, and G. G. Lonzarich, arXiv:0807.1896, J. Phys.: Condens. Matter (2009)
56. K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **100**, 226402 (2008)
57. S. Lebegue, Phys. Rev. B **75**, 035110 (2007).
58. Z.-A. Ren, L. Wei, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, Chin. Phys. Lett. **25**, 2215 2008.
59. C. Liu, T. Kondo, M. Tillman, G. D. Samolyuk, Y. Lee, J. L. McChesney, S. Bud'ko, M. Tanatar, E. Rotenberg, P. Canfield, R. Prozorov, B. Harmon, and A. Kaminski, arXiv:0806.2147 (2008)
60. L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov, Phys. Rev. Lett. **101** (2008)
61. R. Peng et al (2013). "Enhanced superconductivity and evidence for novel pairing in single-layer FeSe on SrTiO₃ thin film under large tensile strain". arXiv. arXiv:1310.3060 [cond-mat.supr-con]
62. J.-F. Ge et al (2014). "Superconductivity in single-layer films of FeSe with a transition temperature above 100 K". arXiv. arXiv:1406.3435 [cond-mat.supr-con]

2^ο κεφάλαιο

1. Δ. Λαμπάκης, Διδακτορική Διατριβή: Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υπεραγωγών της σειράς La_{2-x}Sr_xCuO₄
2. D. A. Long, 'Raman Spectroscopy', McGraw-Hill, 1976
3. C. V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928) 501
- a. Smekal, *Naturewiss.* **11** (1923) 873
4. G. Landsberg and L. Mandelstam, *Naturewiss.* **16** (1928) 557, 772
5. H. K. Onnes: Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 120b, 122b, 124c (1911).
6. J. Cabannes, *Compt. rend.* **186** (1928) 1201
7. Y. Rocard, *Compt. rend.* **186** (1928) 1201
8. L. Brillouin, *Ann. Phys. (Paris)* **88** (1922) 17
9. E. Gross, *Z. Physik* **63** (1930) 685
10. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **XLI** (1871) 274, 447
11. F.S. Crawford, Jr., 'Waves', Berkley Physics Course, Vol3, McGraw-Hill (New York 1976) p.336

12. W. Jones, N.H. March, 'Theoretical Solid State Physics', Vol2, *Willey* (London 1973) p.366
13. J.F. ye, 'Physical Properties of Crystals', *Clarendon Press* (Oxford 1957)
14. P. Brüesh, 'Theory and Experiments I', Springer Ser. Solid State Sci., Vol 34, *Springer* (Berlin, Heidelberg 1982)
15. O. Klein, *Z. Physik* **41** (1927) 407.
16. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, 'Quantum Mechanics', *Pergamon*, (Oxford 1965) p.136
17. G. Placzek, 'Handbuch der Radiology', Vol6, Pt. 2, ed. By E. Marx, (Academische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934) p.205

3^ο κεφάλαιο

1. Δ. Λαμπάκης, Φασματοσκοπική μελέτη Raman Υπεραγωγών της σειράς $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Σχολή εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Ιούλιος 2002
2. Δ. Παλλές, Φασματοσκοπική Μελέτη Raman του διαχωρισμού φάσεων σε υπεραγωγούς της σειράς YBCO, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Γενικό τμήμα, Τομέας Φυσικής, Μάιος 2000
3. A.Bock, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 15506
4. K.P. Meletov, E.Liarokapis, J.Arvanitidis, K. Papagelis, D. Palles, G. A. Kourouklis and S.S. Ves, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 125
5. W. Hayes and R Loudon, 'Scattering of Light by crystals', *Wiley-Interscience* (1978).
6. M. Lax, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 3919
7. E. Liarokapis and Y.S. Raptis, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 5123
- A. Jayaraman, *Reviews of Modern Physics* **55** (1983) 65
8. H. G. Drickhamer, in *Solid State Physics*, edited by F.Seitz and D,Turnbull (Academic, New York) **17** (1965) 1.
9. H. G. Drickhamer, in *Solid State Physics*, edited by F.Seitz and D,Turnbull (Academic, New York) **19** (1966) 135.
10. S. Block and G. J. Piermarini, *Phys. Today*, **29** (1976) 44
11. A.W. Lawson and T. Y. Tang, *Rev. Sci Instrum.* **21** (1950) 17
12. J.C. Jamieson, A. W. Lawson, and N.D. Nocchtrieb, *Rev.Sci. Instrum.* **30** (1959) 1016
13. C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. A* **63**(1959) 55

14. A. Van Valkenburg, *Conference Internationale Sur-les-Hautes*, LeCreusot, Saone-et-Loive (1965) France.
15. J.D. Barnett, S. Block, and G.J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44** (1973) 1.
16. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975) 2774
17. G.J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **46** (1975) 973
18. G.J. Piermarini, S. Block and J.D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 5377

4^ο Κεφάλαιο

1. Karpinski, J., Zhigadlo, N.D., Katrych, S., Bukowski, Z., Moll, P., Weyeneth, S., Keller, H., Puzniak, R., Tortello, M., Daghero, D., Gonnelli, R., Maggio-Aprile, I., Fasano, Y., Fischer, O., Rogacki, K., Batlogg, B.: *Physica C* **469**, 370 (2009)
2. C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, *Nature _London_* **453**, 899 (2008).
3. Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. Simmons, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, M. Green, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, arXiv:0806.2195
4. V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, K. Sasmal, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **77**, 220505@ (2008)
5. M. Le Tacon, M. Krisch, A. Bosak, J.-W. G. Bros, and S. Margadonna, *Phys. Rev. B* **78**, 140505 @ (2008).
6. S. L. Cooper, F. Slakey, M. V. Klein, J. P. Rice, E. D. Bukowski, and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B* **38**, 11934 (1988).
7. E. Altendorf, X. K. Chen, J. C. Irwin, R. Liang, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **47**, 8140 _1993_.
8. A. A. Martin, J. A. Sanjurjo, K. C. Hewitt, X.-Z. Wang, J. C. Irwin, and M. J. G. Lee, *Phys. Rev. B* **56**, 8426 (1997).
9. M. Opel, R. Hackl, T. P. Devereaux, A. Virosztek, A. Zawadowski, A. Erb, E. Walker, H. Berger, and L. Forro, *Phys. Rev. B* **60**, 9836 (1999).
10. K. C. Hewitt, X. K. Chen, C. Roch, J. Chrzanowski, J. C. Irwin, E. H. Altendorf, R. Liang, D. Bonn, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **69**, 064514 (2004).
11. H. Eschrig, arXiv:0804.0186

5^ο Κεφάλαιο

1. L. Malavasi, G. A. Artioli, C. Ritter, M. C. Mozzati, B. Maroni, B. Pahari, A. Caneschi *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (7), pp 2417–2420

2. M. Fratini, R. Caivano, A. Puri, A. Ricci, Zhi-An Ren, Xiao-Li Dong, Jie Yang, Wei Lu, Zhong-Xian Zhao, L. Barba, G. Arrighetti, M. Polentarutti, A. Bianconi, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 092002
3. T Nomura, S W Kim, Y Kamihara, M Hirano, P V Sushko, K Kato, M Takata, A L Shluger, H Hosono, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 125028
4. S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, M. Brunelli, G. Wu, R. H. Liu, X. H. Chen, K. Prassides, *Phys. Rev. B* 79, 014503 (2009)
5. A. Martinelli, A. Palenzona, C. Ferdeghini, M. Putti, H. Emerich, *J. All. Comp.* 477 (2009) L21
6. Jun Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, Shiliang Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang, Pengcheng Dai, *Nature Materials* 7, 953 (2008)
7. A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, M. Putti, C. Ferdeghini, G. Profeta, E. Emerich, *Phys. Rev. Lett.* 106, 227001 (2011)
8. K. Kasperkiewicz, J.-W. G. Bos, A. N. Fitch, K. Prassides, S. Margadonna, *Chem. Commun.* 707 (2009) 707
9. E. Liarokapis, A. Antonakos, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski *J Supercond Nov Magn* (2013) 26:1325–1330 DOI 10.1007/s10948-012-1973-

6^ο Κεφάλαιο

1. Y.Kamihara, T.Watanabe, M.Hirano, H.Hosono, *J.Am.Chem.Soc.* 130(2008)
2. C. delaCruz, Q.Huang, J.W.Lynn, J.Li, W.Ratcliff II, J.L.Zarestky, H.A.Mook, G.F.Chen, J.L.Luo, N.L.Wang, P.Dai, *Nature* 453(2008)899.
3. P.M.Aswathy, J.B.Anooja, P.M. Sarun, U.Syamaprasad, *Supercond.Sci.Technol.* 23 (2010)073001.
4. E. Dagotto, *Science* 309(2005)257.
- 5.
6. J. Orenstein, A.J.Millis, *Science* 288(2000)468.
7. D. Lampakis, E.Liarokapis, C. Panagopoulos, *Phys.Rev.B* 73(2006)174518.
8. J. Zhao, Q.Huang, C.DeLaCruz, S.Li, J.W.Lynn, Y.Chen, M.A.Green, G.F.Chen, G. Li, Z.Li, J.L.Luo, N.L.Wang, P.Dai, *Nat.Matter* 7(2008)953.
9. L. Malavazi, G.A.Artioli, H.Kim, B.Maroni, B.Joseph, Y.Ren, T.Proffen, S. Billinge, *J.Phys.Condens.Matter* 23(2011)272201.
10. A.Gantis, M.Calamiotou, D.Palles, D.Lampakis, E.Liarokapis, *Phys.Rev.B* 68 (2003)064502.

11. M. Calamiotou, A. Gantis, I. Margiolaki, D. Palles, E. Siranidi, E. Liarokapis, *J. Phys.: Condens. Matter* 20(2008)395224.
12. M. Calamiotou, A. Gantis, D. Lampakis, E. Siranidi, E. Liarokapis, I. Margiolaki, K. Conder, *Europhys. Lett.* 85(2009)26004.
13. M. Calamiotou, A. Gantis, E. Siranidi, D. Lampakis, J. Karpinski, E. Liarokapis, *Phys. Rev. B* 80(2009)214517.
14. E. Liarokapis, A. Antonakos, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski *J Supercond Nov Magn* (2013) 26:1325–1330 DOI 10.1007/s10948-012-1973-7