



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη του υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  με φασματοσκοπία Raman υπό  
συνθήκες υψηλών πιέσεων

Διπλωματική εργασία

της  
Αικατερίνης Καταφυγής Φλέσσας Σαββίδου

Επιβλέπων: **Ευθύμιος Λιαροκάπης**  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2016



Στην Πέλη,  
τον Αντώνη,  
την Κυριακή  
και  
τον Δημήτρη



## Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016 στην ομάδα φασματοσκοπίας Raman του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. στα πλαίσια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του 10<sup>ου</sup> εξαμήνου για τους προπτυχιακούς φοιτητές της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο επιβλέπων της διπλωματικής εργασίας μου είναι ο καθηγητής της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. Λιαροκάπης Ευθύμιος, στον οποίο οφείλω τις ευχαριστίες μου για την συνεχή βοήθεια και συμπαράσταση καθόλη τη διάρκεια της εργασίας. Δουλεύοντας μαζί του έλαβα πολλές γνώσεις και εμπειρία που θα με βοηθήσουν στη συνέχεια της καριέρας μου.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ράπτη Ιωάννη για την ανεκτίμητη βοήθεια του στην αντιμετώπιση τόσο των τεχνικών όσο και άλλων προβλημάτων που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Στη συνέχεια να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στο Ε.Μ.Π. Παππάς Παναγιώτης και Στέλλας Αντώνιος για τις συμβουλές και τη βοήθεια τους. Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συμπαράσταση και την κατανόηση τους όλο αυτόν τον χρόνο, όπως και τους φίλους μου που ήταν πάντα εκεί όταν τους χρειαζόμουν όλα αυτά τα χρόνια.



## Περιεχόμενα

<i>Περίληψη</i> .....	9
<i>Abstract</i> .....	11
<i>Υπεραγωγιμότητα</i> .....	13
1.1 Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας: η ανακάλυψη και η εξέλιξη του .....	13
1.2 Βασικές ιδιότητες της υπεραγωγίμης κατάστασης.....	18
1.2.1 Παράμετρος τάξης .....	18
1.2.2 Το φαινόμενο Meissner.....	19
1.2.3 Μήκος διείσδυσης του μαγνητικού πεδίου στον υπεραγωγό.....	22
1.2.4 Μήκος συμφωνίας .....	23
1.2.5 Υπεραγωγοί τύπου I και τύπου II .....	24
1.2.6 Κρίσιμα μαγνητικά πεδία .....	25
1.2.7 Κρίσιμο ρεύμα.....	28
1.2.8 Συμβατικοί - Μη συμβατικοί Υπεραγωγοί.....	28
1.2.9 Υπεραγωγοί Υψηλών Θερμοκρασιών.....	30
<i>Πνικτίδια</i> .....	33
2.1 Κρυσταλλική δομή και υπεραγωγιμότητα.....	33
2.2 Ηλεκτρονική Δομή .....	36
2.3 Διάγραμμα Φάσης.....	38
2.3.1 Αντισιδηρομαγνητική φάση.....	39
2.3.2 Νηματική φάση .....	41
2.3.3 Υπεραγωγίμη φάση.....	42
2.4 1111-τύπος οικογένειας.....	43
2.5 Υποκατάσταση Fe με Co - $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ .....	45
2.6 Μελέτη πνικτιδίων με υψηλές πιέσεις .....	46
<i>Θεωρία Raman</i> .....	49
3.1 Βασικά στοιχεία σκέδασης Raman .....	49
3.2 Θεωρίες της σκέδασης.....	52
3.2.1 Μακροσκοπική θεωρία της σκέδασης.....	52

3.2.2 Μικροσκοπική θεωρία της σκέδασης .....	56
3.3 Μελέτη υλικών με σκέδαση Raman σε υψηλές πιέσεις.....	58
<i>Ανάλυση συμμετρίας <math>SmFe_{1-x}Co_xAsO</math>.....</i>	<i>61</i>
4.1 Θεωρία Ομάδων.....	61
4.2 Ανάλυση συμμετρίας ταλαντώσεων του $SmFe_{1-x}Co_xAsO$ .....	63
<i>Πειραματική Τεχνική.....</i>	<i>67</i>
5.1 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman.....	67
5.2 Ένταση δέσμης laser .....	69
5.3 Μέθοδος υψηλών πιέσεων: Κυψελίδα Άκμονος Διαμαντιού .....	70
5.4 Τεχνικά χαρακτηριστικά .....	72
<i>Επίδραση της πίεσης στο φάσμα του υπεραγωγού <math>SmFe_{0.91}Co_{0.09}AsO</math> .....</i>	<i>75</i>
6.1 Εισαγωγή.....	75
6.2 Περιγραφή του πειράματος .....	76
6.3 Ανάλυση Δεδομένων .....	83
6.4 Συζήτηση .....	89
<i>Συμπεράσματα.....</i>	<i>93</i>
<i>Παράρτημα.....</i>	<i>94</i>
<i>Βιβλιογραφία.....</i>	<i>95</i>



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη του μονοκρυσταλλικού υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  μέσω φασματοσκοπίας Raman υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για τη λήψη πληροφοριών για τα φωνόνια και τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις. Η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί έως τώρα για τα υλικά αυτά με αυτή τη μέθοδο, είναι αρκετά περιορισμένη λόγω της δυσκολίας μελέτης των πολύ ασθενών φωνονίων τους, μέσα στην κυψελίδα υψηλών πιέσεων. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάδειξη πληροφοριών για την σύνδεση των πλεγματικών ασταθειών με την νόθευση και την υπεραγωγιμότητα. Για το σκοπό αυτό, μελετάται η συμμετρία  $A_{1g}$  του ατόμου Sm του υπεραγώγιμου υλικού, αναφορικά με την πίεση.



## Abstract

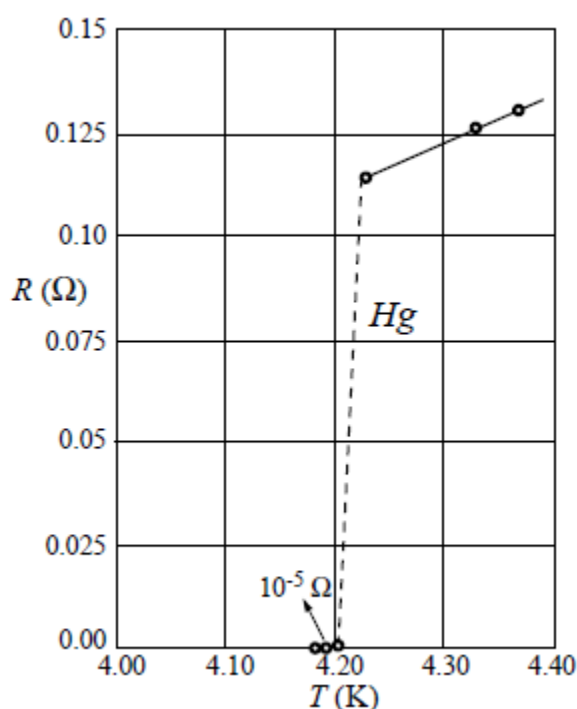
In the current diploma thesis was studied the single crystal superconductor  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  with Raman spectroscopy under conditions of high pressure. The method of Raman spectroscopy is used to obtain information about the phonons and electronic excitations. This field of experimental research, using this method, on the particular materials, is still narrow, due to the difficulty of studying the very weak phonon modes inside the high pressure cell. The aim of the current thesis is to promote information for the connection of lattice instabilities with doping and superconductivity. For this purpose, it was studied the  $A_{1g}$  mode of the Sm atom, with respect to the pressure.



### Υπεραγωγιμότητα

#### 1.1 Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας: η ανακάλυψη και η εξέλιξη του

Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας ανακαλύφθηκε το 1911 από τον Ολλανδό φυσικό H. Kamerlingh Onnes και τον βοηθό του Gilles Holst στο Λάιντεν. Ανακάλυψαν ότι η dc αντίσταση του υδράργυρου πέφτει ξαφνικά στο μηδέν κάτω από τους 4.15K, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1. Έναν χρόνο αργότερα, ο Kammerlingh Onnes και ο Holst ανακάλυψαν ότι ένα αρκετά ισχυρό μαγνητικό πεδίο επαναφέρει την αντίσταση στο δείγμα όπως κάνει και ένα αρκετά ισχυρό ηλεκτρικό ρεύμα. Η απότομη αυτή πτώση της αντίστασης στο μηδέν, δείχνει τη μετάβαση από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση και η θερμοκρασία στην οποία γίνεται αυτή η πτώση ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_c$ ).



Σχήμα 1.1. Πειραματικά δεδομένα για τον υδράργυρο από τον H.K.Onnes και G.Holst το 1911, που δείχνουν τη πτώση της αντίστασης στο μηδέν για  $T=4.2$ K [1]

Μέσα σε δύο χρόνια από την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας στον υδράργυρο, παρατηρήθηκε και στον μόλυβδο υπεραγωγιμότητα στους 7.2Κ. Το 1930, ανακαλύφθηκε υπεραγωγιμότητα στο νιόβιο, στους 9.2Κ. Αυτή είναι η υψηλότερη θερμοκρασία μετάβασης ανάμεσα σε όλα τα στοιχειώδη μέταλλα.

Το 1933, οι W. Meissner και R. Ochsenfeld ανακάλυψαν στο Βερολίνο μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των υπεραγωγών: τον *τέλειο διαμαγνητισμό*. Βρήκαν ότι η μαγνητική ροή αποβάλλεται από το εσωτερικό του δείγματος που το κρυώνουν κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, σε ασθενή εξωτερικά μαγνητικά πεδία. (σχήμα 1.3). Έτσι, στους υπεραγωγούς που εξέτασαν (τύπου I), βρήκαν ότι δεν επιτρέπεται κανένα εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο στο εσωτερικό του μετάλλου, όταν γίνεται υπεραγωγή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *φαινόμενο Meissner*.

Οι Ολλανδοί φυσικοί C. J. Gorter και H. B. G. Casimir παρουσίασαν το 1934 μια φαινομενολογική θεωρία της υπεραγωγιμότητας, βασισμένοι στην υπόθεση ότι, στην υπεραγώγιμη κατάσταση, υπάρχουν δύο στοιχεία του αγωγίμου “υγρού” ηλεκτρονίων: το “κανονικό” και το “υπεραγώγιμο” (το όνομα που δόθηκε σε αυτή τη θεωρία ήταν το *μοντέλο των δύο υγρών*). Οι ιδιότητες των “κανονικών” ηλεκτρονίων είναι ίδιες με αυτές σε ένα σύστημα ηλεκτρονίων σε ένα κανονικό μέταλλο, και τα “υπεραγώγιμα” ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις ανώμαλες ιδιότητες. Στην υπεραγώγιμη κατάσταση, αυτά τα δύο στοιχεία συνυπάρχουν σαν αλληλοδιδεισδύοντα υγρά. Το μοντέλο των δύο υγρών αποδείχτηκε χρήσιμο για την ανάλυση, για παράδειγμα, των θερμικών και ακουστικών ιδιοτήτων των υπεραγωγών.

Ακολουθώντας την ανακάλυψη της αποβολής της μαγνητικής ροής από τον υπεραγωγό—το φαινόμενο Meissner—οι αδερφοί F. και H. London πρότειναν το 1935 δύο εξισώσεις, που περιγράφουν τον ανώμαλο διαμαγνητισμό των υπεραγωγών σε ασθενές εξωτερικό πεδίο. Το μοντέλο των δύο υγρών, οι εξισώσεις London, μαζί με τις εξισώσεις Maxwell, περιγράφουν τη συμπεριφορά των υπεραγώγιμων ηλεκτρονίων, ενώ τα κανονικά ηλεκτρόνια

συμπεριφέρονται με βάση τις εξισώσεις Maxwell. Οι εξισώσεις London δεν εξήγησαν μόνο το φαινόμενο Meissner, αλλά παρείχαν και μια έκφραση για το πρώτο χαρακτηριστικό μήκος της υπεραγωγιμότητας, το γνωστό ως μήκος διείσδυσης London ( $\lambda_L$ ).

Οι *δίνες* στους υπεραγωγούς ανακαλύφθηκαν από τον L. V. Shubnikov το 1937. Ανακάλυψε μια ασυνήθιστη συμπεριφορά σε κάποιους υπεραγωγούς σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Για την ακρίβεια, ανακάλυψε την ύπαρξη δύο κρίσιμων μαγνητικών πεδίων για τους υπεραγωγούς *τύπου-II* και τη νέα κατάσταση των υπεραγωγών, γνωστή ως *μικτή κατάσταση* ή *φάση Shubnikov*.

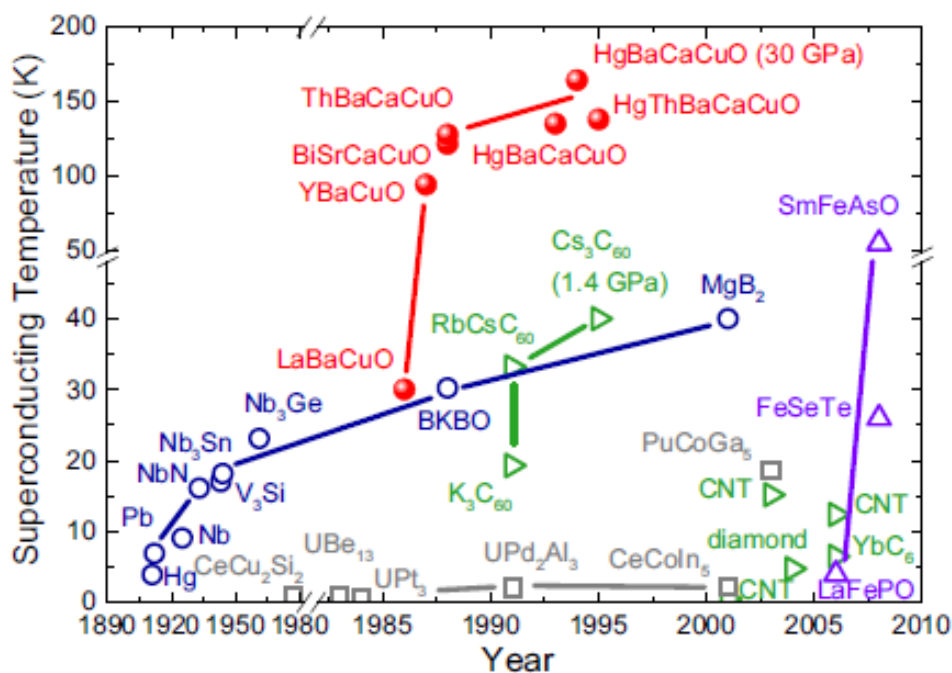
Το 1950, οι V. Ginzburg και L. Landau πρότειναν μια διαισθητική φαινομενολογική θεωρία για την υπεραγωγιμότητα. Η θεωρία χρησιμοποιεί τη γενική θεωρία για τη μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης, που αναπτύχθηκε από τον Landau. Η θεωρία αυτή ήταν ικανή να περιγράψει τη συμπεριφορά των υπεραγωγών (συμβατούς και μη συμβατούς) σε ισχυρά μαγνητικά πεδία. Η θεωρία Ginzburg-Landau παρείχε την ίδια έκφραση για το μήκος διείσδυσης London αλλά και μια έκφραση για το δεύτερο χαρακτηριστικό μήκος ( $\xi_{GL}$ ), που ονομάζεται *μήκος συμφωνίας* (coherence length).

Το 1956 ο Leon Cooper έδειξε, ότι στην παρουσία μιας πολύ ασθενούς αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-φωνονίου στο πλέγμα, δύο αγώγιμα ηλεκτρόνια είναι ικανά να σχηματίσουν μια σταθερή συζευγμένη κατάσταση. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται *ζεύγος Cooper*.

Η πρώτη μικροσκοπική θεωρία της υπεραγωγιμότητας στα μέταλλα δημιουργήθηκε από τους J. Bardeen, L. Cooper και R. Schrieffer το 1957, που είναι τώρα γνωστή ως θεωρία BCS. Η κεντρική ιδέα της θεωρίας BCS είναι ότι η ασθενής αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωνονίου οδηγεί στην εμφάνιση ελκτικού δυναμικού ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόνια. Σαν αποτέλεσμα, δημιουργούν τα ζεύγη Cooper.

Το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας των ζευγών Cooper μέσω ενός λεπτού μονωτικού φράγματος (της κλίμακας μερικών νανομέτρων πάχους)

ανάμεσα σε δύο υπεραγωγούς, προβλέφθηκε από τον B. D. Josephson το 1962 και ένα χρόνο αργότερα επιβεβαιώθηκε. Αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο Josephson και παίζει μεγάλο ρόλο στις εφαρμογές των υπεραγωγών.



Σχήμα 1.2. Η χρονική εξέλιξη της υπεραγωγίσιμης κρίσιμης θερμοκρασίας από την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας το 1911. Οι μπλε κύκλοι είναι για τους συμβατούς υπεραγωγούς, τα πράσινα τρίγωνα για υλικά με βάση τον άνθρακα, οι κόκκινες σφαίρες για την οικογένεια των cuprates, τα γκρι τετράγωνα για τα στοιχεία βαρέων φερμιονίων, και τα μοβ τρίγωνα για τους υπεραγωγούς με βάση το σίδηρο. Η εικόνα είναι από το Wikipedia (History of superconductivity).

Πολλοί νέοι υπεραγωγοί ανακαλύφθηκαν το 1970-1980. Για παράδειγμα δύο νέες κλάσεις υπεραγωγών— βαριά φερμιόνια και οι οργανικοί υπεραγωγοί — ανακαλύφθηκαν το 1979. Η υπεραγωγιμότητα σ' αυτές τις κατηγορίες ήταν μη συμβατική. (Κεφ. 1.2.8) [1]

Μια πραγματική επανάσταση στον τομέα ήρθε το 1986 όταν οι K. Müller και J. Bednorz ανακάλυψαν την υπεραγωγιμότητα σε οξειδία του χαλκού (cuprates) και κήρυξαν την έναρξη της εποχής των υπεραγωγών



υψηλών θερμοκρασιών. Οι τιμές  $T_c$  των cuprates κυμαίνονται ανάμεσα στους 35K και 164K (υπό πίεση).

Σύντομα φάνηκε ότι τα cuprates έχουν σημαντικές διαφορές από τους συμβατικούς υπεραγωγούς και το πιο σημαντικό είναι ότι η θεωρία BCS είναι ανεπαρκής για να εξηγήσει τις ιδιότητες τους και τις υψηλές τιμές  $T_c$ . Για το λόγο αυτό ξεκίνησε η αναζήτηση μιας θεωρίας που να μην περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση φωνονίου-ηλεκτρονίου. Ένα σημαντικό στοιχείο στη θεωρία των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών ήταν η εγγύτητα τους στην αντισιδηρομαγνητική φάση και σε συνδυασμό με μια σειρά από πειραματικές και θεωρητικές μελέτες, πρότειναν τις διακυμάνσεις spin σαν μια πιθανή προέλευση για την υπεραγωγιμότητα, χωρίς όμως να έχει αποδειχθεί ακόμα. [2]

Το 2006 υπήρξε μια ακόμα έκπληξη στον τομέα, με την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας σε στοιχεία με βάση το σίδηρο από την ερευνητική ομάδα του H. Hosono. Πολύ γρήγορα μια ολόκληρη καινούρια οικογένεια από υπεραγωγούς δημιουργήθηκε, με μέγιστο  $T_c \sim 55K$ . Σύντομα έγινε φανερό ότι τα cuprates και οι ενώσεις με βάση το σίδηρο έχουν πολλές ομοιότητες, όπως στρωματική κρυσταλλική δομή και εγγύτητα σε αντισιδηρομαγνητική φάση, εμφανίζοντας σχετικά παρόμοια διαγράμματα φάσεων. Επίσης και στους υπεραγωγούς με βάση το σίδηρο, έπειτα από υπολογισμούς φάνηκε ότι ο μηχανισμός σύζευξης φωνονίου-ηλεκτρονίου δεν είναι επαρκής για να τους περιγράψει [35].

## 1.2 Βασικές ιδιότητες της υπεραγωγίμης κατάστασης

Υπεραγωγιμότητα είναι η κατάσταση όπου κάποια υλικά παρουσιάζουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση. Είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται σε υλικά όπου η έλξη των ηλεκτρονίων υπερέρχει της απώθησής τους. Στους κλασικούς υπεραγωγούς η δημιουργία αυτής της ελκτικής δύναμης οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό πλέγμα.

Η θερμοκρασία στην οποία το υλικό μεταβαίνει από την κανονική στην υπεραγωγίμη κατάσταση με μηδενική αντίσταση, ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  και είναι διαφορετική για κάθε υλικό. Οι  $T_c$  κυμαίνονται από  $\sim 4\text{K}$  μέχρι  $203\text{K}$  υπό πίεση ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [46]. Για την πτώση της θερμοκρασίας σε αυτά τα επίπεδα χρησιμοποιούνται υγρό ήλιο ή και υγρό άζωτο ως ψυκτικά μέσα.

### 1.2.1 Παράμετρος τάξης

Η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την υπεραγωγίμη κατάσταση λέγεται παράμετρος τάξης. Η υπεραγωγίμη κατάσταση είναι μια κβαντική κατάσταση που εμφανίζεται σε μακροσκοπική κλίμακα και γι' αυτό χαρακτηρίζεται από μια κυματοσυνάρτηση  $\Psi(r)$ . Η κυματοσυνάρτηση έχει τη μορφή:

$$\Psi(r) = |\Psi(r)| e^{i\theta(r)}$$

όπου  $\theta(r)$  είναι η φάση. Η παράμετρος τάξης έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

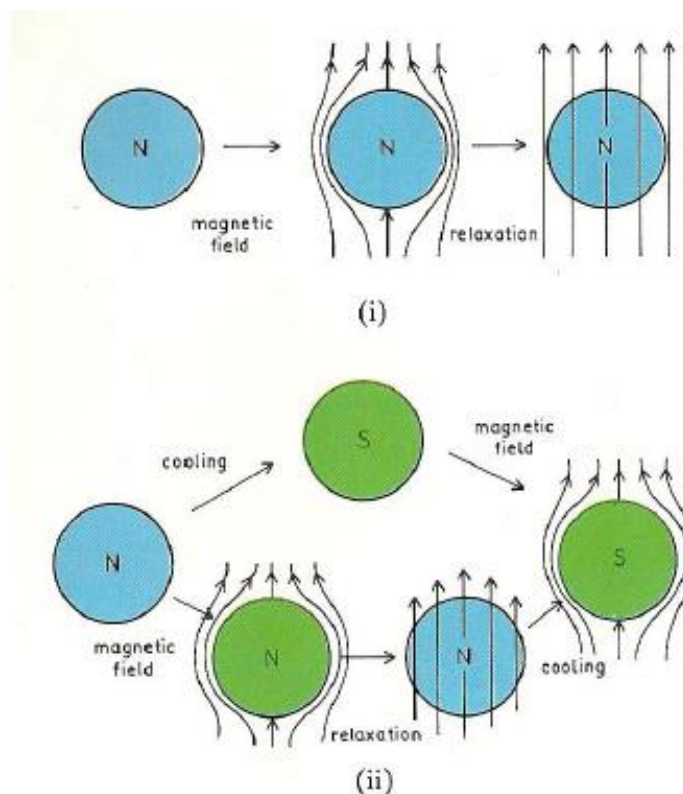
- Είναι ένα περίπλοκο βαθμωτό μέγεθος που είναι συνεχές στον πραγματικό χώρο.
- Κατά την απουσία του μαγνητικού πεδίου,  $\Psi \neq 0$  για  $T < T_c$ , και  $\Psi = 0$  για  $T \geq T_c$ .
- $\Psi = 0$  έξω από τον υπεραγωγό.

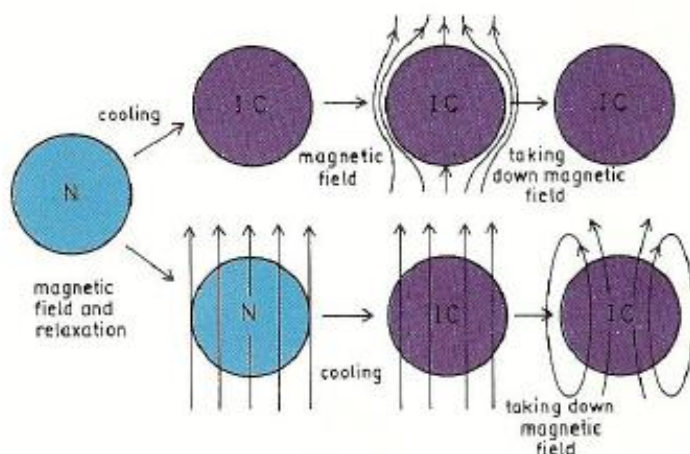
- Η παράμετρος τάξης είναι συνήθως κανονικοποιημένη έτσι ώστε  $|\Psi(r)|^2$  να δίνει την πυκνότητα των ζευγών Cooper σε ένα σημείο  $r$ .
- Στον χώρο των ορμών, οι μεταβολές του  $|\Psi(r)|$  είναι ανάλογες των μεταβολών του ενεργειακού χάσματος.
- Η φάση είναι μια περιοδική συνάρτηση στον πραγματικό χώρο.

Στους συμβατικούς υπεραγωγούς, η παράμετρος τάξης μπορεί να θεωρηθεί σαν τη κυματοσυνάρτηση ενός ζεύγους Cooper. Στους μη συμβατικούς υπεραγωγούς όμως είναι διαφορετική. [1]

### 1.2.2 Το φαινόμενο Meissner

Όταν ένα υλικό μεταβαίνει από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση, αποβάλλει τα μαγνητικά πεδία από το εσωτερικό του. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο Meissner.





(iii)

Σχήμα 1.3. (i) κανονικός αγωγός (ii) υπεραγωγός (iii) τέλειος αγωγός [4]

Αυτός ο εξαναγκασμός σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο μέσα στον υπεραγωγό είναι διαφορετικός από τον τέλειο διαμαγνητισμό που θα εμφανιζόταν από μηδενική ηλεκτρική αντίσταση. Λόγω της μηδενικής αντίστασης, όταν εφαρμοζόταν μαγνητικό πεδίο σε έναν υπεραγωγό, θα δημιουργούνταν βρόγχοι ρεύματος ακριβώς για να ακυρώσουν το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (νόμος του Lenz). Αν όμως το υλικό το διαπερνούσε ήδη ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο, όταν κρυώνει και φτάνει στην υπεραγωγίμη κατάσταση, θα ήταν αναμενόμενο να παραμείνει. Αφού δεν υπήρχε αλλαγή στο εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο, δεν θα υπήρχε παραγόμενη τάση (νόμος του Faraday) για να δημιουργηθούν ρεύματα, ακόμα και σ' έναν τέλειο αγωγό. Έτσι αυτή η αποβολή του μαγνητικού πεδίου πρέπει να θεωρείται ως αποτέλεσμα διαφορετικό από την μηδενική αντίσταση. [3]

Στο σχήμα 1.3 φαίνεται τι συμβαίνει σε μια μεταλλική μπάλα όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο, στην περίπτωση που αυτή είναι (i) κανονικός αγωγός, (ii) υπεραγωγός και (iii) τέλειος αγωγός. Τα βέλη συμβολίζουν τις μαγνητικές γραμμές και τα σύμβολα στις μπάλες είναι N=normal (κανονικός

αγωγός), S=superconductor (υπεραγωγός) και IC= ideal conductor (ιδανικός αγωγός). Παρατηρούνται τρία είδη συμπεριφοράς:

(i) Ένας κανονικός αγωγός, ο οποίος έχει μια πεπερασμένη αντίσταση, όταν εισάγεται σε ένα μαγνητικό πεδίο, στην αρχή εμφανίζονται ρεύματα στην επιφάνεια του αγωγού που αντιστέκονται στη διείσδυση του πεδίου, αλλά επειδή η αντίσταση είναι μη μηδενική, αυτά τα ρεύματα εξασθενούν γρήγορα με αποτέλεσμα να την διαπερνάει εν τέλει το μαγνητικό πεδίο.

(ii) Στην περίπτωση του υπεραγωγού, υπάρχουν δύο διαδρομές. Στην πρώτη μειώνεται η θερμοκρασία κάτω από την  $T_c$ , ώστε να μεταβεί η μπάλα από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Όταν εφαρμόζεται το μαγνητικό πεδίο, το δείγμα το απωθεί απ' το να εισέλθει στο εσωτερικό του. Στη δεύτερη, πρώτα εφαρμόζεται το μαγνητικό πεδίο το οποίο διαπερνά το δείγμα. Στη συνέχεια, πέφτει η θερμοκρασία κάτω από την  $T_c$  και το υλικό μεταβαίνει στην υπεραγώγιμη κατάσταση, αποβάλλοντας το μαγνητικό πεδίο από το εσωτερικό του.

(iii) Στον ιδανικό αγωγό (τέλειος διαμαγνητισμός), δεν εμφανίζεται το φαινόμενο Meissner και παρατηρείται μια διαφορετική συμπεριφορά. Αν η θερμοκρασία μειωθεί ενώ υπάρχει η παρουσία πεδίου, τότε όταν φτάσει στην κατάσταση χωρίς αντίσταση το μαγνητικό πεδίο διατηρείται, ακόμα και αν αφαιρεθεί τελείως το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτός ο μαγνήτης μπορεί να απομαγνητιστεί μόνο αν ανέβει ξανά η θερμοκρασία. [4]

Η πιο εντυπωσιακή επίδειξη του φαινομένου Meissner είναι το φαινόμενο της ανύψωσης. Ένας μικρός μαγνήτης πάνω από την  $T_c$  στέκεται στην επιφάνεια ενός υπεραγωγού με διαστάσεις μεγαλύτερες από του μαγνήτη. Αν μειωθεί η θερμοκρασία κάτω από την  $T_c$ , ο μαγνήτης θα αιωρείται πάνω από τον υπεραγωγό. Η βαρυτική δύναμη που ασκείται στον μαγνήτη αντισταθμίζεται από την μαγνητική πίεση που εμφανίζεται λόγω της κυκλοφορίας του υπερρεύματος στην επιφάνεια του υπεραγωγού. [1]

### 1.2.3 Μήκος διείσδυσης του μαγνητικού πεδίου στον υπεραγωγό

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όταν εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο σε έναν υπεραγωγό, δημιουργούνται στην επιφάνεια του ηλεκτρικά ρεύματα που το εμποδίζουν να εισέλθει στο εσωτερικό του υλικού. Αυτά τα ρεύματα ρέουν σε ένα στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια, πάχους  $\lambda$ , το οποίο ονομάζεται *μήκος διείσδυσης*. Η ύπαρξη του μήκους διείσδυσης προβλέφθηκε από τους αδερφούς London και επιβεβαιώθηκε αργότερα πειραματικά.

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις London για τα μικροσκοπικά ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία:

$$E = \frac{d}{dt}(\Lambda j_s) \quad (1)$$

$$h = -ccurl(\Lambda j_s) \quad (2)$$

$$\text{όπου } \Lambda = \frac{m^2}{n_s e^2} = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2} \quad (3)$$

είναι μια φαινομενολογική παράμετρος,  $j_s$  είναι το υπερρεύμα και  $n_s$  είναι ο αριθμός των υπεραγωγίμων ηλεκτρονίων.

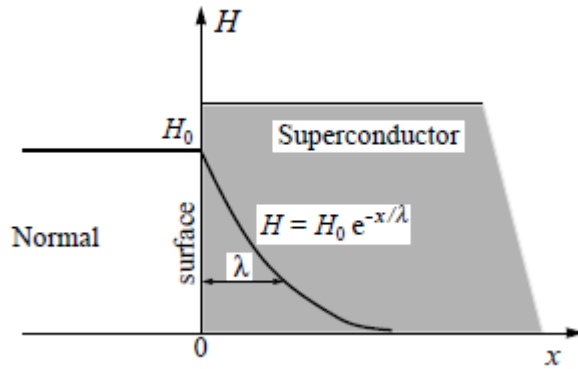
Από την πρώτη εξίσωση προκύπτει ότι σε σταθερή κατάσταση, όπου  $dj_s/dt = 0$ , δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο μέσα στον υπεραγωγό. Στην δεύτερη εξίσωση, το  $h$  είναι η ροϊκή πυκνότητα τοπικά, όταν συνδυαστεί με την εξίσωση του Maxwell,  $curlh=4\pi j/c$ , οδηγεί στην:

$$\nabla^2 h = \frac{h}{\lambda^2} \quad (4)$$

Αυτό υποδηλώνει ότι το μαγνητικό πεδίο μειώνεται εκθετικά στο εσωτερικό του δείγματος με μήκος διείσδυσης  $\lambda$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4. Το μήκος διείσδυσης London του μαγνητικού πεδίου, ορίζεται από την εξίσωση (3) ως:

$$\lambda_L = \left( \frac{m^* c^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

όπου  $m^*$  είναι η ενεργός μάζα των φορτίων,  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου, και  $c$  η ταχύτητα του φωτός. [1]



Σχήμα 1.4. Η διείσδυση του μαγνητικού πεδίου μέσα στο υπεραγώγιμο δείγμα.  $\lambda$  είναι το μήκος διείσδυσης. [1]

Το μήκος διείσδυσης είναι διαφορετικό για κάθε υπεραγωγό και εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από το μηδέν προς τη κρίσιμη τιμή  $T_c$ , μειώνεται ο αριθμός των υπεραγωγίων ηλεκτρονίων και έτσι αυξάνεται το μήκος διείσδυσης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μήκος που διεισδύει το μαγνητικό πεδίο, ώσπου να καλύψει όλο το δείγμα για  $T_c$ .

### 1.2.4 Μήκος συμφωνίας

Το μήκος συμφωνίας  $\xi_{GL}$  ορίζεται από τη θεωρία Ginzburg-Landau και ορίζει τις παραλλαγές της παραμέτρου τάξης  $\Psi$  της υπεραγώγιμης κατάστασης,

$$\text{όπου } |\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

Από την εξίσωση των Ginzburg-Landau:

$$\frac{1}{2m_s} \left( -i\hbar\nabla - \frac{e_s A}{c} \right)^2 \psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2 \psi = 0 \quad (6)$$

όπου  $A$  είναι το μαγνητικό δυναμικό, τα  $\alpha$ ,  $\beta$  είναι σταθερές που οι τιμές τους εξαρτώνται από τη θερμοκρασία,  $e_s$  και  $m_s$  είναι το φορτίο και η μάζα, αντίστοιχα, από τους υπεραγώγιμους φορείς φορτίου.

Θεωρώντας ότι λόγω του φαινομένου Meissner,  $A=0$  και θεωρώντας το  $\Psi$  πραγματικό, η εξίσωση (6) γίνεται:

$$\Delta\psi - \frac{1}{\xi^2}(\psi + \frac{\beta}{\alpha}\psi^3) = 0 \quad (7)$$

όπου  $\xi = (-\frac{\hbar^2}{2m_s a})^{1/2}$ .

Η παράμετρος  $\xi$  είναι γνωστή σαν το μήκος συμφωνίας Ginzburg-Landau.

Ο λόγος του μήκους διείσδυσης προς το μήκος συμφωνίας,

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \left( \frac{m_s c}{e_c \hbar} \right) \quad (8)$$

είναι γνωστός σαν παράμετρος Ginzburg-Landau. [5]

Για  $\lambda$  χρησιμοποιήθηκε ο τύπος που προκύπτει από τις εξισώσεις Ginzburg-Landau και είναι αντίστοιχος της εξίσωσης (5):

$$\lambda = \left( \frac{m_s c^2}{4\pi e_s^e |\psi_0|^2} \right)^{1/2} = \left( -\frac{\beta m_s c^2}{4\pi \alpha e_s^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

### 1.2.5 Υπεραγωγοί τύπου I και τύπου II

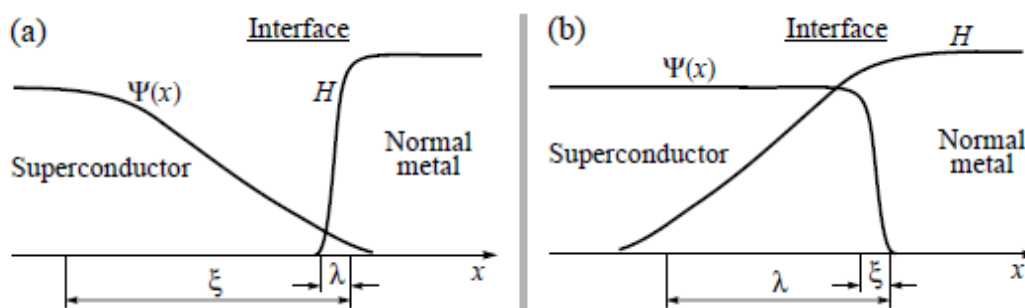
Η παράμετρος Ginzburg-Landau όπως ορίστηκε στην εξίσωση (8) είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς χαρακτηρίζει το υπεραγωγίμο υλικό. Κοντά στη θερμοκρασία  $T_c$ , αυτή η αδιάστατη ποσότητα είναι προσεγγιστικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, και επιτρέπει σε κάποιον να ξεχωρίσει τους υπεραγωγούς σε τύπου-I και τύπου-II.

Όπως ορίστηκε από τον Abrikosov, ένας υπεραγωγός είναι τύπου-I αν  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ . Αν  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  ο υπεραγωγός είναι τύπου-II. Η πλειοψηφία των μεταλλικών υπεραγωγών είναι τύπου-I. Οι μη συμβατικοί υπεραγωγοί έχουν  $\kappa \gg 1$ , έτσι χαρακτηρίζονται ως τύπου-II. Η κύρια διαφορά αυτών των δύο κατηγοριών (τύπου-I και τύπου-II), είναι η τελείως διαφορετική αντίδραση στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (φαινόμενο Meissner). Ενώ οι υπεραγωγοί τύπου-I αποβάλλουν τελείως την μαγνητική ροή από το εσωτερικό τους, οι τύπου-II την



αποβάλουν τελείως μόνο για μικρές τιμές του μαγνητικού πεδίου, αλλά μερικώς για υψηλότερα εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Ο λόγος είναι ότι η επιφανειακή ενέργεια στη διεπαφή ανάμεσα στη κανονική και στην υπεραγώγιμη κατάσταση είναι θετική για τους υπεραγωγούς τύπου-I και αρνητική για τους τύπου-II.

Όπως ορίστηκε παραπάνω, το  $\lambda$  μετράει το μήκος διείσδυσης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και το  $\xi$  τις παραλλαγές της παραμέτρου  $\Psi$ , για παράδειγμα κοντά στη διεπαφή υπεραγώγιμου-κανονικού μετάλλου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.5, για τους υπεραγωγούς τύπου-I είναι  $\kappa \ll 1$  και του τύπου-II,  $\kappa \gg 1$ . Στη πρώτη περίπτωση προκύπτει ότι  $\lambda \ll \xi$ , το πεδίο διεισδύει σε μεγάλη απόσταση μέσα στον υπεραγωγό συγκριτικά με το πάχος της διεπαφής. Στη δεύτερη περίπτωση προκύπτει ότι  $\lambda \gg \xi$ , το πεδίο δεν μπορεί να διεισδύσει ούτε στη μικρή περιοχή του  $\Psi$  πριν εδραιωθεί η υπεραγώγιμη κατάσταση.



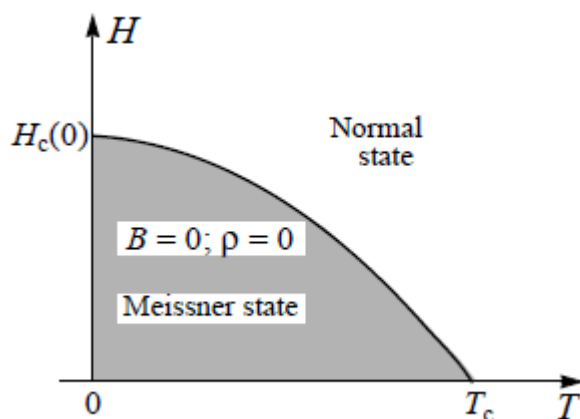
Σχήμα 1.5. Χωρικές διακυμάνσεις της παραμέτρου  $\Psi$  και του μαγνητικού πεδίου  $H$  στην περιοχή της διεπαφής του υπεραγωγού με του κανονικού μετάλλου για (a)  $\kappa \ll 1$  και (b)  $\kappa \gg 1$ . [1]

### 1.2.6 Κρίσιμα μαγνητικά πεδία

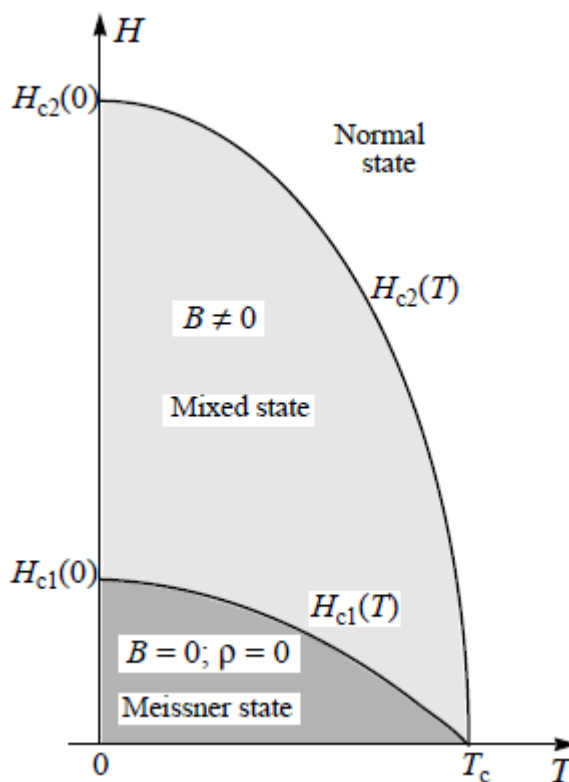
Για να καταστραφεί η υπεραγώγιμη κατάσταση αρκεί να εφαρμοστεί ένα αρκετά ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Για τους υπεραγωγούς τύπου-I το κρίσιμο αυτό μαγνητικό πεδίο προσεγγίζεται από τη σχέση:

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2] \quad (10)$$

όπου  $H_c(0)$  είναι η τιμή του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου στο απόλυτο μηδέν. Η εξάρτηση του πεδίου  $H$  από τη θερμοκρασία φαίνεται στο σχήμα 1.6. Για τους υπεραγωγούς τύπου-II υπάρχουν δύο κρίσιμα πεδία, το κατώτερο κρίσιμο πεδίο  $H_{c1}$  και το ανώτερο κρίσιμο πεδίο  $H_{c2}$ , όπως φαίνονται στο σχήμα 1.7.



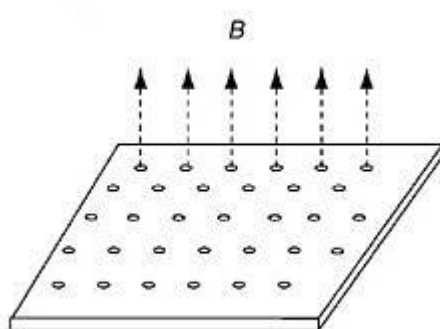
Σχήμα 1.6.  $H_c(T)$  εξάρτηση για υπεραγωγό τύπου-I. [1]



Σχήμα 1.7. Εξάρτηση των  $H_{c1}(T)$  και  $H_{c2}(T)$  για υπεραγωγό τύπο-II. [1]

Όταν εφαρμόζεται πεδίο μικρότερο από το  $H_{c1}$ , ο υπεραγωγός αποβάλλει τελείως το πεδίο, όπως ακριβώς κάνει και ο υπεραγωγός τύπου-I κάτω από το  $H_c$ . Για πεδίο μεγαλύτερο από το  $H_{c1}$ , ροή αρχίζει να εισέρχεται στον υπεραγωγό σε μικροσκοπικά νήματα που καλούνται δίνες τα οποία σχηματίζουν ένα κανονικό (τριγωνικό) πλέγμα. Κάθε δίνη αποτελείται από έναν κανονικό πυρήνα όπου το μαγνητικό πεδίο είναι μεγάλο, και η περιοχή γύρω της είναι υπεραγώγιμη. Μπορεί να προσεγγιστεί από έναν κύλινδρο με τον άξονα παράλληλο στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (σχήμα 1.8).

Η ακτίνα του κυλίνδρου είναι της τάξης του μήκους συμφωνίας  $\xi_{GL}$ . Το υπερρέυμα περιστρέφεται γύρω από τη δίνη σε μια περιοχή με ακτίνα  $\sim \lambda$ , το μήκος διείσδυσης. Η κατάσταση αυτή με τις δίνες, ονομάζεται μικτή κατάσταση και είναι για εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο ανάμεσα στα  $H_{c1}$  και  $H_{c2}$ . [1] Όσο αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο από  $H_{c1}$  μέχρι  $H_{c2}$ , αυξάνεται και ο αριθμός των δινών και η απόσταση μεταξύ τους μειώνεται, δηλαδή το μαγνητικό πεδίο συμπιέζει το πλέγμα δινών μέχρι να καταστραφεί για  $H_{c2}$  και το υλικό να μεταβεί στην κανονική κατάσταση, καταστρέφοντας τελείως την υπεραγωγιμότητα. [4]



Σχήμα 1.8. Αναπαράσταση δινών (μικροί κύκλοι), οι οποίες είναι παράλληλες στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. [6]

### 1.2.7 Κρίσιμο ρεύμα

Η υπεραγώγιμη κατάσταση μπορεί να καταστραφεί όχι μόνο από το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο, αλλά και από ένα dc κρίσιμο ρεύμα, ή καθώς η κρίσιμη τιμή του ρεύματος εξαρτάται από το μέγεθος του δείγματος, είναι καλύτερο να χρησιμοποιείται η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, δηλαδή το ρεύμα που άγεται από μια μοναδιαία διατομή του υπεραγωγού.

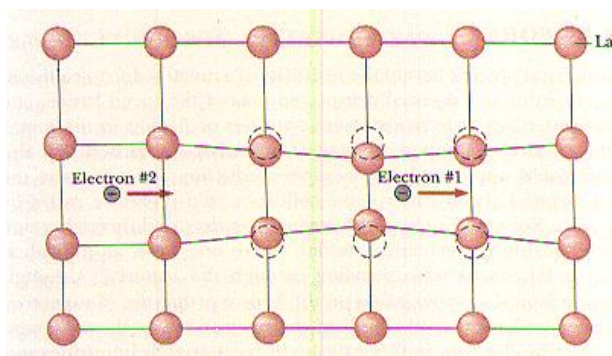
Προηγουμένως συζητήθηκε, πως ένα κρίσιμο μαγνητικό πεδίο καταστρέφει την υπεραγωγιμότητα. Υποθέτοντας ότι δεν εφαρμόζεται κάποιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αλλά ένα ρεύμα που άγεται από τον υπεραγωγό επίσης παράγει το δικό του μαγνητικό πεδίο, και αυτό το μαγνητικό πεδίο έχει το ίδιο καταστροφικό αποτέλεσμα στην υπεραγωγιμότητα. Άρα το ρεύμα που παράγει αυτό το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο, θα είναι επίσης κρίσιμο. Η σχέση που ορίζει αυτή τη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος είναι:

$$J_c(T) = J_c(0)(T_c - T) / T_c \quad (11) [7].$$

### 1.2.8 Συμβατικοί - Μη συμβατικοί Υπεραγωγοί

Οι υπεραγωγοί διαχωρίζονται με βάση τη θεωρία που τους εξηγεί, σε συμβατικούς και μη συμβατικούς. Η μικροσκοπική θεωρία που εξηγεί τους συμβατικούς υπεραγωγούς, είναι η θεωρία BCS, των Bardeen, Cooper και Schrieffer, η οποία όμως δεν μπορεί να εξηγήσει τους μη συμβατικούς υπεραγωγούς. Το βασικό στοιχείο κλειδί της θεωρίας αυτής είναι η σύζευξη των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια Fermi, σε ζεύγη Cooper, μέσω της αλληλεπίδρασης με το κρυσταλλικό πλέγμα. Ο Cooper έδειξε ότι τα ηλεκτρόνια σε ένα στερεό θα σχηματίζουν πάντα ζεύγη αν υπάρχει ένα ελκτικό δυναμικό, όσο ασθενές και αν είναι αυτό. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9, ένα κινούμενο ηλεκτρόνιο έλκει το πλέγμα, μετατοπίζοντας τα ιόντα καθώς περνάει. Ένα άλλο

ηλεκτρόνιο που περνάει με αντίθετη κατεύθυνση, έλκεται από αυτή την μετατόπιση, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια ελκτική δύναμη μεταξύ των δύο ηλεκτρονίων, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη της απωστικής δύναμης Coulomb. Αυτή η αλληλεπίδραση οφείλεται στην ανταλλαγή φωνονίων, που είναι τα κβάντα της ενέργειας δόνησης του πλέγματος.



Σχήμα 1.9. Ζεύγος Cooper- αλληλεπίδραση με το πλέγμα. Πηγή [www.Quora.com](http://www.Quora.com)

Η επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου σε έναν ικανοποιητικό αριθμό ζευγών Cooper προκαλεί την κίνηση αυτών μέσα στο πλέγμα. Η κίνηση τους αυτή γίνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε αφ' ενός η τάξη των ζευγών να παραμένει ως έχει και αφ' ετέρου το κάθε ζεύγος να δεσμεύεται ουσιαστικά με τα άλλα ζεύγη λόγω των κινήσεών τους, οπότε κανένα από αυτά να μην μπορεί να σκεδαστεί από το πλέγμα. Η μη σκέδαση αυτή των ζευγών των ηλεκτρονίων από το πλέγμα οδηγεί σε μηδενική αντίσταση, οπότε και σε εμφάνιση υπεραγωγιμότητας. [8]

Τα ζεύγη ηλεκτρονίων μπορούν να συμπεριφέρονται τελείως διαφορετικά από τα μεμονωμένα ηλεκτρόνια τα οποία είναι φερμιόνια και υπακούουν την απαγορευτική αρχή του Pauli. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων συμπεριφέρονται σαν μποζόνια που μπορούν να βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή στάθμη. [3] Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για το διαχωρισμό ενός ζεύγους Cooper [8] δίνεται από τη σχέση:

$$E_g = 2\Delta(T) \quad (12)$$

Η τιμή του  $\Delta(T)$  δεν είναι σταθερή, αλλά μεταβάλλεται από την τιμή 0 στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  έως την τιμή:

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3,528kT_c \text{ για } T \ll T_c$$

όπου  $k$ : η σταθερά του Boltzmann.

Η θεωρία BCS εξήγησε σε ικανοποιητικό βαθμό το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας. Το μειονέκτημα που εμφανίζει είναι ότι παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις στο μοντέλο που παρουσιάζει, για την περίπτωση των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίοι ανήκουν στους μη συμβατικούς υπεραγωγούς.

### 1.2.9 Υπεραγωγοί Υψηλών Θερμοκρασιών

Οι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών (HTS) είναι υλικά που έχουν κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης  $T_c$  πάνω από 30K (-243.2 °C) που είναι και το όριο της θεωρίας BCS. Οι κύριες κατηγορίες υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών είναι τα cuprates, που έχουν ως βάση το χαλκό και τα πνικτίδια που έχουν ως βάση το σίδηρο. Άλλα υλικά που χαρακτηρίζονται ως υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών είναι το διβορίδιο του μαγνησίου με  $T_c=39K$ , το φουλερένιο όπου άτομα αλκαλι-μετάλλων ενώνονται σε μόρια  $C_{60}$  και εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα μέχρι 38K για το  $Cs_3C_{60}$ . Τέλος, ορισμένοι οργανικοί υπεραγωγοί και στοιχεία βαρέων φερμιονίων θεωρούνται ως υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών λόγω των υψηλών  $T_c$  τους.

Στη παρούσα διπλωματική θα γίνει μελέτη του υπεραγωγού  $SmFe_{0.91}Co_{0.09}AsO$  που ανήκει στην κατηγορία των υπεραγωγών με βάση τον σίδηρο και για την ακρίβεια στην οικογένεια 1111(Κεφάλαιο 2) με μητρικό στοιχείο το  $SmFeAsO$  όπου έχει γίνει υποκατάσταση του Fe με Co με επίπεδο νόθευσης  $x=0.09$ . Με την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman (Κεφάλαιο 3, 5)

και υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων (Κεφάλαιο 3, 5), παρατηρείται η σχέση που έχουν οι δομικές αστάθειες στο πλέγμα του υλικού με τη νόθευση και την υπεραγωγιμότητα (Κεφάλαιο 4, 6).





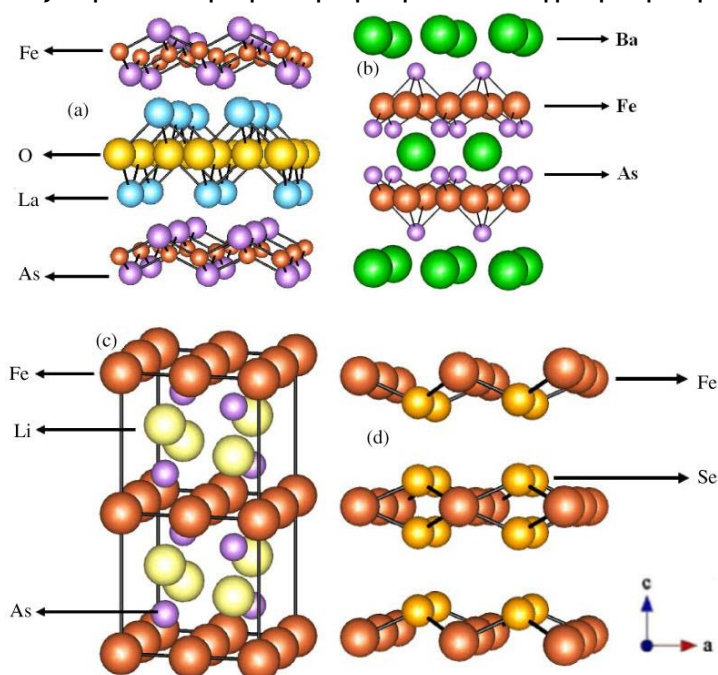
## Κεφάλαιο 2

### Πνικτίδια

#### 2.1 Κρυσταλλική δομή και υπεραγωγιμότητα

Περίπου 20 χρόνια μετά την πρώτη παρατήρηση υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες ( $T_c$ ) σε οξειδία του χαλκού, ήρθε η ανακάλυψη μιας νέας, διαφορετικής οικογένειας υπεραγωγών, το 2006, για να προκαλέσει αναταράξεις στην επιστημονική κοινότητα. Η οικογένεια αυτή έχει ως βάση τον σίδηρο (iron-bases superconductors ή πνικτίδια) και έγινε η πρώτη αναφορά για υπεραγώγιμη μετάβαση στο  $\text{LaFePO}$  με  $T_c \sim 4\text{K}$  [9] και δύο χρόνια αργότερα για το νοθευμένο με φθόριο  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  με  $T_c = 26\text{K}$ . Η ανακάλυψη αυτή πυροδότησε την αναζήτηση παρόμοιων χημικών ενώσεων με υψηλότερα  $T_c$ , σε όλο τον κόσμο, οδηγώντας σε ταχεία πρόοδο και στην αναφορά αρκετών νέων στοιχείων που ανήκουν στην οικογένεια των πνικτιδίων, όπως το  $\text{SmFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  ( $T_c \approx 55\text{K}$ ) [10].

Τα πνικτίδια ταξινομούνται με βάση την κρυσταλλογραφική δομή. Κάθε

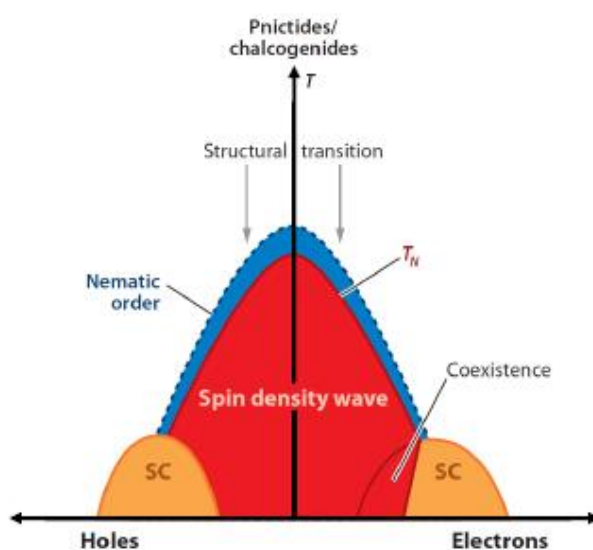


Σχήμα 2.1. Η κρυσταλλική δομή των 4 κύριων κατηγοριών πνικτιδίων (a) '1111' τύπος (b) '122' τύπος (c) '111' τύπος (d) '11' τύπος. [11]

δομική οικογένεια ονομάζεται τυπικά με αναφορά στη στοιχειομετρία της μητρικής ένωσης, π.χ. 1111 για τη μητρική ένωση REFeAsO, RE=La,Sm,Gd,... ή 122 για  $AFe_2As_2$  A= αλκαλική γαία. Οι δομές απ' τις οικογένειες που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα φαίνονται στο σχήμα 2.1.

Το χαρακτηριστικό που ενώνει όλες αυτές τις κατηγορίες, είναι η βασική δομική μονάδα που υπάρχει σε όλα τα υλικά με βάση το σίδηρο – το στρώμα Fe-As (ή Fe-Chalcogens στη περίπτωση της οικογένειας '11'). Αυτό το στρώμα αποτελείται από ένα τετραγωνικό πλέγμα από άτομα σιδήρου και ένα αλληλοδιαδεχόμενο πλέγμα από άτομα As, εκατέρωθεν του πλέγματος σιδήρου, σχηματίζοντας σχεδόν κανονικά τετράεδρα. Η διαφορά ανάμεσα στις κατηγορίες οφείλεται στο διαφορετικό στρώμα που παρεμβάλλεται ανάμεσα στα Fe-As (κανένα για το 11, μονοατομικό για το 111 και 122, και διατομικό για το 1111 στοιχείο) και στην διάταξη των στρωμάτων Fe-As μεταξύ τους (όλα διατεταγμένα στην ίδια κατεύθυνση για τα 11,111, και 1111 υλικά και με διαφορετική κατεύθυνση για τα 122 στοιχεία) [10].

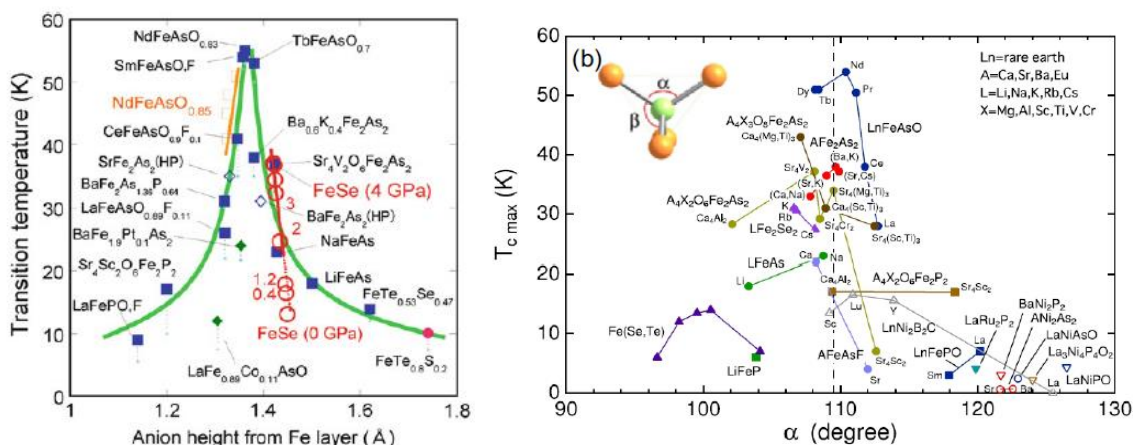
Τα μη νοθευμένα μητρικά στοιχεία των πνικτιδίων είναι γενικά μη υπεραγώγιμα. Η υπεραγωγιμότητα αναδύεται είτε από χημική νόθευση ή από εφαρμογή εξωτερικής πίεσης. Στη πρώτη περίπτωση σε συνδυασμό με σχήμα



2.2. Σχηματικό διάγραμμα φάσεων των πνικτιδίων με νόθευση με ηλεκτρόνια ή οπές.[12]

εφαρμογή εσωτερικής πίεσης, εισάγονται φορείς φορτίου στη δομή. Στη δεύτερη περίπτωση, τροποποιείται η κρυσταλλογραφική δομή. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσεων, σχήμα 2.2.

Τα μητρικά στοιχεία έχουν γενικά αντισιδηρομαγνητική διάταξη και είναι ημιμεταλλικά. Καθώς ο αντισιδηρομαγνητισμός καταστέλλεται λόγω νόθευσης της ένωσης ή άσκησης πίεσης, αναδύεται η υπεραγωγιμότητα, κάτι που υποδεικνύει την ανταγωνιστική σχέση μεταξύ των δύο φάσεων, όπως θα εξηγηθεί και παρακάτω. Για την ακρίβεια, καθώς πέφτει η θερμοκρασία από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα μητρικά στοιχεία πρώτα εμφανίζουν μια ενδιαφέρουσα δομική μετάβαση από τετραγωνική δομή υψηλής θερμοκρασίας σε χαμηλής θερμοκρασίας ορθορομβική δομή, και έπειτα ακολουθεί η αντισιδηρομαγνητική μετάβαση. Η θερμοκρασία δομικής μετάβασης ( $T_s$ ) είναι συνήθως ελαφρώς υψηλότερη ή ίση της θερμοκρασίας αντισιδηρομαγνητικής μετάβασης ( $T_N$ ).



Σχήμα 2.3. Εξάρτηση της θερμοκρασίας από (α) το ύψος του ανιόντος απ το στρώμα Fe (b) γωνία δεσμού ανάμεσα στο σίδηρο και στο ανιόν. [13][14]

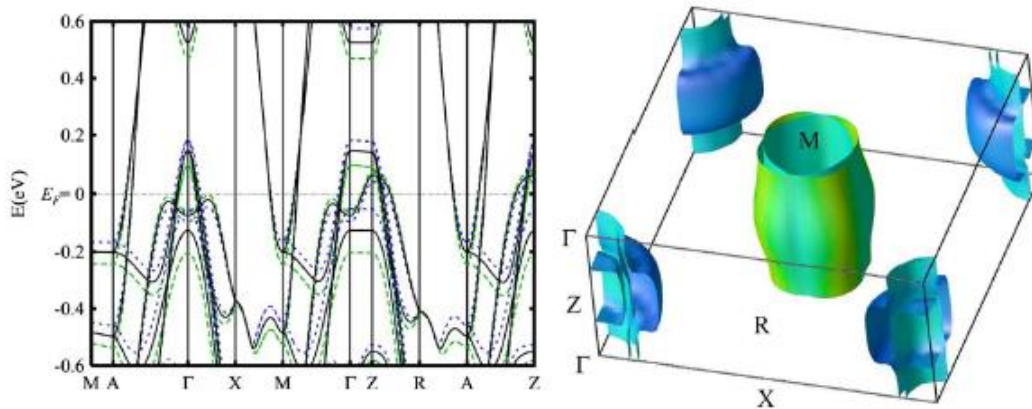
Υπάρχει μια συγκεκριμένη σχέση ανάμεσα στις δομικές παραμέτρους και στην  $T_c$  και πιο συγκεκριμένα είναι η γωνία  $\theta_{As-Fe-As}$  ανάμεσα στα άτομα σιδήρου και αρσενικού και η απόσταση  $h$  ανάμεσα στο ανιόν (As, P, Se και Te) και στο στρώμα σιδήρου. Το  $h$  εξαρτάται από το είδος του ανιόντος και αυξάνεται κατά σειρά από το FeP, FeAs, FeSe στο FeTe και το  $T_c$  αυξάνεται,

φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή για βάση FeAs και στη συνέχεια μειώνεται καθώς συνεχίζει να αυξάνεται το  $h$  (σχήμα 2.3α) [15]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2b για μια ποικιλία πνικτιδίων, δεν υπάρχει μια μοναδική σχέση ανάμεσα στο  $T_c$  και στη γωνία δεσμού, παρ'όλαυτά υπάρχει μια τάση μεγέθυνσης του  $T_c$  όταν τα τετράεδρα πλησιάζουν το κανονικοποιημένο τους σχήμα, δηλαδή για γωνία περίπου  $109.47^\circ$  ή για  $h \sim 1.38 \text{ \AA}$  (σχήμα 2.3b). [10][13][14] Ίδια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί και υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων, κάτι που επιβεβαιώνει ότι η βασική εξάρτηση της  $T_c$  είναι η δομή του υλικού [16].

## 2.2 Ηλεκτρονική Δομή

Η ηλεκτρονική δομή των πνικτιδίων έχει μελετηθεί αρκετά και θεωρητικά αλλά και πειραματικά. Όλες οι διαφορετικές μελέτες για τις διάφορες οικογένειες, ανεξαρτήτως των δομικών διαφορών τους, συμφωνούν ότι η ηλεκτρονική δομή αποτελείται από πολλές ζώνες, σε αντίθεση με τα υψηλής θερμοκρασίας cuprates που έχουν μία ζώνη ( $\text{Cu } d_{x^2-y^2}$  τροχιακό σθένους).

Με βάση υπολογισμούς χρησιμοποιώντας την DFT θεωρία (Band Structure Theory) και παρατηρώντας το σχήμα 2.4 για το  $\text{LaFeAsO}$ , προκύπτει ότι η επιφάνεια Fermi στα πνικτίδια, αποτελείται από δύο θύλακες οπών και δύο ηλεκτρονίων. Κοντά στο επίπεδο Fermi κυριαρχούν οι καταστάσεις του Fe 3d που είναι αναμειγμένες με τις καταστάσεις p του As. Από τον υβριδισμό αυτών των δύο καταστάσεων, προκύπτει ένας μεγάλος 3D θύλακας.[11] Έτσι συνολικά υπάρχουν 5 θύλακες στην επιφάνεια Fermi. Από αυτούς, οι δύο είναι ημι-κυλινδρικοί θύλακες ηλεκτρονίων, τοποθετημένοι στις γωνίες της ζώνης Brillouin (γραμμή M-A στο σχήμα 2.4), δύο ημι-κυλινδρικοί θύλακες οπών στο κέντρο της ζώνης Brillouin (σημείο  $\Gamma$ ) και ένας μεγάλος θύλακας οπών στο σημείο Z που παρεμβάλλεται στους κυλίνδρους οπών. Ο τρίτος θύλακας οπών, σχετίζεται με τη δομή των 1111 και δεν υπάρχει σε όλα τα πνικτίδια. [17]

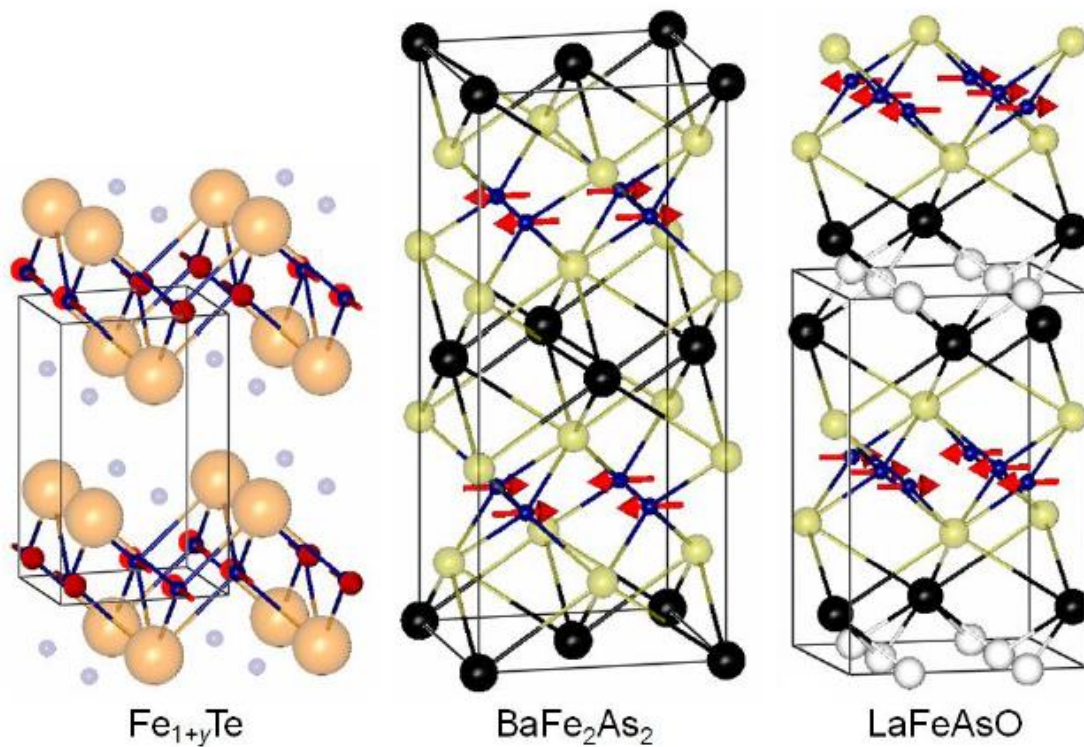


Σχήμα 2.4. Δομή ζωνών υπολογισμένη με DFT (αριστερά) και επιφάνεια Fermi (δεξιά) του LaFeAsO. Στη δομή ζωνών φαίνεται η εξάρτησή τους από το ύψος του As. Με μαύρο χρώμα είναι η δομή που δεν έχει μεταβληθεί το ύψος του As, ενώ με γαλάζιο και διακεκομμένο είναι όταν έχει μεταβληθεί. Στην επιφάνεια Fermi είναι:  $\Gamma=(0,0,0)$ ,  $Z=(0,0,1/2)$ ,  $R=(1/2,0,1/2)$ ,  $M=(1/2,1/2,0)$  και  $A=(1/2,1/2,1/2)$ . [17]

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της ηλεκτρονικής δομής είναι το σχήμα και το μέγεθος των θυλάκων οπών στο σημείο  $\Gamma$  και πως είναι καλά διαχωρισμένοι απ τον θύλακα ηλεκτρονίων στο σημείο M. Ο διαχωρισμός αυτός χαρακτηρίζεται από ένα δυσδιάστατο διάνυσμα πλέγματος  $k_{\text{nesting}}=(\pi,\pi)$  στη ζώνη Brillouin και αυτό το διάνυσμα πλέγματος είναι το ίδιο με το ανάλογο κυματικό μαγνητικό διάνυσμα της αντισιδηρομαγνητικής κατάστασης  $k_{\text{magnetic}}=(\pi,\pi)$ , με εξαίρεση μερικά πνικτίδια τύπου 11 (σχήμα 2.5). Επίσης, υπάρχουν στοιχεία ότι η υπεραγωγιμότητα σε αυτά τα υλικά σχετίζεται άμεσα με τις  $(\pi,\pi)$  διακυμάνσεις του spin στο επίπεδο [18].

Τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με τη δομή των ζωνών και την επιφάνεια Fermi συμφωνούν αρκετά με τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Η επιφάνεια Fermi έχει μελετηθεί κυρίως με δύο διαφορετικές μεθόδους, με την ARPES και με πειράματα κβαντικής ταλάντωσης. Η μέθοδος ARPES παρέχει μια χαρτογράφηση της επιφάνειας Fermi, παρ' όλ' αυτά περιορίζεται από την μεγάλη ευαισθησία της επιφάνειας και από τη σχετικά χαμηλή ευκρίνεια. Οι κβαντικές ταλαντώσεις παρέχουν ακριβή πληροφορία για την ενεργό διατομή της επιφάνειας Fermi βασισμένες στις μετρήσιμες μεταβολές της μαγνήτισης σαν συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου. Παρόλη τη μεγάλη τους ακρίβεια, αυτά τα πειράματα περιορίζονται απ' τη μια μεριά από τα πολύ υψηλά μαγνητικά





Σχήμα 2.5. Κρυσταλλικές δομές και διατάξεις spin που χαρακτηρίζουν τις τρεις σημαντικότερες οικογένειες Fe-SC [18]

πεδία που χρειάζονται για την πλήρη καταστολή της υπεραγωγιμότητας και από την άλλη μεριά δεν παρέχουν πλήρεις πληροφορίες, λόγω αδυναμίας προσδιορισμού της θέσης της μετρήσιμης ενεργού διατομής της επιφάνειας Fermi στον αντίστροφο χώρο. [19]

Τέλος, σχετικά με το πώς η νόθευση επηρεάζει την επιφάνεια Fermi. Καθώς οι φορείς φορτίου εισάγονται στο μητρικό στοιχείο, η βασική τοπολογία παραμένει αναλλοίωτη και το χημικό δυναμικό μετατοπίζεται ανάλογα με τον τύπο νόθευσης (ηλεκτρόνια/οπές). Όταν η νόθευση με ηλεκτρόνια (οπές) αυξάνει, οι θύλακες οπών (ηλεκτρονίων) μικραίνουν, ενώ οι θύλακες ηλεκτρονίων (οπών) μεγαλώνουν. [20,21,22].

### 2.3 Διάγραμμα Φάσης

Το γενικό διάγραμμα φάσεων των πνικτιδίων φαίνεται στο σχήμα 2.2. Τα μη νοθευμένα μητρικά στοιχεία είναι ημιμέταλλα και σε χαμηλές θερμοκρασίες μεταβαίνουν σε αντισιδηρομαγνητική κατάσταση (SDW=Spin Density Wave), που συνήθως συνοδεύεται από μετάβαση από τετραγωνική σε ορθορομβική φάση. Η νηματική φάση θεωρείται ότι σχετίζεται με αυτή τη

δομική μετάβαση. Κατά τη νόθευση των μητρικών στοιχείων, καταστέλλεται η αντισιδηρομαγνητική κατάσταση και αναδύεται η υπεραγωγιμότητα, όπου η θερμοκρασία υπεραγωγίσιμης μετάβασης  $T_c$  παρουσιάζει μια εξάρτηση από τη νόθευση σε μορφή ημικυκλίου.

### 2.3.1 Αντισιδηρομαγνητική φάση

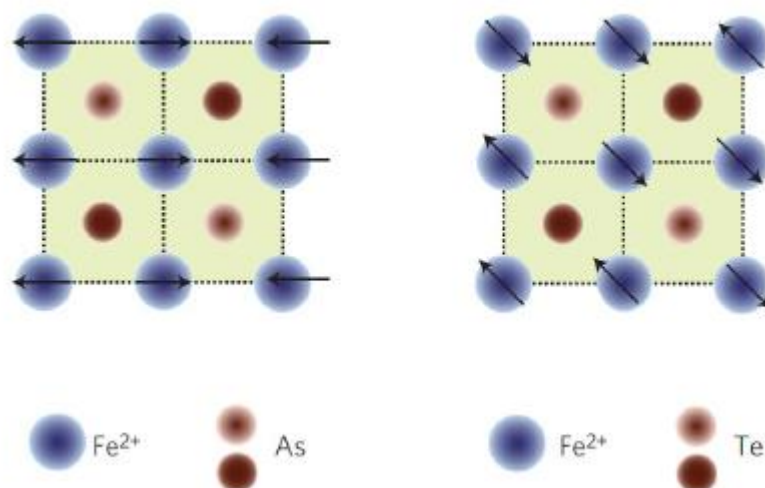
Λόγω της εγγύτητας του μαγνητισμού με την υπεραγωγιμότητα στο διάγραμμα φάσης, είναι σημαντικό να βρεθεί ο μηχανισμός που εξηγεί την μαγνητική προέλευση στα υλικά αυτά και να μελετηθούν οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Η μαγνητική δομή των μητρικών στοιχείων των διαφόρων πνικτιδίων φαίνεται στο σχήμα 2.6. Τα μητρικά στοιχεία των '1111', '122' και '111' έχουν μια συγγραμική αντισιδηρομαγνητική δομή όπου οι μαγνητικές ροπές του Fe είναι διατεταγμένες στο επίπεδο με κυματόνισμα διάταξης  $Q_{AF}=(1,0)$  ή  $(0,1)$  σε ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα. Το κυματικό δάνυσμα πλέγματος  $\Gamma(0,0)\leftrightarrow M(1,0)/(0,1)$  που ενώνει τους θύλακες οπών και ηλεκτρονίων στην επιφάνεια Fermi, όπως περιγράφηκε πρωτύτερα συμπίπτει με το ανάλογο κυματόνισμα διάταξης, κάτι που δείχνει ότι η αντισιδηρομαγνητική διάταξη είναι SDW λόγω των περιοδευόντων ηλεκτρονίων στο πλέγμα της επιφάνειας Fermi.

Το SDW(Spin Density Wave) είναι μια αντισιδηρομαγνητική θεμελιώδης κατάσταση των μετάλλων για την οποία η πυκνότητα των σπίν των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας είναι χωρικά διαμορφωμένη.

Το πλέγμα της επιφάνειας Fermi όπως περιγράφηκε και παραπάνω, σε συνδυασμό με τη μικρή τιμή των μετρήσιμων μαγνητικών ροπών ( $<1 \mu_B$  για κάθε Fe) και οι ασθενείς ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις στα πνικτίδια, δείχνουν ότι ο μαγνητισμός προέρχεται από περιοδευόντα ηλεκτρόνια και όχι από τοπικές ροπές.

Σε αντίθεση με τα άλλα πνικτίδια, τα υλικά '11' έχουν κυματόνισμα στο επίπεδο  $Q_{AF}=(1/2,1/2)$  (σχήμα 2.6). Αυτό συμβαίνει παρόλο ότι έχουν αντίστοιχη επιφάνεια Fermi με τα άλλα πνικτίδια[24]. Για το λόγο αυτό, οι επιστήμονες στράφηκαν προς τις τοπικές ροπές για να εξηγήσουν το

φαινόμενο. Η άποψη αυτή ενισχύθηκε από πολλαπλές πειραματικές παρατηρήσεις, που ήταν ασύμβατες με την εικόνα των περιοδευόντων ηλεκτρονίων, και περιελάμβαναν την παρατήρηση τοπικών μαγνητικών ροπών στην παραμαγνητική κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου [25] και περιπτώσεις στοιχείων, όπως το LaFePO, που δεν παρατηρείται κάποιος συγκεκριμένος μαγνητικός προσανατολισμός [26].



Σχήμα 2.6. Η αντισιδηρομαγνητική δομή των μητρικών στοιχείων των (a) '111', '1111', '122' και (b) '11' οικογενειών των πνικτιδίων. Τα σκούρα (ανοιχτά) καφέ As/Te άτομα υποδεικνύουν τις κάθετες θέσεις πάνω (κάτω) από το στρώμα Fe. [23]

Μετά από μια εκτενή πειραματική μελέτη, οι επιστήμονες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι παρά τις αρχικές απόψεις, οι προσεγγίσεις με τα περιοδευόντα ηλεκτρόνια μόνο, δεν είναι αρκετές για να εξηγήσουν τον μαγνητισμό στα υλικά αυτά. Ο μαγνητισμός στα πνικτίδια έχει διπλή φύση. Εκφράζεται και μέσω των τοπικών ροπών και μέσω περιοδευόντων ηλεκτρονίων.

Όσον αφορά το επίπεδο νόθευσης, στο σχήμα 2.2, καθώς καταστέλλεται η αντισιδηρομαγνητική κατάσταση και αναδύεται η υπεραγωγιμότητα, υπάρχει μια περιοχή που συνυπάρχουν οι δύο αυτές φάσεις. Υπάρχουν δύο διαφορετικές απόψεις, για να προσεγγίσουν αυτή τη κατάσταση : η διαχώριση φάσεων και η συνύπαρξη των φάσεων σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η πρώτη υποστηρίζεται από πειράματα περιστροφής spin μιονίων (muon spin rotation) [27], σύμφωνα με τα οποία μόνο ένα μέρος



του συστήματος προσανατολίζεται μαγνητικά, ενώ το υπόλοιπο μένει σε παραμαγνητική κατάσταση και έχει υπεραγωγιμότητα. Στην δεύτερη περίπτωση, η SDW και η υπεραγωγιμότητα συνυπάρχουν κάτω από την  $T_c$ . Μελέτες με ARPES και STM έδωσαν στοιχεία για τη μικροσκοπική συνύπαρξη των δύο φάσεων, θεωρώντας ότι ο διαχωρισμός των φάσεων είναι μη εγγενές φαινόμενο αλλά σχετίζεται με την ποιότητα του δείγματος. [28,29]

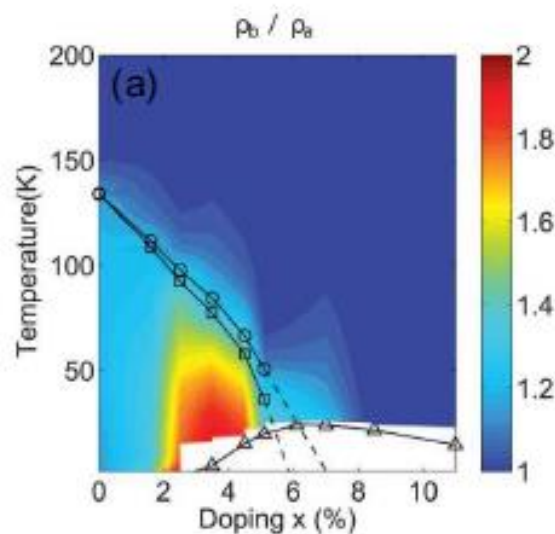
### 2.3.2 Νηματική φάση

Πολύ συχνά παρατηρείται σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στην αντισιδηρομαγνητική μετάβαση, μία τετραγωνική σε ορθορομβική μετάβαση σε πνικτίδια των οικογενειών '1111' και '122'. Συνήθως η δομική είναι αυτή που προπορεύεται της μαγνητικής. Αυτές οι δύο μεταβάσεις, θεωρούνται ότι συνδέονται και δεν εξαρτώνται από τις ταλαντώσεις πλέγματος (φωνόνια) αλλά από ηλεκτρονικούς παράγοντες και σχετίζονται με την ονομαζόμενη ηλεκτρονική νηματική φάση [30].

Η νηματικότητα αναφέρεται σε ένα αυθόρμητο σπάσιμο της περιστροφικής συμμετρίας χωρίς σπάσιμο της μεταφορικής ή της συμμετρίας αντιστρόφου χρόνου και παρατηρείται σαν ανισοτροπία σε κάποια ηλεκτρονική ιδιότητα που σπάει την συμμετρία πλέγματος [31,32]. Ενώ οι πρώτες ενδείξεις για ηλεκτρονική νηματικότητα στα πνικτίδια προήλθαν από μετρήσεις της ανισοτροπίας της αντίστασης, στην πορεία άλλες μέθοδοι όπως οι ARPES, STM και NMR έβγαλαν ενδείξεις για ιδιότητες σχετιζόμενες με το spin και στην ορθορομβική αλλά και στην τετραγωνική φάση [30]. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 2.7 που δείχνει την ανισοτροπία της αντίστασης στον μονοκρύσταλλο  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας δομικής μετάβασης. [31]

Η νηματικότητα θεωρείται σαν αναπόσπαστο μέρος του διαγράμματος φάσης και επικρατεί η ιδέα ότι η μετάβαση σε αυτήν, οφείλεται στις ίδιες διακυμάνσεις που είναι για τις μεταβάσεις στην υπεραγώγιμη και στην μαγνητική φάση. Υπάρχουν διάφορες θεωρίες για την προέλευση της και την σχέση της με την υπεραγωγιμότητα, όπως ανισότροπες μαγνητικές

διακυμάνσεις ή διακυμάνσεις φορτίου, αλλά χωρίς να έχει δοθεί μια οριστική απάντηση. [18, 30]



Σχήμα 2.7. Λόγος αντίστασης  $\rho_b/\rho_a$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και της νόθευσης. Οι δομικές, μαγνητικές και υπεραγώγιμες θερμοκρασίες μετάβασης φαίνονται με κύκλους, τετράγωνα και τρίγωνα, αντίστοιχα. Ο λόγος αντίστασης, παρεκκλίνει από την ενότητα για θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες της  $T_s$  (θερμοκρασία μετάβασης τετραγωνική σε ορθορομβική φάση), υποδεικνύοντας ότι οι νηματικές διακυμάνσεις επεκτείνονται πέρα από το όριο φάσης [31].

### 2.3.3 Υπεραγώγιμη φάση

Τα σημαντικότερα σημεία ενδιαφέροντος για να καθοριστούν στην υπεραγώγιμη κατάσταση των πνικτιδίων είναι η συμμετρία σύζευξης και τελικά ο μηχανισμός σύζευξης. Πολύ νωρίς συνειδητοποιήσαν ότι η σύζευξη ηλεκτρονίου-φωνονίου δεν είναι αρκετή για να εξηγήσει την υπεραγωγιμότητα σε αυτά τα στοιχεία [33] και η προσοχή στράφηκε προς μη συμβατικούς μηχανισμούς σύζευξης, με πρώτο στη λίστα τις διακυμάνσεις του σπιν, λόγω της εγγύτητας του μαγνητισμού με την υπεραγωγιμότητα στο διάγραμμα φάσης.

Ο μηχανισμός με τις διακυμάνσεις του σπιν έχει αντίστοιχη φιλοσοφία με το μηχανισμό στους συμβατικούς υπεραγωγούς ηλεκτρονίου-φωνονίου. Όταν κινείται ένα ηλεκτρόνιο μέσα στον υπεραγωγό υψηλών θερμοκρασιών,

το σπίν του δημιουργεί ένα SDW (spin density wave) γύρω του. Το SDW με τη σειρά του κάνει ένα άλλο ηλεκτρόνιο να “πέσει” σε αυτή την κατάσταση του σπιν που έχει προκαλέσει το πρώτο ηλεκτρόνιο. Έτσι δημιουργείται ένα ζεύγος Cooper.

Παρόλο που δεν υπάρχει μια ομόφωνη άποψη για το μηχανισμό σύζευξης, έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μετρήσεις ώστε να εξηγήσουν αυτό το μηχανισμό πειραματικά. Αρχικές μετρήσεις NMR έδειξαν ότι το Knight Shift μειώνεται σε όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, κάτι που υποδεικνύει ότι η συμμετρία σπιν στην υπεραγώγιμη κατάσταση είναι singlet ( $S=0$ ) [34], η κυματοσυνάρτηση του σπιν είναι αντισυμμετρική, και η τροχιακή κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να είναι συμμετρική όπως s wave, d wave κτλ.

Η πιο πολυσυζητημένη συμμετρία για τα πνικτίδια είναι η  $s_{\pm}$ . Το “s” σημαίνει ότι η παράμετρος τάξης παραμένει αναλλοίωτη από τις όποιες διαδικασίες συμμετρίας και το “ $\pm$ ” σημαίνει ότι το πρόσημο της παραμέτρου τάξης στον θύλακα ηλεκτρονίων είναι διαφορετικό απ’ αυτό στον θύλακα οπών (επιφάνεια Fermi). Με βάση τις θεωρίες που υποστηρίζουν αυτή τη συμμετρία, η συμμετρία  $s_{\pm}$  ευνοείται όταν καταστέλλεται ο αντισιδηρομαγνητισμός. [35]

## 2.4 1111-τύπος οικογένειας

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, βασίζεται στη πειραματική μελέτη του υλικού  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ , το οποίο ανήκει στην οικογένεια 1111. Για το λόγο αυτό θα γίνει εκτενέστερη περιγραφή των ιδιοτήτων της συγκεκριμένου τύπου ομάδας.

Η οικογένεια τύπου-1111 περιλαμβάνει τα  $\text{LaFePO}$  και  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  τα οποία αναφέρονται και παραπάνω, και  $\text{LnFeAsO}$  με διάφορα στοιχεία των λανθανίδων (Ln). Η ατομική δομή αποτελείται από αρνητικά φορτισμένα στρώματα  $\text{FeP}$  ή  $\text{FeAs}$  και θετικά φορτισμένα  $\text{LnO}$  στρώματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1α. Με ή χωρίς νόθευση, τα ηλεκτρόνια άγουν στο στρώμα  $\text{FeP}$  ή  $\text{FeAs}$ .

Τα μη νοθευμένα μητρικά στοιχεία των υπεραγωγών με βάση τον σίδηρο είναι είτε υπεραγωγίμα ή αντισιδηρομαγνητικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα  $\text{LaFePO}$ ,  $\text{LiFeAs}$  και  $\text{FeSe}$ , για παράδειγμα, είναι μη μαγνητικά και υπεραγωγίμα χωρίς να είναι νοθευμένα. Σε αντίθεση, τα  $\text{LaFeAsO}$  και  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , είναι μη υπεραγωγίμα και σιδηρομαγνητικά μέταλλα, και η νόθευση με ηλεκτρόνια ή οπές καταστέλλει τη μαγνητική διάταξη και προκαλεί υπεραγωγιμότητα [36].

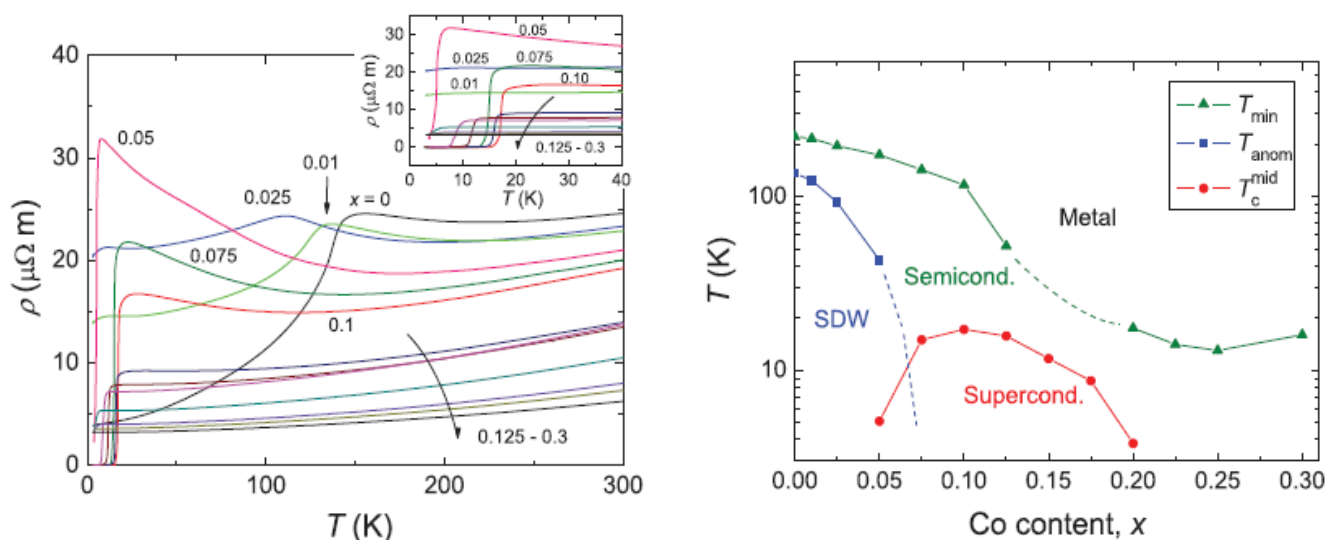
Η κρυσταλλική δομή του  $\text{LnFeAsO}$  σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι τετραγωνική (ομάδα  $P4/nmm$ ) με εναλλασσόμενα στρώματα  $\text{LnO}$  και  $\text{FeAs}$ , κατά μήκος του  $c$ -άξονα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1α. Σε θερμοκρασίες μεταξύ των 130-180 K, ανάλογα το υλικό, παρουσιάζεται μια δομική μετάβαση σε ορθορομβική φάση (ομάδα  $Cmma$ ). Οι θερμοκρασίες αυτές είναι πολύ κοντά στη θερμοκρασία για την μετάβαση στην αντισιδηρομαγνητική κατάσταση. Για τα μητρικά στοιχεία με μαγνητικά ιόντα σπανίων γαιών, όπως το στοιχείο  $\text{SmFeAsO}$ , πέρα από τις μαγνητικές ροπές του σιδήρου, διατάσσονται επίσης και οι ροπές των σπανίων γαιών σε χαμηλές θερμοκρασίες (5-15 K). Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί μια σύζευξη των μαγνητικών ροπών του Fe και των σπανίων γαιών, που συνήθως οδηγεί σε ενίσχυση της ροπής του Fe [37].

Όπως σε όλους τους υπεραγωγούς με βάση το σίδηρο, η υπεραγωγιμότητα στην οικογένεια “1111” προκαλείται μέσω κατάλληλης νόθευσης (doping) φορτίων, με ηλεκτρόνια ή οπές, στα στρώματα  $\text{FeAs}$  ή μέσω εφαρμογής εξωτερικής πίεσης. Ο πιο συνηθισμένος και πρακτικός τρόπος χημικής νόθευσης της οικογένειας “1111” είναι μέσω της αντικατάστασης δισθενών ιόντων οξυγόνου με μονοσθενή ιόντα φθορίου (F-doping), μια διαδικασία που προσδίδει ουσιαστικά έξτρα ηλεκτρόνια στο στρώμα  $\text{FeAs}$  (ηλεκτρονιακή νόθευση – electron doping) [30]. Ένας άλλος τρόπος νόθευσης με ηλεκτρόνια είναι μέσω ελλείψεων οξυγόνων στο στρώμα REO. Η νόθευση με οπές επιτυγχάνεται μέσω αντικατάστασης των τρισθενών ατόμων σπανίων γαιών, με δισθενή άτομα, π.χ. αντικαθιστώντας το  $\text{La}^{3+}$  με το  $\text{Sr}^{2+}$  [39]. Τέλος, μπορεί να γίνει η αντικατάσταση ιόντων Fe με τα μέταλλα Co ή Ni (νόθευση οπών) [40], όπως γίνεται και στη περίπτωση του δείγματος που μελετάται στη παρούσα εργασία (αντικατάσταση Fe με Co).

## 2.5 Υποκατάσταση Fe με Co - $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$

Το  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  έχει ως μητρικό στοιχείο το μη υπεραγώγιμο  $\text{SmFeAsO}$  και μέσω της αντικατάστασης ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  με  $\text{Co}^{3+}$ , γίνεται υπεραγώγιμο. Η νόθευση αυτή, προκαλεί δομικές μεταβολές και για την ακρίβεια, σημαντική σμίκρυνση του  $c$  άξονα, ενώ ο  $a$  άξονας παραμένει αμετάβλητος (Σχήμα 2.1a όπου αντί για La είναι Sm). Η μείωση στη παράμετρο πλέγματος  $c$  υποδεικνύει την ενίσχυση της έλξης Coulomb ανάμεσα στα στρώματα, το οποίο συνεπάγεται την αύξηση των αρνητικών φορέων στα στρώματα FeAs, λόγω της νόθευσης με το Co. Η ένταξη του Co στη θέση του Fe μειώνει τον όγκο της κυψελίδας λόγω της συστολής της σταθεράς πλέγματος του  $c$  άξονα [40].

Στο σχήμα 2.8a φαίνεται η εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία για δείγματα  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  στο εύρος 3-300K. Το μικρό ένθετο διάγραμμα είναι μια μεγέθυνση του  $\rho$  συναρτήσει του  $T$  για χαμηλές θερμοκρασίες. Για το ανόθευτο μητρικό στοιχείο, παρατηρείται μια μεγάλη



Σχήμα 2.8. (a) Εξάρτηση της αντίστασης  $\rho$  από τη θερμοκρασία  $T$  για δείγματα  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ . Ένθετο: μεγέθυνση της γραφικής του  $\rho$  συναρτήσει του  $T$  για χαμηλές θερμοκρασίες, δείχνοντας τις υπεραγώγιμες μεταβάσεις. (b) Διάγραμμα φάσης του  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  [41].

πτώση της αντίστασης κάτω από τους 140K, που αποδίδεται σε δομική μετάβαση φάσης και αντισιδηρομαγνητική μετάβαση SDW. Για  $x=0.05$  αυτή η ανώμαλη αλλαγή στην αντίσταση σχεδόν εξαφανίζεται και παρατηρείται μόνο μια ξαφνική πτώση για θερμοκρασία περίπου 45K. Μέσα στη περιοχή νόθευσης  $0.05 \leq x \leq 0.20$ , παρατηρείται υπεραγωγίμη μετάβαση για χαμηλές θερμοκρασίες.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα για την αντίσταση, προκύπτει το διάγραμμα φάσης (σχήμα 2.8b). Η περιοχή της αντισιδηρομαγνητικής φάσης SDW είναι αρκετά στενή, καθώς μόλις με 5% νόθευση με Co καταστρέφεται η SDW διάταξη και εμφανίζεται η υπεραγωγιμότητα [41]. Στην περιοχή  $0.05 \leq x \leq 0.20$  παρατηρείται μια εξάρτηση της θερμοκρασίας  $T_c$  από το ποσοστό νόθευσης, σε μορφή τρούλου. Για  $x < 0.05$  είναι η ανόθευτη περιοχή (undoped), για  $0.05 \leq x \leq 0.124$  είναι σε μικρό βαθμό νοθευμένη (underdoped), για  $0.124 < x < 0.126$  είναι ιδανικά νοθευμένη (optimally doped), για  $0.126 \leq x \leq 0.20$  είναι νοθευμένη σε μεγάλο βαθμό (overdoped), ενώ για  $x > 0.20$  εισέρχεται στη μεταλλική φάση το υλικό [42].

## 2.6 Μελέτη πνικτιδίων με υψηλές πιέσεις

Η μελέτη των υπεραγωγών με βάση το σίδηρο με εφαρμογή υψηλών πιέσεων, ξεκίνησε σχεδόν αμέσως μετά την ανακάλυψη τους. Το κύριο κίνητρο πίσω από αυτές τις μελέτες ήταν η εύρεση περισσότερων πληροφοριών για τις παραμέτρους που καθορίζουν την υπεραγωγιμότητα, όπως επίσης και για να μεγιστοποιήσουν τη θερμοκρασία  $T_c$ , με στόχο να φτάσει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως φάνηκε και στο σχήμα 2.3 η  $T_c$  εξαρτάται από τα δομικά χαρακτηριστικά των τετραέδρων  $FeAs_4$ , οπότε αφού η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης αλλάζει τις γωνίες και τα μήκη των δεσμών, μεταβάλλει και τη  $T_c$ . Όπως φάνηκε στο σχήμα 2.4, η ηλεκτρονική δομή ζωνών και η πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi εξαρτώνται από την απόσταση του στρώματος του πνικτογόνου με του στρώματος σιδήρου, άρα και από την

εφαρμοσμένη πίεση. Επιπρόσθετα, η συμπίεση του πλέγματος μπορεί να αλλάξει τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου.

Τα πειράματα υψηλών πιέσεων συνεισφέρουν στο πεδίο της υπεραγωγιμότητας με πολλούς τρόπους: (1) Μια υψηλή τιμή  $dT_c/dP$  είναι καλή ένδειξη ότι μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες τιμές  $T_c$  σε περιβαλλοντικές συνθήκες, με τεχνικές χημικής αντικατάστασης ή με επιταξιακή ανάπτυξη. (2) Ορισμένα υπεραγώγιμα υλικά μπορούν να δημιουργηθούν μόνο με εφαρμογή υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. (3) Πολλά μη υπεραγώγιμα υλικά γίνονται υπεραγώγιμα όταν εφαρμόζονται υψηλές πιέσεις. (4) Οι υψηλές πιέσεις τροποποιούν τις παραμέτρους πλέγματος όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. (5) Καθορίζοντας την εξάρτηση του  $T_c$  και άλλων υπεραγώγιμων ιδιοτήτων από μεμονωμένες παραμέτρους πλέγματος, μπορούν να πραγματοποιηθούν ποιοτικά τεστ για τα θεωρητικά μοντέλα και για τον μηχανισμό σύζευξης [43].

Η υδροστατικότητα είναι η ικανότητα να διατηρείται ομογενής υδροστατική πίεση μέσα στο δείγμα, καθώς καθορίζει την κατανομή της πίεσης μέσα στον θάλαμο που είναι το δείγμα. Για να ελέγχεται η υδροστατικότητα και να είναι ομογενής η πίεση, είναι σημαντική η χρήση του μέσου μετάδοσης της πίεσης [44]. Για τα πνικτίδια είναι πολύ σημαντική η υδροστατικότητα στα πειράματα υψηλών πιέσεων, καθώς είναι αρκετά ευαίσθητα σε μονοαξονικές πιέσεις και τάσεις.





## Κεφάλαιο 3

### Θεωρία Raman

#### 3.1 Βασικά στοιχεία σκέδασης Raman

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία γωνιακής συχνότητας  $\omega_i$ , προσπίπτει σε διαυγή αέρια ή υγρά, ή σε οπτικά τέλεια, διαυγή στερεά, το μεγαλύτερο μέρος της μεταδίδεται χωρίς κάποια αλλαγή και ένα μικρό μέρος της σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Αν αναλυθεί η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, παρατηρείται ότι παρουσιάζεται όχι μόνο η συχνότητα  $\omega_i$  που σχετίζεται με τη προσπίπτουσα ακτινοβολία (ελαστική σκέδαση φωτονίων), αλλά και ζεύγη από νέες συχνότητες του τύπου  $\omega_i \pm \omega_j$  (μη ελαστική σκέδαση), όπου  $\omega_j$  είναι οι συχνότητες των φωνονίων του κρυστάλλου ή οποιωνδήποτε άλλων κρυσταλλικών διεγέρσεων. Η ελαστική σκέδαση των φωτονίων από τα μόρια του μέσου, λέγεται σκέδαση Rayleigh και είναι η κυρίαρχη διαδικασία. Στη μη ελαστική σκέδαση διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Στη πρώτη περίπτωση είναι η ζώνη Brillouin, που οφείλεται στη σκέδαση από ακουστικά φωνόνια (ηχητικά κύματα) και εμφανίζεται κοντά στη συχνότητα του προσκείμενου φωτός  $\omega_i$  (τυπική τάξη μεγέθους  $\omega_j/2\pi \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ ). Στη δεύτερη περίπτωση είναι οι ζώνες Raman, που οφείλονται στη σκέδαση από εσωτερικές ταλαντώσεις των μορίων ή στους οπτικούς τρόπους ταλάντωσης των φωνονίων των κρυστάλλων, και έχουν συχνότητα υψηλότερη κατά δύο ή τρεις τάξεις μεγέθους από την  $\omega_i$  (τυπική τάξη μεγέθους  $\omega_j/2\pi \sim 10 - 3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ).

Στη σκέδαση Raman, το φως αλληλεπιδρά με το μόριο και πολώνει το νέφος των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα σχηματίζοντας μια βραχυχρόνια κατάσταση που καλείται «εικονική κατάσταση». Αυτή η κατάσταση δεν είναι σταθερή και το φωτόνιο γρήγορα εκ νέου ακτινοβολείται.

Στο φάσμα συχνοτήτων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, οι ζώνες Raman κατανέμονται συμμετρικά εκατέρωθεν της συχνότητας της

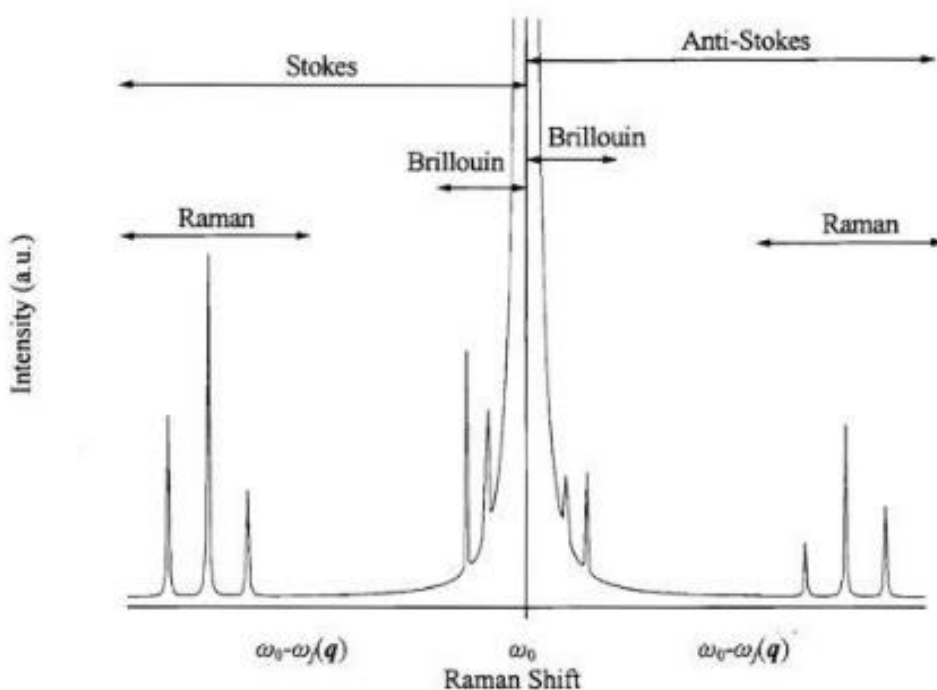
προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\omega_i$ . Η περιοχή του φάσματος όπου η συχνότητα είναι μικρότερη της  $\omega_i$  και συμβολίζεται  $\omega_S$ , ονομάζεται ζώνη Stokes και οφείλεται στην απορρόφηση από το μέσο ενός ποσοστού της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $\Delta E_j$ , για τη δημιουργία τρόπων ταλάντωσης, όπου:

$$\omega_S = \omega_i - \omega_j \quad (3.1)$$

Η περιοχή όπου η συχνότητα είναι μεγαλύτερη της  $\omega_i$  και συμβολίζεται  $\omega_{AS}$ , ονομάζεται ζώνη Anti-Stokes και οφείλεται στην καταστροφή μιας υπάρχουσας μηχανικής ταλάντωσης του μέσου και μεταφορά της ενέργειας της,  $\Delta E_j$ , στην προσπίπτουσα ακτινοβολία, όπου:

$$\omega_{AS} = \omega_i + \omega_j \quad (3.2)$$

Κάθε σκεδαζόμενο φωτόνιο είτε χάνει ένα ποσό ενέργειας  $\hbar\omega_j$ , που μεταφέρεται στο υλικό και το διεγείρει σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη της θεμελιώδους (Stokes), είτε κερδίζει ένα ποσό ενέργειας  $\hbar\omega_j$  από το υλικό, με αποτέλεσμα να προκαλείται μετάπτωση του σκεδάζοντος μέσου από μια διεγερμένη ενεργειακή στάθμη στη θεμελιώδη.



Σχήμα 3.1. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman σε σχηματική αναπαράσταση.

Γενικά παρατηρείται ότι η ένταση της ζώνης Stokes είναι ισχυρότερη από αυτή της ζώνης Anti-Stokes. Αυτό οφείλεται στη διαφορά πληθυσμών

που παρουσιάζουν τα ταλαντωτικά επίπεδα του μορίου. Με βάση την κατανομή Maxwell-Boltzmann, σε θερμοκρασία δωματίου, το ποσοστό κατάληψης μιας διεγερμένης στάθμης είναι πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό της θεμελιώδους, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες τείνουν να εξισωθούν. Αυτό έχει ως επακόλουθο, να είναι πιθανότερο να αλληλεπιδράσει η προσπίπτουσα ακτινοβολία με ένα μόριο στη θεμελιώδη κατάσταση και να το διεγείρει σε μια ανώτερη, παρά να συμβεί το αντίθετο. Για το λόγο αυτό είναι προτιμότερη η καταγραφή των φασμάτων Stokes στα πειράματα. Από τις θέσεις των κορυφών σε ένα φάσμα, προσδιορίζονται οι ενέργειες των διεγέρσεων, ενώ από το εύρος προσδιορίζεται ο χρόνος ζωής τους ( μέσος χρόνος ζωής  $\tau=1/\Gamma$ , όπου  $\Gamma=FWHM$  το πλήρες εύρος της κορυφής του φωνονίου στο μέσο του ύψους της).

Οι εξισώσεις (3.1) και (3.2) εκφράζουν την αρχή της διατήρησης της ενέργειας κατά τη διαδικασία της μη ελαστικής σκέδασης του φωτός. Κατά τη διαδικασία αυτή, πρέπει επίσης να διατηρείται και η ορμή. Θεωρώντας  $k_i$ ,  $k_s$  και  $k_{AS}$ , τα κυματανύσματα του προσπίπτοντος φωτονίου, του σκεδαζόμενου Stokes και του Anti-Stokes αντίστοιχα, μέσα στο υλικό, για να ισχύει η αρχή διατήρησης της ορμής, όπου είναι  $\hbar q$ , πρέπει να ικανοποιούνται οι εξισώσεις:

$$q=k_i - k_s \quad (3.3)$$

για τη Stokes και για την Anti-Stokes:

$$q=k_{AS} - k_i \quad (3.4).$$

Οι στοιχειώδεις διεγέρσεις, όπως τα φωνόνια, σε ένα κρυσταλλικό στερεό με ισχυρά αλληλεπιδρώντα άτομα ή μόρια, είναι συνήθως εκτεταμένες καταστάσεις με μορφή επιπέδων κινουμένων κυμάτων, που το κυματόνυσμα τους  $q$  διατηρεί την ορμή, με βάση τις εξισώσεις (3.3) και (3.4). Ως κρυσταλλική ορμή της διέγερσης θεωρείται η ποσότητα  $\hbar q$ . Τα αποτελέσματα της διατήρησης της ορμής μπορούν να αγνοηθούν στις περιπτώσεις που το μέσο είναι υγρό ή αέριο ή σε περιπτώσεις διεγέρσεων των στερεών που αντιστοιχούν σε εντοπισμένες καταστάσεις.

Λόγω της διατήρησης της ορμής και λόγω του μεγάλου μήκους κύματος του ορατού φωτός  $\lambda \sim 500$  nm, είναι δυνατόν στα πειράματα σκέδασης κρυσταλλικών ενώσεων, να διεγερθούν καταστάσεις γύρω από μια πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική περιοχή, στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Από τη

σχέση (3.3) προκύπτει ότι οι τιμές που μπορεί να λάβει το κυματόνισμα  $q$  κυμαίνονται από 0 έως  $2k_i$ , όπου το άνω όριο  $2k_i$  αντιστοιχεί στην κατάσταση οπισθοσκέδασης  $k_s = -k_i$ . Προκύπτει λοιπόν ότι η μέγιστη τιμή του κυματόνισματος  $q$  που μπορεί να διεγερθεί στα πειράματα Raman είναι της τάξης  $q \approx k_i = 2\pi/\lambda_i \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τις διαστάσεις της ζώνης Brillouin,  $2\pi/a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , όπου  $a \approx 8\text{\AA}$  μια τυπική παράμετρος πλέγματος για έναν υπεραγώγιμο κρύσταλλο υψηλών θερμοκρασιών.

### 3.2 Θεωρίες της σκέδασης

Υπάρχουν βασικά δύο τρόποι για την επέκταση της θεωρίας του κλασικού αρμονικού ταλαντωτή για την ελαστική σκέδαση, ώστε να αντιμετωπίζει και την περίπτωση της μη ελαστικής σκέδασης. Οι δύο προσεγγίσεις είναι η μικροσκοπική θεωρία, που αντιμετωπίζει το άτομο κβαντομηχανικά και η δεύτερη είναι η μακροσκοπική μέθοδος.

#### 3.2.1 Μακροσκοπική θεωρία της σκέδασης

Σε ένα πείραμα σκέδασης, μπορεί να θεωρηθεί ότι το προσπίπτον φως είναι αυστηρά μονοχρωματικό με συχνότητα  $\omega_i$  και κυματόνισμα  $k_i$ . Η  $j$  Καρτεσιανή συνιστώσα του προσπίπτοντος ηλεκτρικού πεδίου στην θέση  $r$  και σε χρόνο  $t$  είναι:

$$E_i^j(r, t) = E_i^j \exp(-i\omega_i t + ik_i \cdot r) + E_i^{j*} \exp(i\omega_i t - ik_i \cdot r) \quad (3.7)$$

όπου  $E_i^j$  είναι το μιγαδικό διανυσματικό πλάτος.

Η διέγερση του υλικού μέσου που είναι υπεύθυνο για την ανελαστική σκέδαση του φωτός, μπορεί να περιγραφεί από το χρονοεξαρτώμενο πεδίο:

$$X(r, t) = \sum_q \{X(q, t) \exp(iq \cdot r) + X^*(q, t) \exp(-iq \cdot r)\} \quad (3.8)$$

όπου το πλάτος  $X(q, t)$  εκφράζεται με μετασχηματισμό Fourier και σχετίζεται με μια χωρική διακύμανση της διέγερσης,

$$X(q, t) = \int X(q, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (3.9).$$

Παραδείγματα τέτοιων πεδίων  $X(q,t)$  είναι το πεδίο παραμορφώσεων ενός υλικού λόγω ταλαντώσεων των ατόμων του ή οι αποκλίσεις της μαγνήτισης από την τέλεια ευθυγράμμιση σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό.

Η πόλωση που επάγεται από το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο (3.7) στην απουσία οποιασδήποτε διέγερσης του σκεδάζοντος υλικού, είναι:

$$P^i(r,t) = \varepsilon_0 \chi^{ij}(\omega_i) E_1^j(r,t) \quad (3.10)$$

όπου  $\chi^{ij}(\omega_i)$  είναι η πρώτης τάξεως ή γραμμική επιδεκτικότητα του μέσου στη συχνότητα  $\omega_i$  και η επανάληψη του δείκτη  $j$  στη σχέση (3.10) σημαίνει την άθροιση στις τρεις διευθύνσεις  $x$ ,  $y$  και  $z$ .

Το αποτέλεσμα των διεγέρσεων είναι η διαμόρφωση των κυματοσυναρτήσεων και των ενεργειακών σταθμών του μέσου. Οι μεταβολές σε αυτές τις ποσότητες είναι γραμμικές ως προς το  $X(r,t)$  στην πρώτη τάξη της θεωρίας διαταραχών, και το αποτέλεσμα τους μακροσκοπικά, παριστάνεται με μια επιπλέον συνεισφορά στην ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Η εξ. (3.10) αντικαθίσταται από την εξίσωση:

$$P = \varepsilon_0 (\chi E_1 + \chi' X E_1) \quad (3.11),$$

όπου  $\chi'$  είναι η επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης που περιγράφει τη διαμόρφωση.

Ο πρώτος όρος της (3.11) ή η εξίσωση (3.10) όπου ταυτίζεται με την γραμμική πόλωση, ταλαντώνεται στην ίδια συχνότητα με το προσπίπτον πεδίο και συνεισφέρει στην ελαστική σκέδαση. Ο δεύτερος όρος της (3.11), εκφράζει την δευτέρας τάξης πόλωση και ταλαντώνεται με συχνότητες διαφορετικές από την  $\omega_i$ , γιατί το πεδίο  $X$  είναι μια χρονοεξαρτώμενη ποσότητα. Ο όρος αυτός της πόλωσης συνεισφέρει στην ανελαστική σκέδαση του φωτός.

Χρησιμοποιώντας τώρα τις εξισώσεις (3.7), (3.8) και (3.9) και αντικαθιστώντας στον δεύτερο όρο της εξίσωση (3.11), και έπειτα από τον μετασχηματισμό Fourier της πόλωσης ως προς τον χρόνο, προκύπτουν οι παρακάτω εκφράσεις για τα πλάτη της Stokes και anti-Stokes πόλωσης.

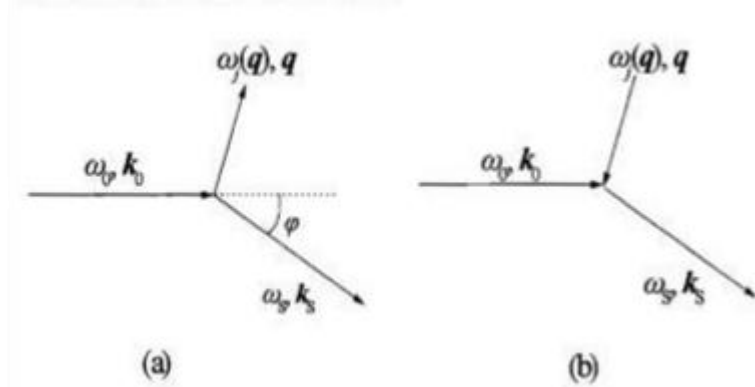
$$\begin{aligned} P_S^i(K_S, \omega_S) &= \varepsilon_0 \chi^{ij}(\omega_1, -\omega) X^*(q, \omega) E_i^j \\ P_{AS}^i(K_{AS}, \omega_S) &= \varepsilon_0 \chi^{ij}(\omega_1, \omega) X^*(q, \omega) E_i^j \end{aligned} \quad (3.12\alpha) \text{ και } (3.12\beta)$$

όπου οι συχνότητες σχετίζονται με τις σχέσεις (3.1) και (3.2) αντίστοιχα. Η δευτέρας τάξης επιδεκτικότητα  $\chi^{ij}$  είναι γραμμένη σε αναπτυγμένη μορφή για να δείξει την εξάρτηση της από τις συχνότητες του προσπίπτοντος φωτός και

της διέγερσης. Ο τόνος παραλείπεται, καθώς ξεχωρίζει από την γραμμική επιδεκτικότητα λόγω της εξάρτησης της από τις δύο συχνότητες. Οι δεύτερης τάξης επιδεκτικότητες για τις πολώσεις Stokes και anti-Stokes δεν είναι ίδιες και για μη μαγνητικά υλικά συνδέονται με τη σχέση:

$$\chi^{ji}(\omega_1, \omega) = \chi^{ji}(\omega_1, -\omega) \quad (3.13).$$

Η σχέση αυτή εκφράζει τη συμμετρία αντιστροφής του χρόνου κατά τη σκέδαση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2 για τη σκέδαση Stokes.



Σχήμα 3.2. Διανυσματικά διαγράμματα διατήρησης της ορμής κατά την σκέδαση (a) Stokes και (b) Anti-Stokes σε κρυστάλλους [47].

Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις (3.12), οι Stokes και anti-Stokes πολώσεις είναι ανάλογες των πλατών Fourier  $X(q, \omega)$  της διέγερσης και άρα παρουσιάζουν τις ίδιες στατιστικές διακυμάνσεις, λόγω θερμικής κίνησης, με αυτές. Το προσπίπτον μονοχρωματικό φως απλώς μετατοπίζει τις τυχαίες διακυμάνσεις με συχνότητες  $\omega_j$  της διέγερσης, σε συχνότητες  $\omega_i \pm \omega_j$  και οι ίδιες ουσιαστικά διακυμάνσεις αναπαράγονται στις πολώσεις που εκπέμπουν το φως Stokes ή anti-Stokes. Το φάσμα των διακυμάνσεων  $X$  μετατοπίζεται κατά  $\omega_j$  χωρίς καμιά παραμόρφωση της κατανομής των συχνοτήτων του για αυστηρά μονοχρωματικό φως.

Η συχνότητα της διέγερσης είναι συνήθως πολύ μικρότερη από τη συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός και είναι συχνά μια καλή προσέγγιση να θεωρείται το  $\omega$  ίσο με το μηδέν στις θεωρητικές εκφράσεις για την επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης. Τότε, η επιδεκτικότητα δεύτερης τάξης μπορεί να προσεγγιστεί από τη μεταβολή της γραμμικής επιδεκτικότητας  $\chi_{ij}(\omega_i)$  που προκαλείται από τα πλάτη  $X_q$  μιας στατικής διέγερσης  $X(r)$ , δηλαδή:

$$\chi^{ij}(\omega_l, 0) = \chi^{ji}(\omega_l, 0) = \frac{\partial \chi^{ij}(\omega_l)}{\partial X_q^*} \quad (3.14).$$

Η προσέγγιση αυτή, της δευτέρας τάξης επιδεκτικότητας, ονομάζεται παράγωγος επιδεκτικότητας.

Σε ένα φάσμα Stokes, η μετρούμενη ποσότητα είναι ανάλογη της φασματικής διαφορικής διατομής σκέδασης όπου ορίζεται ως η φωτεινή ισχύς του σκεδαζόμενου φωτός με συχνότητα στο διάστημα  $(\omega_s, \omega_s + d\omega_s)$ , σε ένα στοιχείο στερεάς γωνίας  $d\Omega$ , ανά μονάδα συχνότητας, στερεάς γωνίας και έντασης της προσπίπτουσας δέσμης. Η φασματική διαφορική διατομή σκέδασης έχει διαστάσεις επιφάνειας διαιρεμένης με συχνότητα. Ανάλογος ορισμός της διατομής σκέδασης υπάρχει και για το φάσμα anti-Stokes.

Η φασματική διαφορική διατομή σκέδασης λοιπόν ορίζεται:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{\omega_l \omega_s^3 b \eta_s |\epsilon_s^i \epsilon_l^j \chi^{ij}(\omega_l, -\omega)|^2}{(4\pi)^2 c^4 \eta_l} \langle X(q) X^*(q) \rangle_\omega \quad (3.15)$$

όπου  $\eta_s/\eta_l$  ο λόγος των δεικτών διάθλασης του σκεδαζόμενου φωτός προς το προσπίπτον και  $\epsilon_s, \epsilon_l$  τα μοναδιαία διανύσματα παράλληλα στο σκεδαζόμενο και το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο αντίστοιχα,  $b$  ο όγκος σκέδασης και  $\langle X(q) X^*(q) \rangle_\omega$  η φασματική ισχύς και εκφράζει το πλάτος των θερμικών διακυμάνσεων του υλικού με κυματάνυσμα  $q$  και συχνότητα  $\omega$ .

Ο σημαντικότερος παράγοντας στην εξ. (3.15) είναι ο παράγοντας των συχνοτήτων  $\omega_l \omega_s^3 \approx \omega_l^4$  όπου με βάση το νόμο του Rayleigh έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του φάσματος Raman με την αύξηση του μήκους κύματος  $\lambda_l$ , της διεγείρουσας ακτινοβολίας λέιζερ.

Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν τη φασματική διαφορική διατομή σκέδασης, είναι:

- ο όρος  $\epsilon_s^i \epsilon_l^j \chi^{ij} \equiv \epsilon_s \cdot \chi' \cdot \epsilon_l$  του τανυστή  $\chi'$  της δεύτερης τάξης επιδεκτικότητας στον οποίο οφείλονται οι ιδιότητες συμμετρίας και συντονισμού της σκέδασης Raman
- το φάσμα ισχύος που εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες διακύμανσης της σκεδαζουσας διέγερσης, καθώς ισούται με τη φασματική πυκνότητα της μέσης τετραγωνικής διακύμανσης  $\langle X^2(q) \rangle$  της  $X(q,t)$ .

Με βάση το θεώρημα Διακύμανσης-Απορρόφησης (Fluctuation-Dissipation Theorem) υπολογίζεται το φάσμα ισχύος κβαντομηχανικά

$$\langle X(q) X^*(q) \rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} \{n(\omega) + 1\} \text{Im} T(q, \omega) \quad \text{Stokes (3.16α)}$$

$$\langle X^*(q) X(q) \rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi} n(\omega) \text{Im} T(q, \omega) \quad \text{anti-Stokes (3.16β)}$$

όπου  $T(q, \omega)$  η συνάρτηση γραμμικής απόκρισης (linear response function) και  $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$  ο στατιστικός παράγοντας Bose-Einstein που περιέχει την εξάρτηση της ποσότητας από την θερμοκρασία. Το φανταστικό μέρος της συνάρτησης γραμμικής απόκρισης συνδέεται με το ρυθμό απορρόφησης ενέργειας του συστήματος από το εξωτερικό διεγείρον πεδίο, ενώ στην έκφραση της  $T(q, \omega)$  περιέχεται η διηλεκτρική ή μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού ή πολυπλοκότερες εκφράσεις, ανάλογα με την εξεταζόμενη διέγερση.

Η φασματική διαφορική διατομή σκέδασης μπορεί να ολοκληρωθεί σε συγκεκριμένο διάστημα συχνότητας, το οποίο συνήθως περιλαμβάνει μία κορυφή του φάσματος, για να δώσει τη διαφορική διατομή σκέδασης ή αλλιώς την ολοκληρωμένη ένταση, που ισούται με το εμβαδόν που περικλείεται από την κορυφή,  $d\sigma/d\Omega$ . Η ποσότητα αυτή εκφράζει την ολική σκέδαση μέσα στη στερεά γωνία  $d\Omega$  από τη διεγερμένη κατάσταση του υλικού που αντιστοιχεί σε αυτή την κορυφή.

### 3.2.2 Μικροσκοπική θεωρία της σκέδασης

Οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί της διατομής σκέδασης βασίζονται στη κβαντομηχανική Χαμιλτονιανή της σύζευξης μεταξύ του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και του σκεδάζοντος μέσου, η οποία γράφεται:

$$\hat{H}_R + \hat{H} + \hat{H}_{ER} \quad (3.17)$$

Στην παραπάνω σχέση είναι  $\hat{H}_R$  η χαμιλτονιανή της ακτινοβολίας, η οποία περιλαμβάνει το προσπίπτον και το σκεδαζόμενο πεδίο,  $\hat{H}_0$  η ολική



χαμιλτονιανή του σκεδάζοντος μέσου, η οποία είναι άθροισμα των χαμιλτονιανών των διαφόρων ειδών στοιχειωδών διεγέρσεων  $\hat{H}_0$  και της αλληλεπίδρασης  $\hat{H}_I$  μεταξύ τους ( $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$ ) και  $\hat{H}_{ER}$  η σύζευξη των ηλεκτρονίων του σκεδάζοντος μέσου με την ακτινοβολία. Η  $\hat{H}_{ER}$  είναι η σημαντικότερη σύζευξη του φωτός με το μέσο για τις οπτικές συχνότητες που χρησιμοποιούνται συνήθως στα πειράματα.

Σε κάθε γεγονός σκέδασης στην κβαντομηχανική θεωρία, αντιστοιχεί μια μετάβαση ανάμεσα στην αρχική και στην τελική κατάσταση του σκεδάζοντος μέσου, οι οποίες είναι οι ιδιοκαταστάσεις της  $\hat{H}_0$ . Επιπρόσθετα, το πεδίο ακτινοβολίας υφίσταται αυθόρμητα μια μετάβαση από την αρχική κατάσταση με  $n_i$  προσπίπτοντα φωτόνια και  $n_s$  σκεδαζόμενα φωτόνια, σε μια τελική κατάσταση με  $n_i - 1$  και  $n_s + 1$  φωτόνια αντίστοιχα.

Θεωρώντας  $1/\tau$  τον ρυθμό μεταβάσεων ανάμεσα στις αρχικές και τελικές καταστάσεις, ο ρυθμός απώλειας της ενέργειας από την προσπίπτουσα δέσμη στη διαδικασία σκέδασης, είναι  $\hbar\omega_i / \tau$  και η ενεργός διατομή σκέδασης υπολογίζεται ότι είναι:

$$\sigma = \frac{\eta_i b}{\tau n_i c} \quad (3.18)$$

Ο ρυθμός μετάβασης περιέχει συνεισφορές από πρώτη, δεύτερη, τρίτης και υψηλότερες τάξεις, στα στοιχεία μήτρας των τμημάτων αλληλεπίδρασης, όπου είναι τα  $\hat{H}_{ER}$  και  $\hat{H}_I$ . Είναι σημαντικό να διατηρούνται όλες οι αναγκαίες συνεισφορές στο ρυθμό μετάβασης για κάθε είδος της κάθε διέγερσης που συμμετέχει στη διαδικασία σκέδασης.

Σε σχέση με την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια η χαμιλτονιανή έχει τη μορφή:

$$\hat{H}_{ER} = \hat{H}'_{ER} + \hat{H}''_{ER} \quad (3.19)$$

$$\text{όπου } \hat{H}'_{ER} = \frac{e^2}{2m} \sum_j \hat{A}(r_j) \cdot \hat{A}(r_j) \quad (3.20)$$

$$\text{και } \hat{H}''_{ER} = \frac{e^2}{m} \sum_j \hat{A}(r_j) \cdot \hat{p}_j \quad (3.21)$$

με  $A$  το διανυσματικό δυναμικό του πεδίου στη δεύτερη κβάντωση. Το  $\hat{H}''_{ER}$  περιέχει τον όρο της στοιχειώδους ορμής  $p$ , οπότε επιτρέπει τη σκέδαση για τους μηχανισμούς Stokes και Antistokes.

Τέλος προκύπτει κβαντομηχανικά ότι ο λόγος των εντάσεων Stokes και Antistokes, ο οποίος εξαρτάται από την κατανομή Boltzman είναι:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\omega_{laser} - \omega_q)^4}{(\omega_{laser} + \omega_q)^4} e^{\hbar\omega_q/k_B T} \quad (1.22).$$

Από την παραπάνω σχέση είναι δυνατός ο υπολογισμός της θερμοκρασίας του υλικού μέσου, μετρώντας τις εντάσεις στα φάσματα [47].

### 3.3 Μελέτη υλικών με σκέδαση Raman σε υψηλές πιέσεις

Με τη φασματοσκοπία Raman είναι δυνατή η μελέτη των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από εφαρμογή εξωτερικών πιέσεων σε ένα υλικό, όπως είναι οι μεταβάσεις φάσεων, η δυναμική του πλέγματος, οι μαγνητικές και ηλεκτρονικές διεγέρσεις, κ.α.

Γενικά η πίεση είναι ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες σε ένα πείραμα Raman. Οι βασικές συνέπειες της εφαρμογής πίεσης σε μικροσκοπικό επίπεδο στα στερεά είναι η μείωση των ενδοατομικών αποστάσεων και η μεταβολή των γωνιών μεταξύ των δεσμών, οι οποίες οδηγούν σε μεταβολές στην ηλεκτρονική δομή.

Το βασικότερο αποτέλεσμα που μελετάται στα πειράματα υψηλών πιέσεων με τη φασματοσκοπία Raman, είναι οι αλλαγές στις συχνότητες των βασικών διεγέρσεων και πιο συγκεκριμένα των ταλαντώσεων του πλέγματος. Καθώς μειώνονται οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων λόγω της εφαρμογής εξωτερικής πίεσης, μεταβάλλονται οι σταθερές ενεργής δύναμης ανάμεσα στα άτομα, όπου συνήθως με τη μείωση των αποστάσεων συνεπάγεται και αύξηση της δύναμης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι τιμές των συχνοτήτων

ω των φωνονίων. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από την παράμετρο *Grüneisen*:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P} \quad (3.23)$$

όπου  $\omega_i$  είναι η συχνότητα του φωνονίου,  $\beta$  είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα όγκου,  $V$  είναι ο όγκος του κρυστάλλου και  $P$  είναι η πίεση. Το  $\gamma_i$  περιγράφει βασικά πως η συχνότητα του φωνονίου μεταβάλλεται σε σχέση με τον όγκο. Στην προσέγγιση Grüneisen, το  $\gamma$  θεωρείται ότι είναι ανεξάρτητο του όγκου, οπότε ολοκληρώνοντας την 3.23 προκύπτει:

$$\frac{\omega_i(V_1)}{\omega_i(V_2)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\gamma_i} \quad (3.24)$$

όπου  $\omega_i(V_1)$  και  $\omega_i(V_2)$  είναι οι τιμές των  $\omega_i$  για τους όγκους  $V_1$  και  $V_2$  αντίστοιχα. [48]

Ένα άλλο φαινόμενο που παρατηρείται στα πειράματα Raman με υψηλές πιέσεις είναι η διεύρυνση του φασματικού εύρους γραμμής Raman. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μείωση του χρόνου ζωής των φωνονίων, λόγω μη αρμονικών αλληλεπιδράσεων από την αύξηση της πίεσης. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί μείωση της έντασης των κορυφών των φωνονίων στο φάσμα, εμφάνιση ή εξαφάνιση κορυφών, ή ακόμα και αλλαγές στην εξάρτησή τους από την πίεση, κάτι που μπορεί να υποδεικνύει μια μετάβαση φάσης. Με τα πειράματα Raman μπορούν να προσδιοριστούν οι συμμετρίες της νέας φάσης μέσω των κανόνων επιλογής. [49]

Τέλος, οι μεταβολές στις εντάσεις στο φάσμα Raman μπορεί να υποδεικνύουν και μια μεταβολή στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του μελετώμενου συστήματος όπως συμβαίνει στην περίπτωση μετάβασης του μονωτή σε μέταλλο με την επιβολή εξωτερικής πίεσης. [48]



## Κεφάλαιο 4

### Ανάλυση συμμετρίας $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$

#### 4.1 Θεωρία Ομάδων

Για να βρεθούν οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης, δηλαδή τα φωνόνια ενός κρυστάλλου, από θεωρητική πλευρά, αρκεί να βρεθούν οι ιδιοτιμές και οι ιδιοσυναρτήσεις της Χαμιλτονιανής του πλέγματος. Τα ιδιοδιανύσματα αυτά αποτελούν βάση σε συγκεκριμένους υποχώρους οι οποίοι καθορίζονται από την ομάδα συμμετρίας (symmetry group) της Χαμιλτονιανής. Η ομάδα αυτή αποτελείται απ' όλες τις πράξεις μετασχηματισμού στο χώρο που αφήνουν αναλλοίωτη τη δυναμική ενέργεια της Χαμιλτονιανής, όπως μεταθέσεις, περιστροφές περί άξονα, αντιστροφές και ανακλάσεις ως προς επίπεδα. Όταν ο κρύσταλλος είναι άπειρος, στην κατάσταση ισορροπίας του, η ομάδα συμμετρίας ονομάζεται ομάδα χώρου (space group). Η ομάδα χώρου είναι μια ομάδα πράξεων συμμετρίας, η οποία ικανοποιεί τα μαθηματικά κριτήρια της ομάδας και με τις πράξεις συμμετρίας πάνω στον κρύσταλλο, είτε αφήνει κάθε άτομο στην κρυσταλλογραφική του θέση (site) είτε το μεταφέρει στη θέση ενός ίδιου ατόμου (identical). Κάθε φωνόνιο επομένως του κρυστάλλου, κάτω από όλες τις πράξεις της ομάδας χώρου, μετασχηματίζεται σύμφωνα με κάποια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της.

Η ομάδα χώρου αποτελείται από δύο υποομάδες. Η πρώτη είναι ένα άπειρο σύνολο μεταθέσεων  $T_r$ , όπου  $\mathbf{r} = n\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$  είναι το διάνυσμα του πλέγματος, και η δεύτερη είναι ένα σύνολο πράξεων συμμετρίας που όλες διέρχονται από ένα συγκεκριμένο σημείο και ονομάζεται ομάδα σημείου (point group). Μια ομάδα χώρου ονομάζεται σύμμορφη αν, εκτός από τις μεταθέσεις πλέγματος, όλες οι πράξεις συμμετρίας σημείου (δηλαδή περιστροφές, ανακλάσεις, αντιστροφές και περιστροφές με αντιστροφή), αφήνουν ένα κοινό

σημείο σταθερό. Στην αντίθετη περίπτωση η ομάδα θεωρείται μη σύμμορφη. Το υλικό που μελετάται, σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ανήκει σε μη σύμμορφες ομάδες.

Κάθε μη αναγώγιμη αναπαράσταση της μεταφορικής ομάδας συμμετρίας  $T_r$  χαρακτηρίζεται από ένα κυματόνισμα  $k$  μέσα από τη ζώνη Brillouin του κρυστάλλου ( $\pm\pi/a, \pm\pi/b, \pm\pi/c$ ). Το κυματόνισμα  $k$ , το οποίο λέγεται και κρυσταλλική ορμή του φωνονίου, χαρακτηρίζει τις μεταφορικές συμμετρίες του κρυστάλλου. Η ομάδα όμως χώρου, περιλαμβάνει και τις σημειακές πράξεις συμμετρίας, άρα οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις  $k$  της μεταφορικής ομάδας αναλύονται σε υποχώρους που αντιστοιχούν στις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της σημειακής ομάδας συμμετρίας του κρυστάλλου. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε σημείο  $k$  της ζώνης Brillouin αντιστοιχούν διάφορα φωνόνια, όπου το καθένα έχει συγκεκριμένες ιδιότητες συμμετρίας ως προς την σημειακή ομάδα. Επομένως, οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της σημειακής ομάδας συμμετρίας του κρυστάλλου χαρακτηρίζουν τις συμμετρίες των φωνονίων. Τα σημεία με  $k=0$  στο κέντρο και  $k=(\pm\pi/a, \pm\pi/b, \pm\pi/c)$  στις κορυφές της ζώνης Brillouin, είναι τα σημεία υψηλής συμμετρίας και τα φωνόνια με αυτά τα  $k$  είναι συχνά εκφυλισμένα.

Είναι πολύ σημαντική η ανάλυση της συμμετρίας ενός κρυστάλλου για την σωστή κατανόηση του φάσματος διεγέρσεων του υλικού. Στη προκείμενη εργασία η μελέτη του υλικού γίνεται με φασματοσκοπία Raman για  $k=0$ .

## 4.2 Ανάλυση συμμετρίας ταλαντώσεων του $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$

Ένα άτομο ταλαντώνεται με 3σ κανονικούς τρόπους ταλάντωσης, όπου σ είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Από αυτούς, τρεις αναφέρονται σε ακουστικά φωνόνια, ενώ ο αριθμός των οπτικών φωνονίων είναι (3σ-3). Τα ακουστικά φωνόνια προκύπτουν από τη γενική κίνηση της κυψελίδας [50].

Το  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία δωματίου στην τετραγωνική δομή και ανήκει στη μη σύμμορφη ομάδα χώρου  $P4/nmm$  ( $D_{4h}$ ) και καθώς κρυώνει μεταβαίνει στην ορθορομβική δομή  $Cmma$  (μη σύμμορφη) καθώς πέφτει η θερμοκρασία. Στη παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν τα φωνόνια που εμφανίζονται μόνο στη τετραγωνική συμμετρία, μιας και το πείραμα γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αναμενόμενα φωνόνια με τις συμμετρίες τους, για κάθε άτομο. Τα άτομα Fe/Co και O έχουν συμμετρία θέσης  $D_{2d}$  με μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις  $B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$ , ενώ τα άτομα Sm και As έχουν μικρότερη συμμετρία θέσης  $C_{4v}$  με μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις  $A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$  [51].

Στα μόρια με κέντρο συμμετρίας  $i$ , τα σύμβολα g και u χρησιμοποιούνται, το g από τη γερμανική λέξη gerade (άρτιο) και το u από τη λέξη ungerade (περιττό). Τα ενεργά φωνόνια κατά Raman συνδέονται με την άρτια συμμετρία, ενώ τα ενεργά φωνόνια κατά IR συνδέονται με τη περιττή συμμετρία [50]. Συνολικά υπάρχουν ενεργά κατά Raman φωνόνια  $\Gamma_{\text{Raman}}=2A_{1g}+2B_{1g}+4E_g$ , ενεργά κατά IR,  $\Gamma_{\text{IR}}=3A_{2u}+3E_u$ , και ακουστικά φωνόνια

Πίνακας 4.1

Τετραγωνική δομή $P4/nmm$		
Άτομο	Συμμετρία θέσης	Μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις
Sm	$C_{4v}$	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$
Fe/Co	$D_{2d}$	$B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$
O	$D_{2d}$	$B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$
As	$C_{4v}$	$A_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$

Πίνακας 4.1: Μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις για τις συμμετρίες θέσης των ατόμων του  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ .

$\Gamma_{\text{acoustic}} = A_{2u} + E_u$ . Τα ενεργά φωνόνια κατά Raman διακρίνονται σε αυτά που προκύπτουν από ατομικές δονήσεις στον c άξονα ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ) και σε αυτά που προκύπτουν από δονήσεις στο ab επίπεδο ( $E_g$ ).

Οι ταυιστές Raman για τα ενεργά φωνόνια, με χρήση του συμβολισμού Porto είναι:

$$A_{1g} \rightarrow \begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{bmatrix}, B_{1g} \rightarrow \begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & -xx & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$E_{g1} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & -xz \\ 0 & 0 & 0 \\ -zx & 0 & 0 \end{bmatrix}, E_{g2} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & xz \\ 0 & zx & 0 \end{bmatrix}$$

Ο συμβολισμός Porto χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διάταξη του κρυστάλλου σε σχέση με την πόλωση του λέιζερ στην προσπίπτουσα και στη σκεδαζόμενη διεύθυνση. Ο συμβολισμός είναι της μορφής:

A(BC)D

- A= η διεύθυνση διάδοσης του προσπίπτοντος φωτός ( $k_i$ )
- B= η διεύθυνση πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός ( $E_i$ )
- C= η διεύθυνση πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός ( $E_s$ )
- D= η διεύθυνση διάδοσης του σκεδαζόμενου φωτός ( $k_s$ )

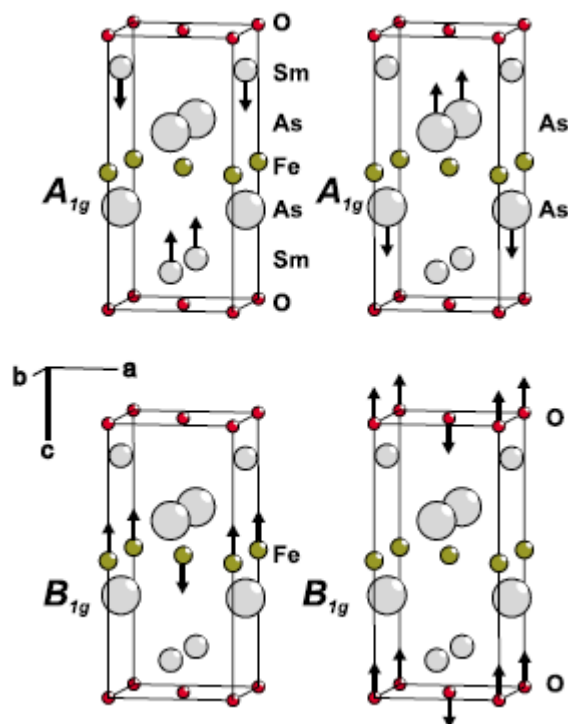
Οι κανόνες επιλογής για τα ενεργά φωνόνια προκύπτουν:

Κανόνες επιλογής	Τετραγωνική συμμετρία
xx, yy	$A_{1g}$ , $B_{1g}$
zz	$A_{1g}$
xz	$E_g$
yz	$E_g$
xy	$B_{2g}$

Όπως φαίνεται για τα  $A_{1g}, B_{1g}$  τα οποία έχουν τετραγωνική συμμετρία, δεν έχει διαφορά η πόλωση στον x ή στον y άξονα.



Τα ιδιοδιανύσματα των ενεργών φωνονίων  $A_{1g}$  και  $B_{1g}$  φαίνονται στο σχήμα 4.1. Η  $A_g$  συμμετρία προκύπτει από ατομικές ταλαντώσεις των ατόμων Sm και As κατά μήκος του c άξονα, όπου το φωνόνιο σε συχνότητα  $\sim 171\text{cm}^{-1}$  οφείλεται σε ταλαντώσεις των ατόμων Sm και το φωνόνιο σε συχνότητα  $\sim 201\text{cm}^{-1}$  οφείλεται σε ταλαντώσεις των ατόμων As. Η  $B_{1g}$  συμμετρία προκύπτει από ατομικές ταλαντώσεις των ατόμων Fe και O κατά μήκος του c άξονα, όπου το φωνόνιο σε συχνότητα  $\sim 210\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε ταλαντώσεις των ατόμων Fe, ενώ το φωνόνιο σε συχνότητα  $\sim 347\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε ταλαντώσεις των O. Τέλος η  $E_g$  συμμετρία προκύπτει από ατομικές ταλαντώσεις των ατόμων Sm ( $\sim 119\text{cm}^{-1}$ ), As ( $\sim 132\text{cm}^{-1}$ ) και As & Fe ( $\sim 270\text{cm}^{-1}$ ) στο ab επίπεδο [52].



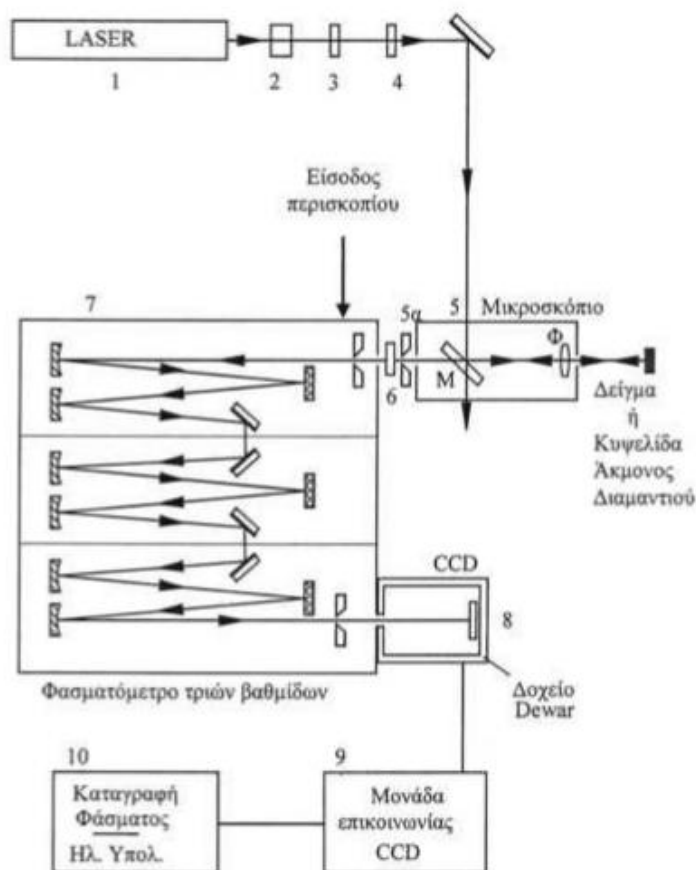
Σχήμα 4.1. Τα ιδιοδιανύσματα των φωνονίων των μη αναγωγίμων καταστάσεων  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  του  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  [51].



## Κεφάλαιο 5

### Πειραματική Τεχνική

#### 5.1 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman



Σχήμα 5.1. Πειραματική διάταξη Raman T64000

Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης τριπλού φασματομέτρου Raman φαίνεται στο σχήμα 5.1. Μια αντίστοιχη διάταξη χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη του υπεραγωγού με φασματοσκοπία Raman. Το laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιόντων  $Ar^+$  με γραμμή εκπομπής 514.5nm.

Αρχικά η δέσμη του laser (1) διέρχεται από ένα φίλτρο αποκοπής παρασιτικών συχνοτήτων (γραμμές πλάσματος του laser) (2) και στη συνέχεια

από έναν περιστροφέα πόλωσης (3), ώστε να αποκτήσει η δέσμη την επιθυμητή πόλωση. Έπειτα, διέρχεται από έναν ρυθμιστή έντασης (4), όπου καθορίζεται η ένταση της δέσμης που θα πηγαίνει στο υλικό, ώστε να μην χρειάζεται να αλλάζει το ρεύμα του laser για κάθε μέτρηση. Η δέσμη διέρχεται από τον διαχωριστή δέσμης και εστιάζεται στο δείγμα μέσω ενός σφαιρικού φακού για τα πειράματα υψηλών πιέσεων (5). Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από το υλικό, συλλέγεται μέσω ενός φακού και οδηγείται στη σχισμή του φασματομέτρου, αφού πρώτα περάσει από έναν αναλυτή (6) που σε συνδυασμό με τον περιστροφέα πόλωσης δίνει τις επιθυμητές συνιστώσες σκέδασης Raman (κανόνες επιλογής) για παράλληλες ή κάθετες πολώσεις.

Το φασματόμετρο (7) χρησιμοποιείται για την ανάλυση της δέσμης σε τρεις βαθμίδες. Η δέσμη περνάει από μια σειρά σχισμών και φραγμάτων περίθλασης τα οποία έχουν 1800 σχισμές/mm. Στην αρχή περνάει από μια σχισμή ~200μm και κατεθύνεται στο πρώτο φράγμα όπου γίνεται η ανάλυση στις διαφορετικές συχνότητες της δέσμης. Στη συνέχεια περνάει από δεύτερη σχισμή όπου αποκόπτονται ορισμένες συχνότητες και περιορίζεται το εύρος τους. Η δέσμη επανεστιάζεται και περνάει από μια σχισμή 250μm όπου γίνεται και η τελική ανάλυση της δέσμης και οδηγείται προς την έξοδο και προς έναν πολυκαναλικό ανιχνευτή τύπου CCD (8,9).

Το CCD αποτελείται από 1024x385 φωτοευαίσθητες ημιαγωγίμες κυψελίδες, οι οποίες ανιχνεύουν τις συχνότητες του σκεδαζόμενου φωτός. Σε κάθε κυψελίδα αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό φορτίο το οποίο είναι ανάλογο των φωτονίων που προσπίπτουν πάνω της. Για να μειώνεται ο θερμικός θόρυβος, ο ανιχνευτής βρίσκεται σε θερμική επαφή με ένα δοχείο με υγρό άζωτο ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία στους -140 °C. Το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται, ψηφιοποιείται και εμφανίζεται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή (10).

## 5.2 Ένταση δέσμης laser

Μια βασική παράμετρος που πρέπει να καθορίζετε σε κάθε πείραμα είναι η ένταση της δέσμης του laser καθώς επηρεάζει τη θερμοκρασία του δείγματος. Η εξίσωση της έντασης του laser έχει γκαουσιανή μορφή και περιγράφεται από την εξίσωση :

$$I=I_0\exp(-r^2/w^2)$$

όπου  $r$  είναι η απόσταση από το κέντρο της δέσμης στην επιφάνεια ως τα υπόλοιπα σημεία της επιφάνειας, και  $w$  είναι το πλάτος της εστιασμένης δέσμης.

Οι σχέσεις που συνδέουν την ισχύ του laser με τη θερμοκρασία πάνω στο δείγμα είναι:

$$T = T_{\max} N(R, Z, W), \quad T_{\max} = \frac{P}{2\pi K} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$$

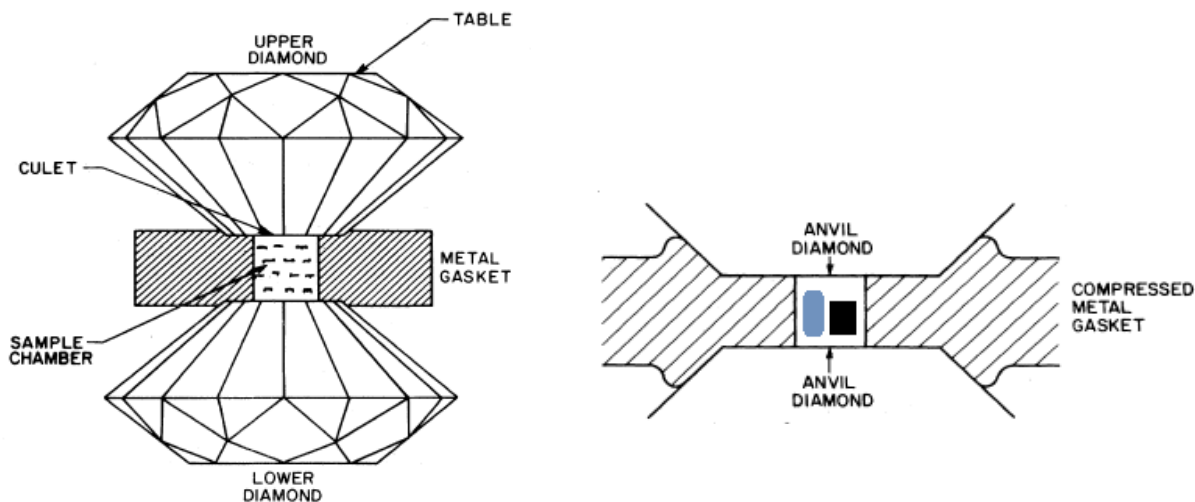
όπου  $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{w} (\pi)^{1/2}$  είναι η μέση αντίστροφη απόσταση από ένα σημείο στην επιφάνεια στο κέντρο της δέσμης, προς τα υπόλοιπα σημεία της επιφάνειας και  $K$  είναι η θερμική αγωγιμότητα του υλικού. [55] Οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν μόνο στην TEM (0,0).

### 5.3 Μέθοδος υψηλών πιέσεων: Κυψελίδα Άκμονος Διαμαντιού

Η πιο διαδεδομένη τεχνική για οπτικές και φασματοσκοπικές μελέτες υπό υψηλές πιέσεις, είναι η κυψελίδα άκμονος διαμαντιού (Diamond Anvil Cell ή DAC). Η τεχνική αυτή δημιουργεί υψηλές πιέσεις παγιδεύοντας το δείγμα ανάμεσα στις λείες κορυφές δύο διαμαντιών. Μια μικρή δύναμη που εφαρμόζεται στην βάση των διαμαντιών, μπορεί να παράγει τεράστια πίεση στις ενωμένες κορυφές τους.

Ο λόγος που χρησιμοποιούνται τα διαμάντια ως μέσα για την δημιουργία υψηλών πιέσεων είναι αφενός η σκληρότητα τους, που είναι μεγαλύτερη από όλα τα γνωστά υλικά και αφετέρου η διαφάνεια τους όχι μόνο στο ορατό φως αλλά και στο υπέρυθρο, UV, και στις ακτίνες X. Λόγω αυτής της ιδιότητας τους, μπορεί με ακτίνες X να γίνει καθορισμός της κρυσταλλικής δομής και των διαστάσεων του πλέγματος [53].

Τα διαμάντια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι κομμένα σε σχήμα “μπριγιάν”. Η κορυφή τους τροχίζεται και λειαίνεται ώστε να δημιουργηθεί για οκταγωνική επιφάνεια με εμβαδόν περίπου  $0.45\text{mm}^2$  (συνήθως η απόσταση από την μία άκρη της επιφάνειας ως την άλλη είναι  $0.7\text{mm}$ ). Το μέγεθος κυμαίνεται από  $1/8$  μέχρι  $1/2$  καράτια ( $1 \text{ καράτι}=0.2\text{gr}$ ) και η επίπεδη επιφάνεια από  $0.3$  μέχρι  $0.7\text{mm}$ , ενώ η μεγάλη πλευρά του διαμαντιού έχει διαγώνια απόσταση  $3.5\text{-}4.5\text{mm}$  για τα μεγάλα διαμάντια και περίπου  $2\text{mm}$  για διαμάντια των  $1/8$  καρατίων. Τα διαμάντια που χρησιμοποιούνται είναι όμοια στο σχήμα και στην επιφάνεια τους και τοποθετούνται παράλληλα στο επίπεδο (100). Η επιλογή τους και το μέγεθος τους εξαρτάται από την φύση του πειράματος. Τα φυσικά διαμάντια περιέχουν άζωτο ως ατέλεια, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται φωταύγεια στο φάσμα ορατού φωτός. Στα πειράματα Raman χρησιμοποιούνται φυσικά διαμάντια τύπου-II, τα οποία δεν περιέχουν ατέλειες αζώτου και δεν εμφανίζουν φωταύγεια ή συνθετικά διαμάντια που εμφανίζουν ελάχιστη φωταύγεια.



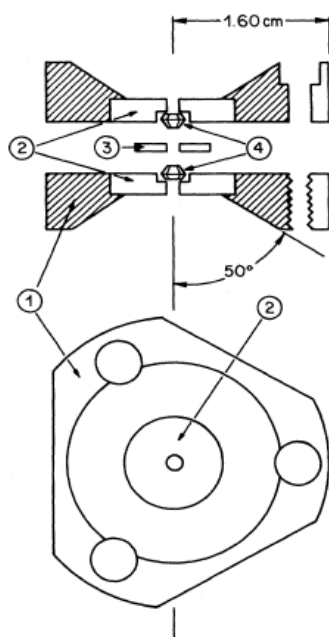
Σχήμα 5.2. Βασικό μέρος του DAC: δύο αντίθετα διαμάντια με ένα μεταλλικό gasket ανάμεσα τους που περιέχει το δείγμα και το μέσο διάδοσης πίεσης. [54]

Η βασική αρχή του DAC φαίνεται στο σχήμα 5.2. Τοποθετούνται δύο ίδια διαμάντια με τις οκταγωνικές κομμένες επιφάνειες τους, το ένα απέναντι στο άλλο. Ανάμεσα τους τοποθετείται ένα παρέμβυσμα (gasket), το οποίο είναι ένα δισκίο από μαλακό ανοξείδωτο ατσάλι με αρχικό πάχος 200-250 $\mu\text{m}$ , ώστε να παρουσιάζει αντοχή τις υψηλές πιέσεις καθώς και ελαστικότητα, έτσι ώστε να είναι δυνατή η χαλάρωση της πίεσης (αποσυμπίεση). Πιέζοντας τα δύο διαμάντια μεταξύ τους, δημιουργείται μια κοιλότητα στο gasket πάχους 150-100 $\mu\text{m}$ . Στην συνέχεια, ανοίγεται μια οπή στο κέντρο της επιφάνειας με το μικρότερο πάχος. Το τρύπημα του gasket γίνεται είτε μηχανικά με ένα μικροτρύπάνι, είτε με λέιζερ, είτε με διάβρωση με ηλεκτρόνια και η τρύπα έχει διάμετρο από 100-250 $\mu\text{m}$  [54]. Το gasket στη συνέχεια επανατοποθετείται ανάμεσα στα διαμάντια και πραγματοποιείται η διαδικασία του “φορτώματος”, δηλαδή στην οπή που έχει δημιουργηθεί τοποθετούνται στο εσωτερικό ένα κομμάτι από το υλικό που μελετάται και ένα κομμάτι από το υλικό που χρησιμοποιείται για να γίνει σωστή η βαθμονόμηση. Το υλικό αυτό συνήθως είναι κρύσταλλος ρουμπινιού ή πυριτίου. Τέλος τοποθετείται και το μέσο για τη μετάδοση της αξονικής πίεσης που δημιουργείται από τα δύο διαμάντια σε υδροστατική πίεση. Το μέσο παγιδεύεται καθώς πιέζονται τα δύο διαμάντια και με περαιτέρω άσκηση πίεσης στερεοποιείται και παραμορφώνεται το gasket.

Με αυτό τον τρόπο μειώνεται ο όγκος της σπής που περιέχει το δείγμα και δημιουργείται πίεση.

#### 5.4 Τεχνικά χαρακτηριστικά

Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε, η διάταξη DAC ήταν τύπου Merrill-Bassett, όπου 3 βίδες πιέζουν τα δύο επίπεδα που είναι πάνω τα διαμάντια, μεταξύ τους όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3. Η βάση που είναι το διαμάντι, από την πάνω πλευρά, έχει σπή ώστε να περνάει η δέσμη του laser και να φτάνει μέχρι το υλικό που βρίσκεται από κάτω, “παγιδευμένο” ανάμεσα στα δύο διαμάντια.



Σχήμα 5.3 Αναπαράσταση της δομής της κυψελίδας Merrill-Bassett. 1. Ατσάλινες βάσεις 2. Δίσκοι Be 3. Gasket 4. Διαμάντια [2]

Για τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκε τριπλό φασματόμετρο Yobin-Yvon με μικροσκόπιο, με φακό μακρινής εστιακής απόστασης μεγέθυνσης x40 και η συσκευή CCD με υγρό N<sub>2</sub> ως ψυκτικό μέσο. Η γραμμή του laser Ar<sup>+</sup> ήταν στα 514.5nm.

Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε κρύσταλλος πυριτίου ώστε να υπολογίζεται η υδροστατική πίεση μέσω των κορυφών του Raman. Η κορυφή



του Si σε κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση) εμφανίζεται σε συχνότητα  $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ . Καθώς αυξάνεται η πίεση, η κορυφή μεταβαίνει σε υψηλότερες συχνότητες και η μετατόπιση αυτή προσδιορίζεται από την σχέση :

$$P(\text{GPa}) = 0.166 \cdot \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) + 0.001 \cdot (\Delta\omega(\text{cm}^{-1}))^2 \quad (5.1)$$

όπου  $\Delta\omega$  η μετατόπιση της κορυφής του πυριτίου ως προς την αρχική τιμή του, στην ατμοσφαιρική πίεση.



## Κεφάλαιο 6

### Επίδραση της πίεσης στο φάσμα του υπεραγωγού

#### $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$

##### 6.1 Εισαγωγή

Μετά την ανακάλυψη των υπεραγωγών με βάση τον σίδηρο, ξεκίνησε μια μεγάλη έρευνα για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και τους παράγοντες που τις επηρεάζουν, με σκοπό να φτάσουν σε όλο και ψηλότερα  $T_c$ . Βασισμένοι στην ομοιότητα των πνικτιδίων με τα cuprates και το γεγονός ότι οι πλεγματικές αστάθειες στα cuprates σχετίζονται με τις μεταβολές στο  $T_c$  [56, 57], έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες για το πώς επηρεάζουν αυτές οι πλεγματικές αστάθειες τις ιδιότητες των πνικτιδίων. Οι αστάθειες αυτές μπορούν να προκύψουν είτε από χημική νόθευση ή και από εφαρμογή εξωτερικής πίεσης.

Το επίπεδο νόθευσης παίζει σημαντικό ρόλο στο αποτέλεσμα της υψηλής πίεσης προς τη θερμοκρασία  $T_c$ . Για το λόγο αυτό έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για το νοθευμένο με ηλεκτρόνια  $\text{Sm1111}$ . Βρέθηκε ότι η πίεση ενισχύει το  $T_c$  για δείγματα στην περιοχή χαμηλής νόθευσης,  $dT_c/dx > 0$ , καταστέλλει την  $T_c$  για δείγματα στην περιοχή υψηλής νόθευσης όπου  $dT_c/dx < 0$ , και επηρεάζει ελάχιστα το  $T_c$  για δείγματα με ιδανικό επίπεδο νόθευσης. [58]

Στην περίπτωση του  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  που μελετάται εδώ, γίνονται μετρήσεις Raman με υδροστατικές πιέσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να ερευνηθούν οι πλεγματικές αστάθειες και η σχέση που έχουν με την νόθευση σε Co και την υπεραγωγιμότητα. Η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί έως τώρα, για τα αποτελέσματα των υψηλών πιέσεων στα φάσματα Raman σε αυτά τα υλικά είναι αρκετά περιορισμένη, κατά πάσα πιθανότητα λόγω της

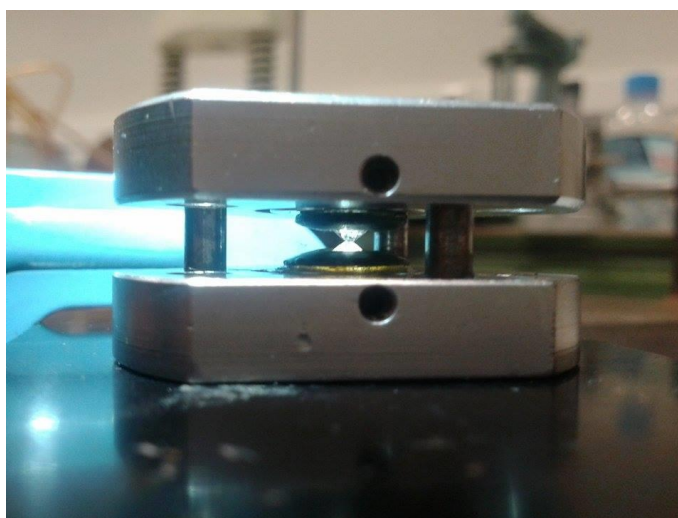
δυσκολίας μελέτης των πολύ ασθενών φωνονίων των υπεραγωγίμων υλικών μέσα στην κυψελίδα υψηλών πιέσεων.

## 6.2 Περιγραφή του πειράματος

Για τη παρούσα διπλωματική εργασία, έγιναν μετρήσεις Raman σε δείγμα μονοκρυσταλλού υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  κάτω από συνθήκες υψηλών πιέσεων, ο οποίος έχει  $T_c=16.4\text{K}$ . Για τη δημιουργία υψηλών πιέσεων χρησιμοποιήθηκε μια κυψελίδα άκμονος διαμαντιού, η οποία περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5.

Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας, ήταν η προετοιμασία του δείγματος και της κυψελίδας άκμονος διαμαντιού, ώστε να είναι έτοιμα να τους εφαρμοστούν υψηλές πιέσεις. Αρχικά χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί ευθυγράμμιση των διαμαντιών μεταξύ τους, όπου γίνεται με χρήση οπτικού μικροσκοπίου. Υπό κανονικές συνθήκες, το ένα από τα δύο διαμάντια είναι σταθερό στη μια βάση και μέσω μικρών πλάγιων βιδών πιέζεται η βάση του δεύτερου διαμαντιού ώστε να έρθει σε ευθυγράμμιση με το πρώτο. Λόγω όμως παλαιότητας της κόλλας, τα διαμάντια χρειάστηκε να ξεκολληθούν από τις βάσεις τους και να κολληθούν από την αρχή. Για να μπορέσουν να έρθουν παράλληλα το ένα με το άλλο, εφαρμόστηκε ταυτόχρονα εποξειδική κόλλα και στα δύο και τοποθετήθηκαν στις βάσεις τους. Αρχικά με μια μπατονέτα καθαρίστηκαν οι επιφάνειες των διαμαντιών προσεχτικά από υπολείμματα κόλλας ή σκόνης. Τοποθετήθηκε πρώτα το ένα στο κέντρο της βάσης χρησιμοποιώντας τις πλάγιες βίδες. Στη συνέχεια πιέστηκε το δεύτερο διαμάντι με τη βάση του, πάνω στο πρώτο και ενώ ασκούνταν μια ελαφριά πίεση για να εφάπτονται οι επιφάνειες τους ομοιόμορφα, φωτίζοντας την πάνω πλευρά της βάσης του πάνω διαμαντιού με οπτικές ίνες ώστε να παρατηρείται το διαμάντι από πίσω, παρατηρούνταν οι κροσσοί συμβολής που δημιουργούνταν λόγω πίεσης. Με τις πλάγιες βίδες στη δεύτερη βάση, μετακινούνταν το δεύτερο διαμάντι, έτσι ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί μόνο ένας κροσσός συμβολής διευρυμένος στην εφαπτομενική επιφάνεια των διαμαντιών, κάτι που σήμαινε

ότι η πίεση πλέον ασκούνταν ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια και άρα τα διαμάντια είχαν παραλληλιστεί. Έπειτα, μετακινώντας και τα δύο διαμάντια με τις πλάγιες βίδες, έπρεπε οι κορυφές και οι πλευρές της πολυγωνικής επιφάνειας του ενός διαμαντιού να συμπέσουν με του άλλου, ώστε να ευθυγραμμιστούν (Εικόνα 6.1). Για την ευθυγράμμιση έπρεπε να μετακινούνται και τα δύο διαμάντια, όπως βόλευε κάθε φορά, γιατί με το να υπάρχουν τρεις βίδες για πλάγιες μετατοπίσεις σε κάθε βάση, πραγματοποιούνταν μόνο πλάγιες μετακινήσεις και όχι οριζόντιες ή κάθετες, με αποτέλεσμα να έπρεπε να γίνεται συνδυασμός κινήσεων για να πραγματοποιηθεί κάθε φορά η επιθυμητή μετατόπιση.

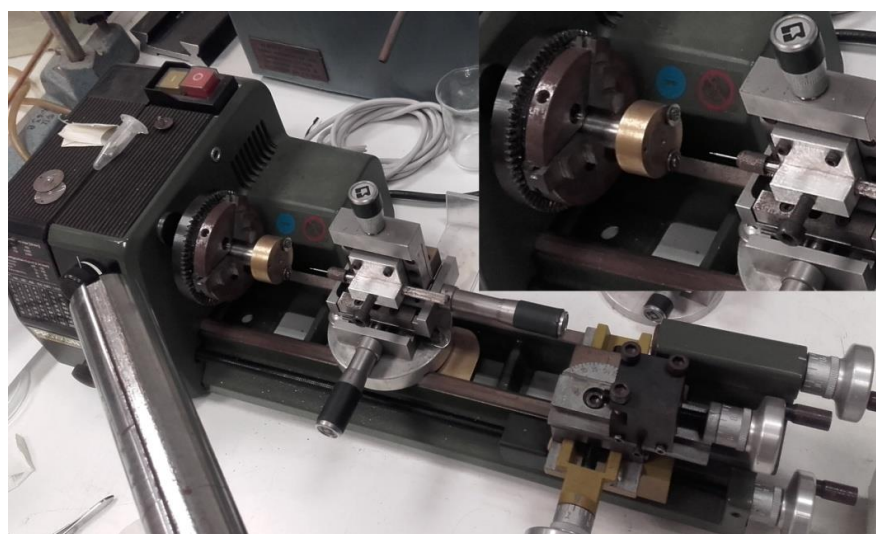


Εικόνα 6.1. Ευθυγράμμιση διαμαντιών.

Αφού πραγματοποιήθηκε η ευθυγράμμιση των διαμαντιών, σειρά είχε το “πάτημα” του gasket. Το gasket κολλήθηκε, ώστε να μην μετακινείται, σε μια τρίτη βάση και χαραχτηκε πάνω του σημάδι ώστε να φαίνεται η ακριβή θέση τοποθέτησης του. Η βάση αυτή τοποθετήθηκε ανάμεσα από τις δύο κύριες βάσεις με τα διαμάντια και τοποθετήθηκαν οι κύριες βίδες οι οποίες ασφαλίζουν τη δομή και ανάλογα με το πόσο βιδώνονται, πιέζουν τη διάταξη και τις βάσεις μεταξύ τους. Βιδώνοντας ομοιόμορφα τις βίδες και φωτίζοντας την πάνω πλευρά της βάσης του ενός διαμαντιού, παρατηρούνταν με το μικροσκόπιο πόσο πιεζόταν το gasket και πόσο μειωνόταν το πάχος του στη περιοχή που πιεζόταν από τα διαμάντια. Αυτό φαινόταν από τις περιφέρειες

των επιφανειών των διαμαντιών, οι οποίες όσο περισσότερο ασκούνταν πίεση, τόσο πιο έντονα διαγραφόντουσαν πάνω στην επιφάνεια του gasket. Λόγω της ευθυγράμμισης των διαμαντιών, η μείωση του πάχους ήταν ομοιόμορφη και από τις δύο πλευρές του gasket. Το αρχικό πάχος του gasket ήταν 250μm και το τελικό 120μm, τα οποία μετρήθηκαν με μικρόμετρο.

Αφού πατήθηκε το gasket, αφαιρέθηκε από τη βάση που ήταν κολλημένο, κολλήθηκε σε μια μεταλλική στρογγυλή πλάκα, ώστε αυτή με τη σειρά της να τοποθετηθεί σε έναν τόρνο που περιλαμβάνει ένα μικροτρυπάνι (εικόνα 6.2), για να δημιουργηθεί η οπή στο gasket. Πριν γίνει όμως η τοποθέτηση της στον τόρνο, έπρεπε να ευθυγραμμιστεί το μικροτρυπάνι με το τύμπανο όπου τοποθετείται πάνω του η μεταλλική πλάκα, ώστε όταν γυρνάει το τύμπανο, το τρυπάνι να βρίσκεται στον άξονα περιστροφής του και να μην διαγράφει κύκλους πάνω στην επιφάνεια του. Για να γίνει αυτό, τοποθετήθηκε πάνω στο τύμπανο μια άλλη μεταλλική πλάκα με ένα παλαιότερα τρυπημένο gasket και στερεώθηκε με τρεις βίδες. Έπειτα χρησιμοποιώντας τους μοχλούς για την οριζόντια, κατακόρυφη και μπρος πίσω μετατόπιση, τοποθετήθηκε το τρυπάνι πάνω από το σημείο όπου ήταν η τρύπα του gasket. Θεωρώντας αυτό ως κέντρο περιστροφής, πραγματοποιήθηκε μια πλήρης περιστροφή του



Εικόνα 6.2. Διάταξη τόρνου – μικρο-τρυπανιού με ένθετη μεγέθυνση της.

τυμπάνου για να φανεί κατά πόσο το σημείο εκείνο ήταν όντως το κέντρο περιστροφής οπότε το τρυπάνι θα φαινόταν απλά να μένει σταθερό, ενώ αν δεν ήταν, θα διαγράφονταν ένας κύκλος. Στη δεύτερη περίπτωση, πραγματοποιούνταν στη συνέχεια μια περιστροφή  $180^\circ$  από το σημείο που το τρυπάνι βρισκόταν πάνω από την τρύπα, ώστε να βρεθεί στο αντιδιαμετρικό του σημείο στο νοητό κύκλο. Το κέντρο τότε θα έπρεπε να βρίσκεται στη μέση αυτής της απόστασης. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι το τρυπάνι να ευθυγραμμιστεί με τον άξονα περιστροφής του τυμπάνου.

Έπειτα από την ευθυγράμμιση της διάταξης τόνου - τρυπανιού, τοποθετήθηκε η μεταλλική πλάκα με το δείγμα πάνω στο τύμπανο με τέτοιο τρόπο ώστε το κέντρο του πατημένου gasket να συμπίπτει με το σημείο που ακουμπάει το τρυπάνι όταν πλησιάζει την πλάκα. Περιστρέφοντας με το ένα χέρι τον τόννο, προς την φορά που είχαν οι εγκοπές στη μύτη του τρυπανιού ώστε να μην σπάσει από την αντίσταση αλλά να τρυπήσει την επιφάνεια, και μετακινώντας το τρυπάνι προς τα εμπρός για να “σκάβει” όλο και πιο βαθιά το



Εικόνα 6.3.. Θραύσματα του υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με φακό x40 LD.

gasket, δημιουργήθηκε μια στρογγυλή οπή διαμέτρου 200 $\mu\text{m}$ .

Το επόμενο βήμα ήταν η επανατοποθέτηση του gasket με κόλλα πάνω στην βάση του. Έγινε προσεκτικός καθαρισμός των δύο διαμαντιών με μια μπατονέτα και ακετόνη από υπολείμματα κόλλας και σκόνης, ώστε να μην επηρεάσουν τις μετέπειτα μετρήσεις. Το δείγμα χρειάστηκε να κοπεί με ένα ξυράφι προσεκτικά λόγω του ήδη μικρού μεγέθους του  $\sim 0.7\text{mm}$ , σε διαστάσεις περίπου 80 $\mu\text{m}$  x 90 $\mu\text{m}$  x 30 $\mu\text{m}$ . Πέρα από το δείγμα υπεραγωγού, κόπηκε και ένα μικρό κομμάτι Si με αντίστοιχες διαστάσεις, το οποίο χρειαζόταν για να γίνεται η βαθμονόμηση και να ελέγχεται η πίεση μέσα στην κυψελίδα.

Η βάση με το gasket τοποθετήθηκε πάνω στην μια βάση με το ένα διαμάντι και κολλήθηκε ώστε να μην κινδύνευε να κουνηθεί, όταν θα ασκούσαν η πίεση. Μέσα στο gasket, τοποθετήθηκε με μια βελόνα το κομμάτι του δείγματος και του Si. Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους της τρύπας, της οποίας η διάμετρος ήταν μικρότερη από τη διάμετρο της μύτης της βελόνας, για να τοποθετηθούν και τα δύο υλικά μέσα στην τρύπα, χρειάστηκαν αρκετές προσπάθειες, καθώς όταν τοποθετούνταν το ένα κομμάτι, έσπρωχνε και πετούσε προς τα έξω το άλλο. Τα δύο δείγματα τοποθετήθηκαν έτσι ώστε να μην έρχονται μεταξύ τους σε επαφή και είχαν τυχαίο προσανατολισμό στον x ή στον y άξονα. Τα κομμάτια μπορούσαν να πιαστούν με τη βελόνα λόγω του στατικού ηλεκτρισμού που δημιουργούνταν, όταν ερχόταν πρώτα σε επαφή με το δέρμα.

Μετά την τοποθέτηση του δείγματος του μονοκρυστάλλου και του πυριτίου μέσα στο gasket, μπήκε και το μέσο διάδοσης της πίεσης. Το μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα μείγμα μεθανόλης-αιθανόλης 4:1, το οποίο δεν αντιδρά με το δείγμα και διατηρεί την υδροστατικότητα του μέχρι  $\sim 10\text{GPa}$ . Το μείγμα αυτό ήταν μέσα σε μια σύριγγα και έπρεπε με προσοχή να ακουμπήσει μια σταγόνα από το μείγμα, ομοιόμορφα πάνω στην τρύπα και όχι να πέσει από ύψος, γιατί αλλιώς θα πετούσε τα υλικά έξω από την τρύπα. Με το που μπήκε η σταγόνα, τοποθετήθηκε η πάνω βάση με το διαμάντι και βιδώθηκαν οι



τρεις κύριες βίδες που συγκρατούν την διάταξη της κυψελίδας. Η διαδικασία της τοποθέτησης της πάνω βάσης ενώ είχε μπει η σταγόνα, έπρεπε να γίνει αρκετά γρήγορα, διότι το μείγμα μεθανόλης – αιθανόλης εξατμίζεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα από την στιγμή που εκτεθεί στον αέρα, ενώ η βάση παγιδεύει το υγρό μέσα στην οπή.

Όλες οι παραπάνω διαδικασίες έγιναν με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου (εικόνα 6.4).



Εικόνα 6.4. Οπτικό μικροσκόπιο διάταξης με συσκευή παραγωγής φωτός με οπτικές ίνες.

Το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας ήταν η εφαρμογή πιέσεων και μέσω της φασματοσκοπίας Raman, η μέτρηση των χαρακτηριστικών φασμάτων για την μελέτη των ενεργών φωνονίων του υπό μελέτη υπεραγωγίμου υλικού.

Βιδώνοντας εναλλάξ τις βίδες με μικρές γωνίες περιστροφής κάθε φορά, ώστε να πιέζονται ομοιόμορφα η πάνω και κάτω βάση, έφτασαν σε ένα σημείο οι βίδες όπου παρατηρούνταν αντίσταση με τις βάσεις και έπρεπε να ασκηθεί παραπάνω δύναμη για να εισχωρήσουν περαιτέρω. Από εκείνο το σημείο και μετά και η παραμικρή περιστροφή τους, δημιουργούσε πιέσεις μέσα στο gasket.

Από εκεί και έπειτα, βιδώνονταν οι βίδες μερικές μοίρες κάθε φορά, όσο λιγότερες τόσο πιο σταδιακά γινόταν η αύξηση πίεσης και δεν κινδύνευαν να

σπάσουν τα διαμάντια, από την ξαφνική πίεση τους. Αφού βιδώνονταν ομοιόμορφα και οι τρεις βίδες και με την ίδια φορά, μετά από ~15 min, τοποθετούνταν η διάταξη στο φασματόμετρο. Ο χρόνος αυτός ήταν απαραίτητος για να σταθεροποιηθεί η πίεση μέσα στο gasket. Η ένταση της δέσμης laser ρυθμιζόταν στα 20 A και η ισχύς να είναι μικρότερη από 0.1mW πάνω στο δείγμα, για να αποφευχθεί η τοπική θέρμανση του υλικού. Η πόλωση ρυθμιζόταν μέσω ενός πολωτή να είναι παράλληλη στο δείγμα. Η διάρκεια των μετρήσεων ήταν 1.5 ώρα και κάθε μέτρηση γινόταν εις διπλούν.

Πριν και μετά την μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό της κυψελίδας, γινόταν μέτρηση της κορυφής του Si σε θερμοκρασία δωματίου για 1min και σε μηδενική πίεση, το οποίο χρειαζόταν για τη βαθμονόμηση. Για τη μέτρηση του εξωτερικού αυτού Si, ρυθμιζόταν η ισχύς του laser στο 1mW. Έπειτα, γινόταν μέτρηση του Si μέσα στο εσωτερικό της κυψελίδας, με διάρκεια 3 min για να προσδιοριστεί η πίεση στην τρύπα του gasket. Τέλος, γινόταν μέτρηση στο υλικό. Επειδή ο συγκεκριμένος υπεραγωγός δίνει αρκετά ασθενές φάσμα γενικά και μέσα από την κυψελίδα είναι αρκετά ασθενέστερο, χρειάστηκε στην αρχή να γίνουν πολλές μετρήσεις σε διάφορα σημεία του, ώστε να προσδιοριστεί ένα σημείο που να εμφανίζει κάποια χαρακτηριστική κορυφή.

Η μέγιστη πίεση που επιτεύχθηκε ήταν 4.43GPa. Επειδή στο ένα εκ των δύο διαμαντιών, υπήρχε από την αρχή μια ρωγμή, δεν δοκιμάστηκε να ανέβει περαιτέρω γιατί ήδη φαινόταν ότι είχε παραμορφωθεί από την πίεση το gasket και κινδύνευε με παραπάνω πίεση να καταστρέφονταν τα διαμάντια. Η παραμόρφωση αυτή ήταν εμφανής, διότι η τρύπα είχε αρχίσει να αλλοιώνεται και δεν ήταν πλέον στρογγυλή. Τα τοιχώματα σταδιακά εισχωρούσαν προς το εσωτερικό και μειωνόταν η διάμετρος και το μέγεθος της οπής. Επιπρόσθετα, λόγω της μείωσης του όγκου στο εσωτερικό της οπής, τα κομμάτια του υπεραγωγού και του Si πιεζόντουσαν μεταξύ τους και μετατρέπονταν σε ένα συνονθύλευμα. Οπότε, στη συνέχεια έγινε η αντίστροφη διαδικασία της αποσυμπίεσης, δηλαδή ξεβιδώνονταν προσεκτικά οι βίδες ώστε να μειώνεται η πίεση σταδιακά και έγιναν μετρήσεις για ορισμένες τιμές της. Πάλι κατά τη διαδικασία αυτή, πριν γίνει κάθε μέτρηση, έμενε η κυψελίδα για 15min να σταθεροποιηθεί η πίεση.

Γενικά η διαδικασία του γεμίσματος του gasket στην κυψελίδα και η εφαρμογή πιέσεων, πραγματοποιήθηκε πολλές φορές, έως ότου να μπορεί να παρατηρηθεί στο φάσμα κάποια χαρακτηριστική κορυφή. Οι πιθανές αιτίες ήταν οι εξής:

- 1) Εισχωρούσε ίχνος κόλλας μέσα στο gasket καθώς εισχωρούσε το υγρό, με αποτέλεσμα στο φάσμα να φαίνεται μια μεγάλη καμπύλη που επισκίαζε οποιαδήποτε άλλη πιθανή κορυφή. Αυτό μπορούσε να συμβεί είτε γιατί μπορεί να είχε πέσει παραπάνω κόλλα όπως κολλήθηκε το gasket στη βάση του, είτε να μην είχαν καθαριστεί τέλεια τα διαμάντια.
- 2) Εξατμιζόταν το υγρό γιατί μπορεί να μην είχε κολλήσει καλά το gasket στην βάση του οπότε διέρρεε από εκεί ή κατά τη διαδικασία τρυπήματος του, μπορούσε να είχε δημιουργηθεί κάποια ρωγμή.
- 3) Όπως τοποθετούνταν αναγκαστικά με τυχαίο τρόπο το υλικό μέσα στην τρύπα του gasket, η επιφάνεια που ήταν πιο κοντά στο διαμάντι και ήταν δυνατόν να μετρηθεί, δεν ήταν καλής ποιότητας και είχε ατέλειες.

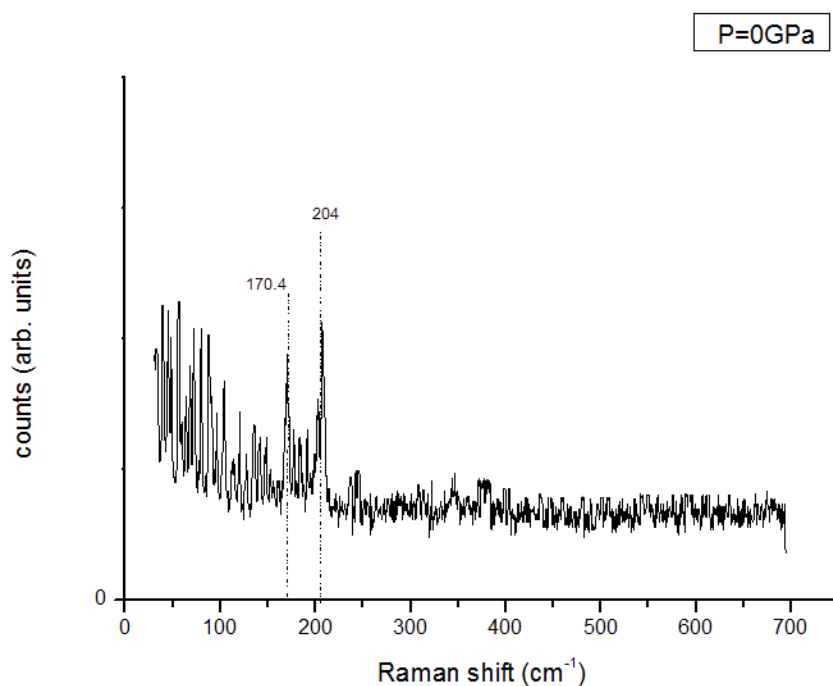
### 6.3 Ανάλυση Δεδομένων

Τα ενεργά φωνόνια του υπεραγωγού που μελετάται, όπως αναφέρθηκαν και στο κεφάλαιο 4 έχουν  $2A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$  και  $4E_g$  συμμετρίες όπως προκύπτουν από τη θεωρία ομάδων, από τις οποίες οι τέσσερις πρώτες είναι κατά μήκος του c άξονα, ενώ οι άλλες τέσσερις κατά μήκος του επιπέδου ab. Όλες αυτές οι συμμετρίες των φωνονίων είναι ευαίσθητες στην ισχύ του laser. Η συμμετρία που παρατηρείται και μελετάται στη παρούσα εργασία είναι η  $A_{1g}$  για το άτομο Sm και είναι και η μόνη κορυφή που παρατηρείται καθαρά και στα διαγράμματα.

Αρχικά έγινε η μέτρηση του φάσματος του υπεραγωγού σε θερμοκρασία δωματίου και σε ατμοσφαιρική πίεση, χωρίς να είναι τοποθετημένος μέσα στην κυψελίδα. Στο φάσμα αυτό και μόνο (διάγραμμα

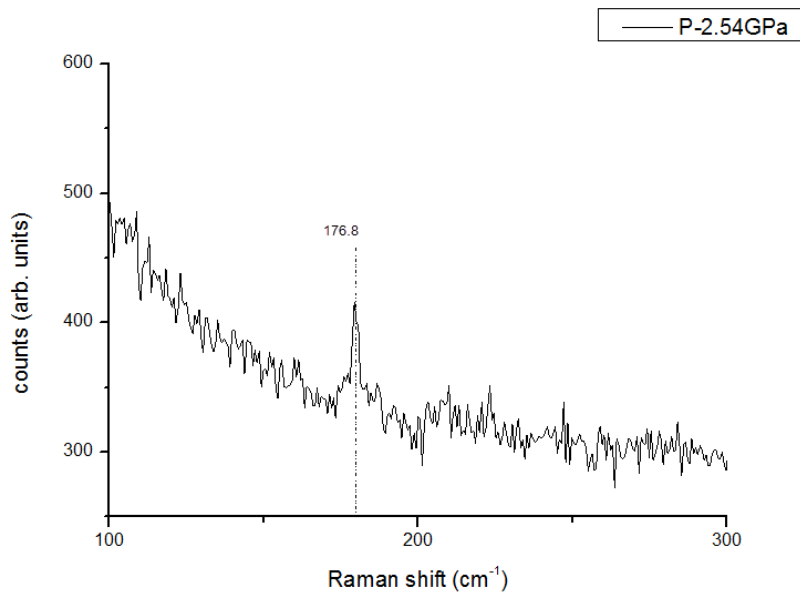
6.1), πέρα από την κορυφή του Sm στα  $170.4\text{cm}^{-1}$ , μπορεί να παρατηρηθεί και η κορυφή του As στα  $204\text{cm}^{-1}$ . Σε όλα τα άλλα διαγράμματα που πάρθηκαν με το υλικό μέσα στην κυψελίδα και υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων, η μόνη εμφανής κορυφή ήταν του Sm.

Για τον υπολογισμό της πίεσης έγινε χρήση της 5.1 και χρησιμοποιήθηκε η κορυφή του πυριτίου για τη βαθμονόμηση. Σε κάθε διάγραμμα βρέθηκε η θέση της κορυφής του φωνονίου Sm και το πλάτος  $\Gamma = \text{FWHM}$  όπως ορίστηκε και στο κεφάλαιο 3. Ο ακριβής προσδιορισμός της κάθε κορυφής στα διαγράμματα έχει γίνει με προσαρμογή μέσω της συνάρτησης Lorentz.



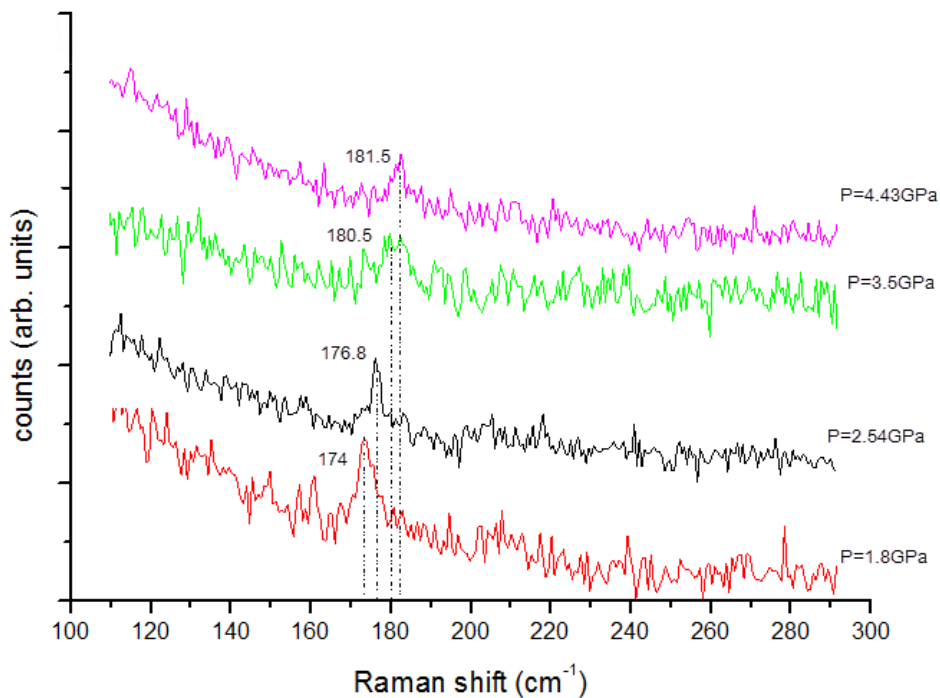
Διάγραμμα 6.1. Φάσμα υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  σε ατμοσφαιρική πίεση, κορυφές Sm( $170.4\text{cm}^{-1}$ ) και As( $204\text{cm}^{-1}$ ).

Στο διάγραμμα 6.2 παρατίθεται ένα από τα φάσματα, με πίεση  $2.54\text{GPa}$ , όπου φαίνεται πόσο ασθενή είναι τα φωνόνια και συνακόλουθα και οι κορυφές στο φάσμα Raman. Μόνο το φωνόνιο του Sm παρατηρείται.



Διάγραμμα 6.2. Φάσμα υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  για πίεση  $P=2.54\text{GPa}$ , κορυφή  $\text{Sm}(176.8\text{cm}^{-1})$ .

Το διάγραμμα 6.3 περιλαμβάνει τις γραφικές παραστάσεις ορισμένων χαρακτηριστικών πιέσεων, ώστε να φανεί πως μετακινείται η κορυφή του  $\text{Sm}$  καθώς μεταβάλλεται η πίεση. Από το διάγραμμα αυτό μπορεί να φανεί το μικρό εύρος των κορυφών και η μικρή διαφορά που παρουσιάζουν από το υπόβαθρο.



Διάγραμμα 6.3. Φάσματα του υπεραγωγού  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  για επιλεγμένες πιέσεις.

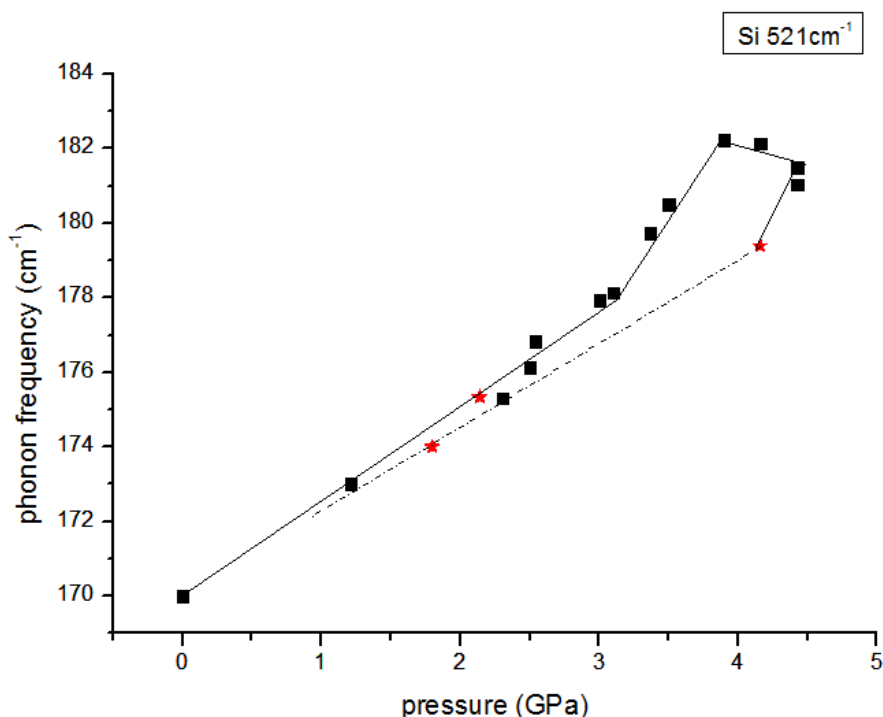
Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι θέσεις των κορυφών του Sm, με το εύρος τους για τις διάφορες πιέσεις που επιτεύχθηκαν. Επειδή το φασματόμετρο δεν ήταν σωστά βαθμονομημένο ως προς το Si στα 521cm<sup>-1</sup>, αλλά απείχε ~3cm<sup>-1</sup>, έγινε προσαρμογή των πιέσεων και των κορυφών ως προς την τιμή του Si 521cm<sup>-1</sup>.

Πίνακας 6.1

Πίεση	Θέση Sm	Εύρος κορυφής	Si calibration	Νέα θέση Sm
GPa	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	Si 521
0	170,4	5,2	521,2	170,4
1,21	173,3	3,6	521,5	173
1,8	177,1	4,8	524,3	174
2,14	178,2	3,8	524,07	175,33
2,3	175,6	4,2	521,5	175,3
2,5	179	4	524,07	176,13
2,54	179,7	4,1	524,07	176,83
3	180,8	5,6	524,07	177,93
3,1	181	5,2	524,07	178,13
3,37	182,6	6,6	524,07	179,73
3,5	183	7,8	523,7	180,5
3,9	185,1	6,1	524,07	182,23
4,16	185	6,1	524,07	182,13
4,16	182,9	6,5	524,7	179,4
4,43	183,9	5,3	524,07	181,03
4,43	185	4	524,7	181,5

Στο διάγραμμα 6.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της συχνότητας του φωνονίου Sm με την πίεση κατά τη διαδικασία της συμπίεσης αλλά και της αποσυμπίεσης. Παρατηρείται ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ της πίεσης και της συχνότητας κατά την συμπίεση, μέχρι την πίεση ~3GPa όπου αλλάζει η κλίση απότομα, συνεχίζοντας όμως να είναι γραμμική η σχέση μεταξύ τους. Όταν η πίεση φτάνει σε τιμές ~4GPa, παρατηρείται μια περίεργη συμπεριφορά στο διάγραμμα και μια πτώση της συχνότητας παρότι αυξάνεται

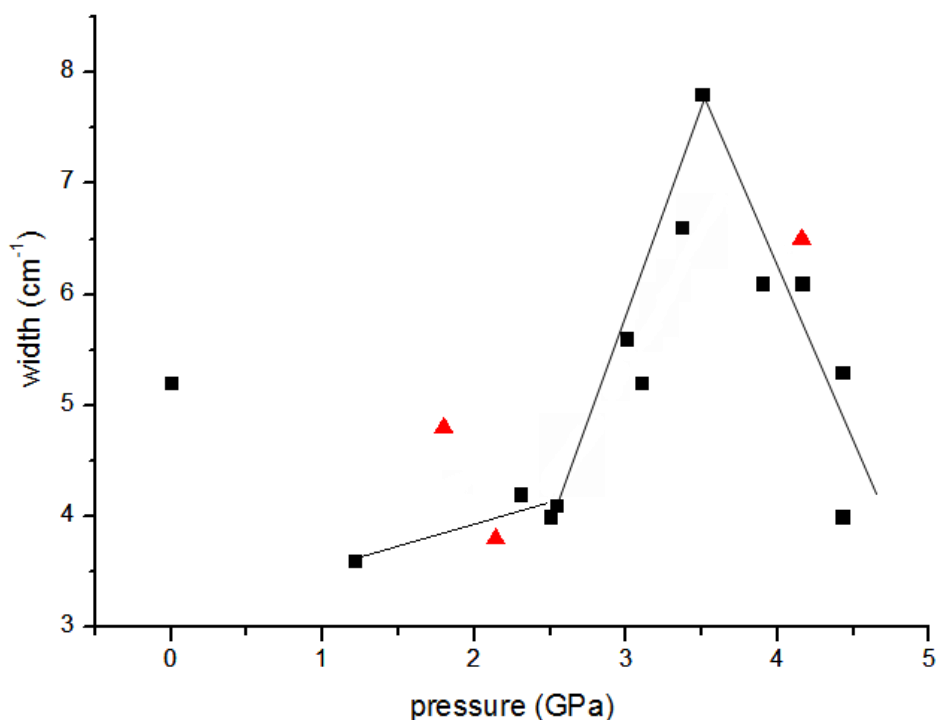
η πίεση. Κατά την διαδικασία της αποσυμπίεσης, μόνο τρεις μετρήσεις έδωσαν κάποιο ικανοποιητικό φάσμα και όπως φαίνεται στο διάγραμμα, κατά τη διαδικασία της αποσυμπίεσης, δεν ακολουθείται η ίδια διαδρομή με την συμπίεση. Υποθέτοντας ότι θα έχει αντίστοιχη γραμμική συμπεριφορά για πιέσεις κάτω από 4GPa, δημιουργήθηκε μια γραμμή με μια υποθετική πιθανή πορεία.



Διάγραμμα 6.4. Εξάρτηση της συχνότητας του φωνονίου Sm του  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$  από την υδροστατική πίεση. Με τετράγωνο συμβολίζονται τα σημεία που μετρήθηκαν κατά τη συμπίεση και με αστεράκι κατά την αποσυμπίεση.

Στο διάγραμμα 6.5 φαίνεται η εξάρτηση του εύρους της κορυφής με την πίεση. Μη λαμβάνοντας υπόψη το σημείο για μηδενική πίεση, όπου όπως φάνηκε και από το φάσμα του (διάγραμμα 6.1) ήταν πολύ καλύτερης ποιότητας και η κορυφή ήταν αρκετά πιο ευκρινής από τα φάσματα που μετρήθηκαν ενώ το δείγμα ήταν μέσα στην κυψελίδα, δημιουργήθηκαν στο διάγραμμα γραμμές που δείχνουν την πορεία που ακολουθεί το εύρος ως προς την πίεση. Αρχικά, κατά τη συμπίεση παρατηρείται μια γραμμικότητα με

μικρή κλίση μέχρι ~2.5GPa, όπου η κλίση μεταβάλλεται απότομα και αυξάνεται. Για πίεση ~4GPa και πάνω η κλίση φαίνεται ότι μειώνεται ξαφνικά. Κατά την αποσυπίεση, δεν μπορεί να εξαχθεί μια σχέση για το εύρος λόγω έλλειψης επαρκών σημείων.



Διάγραμμα 6.5. Εξάρτηση εύρους κορυφής Sm από την πίεση. Με τετράγωνα συμβολίζονται τα σημεία κατά την συμπίεση, ενώ με τρίγωνα κατά την αποσυμπίεση.

Στο διάγραμμα 6.6 έχει γίνει γραμμική προσαρμογή (linear fitting) για να βρεθεί η κλίση του  $d\ln w/dP$  όπου προκύπτει ότι ισούται με  $0.0157 \text{ GPa}^{-1}$ . Η τιμή αυτή θα χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί η παράμετρος Grüneisen. Από την σχέση 3.23, προκύπτει ότι για τον υπολογισμό της παραμέτρου Grüneisen, χρειάζεται και το όριο συμπιεστότητας ή αλλιώς bulk modulus ( $B=1/\beta$ ). Στην πηγή [59], έχει προσδιοριστεί με την τεχνική XRD για υψηλές πιέσεις, το bulk modulus του μητρικού στοιχείου και του στοιχείου με νόθευση F, όπου όπως αποδείχτηκε είναι σχετικά ανεξάρτητο της νόθευσης με το F, με εξαίρεση μια ελαφριά αύξηση για  $x=0.17$ . Υποθέτοντας ότι αντίστοιχη τιμή θα έχει και για νόθευση με Co, θεωρείται ότι το bulk modulus θα έχει την τιμή



95.4GPa, που αντιστοιχεί για επίπεδο νόθευσης  $x=0.11$ . Η αμέσως προηγούμενη τιμή ήταν για  $x=0.05$  που απέχει αρκετά από την τιμή που έχει το μελετώμενο υλικό στην παρούσα διπλωματική ( $x=0.09$ ). Επομένως προκύπτουν τα εξής:

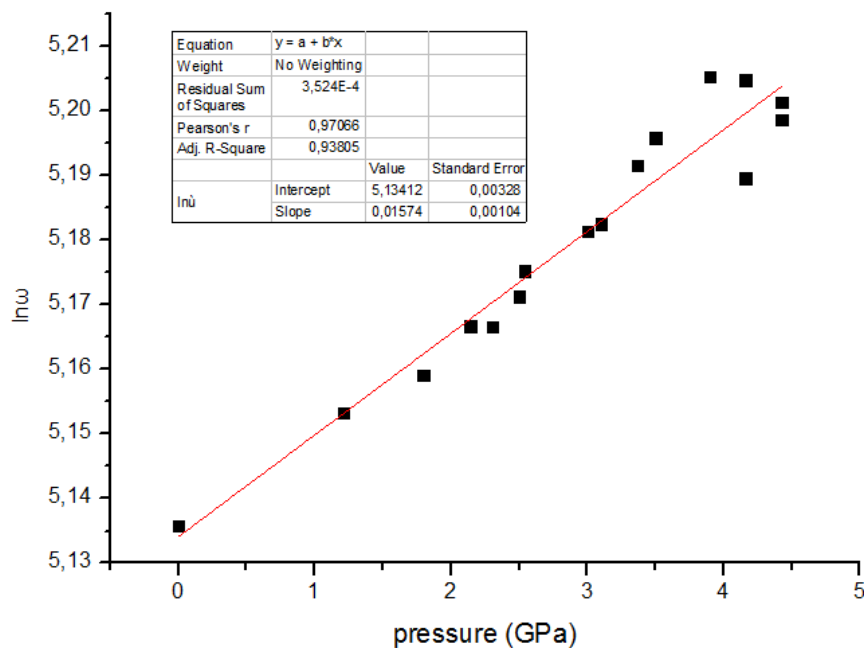
$$\gamma_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P} = B \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P} = 95,4 \cdot 0,0157 = 1,5$$

Θεωρώ για την κλίση αυθαίρετα ότι έχει ένα σφάλμα 0,0005 οπότε προκύπτει το σφάλμα του  $\gamma_i$ :

$$\delta\gamma_i = B \cdot \delta\left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P}\right) = 95,4 \cdot 0,0005 = 0,048 \approx 0,05$$

Άρα τελικά προκύπτει η παράμετρος Grüneisen:

$$\gamma_i = 1,50 \pm 0,05 \quad (6.1).$$



Διάγραμμα 6.6. Γραμμική προσαρμογή για την εύρεση της κλίσης  $d \ln \omega / dP$ .

## 6.4 Συζήτηση

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 6.1, 6.2, και 6.3, φαίνεται ότι ενώ όταν ο υπεραγωγός είναι εκτός της κυψελίδας, εμφανίζονται στο φάσμα και η κορυφή για το  $S_m$  αλλά και για το  $A_s$ , ενώ όταν είναι εντός της κυψελίδας, εμφανίζεται

μόνο η κορυφή του Sm. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό που έχει το δείγμα μέσα στην κυψελίδα ή μπορεί να οφείλεται στα διαμάντια. Θεωρητικά τα διαμάντια είναι ιδανικά κατασκευασμένα ώστε να μεταδίδεται μέσω αυτών το φως και να μένει ανεπηρέαστο. Αν όμως έχουν ατέλειες, τότε υπάρχει περίπτωση να χάνεται πληροφορία από το φάσμα και για αυτό το λόγο να προκύπτει και τόσο ασθενές.

Το υπόβαθρο που δημιουργείται στα φάσματα αυξάνει με την πίεση και επηρεάζει τις κορυφές των φωνονίων, καθώς δημιουργεί σημαντικό σφάλμα στον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στη διαταραχή που δημιουργείται στο στρώμα Fe-As λόγω της αντικατάστασης των ατόμων Fe με Co.

Στο διάγραμμα 6.4 παρατηρήθηκε ότι η συχνότητα του φωνονίου Sm εμφανίζει μια γραμμική εξάρτηση με την πίεση κατά τη συμπίεση, μέχρι την τιμή  $P \sim 3\text{GPa}$  όπου αλλάζει η κλίση απότομα, συνεχίζοντας όμως να είναι γραμμική η μεταξύ τους σχέση. Όταν όμως η πίεση φτάνει σε τιμές  $\sim 4\text{GPa}$ , παρατηρείται ότι ενώ αυξάνεται η πίεση, η συχνότητα αρχίζει να πέφτει και όταν γίνεται αποσυμπίεση, ακολουθεί διαφορετική πορεία από την αρχική. Αυτή η ανωμαλία στη συχνότητα υποδεικνύει πλεγματική αστάθεια και κατά πάσα πιθανότητα έχει επέλθει παραμόρφωση της δομής του πλέγματος του υλικού. Υπάρχει περίπτωση να σηματοδοτεί και κάποια αλλαγή φάσης.

Αντίστοιχη περίεργη συμπεριφορά, παρουσιάζεται και στο διάγραμμα 6.5 μεταξύ του εύρους της κορυφής με την πίεση. Κατά τη συμπίεση, η σχέση μεταξύ τους είναι γραμμική με θετική κλίση και σε πίεση  $\sim 2.5\text{GPa}$ , η κλίση αυξάνεται απότομα, όπου περίπου έγινε και η αλλαγή στην κλίση στο διάγραμμα της συχνότητας του φωνονίου με την πίεση. Για πίεση  $\sim 4\text{GPa}$ , η κλίση μειώνεται ξαφνικά. Στην ίδια πίεση παρατηρήθηκε και η ανωμαλία στη συχνότητα. Η συμπεριφορά αυτή σε συνδυασμό και με τη συμπεριφορά της συχνότητας, υποδεικνύει την πλεγματική αστάθεια. Επίσης, η μείωση του εύρους με την πίεση αλλά και της συχνότητας με την πίεση, είναι αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά.

Κατά την αποσυμπίεση, δεν μπορεί να οριστεί πιθανή πορεία, λόγω έλλειψης σημείων στην περιοχή  $2.5\text{-}4\text{GPa}$ , όπου στην συμπίεση εμφανίζεται η

ανώμαλη συμπεριφορά. Άρα δεν μπορεί να προκύψει από εκεί κάποιο συμπέρασμα.

Όσον αφορά την ευλυγισία των δεσμών των ατόμων, η κλίση της συχνότητας για το άτομο Sm ( $d\ln\omega/dP$ ) που προκύπτει είναι  $0.0157\pm 0.005\text{GPa}^{-1}$  για το δείγμα που μελετήθηκε ( $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$ ). Συγκρινόμενη με τιμές από την βιβλιογραφία [59] για το ανόθευτο μητρικό του στοιχείο  $\text{SmFeAsO}$  και το νοθευμένο με F  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  όπου είναι  $0.015\text{GPa}^{-1}$ , είναι μέσα στα όρια του σφάλματος. Αυτό δείχνει ότι μπορεί να θεωρηθεί ανεξάρτητη της υποκατάστασης του Co. Η τιμή αυτή που προέκυψε πειραματικά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της μελέτης [59] για το μητρικό στοιχείο της ένωσης και το νοθευμένο με F στοιχείο, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της παραμέτρου Grüneisen  $\gamma_i = 1,50\pm 0,05$ .

Σε μια άλλη μελέτη, όπου ήταν για τη μη γραμμική απόκριση πλέγματος των οξυπνικτιδίων Sm στην υδροστατική πίεση [60], προσδιορίστηκαν οι παράμετροι Grüneisen για το μητρικό στοιχείο  $\text{SmFeAsO}$  για το Sm( $1.44\pm 0.04$ ) και το As( $1.00\pm 0.09$ ), για το  $\text{SmFeAsO}_{0.83}\text{F}_{0.17}$  για το Sm( $1.52\pm 0.08$ ) και το As( $0.85\pm 0.08$ ) και τέλος για το  $\text{SmFe}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{AsO}$  για το Sm( $1.43\pm 0.05$ ). Η τιμή που υπολογίστηκε πειραματικά (6.1) είναι ίδια με την τιμή που προσδιορίστηκε στην προηγούμενη θεωρητική μελέτη ( $1.43\pm 0.05$ ) μέσα στα όρια του σφάλματος. Δυστυχώς, δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστεί η τιμή για το As, αλλά θεωρώντας ότι θα είναι αντίστοιχη με αυτή που είχε προκύψει στην μελέτη [60] μπορεί να γίνει σύγκριση. Για την ακρίβεια, η τιμή του Sm (6.1) φαίνεται να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την τιμή για το ανόθευτο στοιχείο για το φωνόνιο As. Η μεγάλη αυτή τιμή είναι ενδεικτική ότι το στρώμα SmO έχει πιο ιονικό χαρακτήρα, ενώ η τιμή του συμφωνεί με τις τιμές που έχουν παρατηρηθεί σε πολλά μεταλλικά οξειδία όπως τα CdO και MgO [61].

Αντίστοιχες τιμές για τις παραμέτρους Grüneisen έχουν μετρηθεί για τα  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  cuprates [62]. Παρόλο που στην αρχική μελέτη υψηλών πιέσεων [62] δεν εμφανίστηκαν καθόλου ανωμαλίες στα φωνόνια, με βάση την παρούσα μελέτη αλλά και τις μελέτες [60, 63] φαίνεται ότι τα φωνόνια  $A_g$  έχουν μια μη γραμμική εξάρτηση από την πίεση. Όπως φαίνεται στα πνικτίδια, όπως και στα cuprates, μπορεί να υπάρξουν εσωτερικές αστάθειες πλέγματος που σχετίζονται με τη διαφορετική συγκέντρωση φορέων. Σαν γενικός κανόνας, στους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, η εφαρμογή εξωτερικής πίεσης αυξάνει το  $T_c$  προς την ιδανική νόθευση και ακόμα και στο μητρικό στοιχείο  $\text{SmFeAsO}$  η πίεση μπορεί να άγει την υπεραγωγιμότητα [64]. Είναι πιθανό κοντά στην περιοχή της ιδανικής νόθευσης, το πλέγμα να παρουσιάζει αστάθεια και η πίεση που χρειάζεται για να φτάσει σε αυτή την αστάθεια, να μειώνεται με τη νόθευση. Σε κάθε περίπτωση, φαίνεται να υπάρχει μια σχέση μεταξύ των πλεγματικών μεταβολών και της συγκέντρωσης φορέων σε αυτή την οικογένεια των πνικτιδίων.

## Κεφάλαιο 7

### Συμπεράσματα

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων με φασματοσκοπία Raman, υπέδειξε την εξάρτηση συγκεκριμένου ενεργού φωνονίου Raman από την πίεση, για τον υπεραγωγό  $\text{SmFe}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{AsO}$ . Ερευνήθηκαν πιθανές πλεγματικές ανωμαλίες και η εξάρτηση τους από την ποσότητα της συγκέντρωσης φορέων, μέσω της υποκατάστασης (νόθευση), όπως παρατηρείται στα cuprates με αντίστοιχα χαρακτηριστικά στα διαγράμματα φάσεων. Παρατηρήθηκαν τροποποιήσεις των φωνονίων λόγω της πίεσης, οι οποίες δεν εξαρτώνται από την υποκατάσταση του Fe με Co. Για την ακρίβεια φάνηκε ότι η σχέση μεταξύ της συχνότητας του φωνονίου Sm με την πίεση δεν εκφράζεται από μια γραμμική σχέση, αλλά πολύ πιθανόν από δύο. Δυστυχώς, δεν επιτεύχθηκαν μεγαλύτερες πιέσεις από 4.43GPa, που είναι η περιοχή όπου παρατηρείται μια ανωμαλία στο διάγραμμα και πιθανόν έχει επέλθει λόγω καταστροφής του δείγματος. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να επαναληφθούν οι μετρήσεις και για πιέσεις μέχρι 6GPa, ώστε να παρατηρηθεί αυτή η περίεργη συμπεριφορά της συχνότητας και αν συνεχίζεται για πίεση μεγαλύτερη από 3GPa γραμμικά αλλά με μεγαλύτερη κλίση από ότι είναι για πίεση μικρότερη από 3GPa.

## Παράρτημα

Filename	Date	Operator	Sample	$\lambda$ (nm)	Laser power(A)	power on sample	polarization	central pos.(cm <sup>-1</sup> )	Calib. Beg. SI	Calib.End	objective	T(K)	P(Gpa)	Int.Timecycles	Θέση Sm(cm <sup>-1</sup> )
nop-02	6/5/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	370	521,2	521,2	x40 LD	RT	0	5400x2	170,4
nop-03-p1.2	20/5/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	370	521,5	521,5	x40 LD	RT	1,21	5400x2	173,3
nop-03-p.2.3	22/5/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	521,5	521,5	x40 LD	RT	2,3	5400x2	175,6
nop-03-p2.5	1/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	2,5	5400x2	179
nop-03-p2.54	2/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	2,54	5400x2	179,7
nop-03-p3	2/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	3	5400x2	180,8
nop-03-p3.1	3/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	3,1	5400x2	181
nop-03-p3.37	3/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	3,37	5400x2	182,6
nop-03-p3.5	5/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	523,4	524,07	x40 LD	RT	3,5	5400x2	183
nop-03-p3.9	6/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	3,9	5400x2	185,1
nop-03-p4.1	6/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	4,16	5400x2	185
nop-03-p4.4	6/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	4,43	5400x2	183,9
nop-03-p4.43	7/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,7	524,7	x40 LD	RT	4,43	5400x2	185
nop-03-p4.1ddown	8/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,7	524,7	x40 LD	RT	4,1	5400x2	182,9
nop-03-p2.14ddown	9/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	2,14	5400x2	178,2
nop-03-p1.8down	9/6/2016	K.O.	SmFeCoAsO	514,5	20	0,4 mW	//	400	524,07	524,07	x40 LD	RT	1,8	5400x2	177,1

## Βιβλιογραφία

- [1] A.Marouchkine, Room-Temperature Superconductivity, England: Cambridge International Science, 2004
- [2] B.Keimer, S.A.Kivelson, M.R.Norman, S.Uchida, J.Zaanen, High Temperature Superconductivity in the Cuprates, Cornell University Library, 2014
- [3] Rohlf, James William, Modern Physics from a to z, Chapter 15, Wiley 1994
- [4] V.L.Ginzburg and E.A.Andryushin, Superconductivity, Singapore : WorldScientific, 1994
- [5] Qiang Du, M. D. Gunzburger and J. S. Peterson, Analysis and approximation of the Ginzburg-Landau model of superconductivity, STAM Review Vol.34, 1992
- [6] T. Guenault, Basic Superfluids, Taylor and Francis, 2002
- [7] D. Dew-Hughes, The critical current of superconductors: an historical review, Oxford University, 2001
- [8] M. Tinkham, 'Introduction to superconductivity' 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill 2-9, 1996
- [9] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, et al. Iron-based layered superconductor: LaOFeP. Journal of the American Chemical Society 128, 2006
- [10] A. Charnukha, Charge Dynamics in 122 iron based superconductors, Springer, 2014
- [11] P. M. Aswathy, J. B. Anooja, P. M. Sarun and U. Syamaprasad, An overview on iron based superconductors, Superconductor Science and Technology, 23(7):073001, 2010
- [12] Basov, D. N. & Chubukov, A. V. Manifesto for a higher  $T_c$ , Nature 7, 272–276, 2011
- [13] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi et al., Anion height dependence of  $T_c$  for the Fe-based superconductor. Superconductor Science and Technology 23, 054013, 2010

- [14] C. Lee, K. Kihou, A. Iyo et al., Relationship between crystal structure and superconductivity in iron based superconductors, *Solid State Communications* 152, 2012
- [15] Peter Johnson, G. Xu, W. G. Yin, *Iron-based superconductivity*, Springer, 2015
- [16] S. Kimber, A. Kreyssig, Y. Z. Zhang et al., Similarities between structural distortions under pressure and chemical doping in superconducting  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , *Nature Materials* 8, 2009
- [17] D. J. Singh and M. H. Du, Density functional study of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  : a low carrier density superconductor near itinerant magnetism, *Phys. Rev. Lett.* 100, 2008
- [18] A. Martinelli, F. Bernardini and S. Massidda, The phase diagrams of iron based superconductors: theory and experiments, *Comptes Rendus Physique* 17, 2016
- [19] Y. Izyumov, E. Kurmaev, *High-Tc Superconductors Based on FeAs Compounds*, Springer Series in Materials Science, 2010
- [20] I. Mazin, J. Schmalian, Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview, *Physica C* 469, 2009
- [21] Paglione, G. R., J. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Physics* 6, 2010
- [22] Liu, C. et al. Evidence for a Lifshitz transition in electron-doped iron arsenic superconductors at the onset of superconductivity. *Nature Physics* 6, 2010
- [23] Dai, P., Hu, J. & Dagotto, E. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors. *Nature Physics* 8, 2012
- [24] Subedi, A., Zhang, L., Singh, D. J. & Du, M. H. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys. Rev. B* 78, 2008
- [25] Gretarsson, H. et al. Revealing the dual nature of magnetism in iron pnictides and iron chalcogenides using x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. B* 84, 2011
- [26] Ferber, J., Jeschke, H. O. & Valentí, R. Fermi Surface Topology of  $\text{LaFePO}$  and  $\text{LiFeP}$ . *Phys. Rev. Lett.* 109, 2012



- [27] Park, J. T. et al. Electronic Phase Separation in the Slightly Underdoped Iron Pnictide Superconductor  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* 102, 2009
- [28] Cai, P. et al. Visualizing the microscopic coexistence of spin density wave and superconductivity in underdoped  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ . *Nature Communications* 4, 2013
- [29] Yi, M. et al. Dynamic competition between spin-density wave order and superconductivity in underdoped  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Nature Communications* 5, 2014
- [30] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Schmalian, Nematic order in iron superconductors—who is in the drivers seat?, *Nature Phys.* 10, 2010
- [31] Chu, J.-H. et al. In-plane resistivity anisotropy in an underdoped iron arsenide superconductor. *Science* 329, 824, 2010
- [32] Fradkin, E., Kivelson, S. A., Lawler, M. J., Eisenstein, J. P. & Mackenzie, A. P. Nematic fermi fluids in condensed matter physics. *Annual Review of Condensed Matter Physics* 1, 2010
- [33] Boeri, L., Dolgov, O. & Golubov, A. Is  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  an electron-phonon superconductor? *Phys. Rev. Lett.* 101, 2008
- [34] Hideo Hosono, Kazuhiko Kuroki, Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism, *Physica C* 514, 2015
- [35] Caizhi Xu, Pairing symmetry in iron-based superconductors, Department of Physics, University of Illinois, 569 ESM
- [36] Hyungju Oh, J. Moon et al, Brief review on iron based superconductors: are there clues for unconventional superconductivity?, *Progress in Superconductivity*, 13, 2011
- [37] Lumsden, M. D. & Christianson, A. D. Magnetism in Fe-based superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22, 2010
- [38] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. & Hosono, H. Iron-based layered superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x= 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society* 130, 2008
- [39] Wen, H.-H., Mu, G., Fang, L., Yang, H. & Zhu, X. Superconductivity at 25 K in hole-doped  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$ . *Europhysics Letters* 82, 2008
- [40] V.P.S. Awana et al, Superconductivity in  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  ( $x=0.0$  to  $0.3$ ), *J. Appl. Phys.* 107, 2010.

- [41] Wang, C. et al. Effects of cobalt doping and phase diagrams of  $\text{LFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  (L=La and Sm). *Phys. Rev. B* 79, 2009.
- [42] I. A. Parinov, *Microstructure and Properties of High Temperature Superconductors*, Springer, 2012.
- [43] James S. Schilling, *High Pressure Effects*, Springer, 2006
- [44] Athena Sefat, Pressure effects on two superconducting iron-based families, *Rep. Prog. Phys.* **74** 124502 (14pp), 2011
- [45] Schilling, J., Hillier, N. & Foroozani, N. What have we learned from high-pressure experiments on Cu-oxide and Fe-based superconductors? *Journal of Physics: Conference Series* 449, 2013
- [46] A.P.Drozdov, M.I.Eremets, et al, Conventional superconductivity at 203 K at high pressures, *Nature* 525, 2015
- [47] W.Hayes and R.Loudon, *Scattering of light by crystals*, Wiley, 1978
- [48] Weinstein, B. & Zallen, R. *Light Scattering in Solids IV*, chap. Pressure-Raman effects in Covalent and Molecular Solids, Springer, 1984.
- [49] Lucazeau, G. Effect of pressure and temperature on raman spectra of solids: anharmonicity. *Journal of Raman Spectroscopy* 34, 2003
- [50] J.Ferraro et al, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003
- [51] V.G. Hadjiec, Raman spectroscopy of  $\text{RFeAsO}$  (R=Sm, La), *Phys.Rev. B* 77, 220505 (R), 2008.
- [52] L.Zhang et al., Spin dependent electron-phonon interaction in  $\text{SmFeAsO}$  by low-temperature Raman spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010
- [53] W. Bassett, *Diamond anvil cell, 50<sup>th</sup> birthday*, High pressure research, Taylor&Francis, 2009.
- [54] A. Jayaraman, *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*, 1983.
- [55] M.Lax, *Temperature rise induced by a laser beam*, 1977.
- [56] E.Liarokapis, D.Lampakis, et al, Pressure induced instability and phase separation in cuprates, *J. Phys. Chem Solids* 71, 2010
- [57] M. Calamiotou, A.Gantis, et al, Pressure-induced instabilities and superconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and optimally doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Rev. B* 80, 2009

- [58] B.Lorenz, K. Sasmal, et al, Effect of pressure on the superconducting and spin-density-wave states of  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , Phys. Rev. B 78, 2008
- [59]M. Calamiotou, D.Lampakis, Pressure and doping anisotropic compressibility of the  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x=0.0-0.17$ ) system, Physica C 483, 2012
- [60]E.Liarokapis, M. Calamiotou, et al, Non-linear lattice response of Sm oxypnictides to hydrostatic pressure, J. Phys Chem Solids 74, 2013
- [61] H. Ledbetter, Gruneisen Parameter of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Physica C 159, 1989
- [62] K.Syassen, M.Hanfland, et al, Effect of pressure on Raman modes in  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -type materials, Physica C:Superconductivity and its applications, Volume 153, p.264, 1988
- [63] E. Lirokapis, in: A Biancovi (Ed.), Symmetry and Heterogeneity in high temperature superconductors, vol 214, Springer, 2006
- [64] H. Takahashi, H. Okada, et al, J.Phys.: Conf. Ser. 215, 2012