

Μελέτη λεπτών υμενίων των τριών μελών της υπεραγωγίμης σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$, $n=1,2,3$ με ακτίνες-x και φασματοσκοπία Raman.

M. Χολιαστού¹, Β. Ψυχάρης¹, Δ. Νιάρχος¹
N. Πουλάκης², Δ. Παλλές², Ε. Λιαροκάκης²

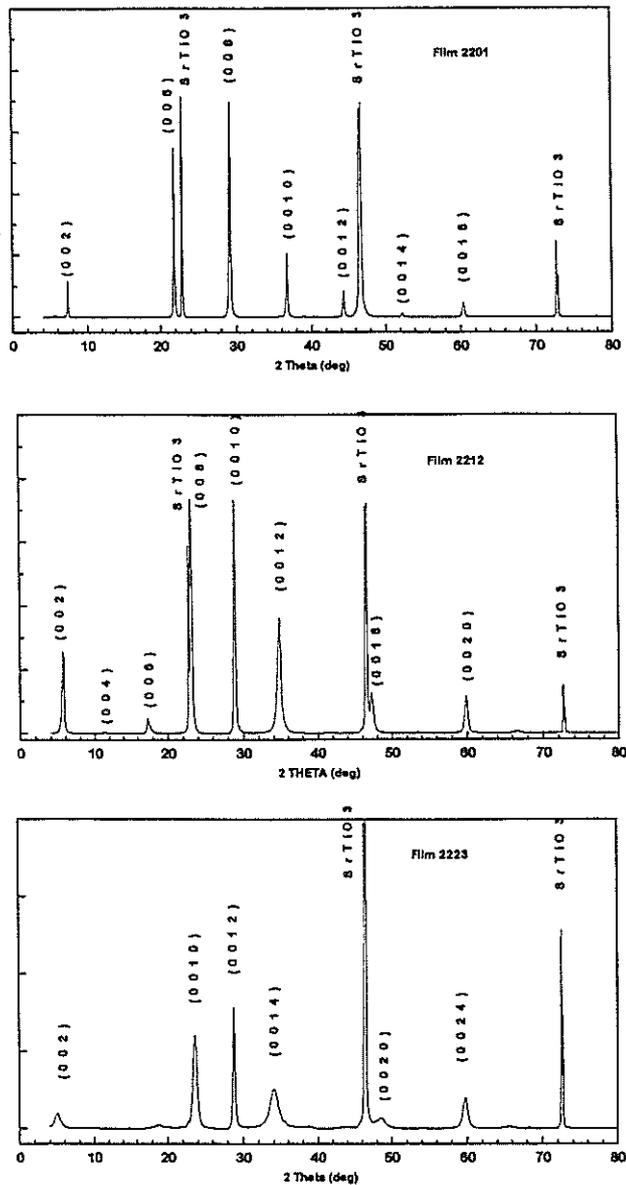
¹Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", 15310, Αθήνα
²Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ, 15780, Αθήνα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

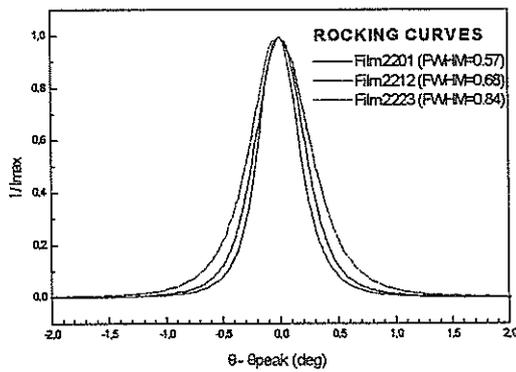
Η ανακάλυψη του υπεραγωγού $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $n=1,2,3$ από τον Maeda^[1] έδωσε ώθηση στη μελέτη των ενώσεων του Bi και οδήγησε στην ανακάλυψη μιας ολόκληρης σειράς υπεραγωγών που βασίζονται στο Bi. Η σειρά αυτή είναι η $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$, όπου $n=1,2,3$. Χαρακτηριστικό των τριών ενώσεων της σειράς αυτής είναι ότι διαθέτουν αντίστοιχα $n=1,2$ και 3 επίπεδα Cu-O στη μοναδιαία κυψελίδα, πράγμα που σχετίζεται άμεσα με την τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας τους, που είναι $T_c=10\text{K}$, 85K και 110K . Έτσι, η σειρά αυτή παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και από τεχνολογικής άποψης (λόγω του υψηλού T_c) αλλά και από θεωρητικής, για τη μελέτη του μηχανισμού της υπεραγωγιμότητας. Τα τρία μέλη της σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ και $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (θα αναφέρονται εν συντομία 22201, 2212 και 2223 αντίστοιχα) παρασκευάστηκαν με την τεχνική Diode Sputtering σε υπόστρωμα μονοκρυστάλλου SrTiO_3 (001) (Λεπτομέρειες για την τεχνική και τις συνθήκες παρασκευής μπορεί κανείς να βρει στην αναφορά [2]). Τα υμένια 2212 και 2223 έχουν θερμοκρασίες μετάβασης 87K και 83K αντίστοιχα, ενώ το υμένιο 2201 δεν είναι υπεραγωγίμο μέχρι τους 4K ^[2]. Οι κρυσταλλικές σταθερές a, b των υλικών αυτών και του υποστρώματος έχουν παραπλήσιες τιμές, πράγμα που ευνοεί την επιταξιακή ανάπτυξη.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ-X

Στο σχήμα 1 φαίνονται τα διαγράμματα θ - 2θ των τριών φάσεων. Παρατηρήστε ότι εμφανίζονται μόνο οι (001) ανακλάσεις, που σημαίνει ότι τα υμένια έχουν αναπτυχθεί με τον άξονα c κάθετο στο υπόστρωμα. Από τη θέση της κορυφής (0010) στα τρία διαγράμματα προκύπτει ότι ο c άξονας είναι $c(2201)=24.5\text{\AA}$, $c(2212)=30.9\text{\AA}$ και $c(2223)=37.1\text{\AA}$.



Σχήμα 1. Διαγράμματα θ - 2θ των τριών υμενίων

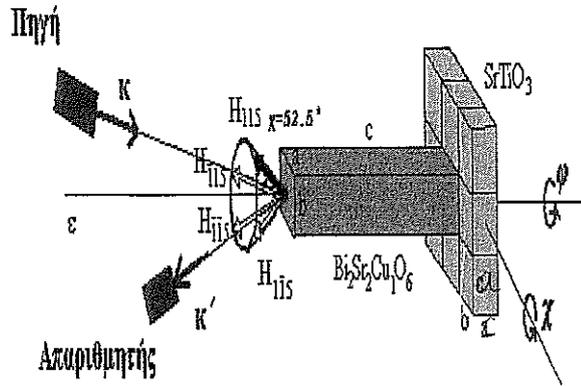


Σχήμα 2. Rocking-curves των τριών υμενίων

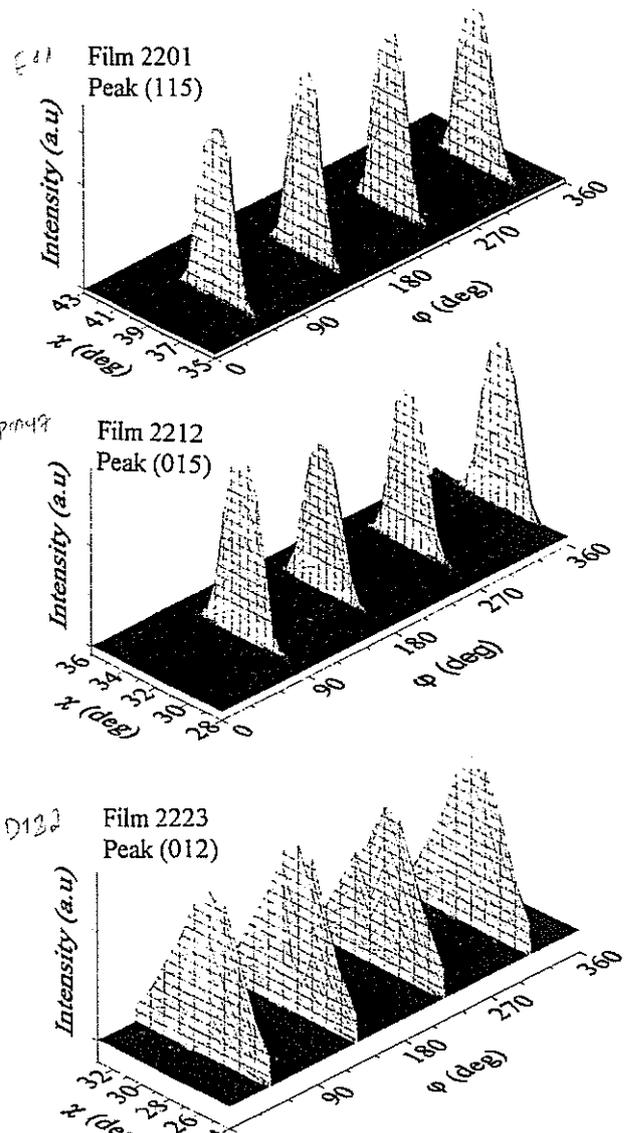
Ο βαθμός καθετότητας ελέγχθηκε με μετρήσεις rocking-curves, που φαίνονται στο σχήμα 2. Σε αυτές τις μετρήσεις επιλέγεται μία ανάκλαση H_{hkl} (πχ η H_{008}) και τοποθετούνται πηγή και απαριθμητής σταθεροί στην αντίστοιχη γεωμετρία θ - 2θ ώστε να επιτρέπεται να ληφθεί μόνο η συγκεκριμένη ανάκλαση. Στη συνέχεια το δείγμα περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου, επιτρέποντας και σε άλλα διανύματα H_{008} που δεν είναι εντελώς κάθετα (από διαφορετικά προσανατολισμένες περιοχές του υλικού) να έρθουν σε θέση ανάκλασης. Όσο πιο στενή είναι η κορυφή rocking-curve τόσο πιο υψηλός είναι ο βαθμός καθετότητας των υμενίων.

Όμως τα υμένια δεν είναι απλώς c-axis προσανατολισμένα, αλλά είναι επιταξιακά. Πράγματι, μετρήσεις περίθλασης πόλων των τριών υμενίων (στις οποίες μπορεί να ληφθεί οποιαδήποτε ανάκλαση και όχι μόνο οι 001 ανακλάσεις) απέδειξαν ότι τα υμένια έχουν αναπτυχθεί επιταξιακά πάνω στο $SrTiO_3$, δηλαδή ότι οι άξονες a,b των υπεραγωγών έχουν παντού την ίδια κατεύθυνση, παράλληλη στους άξονες a,b του υποστρώματος. Τέτοιες μετρήσεις λαμβάνονται με το περιθλασίμετρο τεσσάρων κύκλων (σχήμα 3). Για να έλθει ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος πχ. H_{115} σε θέση ανάκλασης, πρέπει να στραφεί ο κρύσταλλος κατά γωνίες χ, φ τέτοιες, ώστε το H_{115} να έλθει στην ευθεία ϵ , διχοτόμο της γωνίας πηγής - απαριθμητή. Στη συνέχεια η πηγή και ο απαριθμητής στρέφονται κατά γωνίες $\theta, \omega=2\theta$, ανάλογες με το μέτρο $|H_{115}|$, ώστε να ικανοποιηθεί ο νόμος του Bragg ($\kappa - \kappa' = H_{115}$).

Στο σχήμα 4 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης πόλων για τις ανακλάσεις H_{115} , H_{015} και H_{012} των υμενίων 2201, 2212 και 2223 αντίστοιχα. Παρατηρήστε ότι καθώς περιστρέφεται το υμένιο κατά γωνία φ , έρχονται διαδοχικά (κάθε 90°) σε θέση ανάκλασης τα τέσσερα διανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος που έχουν το ίδιο μέτρο (ή αλλιώς, που αντιστοιχούν στην ίδια απόσταση επιπέδων d και κατά συνέπεια στη θ - 2θ διάταξη) πχ. τα H_{115} , $H_{1\bar{1}5}$, $H_{\bar{1}15}$, $H_{1\bar{1}\bar{5}}$ για το υμένιο 2201.



Σχήμα 3. Περιθλασίμετρο τεσσάρων κύκλων



Σχήμα 4. Pole Figures των τριών υμενίων

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

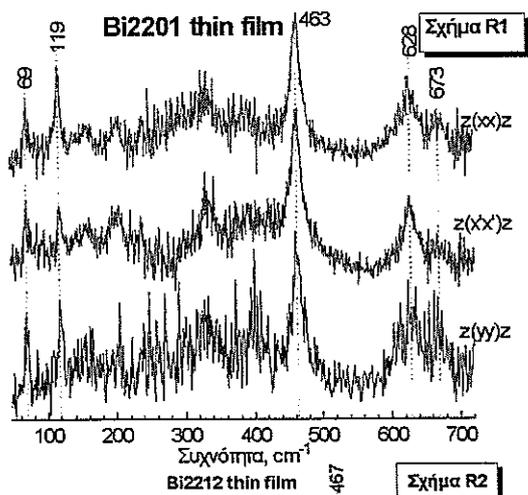
Τα λεπτά υμένια των τριών φάσεων μετρήθηκαν με φασματοσκοπία Raman. Είναι αξιοσημείωτο ότι χάρις στην επιταξιακή ανάπτυξή τους και την ακριβή γνώση των διευθύνσεων των κρυσταλλικών τους αξόνων, κατέστη δυνατή η λήψη πολωμένων φασμάτων Raman και η διερεύνηση των κανόνων επιλογής.

Γενικά

α) Η ένωση 2201 έχει τέσσερα φωνόνια ενεργά κατά Raman που αφορούν ταλαντώσεις κατά τον c-άξονα των ατόμων Bi, Sr, O_{Bi} και O_{Sr}.

β) Η ένωση 2212 έχει επιπλέον τρία φωνόνια λόγω της ύπαρξης δύο επιπέδων CuO₂: του Cu και τις εν φάσει και εκτός φάσης ταλαντώσεις των O των επιπέδων αυτών.

γ) Η ένωση 2223 με τα τρία επίπεδα CuO₂ έχει επιπλέον ένα μόνο φωνόνιο, αυτό του Ca. Ενώ οι



χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων Raman παρατηρούνται από όλες σχεδόν τις ερευνητικές ομάδες, υπάρχει αρκετή αντιγνωμία ως προς τη συσχέτισή τους με τις συγκεκριμένες ατομικές ταλαντώσεις.

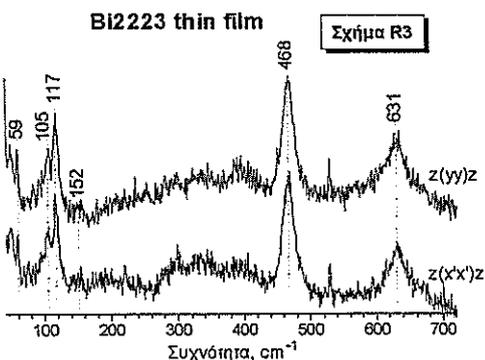
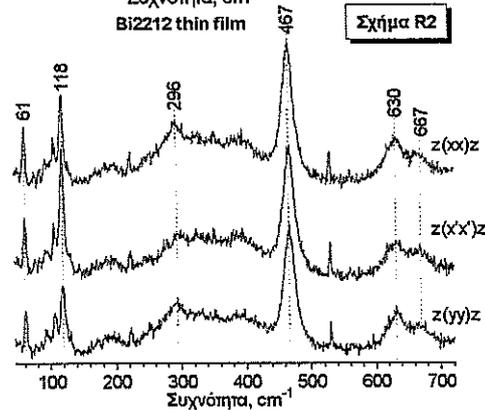
Στην τετραγωνική συμμετρία I4/mmm των ιδανικών κρυστάλλων τα φάσματα Raman με πολώσεις xx και yy αναμένεται να είναι ίδια. Στην πράξη, όμως, παρατηρείται συχνά ανισοτροπία, καθώς και εμφάνιση επιπλέον κορυφών μη επιτρεπόμενων από τη συμμετρία του κρυστάλλου. Αυτό οφείλεται σε ορθορομβική παραμόρφωση του κρυστάλλου ή σε ύπαρξη ασύμμετρης υπερδομής κατά τον b άξονα ή τέλος, σε μεγάλες μετατοπίσεις ατόμων από τις κρυσταλλικές τους θέσεις. Οι διαταραχές αυτές έχουν σαν κύρια αιτία την είσοδο επιπλέον ατόμων O στα επίπεδα BiO. Έτσι, η ανισοτροπία xx-yy των φασμάτων Raman είναι μια ισχυρή ένδειξη του βαθμού της κρυσταλλικής παραμόρφωσης. Επιπλέον, από τις θέσεις των φωνονίων στις τρεις ενώσεις του Bi, μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για την ένταση των δεσμών των κατιόντων με τα άτομα του Οξυγόνου.

Πειραματικά

Στο Σχ. R1 φαίνονται τα φάσματα Raman του υμενίου 2201. Η κορυφή στα 69 cm⁻¹ αποδίδεται στο Bi, λόγω της μεγάλης του μάζας. Η κορυφή στα 119 cm⁻¹ αποδίδεται στο Sr, κατ' αντιστοιχία με την αντίστοιχη κορυφή στα 117cm⁻¹ του Ba στον υπεραγωγό YBa₂Cu₃O₇. Οι υπόλοιπες κορυφές θα πρέπει να αντιστοιχούν στα Οξυγόνα των Bi και Sr, ενώ τα Οξυγόνα του (μοναδικού) επιπέδου CuO₂ δεν δίνουν φωνόνιο Raman. Το

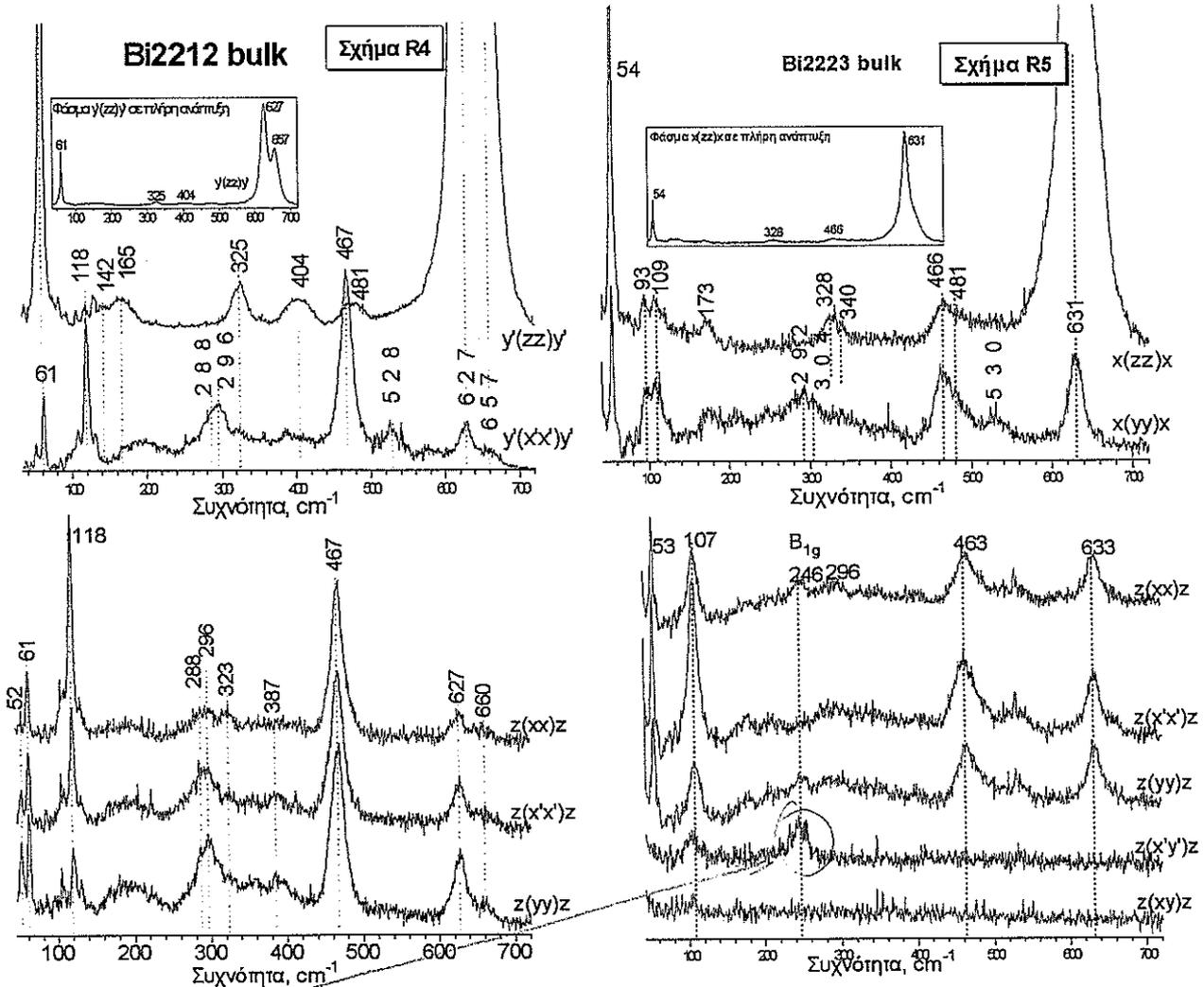
φωνόνιο στα 628 cm⁻¹ αποδίδεται στο O_{Sr}. Ισχυρή ένδειξη γι' αυτό είναι η κοινή συμπεριφορά που παρουσιάζει με το φωνόνιο του Bi στις πολώσεις zz και xx-yy (Σχήμα R4) και οφείλεται στο ότι τα δύο αυτά φωνόνια διαμορφώνουν τον ίδιο δεσμό Bi-O_{Sr}

κατά τον c-άξονα. Επομένως, η κορυφή στα 463cm⁻¹ πρέπει να αποδοθεί στο O_{Bi}. Τέλος, η προέλευση της κορυφής στα 673cm⁻¹ δεν έχει εξακριβωθεί, πρέπει όμως να σχετίζεται με Οξυγόνα σε μη πλεγματικές θέσεις στα επίπεδα του SrO, ή του BiO, καθώς παρουσιάζει κοινή συμπεριφορά με τα φωνόνια των O_{Sr} και Bi (βλ. ένθετο σχήματος R4). Στο Σχ. R2 φαίνονται τα φάσματα Raman του υμενίου Bi2212. Παρατηρείται μείωση της συχνότητας του Bi στα 61cm⁻¹ σε σχέση με το υμένιο 2201, ενώ τα υπόλοιπα φωνόνια μένουν σχεδόν αμετάβλητα. Τα φωνόνια των επιπέδων CuO₂ είναι ασθενή και δεν διακρίνονται σαφώς



στα φάσματα. Στο υμένιο 2223 (Σχ. R3) παρατηρείται περαιτέρω μείωση της συχνότητας του Bi στα $\sim 50\text{cm}^{-1}$ και εμφάνιση μιας επιπλέον κορυφής στα 105cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί στο Ca λόγω της μεγάλης μάζας του.

Η ανισοτροπία μεταξύ των xx , yy και $x'x'$ φασμάτων στα σχήματα R1, R2, R3 (όπως εκδηλώνεται κυρίως από το λόγο των εντάσεων των φωνονίων Bi και Sr) και η εμφάνιση επιπλέον κορυφών (όπως στη ζώνη $150\text{-}400\text{cm}^{-1}$ και πάνω από τα 630cm^{-1}) είναι ενδείξεις κρυσταλλικής παραμόρφωσης στα υμένα (Οξυγόνα των επιπέδων BiO, SrO). Παρ' όλα αυτά, η παραμόρφωση αυτή είναι αρκετά μικρότερη από αυτήν που παρατηρήθηκε στα πολυκρυσταλλικά δείγματα-σκόνης Bi2212 και Bi2223 (Σχ. R4 και R5 αντίστοιχα). Στα τελευταία αυτά σχήματα είναι έντονη η ανισοτροπία στο επίπεδο xy (βλ. σχετικές εντάσεις Bi, Sr και O_{Sr}) και η εμφάνιση αρκετών επιπλέον κορυφών. Από τα φωνόνια των επιπέδων CuO₂, οι εκτός φάσεις



ταλαντώσεις των Οξυγόνων (B_{1g} συμμετρίας) παρατηρήθηκαν μόνο στο πολυκρυσταλλικό δείγμα Bi2223 στα 246cm^{-1} (Σχ. R5). Η τιμή αυτή είναι σημαντικά χαμηλότερη από τα $\sim 287\text{cm}^{-1}$ της B_{1g} κορυφής της φάσης Bi2212 (βλ. αναφ. [3] και αναφορές μέσα σε αυτή). Τα άλλα δύο φωνόνια, δηλαδή του Cu και οι εν φάσει ταλαντώσεις των O, είναι αρκετά δύσκολο να αναγνωριστούν.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209, (1988)
2. Μ. Χολιαστού, XI Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Ξάνθη, 1995.
3. M. Kakihana, et al., Phys. Rev. B 53, 11796 (1996).