



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΔΟΜΕΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΣ/ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ:
ΦΥΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΣΤ. ΖΕΪΜΠΕΚΗΣ

Διπλωματούχου Φυσικού
του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
ΕΥΘΥΜΙΟΣ ΛΙΑΡΟΚΑΠΗΣ
ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Δεκέμβριος 2017



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΔΟΜΕΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΣ/ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ:
ΦΥΣΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΣΤ. ΖΕΪΜΠΕΚΗΣ**

**Διπλωματούχου Φυσικού
του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Ε. ΛΙΑΡΟΚΑΠΗΣ,
Ομότιμος Καθηγ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Δ. ΝΙΑΡΧΟΣ,
Ερευν. Α Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'
3. Μ. G. HERNANDEZ,
Ερευν. Ι.Σ.Μ.Μ.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Ε. ΛΙΑΡΟΚΑΠΗΣ,
Ομότιμος Καθηγ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Δ. ΝΙΑΡΧΟΣ,
Ερευν. Α Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'
3. Μ. G. HERNANDEZ,
Ερευν. Ι.Σ.Μ.Μ.
4. Δ. ΣΤΑΜΟΠΟΥΛΟΣ,
Αν. Καθηγ. Ε.Κ.Π.Α.
5. Γ. ΒΑΡΕΛΟΓΙΑΝΝΗΣ,
Αν. Καθηγ. Ε.Μ.Π.
6. Μ. ΠΙΣΣΑΣ,
Ερευν. Α Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. 'Δημόκριτος'
6. Ε. ΣΥΣΚΑΚΗΣ,
Επικ. Καθηγ. Ε.Κ.Π.Α.



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF APPLIED MATHEMATICAL AND
PHYSICAL SCIENCE**

**SUPERCONDUCTOR/PIEZOELECTRIC ARTIFICIAL STRUCTURES:
PHYSICAL MECHANISMS AND POSSIBLE APPLICATIONS**

DISSERTATION

EMMANOUIL ST. ZEIMPEKIS

Graduate Physicist
of National and Kapodistrian University of Athens

SUPERVISOR:
EFTHYMIOS LIAROKAPIS
EMERITUS PROFESSOR N.T.U.A

December 2017



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF APPLIED MATHEMATICAL AND
PHYSICAL SCIENCE**

**SUPERCONDUCTOR/PIEZOELECTRIC ARTIFICIAL STRUCTURES:
PHYSICAL MECHANISMS AND POSSIBLE APPLICATIONS**

DISSERTATION
EMMANOUIL ST. ZEIMPEKIS
Graduate Physicist
of National and Kapodistrian University of Athens

THREE-MEMBER ADVISORY COMMITTEE:

1. E. LIAROKAPIS,
Emeritus Prof. N.T.U.A. (Supervisor)
2. D. NIARCHOS,
Resear. A N.C.S.R. 'Demokritos'
3. M. G. HERNANDEZ,
Resear. I.C.M.M.

SEVEN-MEMBER ADVISORY COMMITTEE:

1. E. LIAROKAPIS,
Emeritus Prof. N.T.U.A. (Supervisor)
2. D. NIARCHOS,
Resear. A N.C.S.R. 'Demokritos'
3. M. G. HERNANDEZ,
Resear. I.C.M.M.
4. D. STAMOPOULOS,
Assoc. Prof. N.K.U.A.
5. G. VARELOGIANNIS,
Assoc. Prof. N.T.U.A.
6. M. PISSAS,
Resear. A N.C.S.R. 'Demokritos'
7. E. SYSKAKIS,
Assist. Prof. N.K.U.A.

Athens, December 2017

Περίληψη

Η ηλεκτρικά ελεγχόμενη πιεζοηλεκτρική μηχανική τάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια παράμετρος που δύναται να τροποποιήσει τις υπεραγωγίμες ιδιότητες σε μια νέα κατηγορία τεχνητών δομών που αποτελούνται από ένα πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα και ένα υπεραγωγίμο υμένιο. Οι τεχνητές δομές που μελετώνται σε αυτή τη διδακτορική διατριβή αποτελούνται από δύο υπεραγωγίμα υμένια Νιοβίου (Nb) εναποτεθημένα στις ελεύθερες επιφάνειες πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT) και αυτές σημειώνονται ως Nb/PMN-xPT/Nb. Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων όπου ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (E_{ex}) εφαρμόζεται στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην προετοιμασία υμενίων Nb υψηλής υπεραγωγίμης ποιότητας καθώς και στο χαρακτηρισμό των συστατικών που τις απαρτίζουν. Αναφορικά με την προετοιμασία των λεπτών υμενίων Nb, οι εναποθέσεις εκτελέστηκαν εφαρμόζοντας ένα κατάλληλο πρωτόκολλο που βελτιστοποιεί τις συνθήκες κενού του θαλάμου χρησιμοποιώντας μια αυτοσχέδια κρουοπαγίδα. Για να μελετηθεί η αποδοτικότητα της πιεζοηλεκτρικής μηχανικής τάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν διερευνητικά πειράματα σε παρόμοιες τεχνητές δομές, οι οποίες αποτελούνται από σιδηρομαγνητικά υμένια Κοβαλτίου (Co), υπό την εφαρμογή E_{ex} . Αυτές οι τεχνητές δομές επιτρέπουν τη συγκριτική μελέτη των πιεζοηλεκτρικά τροποποιημένων μαγνητικών ιδιοτήτων των υμενίων Co σε διάφορες θερμοκρασίες (από τους 300 K έως τους 10 K), δίνοντας σαφείς αποδείξεις για την έντονη επίδραση της μηχανικής τάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, η μέγιστη πιεζοηλεκτρική τροποποίηση του συνεκτικού πεδίου (της μαγνήτισης κόρου) στους 10 K είναι ίση με -9,4 % (-4,0 %) και σταδιακά εξασθενεί καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αποδεικνύοντας ότι η θερμική ενέργεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε αυτές τις τεχνητές δομές. Επιπλέον, η μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της παραμένουσας μαγνήτισης έδειξε ότι σε αυτές τις τεχνητές δομές είναι πιθανή η σύζευξη μεταξύ των σιδηρομαγνητικών τομέων των υμενίων Co με τους σιδηροηλεκτρικούς τομείς των υποστρωμάτων PMN-xPT. Ολοκληρώνοντας το χαρακτηρισμό των επιμέρους συστατικών που απαρτίζουν τις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb, μελετήθηκε λεπτομερώς η τροποποίηση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων των υμενίων Nb υπό την εφαρμογή E_{ex} . Γενικότερα, στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb η εφαρμογή E_{ex} προκαλεί τη μηχανική παραμόρφωση του PMN-xPT, η οποία διεισδύει στα εναποτεθημένα υμένια Nb προκαλώντας την έμμεση παραμόρφωσή τους. Αυτή η έμμεση ελεγχόμενη μηχανική παραμόρφωση των υμενίων Nb έχει δύο κύριες συνέπειες στις υπεραγωγίμες ιδιότητες τους. Αρχικά τροποποιεί τους φωνονικούς κλάδους καθώς και το δυναμικό αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων στην υπεραγωγίμη κατάσταση επιδρώντας έτσι στην κρίσιμη θερμοκρασία (T_C) των υμενίων Nb και δεύτερον τροποποιεί τα σημεία δέσμευσης φλαξονίων επιδρώντας έτσι στην κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος (J_C) των υμενίων Nb. Για την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C εξετάζεται η επίδραση δύο πειραματικών παραμέτρων. Η πρώτη παράμετρος είναι η πιεζοηλεκτρική ικανότητα των υποστρωμάτων PMN-xPT στην τροποποίηση της T_C , η οποία εξετάζεται χρησιμοποιώντας κρυστάλλους διαφορετικής στοιχειομετρίας (x) άρα και πιεζοηλεκτρικής ικανότητας (x=0,31 και x=0,27). Συγκεκριμένα, στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από PMN-0,31PT και υμένια Nb πάχους 15 nm (20 nm) η μέγιστη μείωση της T_C είναι ίση με -400 mK (-200 mK), ενώ στην περίπτωση των τεχνητών δομών που αποτελούνται από PMN-0,27PT η αντίστοιχη μείωση της T_C είναι ίση με -200 mK (-80 mK). Η δεύτερη παράμετρος που μελετάται είναι η επίδραση του πάχους των υμενίων Nb, όπου προετοιμάστηκε μια σειρά τεχνητών δομών που αποτελούνται από κρυστάλλους PMN-0,31PT και από υμένια Nb με πάχη μεταξύ 15 και 100 nm. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C εξασθενεί σταδιακά με την αύξηση του πάχους των υμενίων Nb. Για τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της J_C διερευνήθηκαν δύο τεχνητές δομές που αποτελούνται από PMN-0,31PT και υμένια Nb πάχους 50 και 100 nm και τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση του J_C εξασθενεί με την αύξηση του πάχους των υμενίων Nb. Για τη θεωρητική μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης τόσο της T_C όσο και της J_C σε αυτές τις τεχνητές δομές προτείνονται δύο φαινομενολογικές προσεγγίσεις, οι οποίες εσωκλείουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των διαφορετικών συστατικών. Ξεκινώντας από τις θεωρητικές εκφράσεις των T_C και J_C εισάγεται η μηχανική τάση (S) σε κατάλληλους όρους αυτών, με αποτέλεσμα να προκύπτουν οι σχέσεις $T_C(S)$ και $J_C(S)$. Εισάγοντας σε αυτές τις εκφράσεις τη σχέση $S(E_{\text{ex}})$ που περιγράφει τις ηλεκτρο-μηχανικές ιδιότητες των PMN-xPT προκύπτουν οι τελικές εκφράσεις $T_C(E_{\text{ex}})$ και $J_C(E_{\text{ex}})$. Τέλος, εξετάζεται πειραματικά η επίδραση της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρωμάτων PMN-0,31PT στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση τόσο της T_C όσο και της J_C . Αποδεικνύεται ότι η επιφανειακή τραχύτητα δεν επιδρά στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C , ενώ αντίθετα στην περίπτωση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της J_C η υψηλή επιφανειακή τραχύτητα και η μεταβολή της κατά την εφαρμογή E_{ex} προάγει το μηχανισμό δημιουργίας των θερμο-μαγνητικών ασταθειών, οι οποίες υποβαθμίζουν την J_C . Τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής αποδεικνύουν την ελεγχόμενη μεταβολή της υπεραγωγιμότητας σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb κατά την εφαρμογή E_{ex} και υποδεικνύουν τη κατασκευή κατάλληλων τεχνητών δομών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις που λειτουργούν σε κρουογενικές συνθήκες.

Abstract

Electrically controlled piezoelectric strain can be used as a parameter that modifies the superconducting properties in a new class of artificial structures that consist of a piezoelectric material and a superconducting thin film. The artificial structures that are studied in this PhD Thesis, are composed of two superconducting thin films of Nb sputtered on both surfaces of a piezoelectric macroscopic crystals of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (PMN-xPT) and the final configuration is described as Nb/PMN-xPT/Nb. Prior to the specific experiments, where an electric field (E_{ex}) is applied to the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb, special emphasis was paid on the preparation of Nb thin films with high superconducting quality and also on the thorough characterization of Nb films and of PMN-xPT crystals. Regarding the preparation of Nb films, the depositions have been performed by employing a rigorous protocol that optimizes the vacuum conditions in the chamber through the utilization of a home-made cryotrap method. As part of characterization, exploratory experiments have been performed in similar artificial structures that consist of Co ferromagnetic films sputtered on both surfaces of PMN-xPT crystals. In particular, these artificial structures (Co/PMN-xPT/Co) allow the comparative study of the piezoelectrically-modified magnetic properties of Co films at various temperatures from 300 K down to 10 K and hence their study provide sufficient experimental evidences regarding the effectiveness of piezoelectric strain at low temperatures. The experimental results reveal that the thermal energy ($k_{\text{B}}T$) plays an important role in these artificial structures, since the maximum piezoelectric modulation of the coercive field (saturation magnetization) is -9.4 % (-4.0 %) at $T=10$ K and progressively faints as temperature increases at $T=300$ K. Moreover, the study of the piezoelectric modification of remanent magnetization evidences a possible coupling behavior between the ferromagnetic domains and the ferroelectric domains. After the thorough characterization of the different ingredients that compose the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb, the superconducting properties of Nb films are explored upon the systematic variation of the E_{ex} . In general, the application of E_{ex} in these artificial structures causes primarily the deformation of the PMN-xPT crystal, which is penetrated to the adjacent Nb films and thus indirectly deforms them. This indirect and controllable deformation of Nb films by means of E_{ex} has two main consequences that cause the modification of superconductivity. At first the induced piezoelectric strain modifies the phonon branches and the interaction potential of the electrons in Nb films, thus affecting critical temperature (T_{C}) and secondly it changes considerably the pinning landscape of flux lines, thus affecting critical current density (J_{C}). Regarding the piezoelectric modification of T_{C} , two experimental parameters have been examined. The first parameter is the piezoelectric ability of PMN-xPT crystals and this parameter has been involved by using PMN-xPT crystals with different composition x (one with $x=0.31$ and another one with $x=0.27$). Specifically, in artificial structures consisting of PMN-0.31PT and Nb films with thickness 15 nm (20 nm) the maximum reduction of T_{C} is equal to -400 mK (-200 mK), while by using the less piezoelectrically effective PMN-0.27PT the respective reduction of T_{C} is equal to -200 mK (-80 mK). The second parameter is the thickness of the Nb films, since the induced piezoelectric strain has a finite penetration depth in Nb films and thus it affects less part of Nb film's interior as their thickness increases. For this investigation a series of artificial structures consisting of PMN-0.31PT crystals have been prepared by varying the thickness of Nb films between 15 and 100 nm and the results show that the maximum reduction of T_{C} is degraded progressively upon increasing the thickness of Nb films. Regarding the piezoelectric modification of J_{C} , two artificial structures consisting of PMN-0.31PT and of Nb films with thicknesses 50 and 100 nm have been examined, where the increase of thickness degrades the magnitude of the piezoelectric modulation of J_{C} . In order to explore the underlying mechanisms that are involved in these artificial structures (regarding the piezoelectric modification of both T_{C} and J_{C}), two phenomenological approaches have been proposed. Starting from the standard expressions of T_{C} and J_{C} , the strain (S) is introduced appropriately into the strain sensitive terms of them leading to the expressions $T_{\text{C}}(S)$ and $J_{\text{C}}(S)$ and by incorporating these expressions with the constitutive relations of piezoelectricity $S(E_{\text{ex}})$, we obtain the final expressions of $T_{\text{C}}(E_{\text{ex}})$ and $J_{\text{C}}(E_{\text{ex}})$. The final expressions are given in a suitable form, which can be employed not only to model the experimental data but also to investigate the piezoelectric modification of the microscopic parameters of superconductivity. Another experimental parameter that has been included in the study of the piezoelectric modification of both T_{C} and J_{C} is the surface roughness of the PMN-0.31PT substrates. The experimental results show that the piezoelectric modification of T_{C} is not affected by the surface roughness of the substrate; however in the case of the piezoelectric modification of J_{C} the combined action of both strain and surface roughness tuned through the applied E_{ex} , promotes the creating mechanism of thermo-magnetic instabilities that ultimately degrades J_{C} upon the application of E_{ex} . Finally, the results of this PhD Thesis establish clearly the controllable modification of superconductivity in Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures by simply changing E_{ex} and provide sufficient experimental evidences for the future utilization of these artificial structures in sensor devices implemented at cryogenic conditions.

Acknowledgements

In this section I would like to express my acknowledgments to all the people who supported me from all the aspects during my PhD. My PhD research has been conducted at the 'Laboratory of Magnetic and Superconducting Materials' hosted in the 'Institute of Nanoscience and Nanotechnology' (INN) of National Center of Scientific Research (NCRS) 'Demokritos'.

Foremost, I would like to express my sincere gratitude to my supervisor Associate Professor Dimosthenis Stamopoulos for giving me the opportunity to work on this thesis. It should be stressed that Associate Professor D. Stamopoulos was a Research Associate in the INN during the first three years of my PhD research a fact that enlarges my gratitude for his absolute and solid supervision. His valuable and continuous advice regarding the organization of the experiments and his immense knowledge in the subject of my Thesis guided me towards a comprehensive study of the basic mechanisms related to SC/PE/SC artificial structures. I am indebted to him for having introduced me to all the experimental techniques I used during my research (i.e. SQUID, Sputtering, AFM, SEM, XRD). I would also like to thank him for his valuable help in solving various technical problems occurred in the lab during the experiments. Moreover, I am grateful for his comments and corrections on all kinds of scientific manuscripts (such as reports, abstracts for conferences etc) I had to write during the years of my PhD as well as for his advice regarding the writing of an article. Finally, I feel honored for the personal relationship we have developed over the years and for his advice on various aspects of everyday life.

I owe many thanks to Professor Efthymios Liarokapis, Director of Research Dimitris Niarchos and Research Professor Mar Garcia Hernadnez who gave me the honor to form the jury of my thesis. Specifically, I am thankful to Professor Efthymios Liarokapis for the thoughtful critical reading of this thesis and for his helpful suggestions. I am indebted to Director of Research Dimitris Niarchos who gave me the opportunity to prepare all my samples at his Sputtering Laboratory. Finally, I would like to thank Research Professor Mar Garcia Hernadnez for the insightful comments she made to the work presented in this thesis and for his continued encouragement during my PhD studies.

Many thanks should be addressed to Director of Research Michael Pissas for many fruitful discussions and for sharing his knowledge and insight of physics with me all the years of my PhD. I would like to thank Director of Research Vasilis Psycharis for always having an open door for my questions regarding the XRD technique and having his lab open for me. I am also grateful to Dr. Efthymios Manios for all the interesting scientific discussions we shared and the friendly support he gave me in many difficult circumstances. I am thankful to the INN Technician Vasilis Vlessidis for his help and for the funny discussions we shared these years. I would like to thank the technicians Spyros Mpakalis, Serafeim Zogas and Giorgos Kokkinis for their invaluable technical support in the construction of various devices.

I am also very grateful to my parents for respecting my choices and encouraging me to pursue them all my life long. Without their tireless emotional, intellectual and financial support I could not have come this far. I also thank my brother Christos who was a source of serenity and joy during these years. I would like to thank my wife Dr. Eirini Aristomenopoulou for her enthusiastic support, continuous understanding and encouraging through the years of my PhD. Finally, I should also thank my newborn daughter, Ariadne (Stromboli), for all the joys she brought to me.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σκοπός και Περίγραμμα	-i-
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στην υπεραγωγιμότητα και τον πιεζοηλεκτρισμό	
1.1. Θεωρία της υπεραγωγιμότητας	-1-
1.2. Θεωρία του πιεζοηλεκτρισμού	-4-
Αναφορές	-6-
Κεφάλαιο 2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση	
2.1. Θεωρητικές μελέτες στην επίδραση της μηχανικής τάσης στις υπεραγωγίμες ιδιότητες	-8-
2.2. Πειραματικές μελέτες στην επίδραση της πιεζοηλεκτρικής μηχανικής τάσης στις ιδιότητες υπεραγωγίμων στοιχείων υψηλής- T_C	-11-
Αναφορές	-13-
Κεφάλαιο 3: Πειραματικές τεχνικές	
Πειραματικές τεχνικές	-15-
Αναφορές	-17-
Κεφάλαιο 4: Διερευνητική μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές πιεζοηλεκτρικό/σιδηρομαγνήτης	
4.1. Σκοπός	-18-
4.2. Πειραματικά αποτελέσματα	-18-
Αναφορές	-25-
Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb	
5.1. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων PMN-xPT	-26-
5.2. Χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων Nb	-31-
5.3. Υπεραγωγίμος χαρακτηρισμός των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb	-33-
Αναφορές	-36-
Κεφάλαιο 6: Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb: θεωρητική ανάλυση	
6.1. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης θερμοκρασίας – Φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $T_C(E_{ex})$	-37-
i. Εξάρτηση των μικροσκοπικών παραμέτρων από τη μηχανική τάση	-37-
ii. Φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $T_C(E_{ex})$	-38-
6.2. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος – Φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $J_C(E_{ex})$	-39-
Αναφορές	-40-
Κεφάλαιο 7: Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb: Πειραματικά αποτελέσματα	
7.1. Εξάρτηση της τροποποίησης της κρίσιμης θερμοκρασίας από τους πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές	-41-
7.2. Επίδραση του πάχους των υμενίων Nb στην τροποποίηση της κρίσιμης θερμοκρασίας	-44-
i. Μελέτη των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) με $d_{Nb}=15$ και 20 nm	-44-
ii. Μελέτη των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) με $d_{Nb}=50$ και 100 nm	-47-
iii. Συγκριτική μελέτη των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) σε σχέση με το πάχος των υμενίων Nb	-49-
7.3. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος σε τεχνητές δομές Nb/PMN-0,31PT/Nb	-52-

7.4.	Ο ρόλος της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρωμάτων στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων.....	-55-
	i. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης θερμοκρασίας σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από μη-λειασμένα υποστρώματα.....	-55-
	ii. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από μη-λειασμένα υποστρώματα.....	-56-
	Αναφορές.....	-63-
	Κεφάλαιο 8: Πιθανές εφαρμογές.....	-64-
	Κεφάλαιο 9: Συμπεράσματα.....	-67-

Σκοπός και Περίγραμμα

Τα λεπτά υπεραγωγία (ΥΑ) υμένια έχουν μελετηθεί ενδελεχώς τις τελευταίες δεκαετίες όχι μόνο ως μεμονωμένα στοιχεία αλλά και ως ενεργά συστατικά σε διάφορες τεχνητές δομές. Επιδιώκοντας την ελεγχόμενη τροποποίηση της υπεραγωγιμότητας, τα λεπτά ΥΑ υμένια συνδυάζονται σε τεχνητές δομές με διάφορα άλλα δομικά στοιχεία τα οποία μπορούν να επηρεαστούν από ένα εξωτερικό αίτιο όπως είναι ένα μαγνητικό πεδίο ή ένα ηλεκτρικό πεδίο. Συγκεκριμένα, τεχνητές δομές που συνδυάζουν ένα ΥΑ υμένιο με ένα σιδηρομαγνητικό (ΣΜ) υμένιο επιτρέπουν την ελεγχόμενη τροποποίηση της υπεραγωγιμότητας μέσω ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, λόγω της ανταγωνιστικής επίδρασης του μαγνητικού πεδίου σε έναν ΥΑ και σε έναν ΣΜ [1-7]. Επιπλέον, τεχνητές δομές που συνδυάζουν ένα ΥΑ υμένιο με ένα σιδηροηλεκτρικό (ΣΗ) υλικό προσφέρουν τη δυνατότητα ελέγχου της υπεραγωγιμότητας μέσω ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, καθώς η ηλεκτρική πόλωση του ΣΗ υλικού προκαλεί την ανακατανομή της συγκέντρωσης των φορέων στο ΥΑ υμένιο με αποτέλεσμα να επιδρά και στις υπεραγωγίμες ιδιότητες αυτού [8-15]. Μια ειδική κατηγορία ΣΗ υλικών είναι τα πιεζοηλεκτρικά (ΠΗ) υλικά, τα οποία εμφανίζουν μια μακροσκοπική μηχανική τάση (εφελκυστική ή συμπιεστική) όταν εφαρμόζεται σε αυτά ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Ως εκ τούτου, τεχνητές δομές που συνδυάζουν ένα ΥΑ υμένιο με ένα ΠΗ υλικό (οι οποίες θα αναφέρονται ως ΠΗ/ΥΑ) παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης των ιδιοτήτων του ΥΑ υμενίου που είναι ευαίσθητες σε μία μηχανική τάση αλλάζοντας απλά το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο στο ΠΗ υλικό. Μέχρι σήμερα οι τεχνητές δομές ΠΗ/ΥΑ δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά και ο περιορισμένος αριθμός των εργασιών εστιάζεται στην επίδραση της επαγόμενης μηχανικής τάσης στην T_C σε ΥΑ υμένια υψηλής- T_C [16-19].

Βασικός στόχος αυτής της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση, τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά, της ελεγχόμενης τροποποίησης της υπεραγωγιμότητας μέσω ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε τεχνητές δομές ΠΗ/ΥΑ. Επιπλέον, οι δομές αυτές εξετάζονται πειραματικά ως προς τη μελλοντική χρήση τους ως αισθητήρες που λειτουργούν σε κρυογενικές συνθήκες. Οι τεχνητές δομές που μελετώνται σε αυτή τη διδακτορική διατριβή αποτελούνται από λεπτά ΥΑ υμένια Νιοβίου (Nb) που έχουν εναποτεθεί σε ΠΗ υποστρώματα $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT). Οι τεχνητές δομές έχουν επίπεδη τοπολογία, όπου δύο υμένια Nb ίδιου πάχους (d_{Nb}) εναποτεθενται στις ελεύθερες επιφάνειες ενός PMN-xPT υποστρώματος και για αυτό το λόγο αυτές οι τεχνητές δομές αναφέρονται ως Nb/PMN-xPT/Nb. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις τεχνητές δομές τα υμένια Nb διαδραματίζουν διπλό ρόλο, πρώτον λειτουργούν ως το υπεραγωγίμο συστατικό της τεχνητής δομής και δεύτερον ενεργούν και ως ηλεκτρόδια για την εφαρμογή της εξωτερικής τάσης (V_{app}) στο PMN-xPT υπόστρωμα. Τα δομικά στοιχεία που συνθέτουν αυτές τις τεχνητές δομές έχουν επιλεγεί κατάλληλα ώστε να πληρούνται δύο βασικές απαιτήσεις, οι οποίες είναι η αποτελεσματικότητα της λειτουργίας των ΠΗ υποστρωμάτων σε κρυογενικές συνθήκες και η δυνατότητα μοντελοποίησης των αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το PMN-xPT έχει επιλεγεί ως ένα καλά μελετημένο ΠΗ υλικό [20,21], το οποίο εμφανίζει υψηλές τιμές στην επαγόμενη μηχανική παραμόρφωση. Οι βέλτιστες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των PMN-xPT τα καθιστούν ως τα μοναδικά υπονήφια υποστρώματα μεταξύ όλων των ΠΗ υλικών, δεδομένου ότι σε κρυογενικές συνθήκες λειτουργίας οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες όλων των ΠΗ υλικών εξασθενούν σημαντικά. Τα λεπτά υμένια Nb έχουν επιλεγεί διότι έχουν την υψηλότερη T_C μεταξύ όλων των υπολοίπων μεταλλικών ΥΑ χαμηλής- T_C , ενώ επίσης το Nb ως ένας συμβατικός ΥΑ επιτρέπει τη θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας γνωστά θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν με ακρίβεια την υπεραγωγίμη συμπεριφορά του. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η ερευνητική μας ομάδα έχει μεγάλη εμπειρία στην προετοιμασία λεπτών υμενίων Nb υψηλής υπεραγωγίμης ποιότητας με τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής [22,23].

Πριν τη μελέτη των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb διεξήχθησαν διερευνητικά πειράματα σε παρόμοιες τεχνικές δομές. Αυτές οι τεχνητές δομές αποτελούνται από δύο ΣΜ υμένια Κοβαλτίου (Co) που

εναποτίθενται στις ελεύθερες επιφάνειες ενός PMN-xPT υποστρώματος, ακολουθώντας την επίπεδη τοπολογία Co/PMN-xPT/Co. Το κίνητρο για τη διεξαγωγή των διερευνητικών πειραμάτων σε τεχνητές δομές Co/PMN-xPT/Co είναι να αποκτηθεί γνώση σχετικά με την πιεζοηλεκτρική απόδοση των υποστρωμάτων PMN-xPT σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι τεχνητές δομές Co/PMN-xPT/Co αποτελούν ένα κατάλληλο σύστημα που επιτρέπει τη συγκριτική μελέτη των πιεζοηλεκτρικά τροποποιημένων μαγνητικών ιδιοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από τη θερμοκρασία των 300 K (όπου οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των PMN-xPT είναι γνωστές) μπορεί κανείς να μελετήσει τη πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας Co/PMN-xPT/Co δομής και στη συνέχεια να συγκρίνει τα αποτελέσματα αυτά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που λαμβάνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. $T=10$ K). Οι μαγνητικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια τέτοια συγκριτική μελέτη είναι το συνεκτικό μαγνητικό πεδίο (H_C), η μαγνήτιση κόρου (m_{sat}) και η παραμένουσα μαγνήτιση (m_{rem}). Για την παρούσα μελέτη κατασκευάστηκαν δύο τεχνητές δομές Co/PMN-xPT/Co (μια με $x=0,29$ και μια με $x=0,30$) που αποτελούνται από υμένα Co με πάχος $d_{Co}=30$ nm. Η επιλογή του πάχους των υμενίων Co ικανοποιεί τις παρακάτω συνθήκες. Το πάχος των 30 nm είναι αρκετά μικρό με αποτέλεσμα η επαγόμενη μηχανική τάση από το PMN-xPT να μπορεί να τροποποιήσει μηχανικά σχεδόν όλο τον όγκο του υμενίου Co. Επιπλέον, το πάχος των υμενίων Co είναι μια εξωγενής παράμετρος που καθορίζει τη μαγνητική ανισοτροπία λόγω της ανισοτροπίας σχήματος. Συγκεκριμένα, για πάχοι $d_{Co}<30-50$ nm η μαγνητική ανισοτροπία είναι παράλληλη στο επίπεδο, ενώ για πάχοι $d_{Co}>30-50$ nm η μαγνητική ανισοτροπία είναι κάθετη στο επίπεδο ^[24-26]. Συνεπώς, επιλέγοντας το πάχος $d_{Co}=30$ nm οποιαδήποτε μεταβολή της μαγνητικής ανισοτροπίας σχήματος που προκαλείται από την επαγόμενη μηχανική τάση λόγω της εφαρμογής ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (E_{ex}), είναι σε θέση να προκαλέσει την άμεση τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των υμενίων Co.

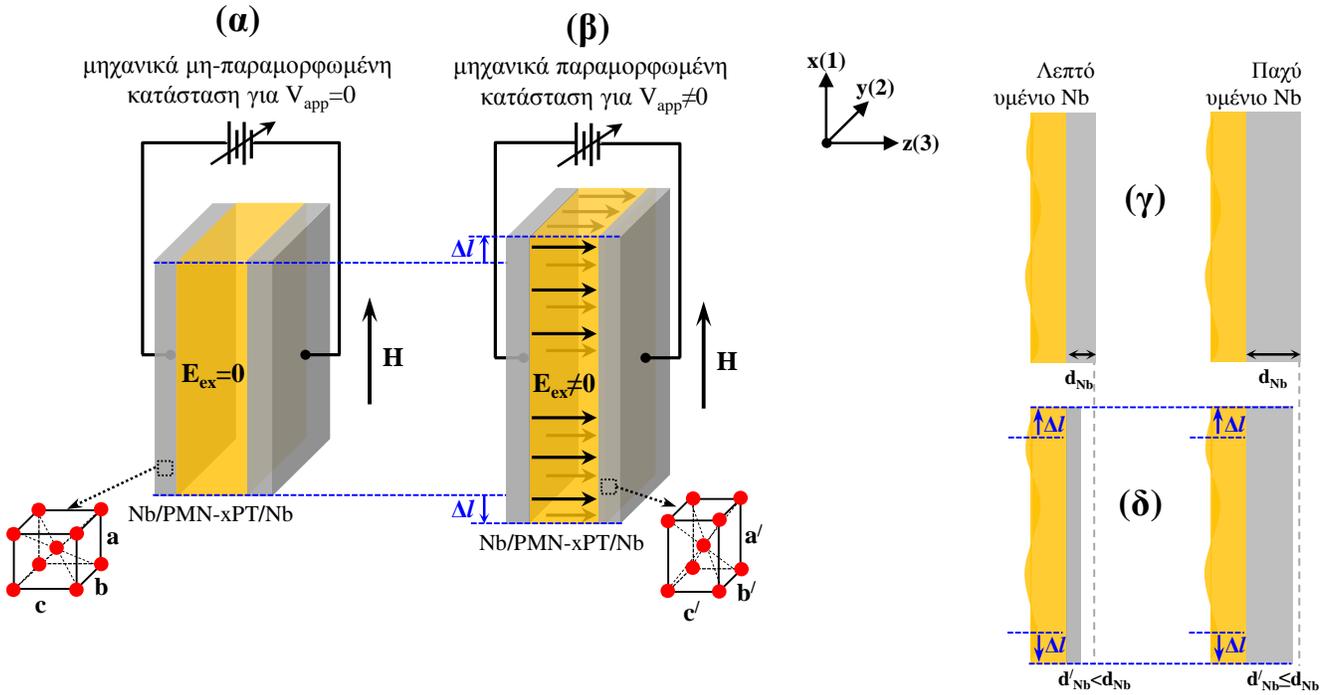
Πριν τη διεξαγωγή των αναλυτικών μετρήσεων υπό την εφαρμογή E_{ex} στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στον λεπτομερή χαρακτηρισμό των επιμέρους δομικών στοιχείων που τις απαρτίζουν. Αναφορικά με το ΠΗ δομικό στοιχείο των τεχνητών δομών, τα υποστρώματα PMN-xPT αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο Bridgman ^[20], στη συνέχεια κόπηκαν κρυσταλλογραφικά υπό τη μορφή ορθογώνιων υποστρωμάτων με διαστάσεις $6x5x(0.4-0.8)$ mm³ και παρέμειναν μη-πολωμένα. Σε αυτή τη διδακτορική διατριβή χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές ομάδες υποστρωμάτων PMN-xPT, η πρώτη ομάδα αποτελείται από PMN-xPT με $x=0,31$ και η δεύτερη από PMN-xPT με $x=0,27$. Η στοιχειομετρική x διαφορά μεταξύ των PMN-xPT υποστρωμάτων σχετίζεται με τις ηλεκτρο-μηχανικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τα υποστρώματα PMN-xPT με $x=0,31$ ($x=0,27$) βρίσκονται εντός (εκτός) του μορφοτροπικού συνόρου φάσης και ως εκ τούτου εμφανίζουν υψηλές (χαμηλές) ηλεκτρο-μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι δύο ομάδες υποστρωμάτων PMN-xPT έχουν επιλεγεί κατάλληλα ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις μια συγκριτικής μελέτης των τεχνητών δομών όπου η μόνη πειραματική παράμετρος θα είναι το μέγεθος της επαγόμενης μηχανικής τάσης. Στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων PMN-xPT. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα συμβατικό οπτικό μικροσκόπιο για την τοπική παρατήρηση της μηχανικής τάσης ενός ΠΗ υλικού κατά την εφαρμογή V_{app} , επιτρέποντας έτσι τη κατασκευή της καμπύλης της μηχανικής τάσης S με το ηλεκτρικό πεδίο E_{ex} .

Συνεχίζοντας με το χαρακτηρισμό των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb σειρά έχει ο υπεραγωγίσιμος χαρακτηρισμός των υμενίων Nb. Τα υμένα Nb παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής και δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στις συνθήκες εναπόθεσης ώστε να κατασκευαστούν υμένα με υψηλή υπεραγωγίσιμη ποιότητα. Για να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες εναπόθεσης εφαρμόστηκε ένα πολύ αυστηρό πρωτόκολλο εναποθέσεων το οποίο βασίζεται στην ταυτόχρονη δράση μιας εκτεταμένης προ-εναπόθεσης Nb και της εξωτερικής ψύξης του θαλάμου μέσω μιας αυτοσχέδιας κρυσπαγίδας αζώτου. Πριν εκτελεστούν οι εναποθέσεις Nb στα υποστρώματα PMN-xPT έγιναν διερευνητικές εναποθέσεις σε επίπεδα υποστρώματα Πυριτίου (Si). Στόχος αυτών των εναποθέσεων ήταν να εξεταστεί η επίδραση των συνθηκών πίεσης του θαλάμου στις υπεραγωγίσιμες ιδιότητες των υμενίων Nb

καθώς και να διερευνηθούν διεξοδικά οι υπεραγωγίμες ιδιότητες των υμενίων Nb όταν εξαιρείται η επίδραση της επιφανειακής μορφολογίας. Σημειώνεται ότι τα περισσότερα υποστρώματα PMN-xPT έχουν υποβληθεί σε επιφανειακή *λείανση* ώστε να μειωθεί η επιφανειακή τραχύτητά τους (S_a), ενώ μερικά παρέμειναν στην παρθένα τους κατάσταση (κατάσταση *μη-λειασμένων* επιφανειών) εμφανίζοντας πολύ υψηλές τιμές S_a . Λόγω της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρωμάτων PMN-xPT οι εναποθέσεις των υμενίων Nb σε αυτά πραγματοποιήθηκαν υπό τις βέλτιστες συνθήκες κενού του θαλάμου. Για να εξεταστεί η επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας στις υπεραγωγίμες ιδιότητες των υμενίων Nb πραγματοποιήθηκε μια σειρά εναποθέσεων λεπτών υμενίων Nb σε *λειασμένα* και σε *μη-λειασμένα* υποστρώματα PMN-xPT μεταβάλλοντας συστηματικά το πάχος των υμενίων (d_{Nb}) μεταξύ 5 και 100 nm.

Για την εκτέλεση των μαγνητικών μετρήσεων κατά την εφαρμογή εξωτερικής τάσης V_{app} (ή ισοδύναμα E_{ex}) κατασκευάστηκε μια ράβδος στην οποία προσαρμόζεται η τεχνητή δομή και ταυτόχρονα επιτρέπει την εφαρμογή της V_{app} σε κρυογενικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, μια τυπική ράβδος της κατασκευαστικής εταιρείας του μαγνητομέτρου τροποποιήθηκε κατάλληλα ώστε να φέρει στο εσωτερικό της δύο σύρματα Χαλκού. Τα σύρματα αυτά είναι αρκούντως λεπτά προκειμένου να ελαχιστοποιείται η θερμική επικοινωνία του εξωτερικού τμήματος της ράβδου που εκτείνεται στην ατμόσφαιρα με το εσωτερικό τμήμα αυτής που βρίσκεται σε κρυογενικές συνθήκες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb που μελετώνται εδώ το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο είναι κάθετα μεταξύ τους, συγκεκριμένα το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στις επιφάνειες των τεχνητών δομών (εκτός επιπέδου) ενώ το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα σε αυτές (εντός επιπέδου).

Η μελέτη των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb κατά την εφαρμογή E_{ex} εστιάζεται στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C των υμενίων Nb. Προκειμένου να διευκολυνθεί η άμεση σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb (διαφορετική στοιχειομετρία x , διαφορετική επιφανειακή τραχύτητα S_a και διαφορετικά πάχη υμενίων Nb d_{Nb}) η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των T_C και J_C εκφράζεται ως συνάρτηση του E_{ex} . Ο μηχανισμός που υποκινεί την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb φαίνεται σχηματικά στις εικόνες (I.a-β). Συγκεκριμένα, η εικόνα (I.a) αναπαριστά την αρχική κατάσταση μιας τεχνητής δομής όπου δεν εφαρμόζεται E_{ex} και τα υμένια Nb βρίσκονται στην μη-παραμορφωμένη μηχανικά κατάσταση με τις πλεγματικές σταθερές να είναι ίσες μεταξύ τους $a=b=c$ (λόγω της κυβικής δομής των υμενίων Nb). Η εφαρμογή E_{ex} στην τεχνητή δομή προκαλεί την μηχανική παραμόρφωση των υποστρωμάτων PMN-xPT, η οποία διεισδύει στα υμένια Nb προκαλώντας έτσι τη μηχανική τους παραμόρφωση. Η εικόνα (I.β) δείχνει μια τυχαία κατάσταση μηχανικής τάσης (εφελκυστική παραμόρφωση κατά μήκος του επιπέδου xy) της τεχνητής δομής, η οποία τροποποιεί τις πλεγματικές σταθερές των υμενίων Nb σε $a \neq b \neq c$ (όπου $a > a$, $b > b$ και $c < c$). Η επαγόμενη παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος των υμενίων Nb αλλάζει τους φωνονικούς κλάδους των πλεγματικών ταλαντώσεων με αποτέλεσμα να επιδρά στο μηχανισμό δημιουργίας της υπεραγωγιμότητας στα υμένια Nb μεταβάλλοντας έτσι τη T_C τους. Προφανώς, το ποσοστό της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C εξαρτάται από τη αποτελεσματικότητα της επαγόμενης μηχανικής τάσης του PMN-xPT να παραμορφώσει μηχανικά τα υμένια Nb, η οποία καθορίζεται από δύο παραμέτρους. Η πρώτη παράμετρος είναι η ηλεκτρο-μηχανική ικανότητα των υποστρωμάτων PMN-xPT (όπως αυτή εκφράζεται μέσω των εγκάρσιων πιεζοηλεκτρικών συντελεστών) και η δεύτερη παράμετρος είναι το πάχος των υμενίων Nb, d_{Nb} . Για να αναδειχθεί η επίδραση της πρώτης παραμέτρου, δηλαδή της ηλεκτρο-μηχανικής ικανότητας των υποστρωμάτων PMN-xPT στην τροποποίηση της T_C , προετοιμάστηκαν δύο διαφορετικές τεχνητές δομές. Αυτές οι τεχνητές δομές αποτελούνται από υμένια Nb ίδιου πάχους ($d_{Nb}=15$ και 20 nm) και από υποστρώματα PMN-xPT διαφορετικής στοιχειομετρίας x , ένα με $x=0,31$ που παρουσιάζει υψηλούς πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές και ένα με $x=0,27$ που παρουσιάζει μικρότερους πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές. Αναφορικά με τη δεύτερη παράμετρο που είναι το πάχος των υμενίων Nb, είναι λογικό να θεωρηθεί ότι η επαγόμενη μηχανική τάση από τα υποστρώματα PMN-xPT δύναται να επιδρά



Εικόνα I: (α)-(β) Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών καταστάσεων της μηχανικής παραμόρφωσης σε μια τεχνητή δομή Nb/PMN-xPT/Nb για $E_{ex}=0$ kV/cm και για $E_{ex}\neq 0$ kV/cm, αντίστοιχα. Η εφαρμογή $E_{ex}\neq 0$ kV/cm προκαλεί την μακροσκοπική μηχανική παραμόρφωση της τεχνητής δομής που απεικονίζεται μέσω των οριζόντιων μπλέ διακεκομμένων γραμμών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση των πλεγματικών σταθερών των υμενίων Nb. (γ)-(δ) Η εγκάρσια τομή κατά μήκος του άξονα z παρουσιάζει το βάθος διείσδυσης της μηχανικής τάσης σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από λεπτά και παχιά υμένια Nb, αντίστοιχα, μεταξύ της αρχικής κατάστασης σε $E_{ex}=0$ kV/cm και μιας τυχαίας κατάστασης σε $E_{ex}\neq 0$ kV/cm των τεχνητών δομών.

αποτελεσματικότερα στην τροποποίηση της T_C όταν το πάχος των υμενίων Nb είναι σχετικά μικρό (π.χ. για πάχοι d_{Nb} που είναι συγκρίσιμα με το βάθος διείσδυσης της επαγόμενης μηχανικής παραμόρφωσης). Οι εικόνες (I.γ-δ) παρουσιάζουν σχηματικά την εγκάρσια τομή δύο τεχνητών δομών που αποτελούνται από λεπτά υμένια υμένια Nb (αριστερή στήλη) και από παχύτερα υμένια Nb (δεξιά στήλη) κατά την εφαρμογή $E_{ex}=0$ και $E_{ex}\neq 0$, αντίστοιχα. Οι κατακόρυφες γκρι διακεκομμένες γραμμές τοποθετούνται για να δείξουν το βαθμό επίδρασης της επαγόμενης μηχανικής τάσης στην τροποποίηση τους πάχους των υμενίων Nb (που είναι το d'_{Nb}) κατά την εφαρμογή E_{ex} . Για την περίπτωση των λεπτότερων υμενίων Nb η επαγόμενη μηχανική τάση επιδρά σημαντικά στα υμένια με αποτέλεσμα $d'_{Nb}<d_{Nb}$, ενώ στην περίπτωση των παχύτερων υμενίων μόνο τα πρώτα στρώματα Nb επηρεάζονται και αυτή η επίδραση εξασθενεί προοδευτικά στα εξωτερικά στρώματα Nb με αποτέλεσμα $d'_{Nb}\leq d_{Nb}$ (ή $d'_{Nb}\approx d_{Nb}$). Συνεπώς, το μέγεθος της τροποποίησης της T_C μειώνεται με την αύξηση του πάχους d_{Nb} . Για να μελετηθεί αυτό προετοιμάστηκε μια συστηματική σειρά τεχνητών δομών Nb/PMN-0,31PT/Nb (όπου όλα τα υποστρώματα PMN-0,31PT έχουν υποβληθεί σε λείανση των επιφανειών τους) όπου το πάχος των υμενίων Nb λαμβάνει τις τιμές $d_{Nb}=15, 20, 50$ and 100 nm. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα της τελευταίας σειράς τεχνητών δομών διερευνώνται θεωρητικά μέσω ενός φαινομενολογικού μοντέλου που συνδυάζει τη σχέση $S(E_{ex})$ που αφορά το υπόστρωμα PMN-0,31PT^[27] με τη μαθηματική έκφραση της T_C που αφορά τα υμένια Nb^[28-30]. Η φαινομενολογική έκφραση $T_C(E_{ex})$ χρησιμοποιείται τόσο για την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων της T_C ως προς το E_{ex} όσο και για τη διερεύνηση των τροποποιημένων μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας ως συναρτήση του E_{ex} .

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα η επαγόμενη μηχανική τάση στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb κατά την εφαρμογή E_{ex} δεν επιδρά μόνο τις πλεγματικές σταθερές των υμενίων Nb, αλλά και στις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος που δρουν ως σημεία δέσμευσης των φλαζονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_C των υμενίων Nb. Για αυτή τη μελέτη

χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνητές δομές που αποτελούνται από υποστρώματα PMN-0,31PT και από σχετικά παχιά υμένα Nb (με πάχος $d_{Nb}=50$ και 100 nm). Η επιλογή αυτών των υμενίων Nb έγινε σκόπιμα καθώς σε αυτά τα πάχοι οι μεταβολές της T_C είναι πολύ μικρές (σχεδόν αμηλετές) με αποτέλεσμα να απομονώνεται η επίδραση του E_{ex} στην J_C και να μην συμπεριλαμβάνεται η ταυτόχρονη μεταβολή της T_C . Για τη θεωρητική διερεύνηση αυτών των πειραματικών αποτελεσμάτων προτείνεται ένα φαινομενολογικό μοντέλο που ενσωματώνει τη σχέση $S(E_{ex})$ του υποστρώματος PMN-0,31PT^[27] στη μαθηματική έκφραση της $J_C(S)$ ^[31-35].

Τέλος, στη μελέτη των πιεζοηλεκτρικά τροποποιημένων υπεραγωγίων ιδιοτήτων των τεχνητών δομών Nb/PMN-0,31PT/Nb συμπεριλαμβάνεται και μια επιπλέον πειραματική παράμετρος που είναι είναι η επιφανειακή τραχύτητα S_a των υποστρωμάτων PMN-0,31PT. Για αυτό το λόγο κάποια από αυτά τα υποστρώματα υποβλήθηκαν σε λείανση των επιφανειών τους, ενώ τα υπόλοιπα παρέμειναν με μη-λειασμένες επιφάνειες. Σε κάθε περίπτωση, λειασμένου ή μη-λειασμένου PMN-0,31PT, η επιφανειακή μορφολογία των υποστρωμάτων μεταφέρεται πλήρως στα υμένα Nb. Οι πολύ υψηλές τιμές της S_a για την περίπτωση του μη-λειασμένου PMN-0,31PT υποστρώματος (της τάξεως των 200-300 nm) υποβαθμίζει σημαντικά τις υπεραγωγίες ιδιότητες των υμενίων Nb με αποτέλεσμα να επιδρά και στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C . Η τεχνητή δομή που χρησιμοποιείται για αυτή τη μελέτη είναι η Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) και έχει επιλεγεί για τους παρακάτω λόγους. Το ΠΗ υπόστρωμα PMN-0,31PT χρησιμοποιείται λόγω της αποτελεσματικότητας του να τροποποιεί έντονα τις υπεραγωγίες ιδιότητες των εναποτεθειμένων υμενίων Nb σε σύγκριση με το ΠΗ υπόστρωμα PMN-0,27PT. Επιπλέον, το πάχος των υμενίων Nb επιλέχθηκε να είναι ίσο με $d_{Nb}=20$ nm προκειμένου να είναι αρκετά λεπτό σε σχέση με τη διατήρηση της υπεραγωγιότητας σε τραχεία υποστρώματα αλλά ταυτόχρονα και επιδεκτικό ως προς την επιβολή μιας μηχανικής παραμόρφωσης κατά την εφαρμογή E_{ex} στην τεχνητή δομή.

Τα αποτελέσματα αυτής της διδακτορικής διατριβής αποδεικνύουν ξεκάθαρα την ελεγχόμενη πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C των υμενίων Nb κατά την εφαρμογή E_{ex} σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb. Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να περιγραφούν με ακρίβεια μέσω των φαινομενολογικών μοντέλων $T_C(E_{ex})$ και $J_C(E_{ex})$ που συνδυάζουν τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των δομικών στοιχείων που απαρτίζουν τη συνολική τεχνητή δομή. Τέλος, δίνονται σαφείς ενδείξεις για τη χρήση των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb σε τεχνολογικές διατάξεις που λειτουργούν σε κρυογενικές συνθήκες.

Στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της θεωρίας της υπεραγωγιότητας εστιάζοντας στους ΥΑΣ χαμηλής- T_C και της θεωρίας του πιεζοηλεκτρισμού εστιάζοντας στα δείγματα PMN-xPT. Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των θεωρητικών μελετών σχετικά με την επίδραση της μηχανικής τάσης στις υπεραγωγίες ιδιότητες και των πειραματικών μελετών της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C σε ΥΑΣ υψηλής- T_C . Το Κεφάλαιο 3 παρουσιάζει τις βασικές αρχές λειτουργίας των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή (π.χ. μαγνητικά υποβοηθούμενη καθοδική ιοντοβολή) και το χαρακτηρισμό (π.χ. ΠΑΧ, ΜΑΔ, ΜΥΚΣ) των τεχνητών δομών. Επιπλέον, το Κεφάλαιο 3 συνοψίζει τις αρχές λειτουργίας μια νέας μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων PMN-xPT, ενώ επίσης δίνει κάποιες τεχνικές λεπτομέρειες σχετικά τη κατασκευή της ράβδου που επιτρέπει τη διεξαγωγή των μαγνητικών μετρήσεων κατά την εφαρμογή εξωτερικής τάσης σε κρυογενικές συνθήκες. Το Κεφάλαιο 4 παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα των εισαγωγικών μελετών που έγιναν σε συγγενικές τεχνητές δομές, οι οποίες αποτελούνται από λεπτά ΣΜ υμένα Co (Co/PMN-xPT/Co), κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Το Κεφάλαιο 5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των επιμέρους δομικών στοιχείων που συνθέτουν τις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb καθώς και τον υπεραγωγίο χαρακτηρισμό τους χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Το Κεφάλαιο 6 εστιάζεται στη θεωρητική ανάλυση των μοντέλων που θα χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C και του J_C μέσω των κατάλληλων εκφράσεων $T_C(E_{ex})$ και $J_C(E_{ex})$ οι οποίες ενσωματώνουν τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών δομικών

στοιχείων των τεχνητών δομών. Το Κεφάλαιο 7 παρουσιάζει αναλυτικά τα αποτελέσματα της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C και της J_C κατά την εφαρμογή E_{ex} στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb. Σε αυτή την αναλυτική παρουσίαση συμπεριλαμβάνονται όλες οι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν το μέγεθος της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των υπεραγωγίων ιδιοτήτων όπως είναι οι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές, το πάχος των υμενίων Nb και η επιφανειακή τραχύτητα των υποστρωμάτων PMN-xPT. Το Κεφάλαιο 8 παρουσιάζει την πιθανή εφαρμογή των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb ως αισθητήρες σε τεχνολογικές διατάξεις που λειτουργούν σε κρυογενικές συνθήκες. Τέλος, το Κεφάλαιο 9 συνοψίζει όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής.

Αναφορές

- [1] L. R. Tagirov, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2058 (1999).
- [2] A. I. Buzdin, A. V. Vedyayev and N. V. Ryzhanova, *Europh. Lett.* **48**(6), 686, (1999).
- [3] V. Pena, *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057002 (2005).
- [4] R. Steiner and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **74**, 094504 (2006).
- [5] D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou and E. Manios, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112602 (2014).
- [6] D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou and A. Lagogiannis, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 095008 (2014).
- [7] D. Stamopoulos and E. Aristomenopoulou, *Sci. Rep.* **5**, 13420 (2015).
- [8] V. V. Lemanov, A. L. Kholkin and A. B. Sherman, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 814 (1993).
- [9] V. V. Lemanov, *Ferroelectrics* **170**, 57 (1995).
- [10] G. L. Larkin, *et. al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **AS-5**, 3049 (1995).
- [11] J. Mannhart, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 49 (1996).
- [12] P. Konsin and B. Sorkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10031 (2001).
- [13] N. Pavlenko and F. Schwabl, *Phys. Rev. B* **67**, 094516 (2003).
- [14] N. Pavlenko and F. Schwabl, *Appl. Phys. A* **80**, 217 (2005).
- [15] J. T. Haraldsen, S. A. Trugman, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B* **84**, 020103(R) (2011).
- [16] R. Huhne, *et. al*, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 075020 (2008).
- [17] P. Pahlke, S. Trommer, B. Holtzapfel, L. Schultz and R. Huhne, *J. Appl. Phys.* **113**, 123907 (2013).
- [18] S. Trommler, *et. al*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [19] Z. Lin, *et. al*, *Sci. Rep.* **5**, 14133 (2015).
- [20] S. Zhang and F. J. Li, *J. Appl. Phys.* **114**, 031301 (2012).
- [21] D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *EPJ Web of Conferences* **75**, 09006 (2014); D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *J. All. Comp.* **612**, 34 (2014).
- [22] D. Stamopoulos, A. Speliotis and D. Niarchos, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1261 (2004).
- [23] D. Stamopoulos and D. Niarchos, *Physica C* **417**, 69 (2004).
- [24] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **54**, 3428 (1996).
- [25] S. P. Li, A. Samad, W. S. Lew, Y. B. Xu and J. A. C. Bland, *Phys. Rev. B* **61**, 6871 (2000).
- [26] J. Brandenburg, R. Huhne, L. Schultz and V. Neu, *Phys. Rev. B* **79**, 054429 (2009).
- [27] ANSI/IEEE Standard No. 176 (1987), IEEE Standard on Piezoelectricity, IEEE, New York (1987).
- [28] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [29] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [30] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [31] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [32] L. T. Summers, M. W. Guinan, J. R. Miller and P. A. Hahn, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 2041 (1991).
- [33] D. C. van der Laan and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052506 (2007).
- [34] D. C. van der Laan, T. J. Haugan and P. N. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027005 (2009).
- [35] D. C. van der Laan, *et. al*, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 072001 (2010).

Συντομογραφίες

Η παρακάτω λίστα παρουσιάζει στην αριστερή στήλη τις συντομογραφίες που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διδακτορική διατριβή σε αλφαβητική σειρά και στη δεξιά στήλη μια σύντομη περιγραφή τους.

E_{ex}	Εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο
H	Εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο
ΘΜΑ	Θερμο-μαγνητικές αστάθειες
HΜΑ	Ηλεκτρικά επαγόμενες μαγνητικές αστάθειες
ΜΑ	Μαγνητικές Αστάθειες
ΜΑΔ	Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης
ΜΣΦ	Μορφοτροπικό Σύνορο Φάσεων
ΜΥΚΣ	Μαγνητόμετρο Υπεραγωγικής Κβαντικής Συμβολής
ΟΜ	Οπτικό Μικροσκόπιο
ΠΗ	Πιεζοηλεκτρικό υλικό
ΣΑ _i	Συμμετρικός άξονας της μηχανικής τάσης κατά μήκος της διεύθυνση $i=x$ ή y .
ΣΗ	Σιδηροηλεκτρικό υλικό
ΣΜ	Σιδηρομαγνητικό υλικό
ΠΑΧ	Περίθλαση ακτίνων-X (αναφέρεται στην αντίστοιχη μέθοδο μετρήσεων)
T	Θερμοκρασία, ή Tesla όταν συνοδεύει την τιμή ενός μαγνητικού πεδίου
ΥΑ	Υπεραγωγός
FC	Αναφέρεται στον κλάδο ψύξης των ισοπεδιακών καμπυλών $m(T)$ με τη παρουσία μαγνητικού πεδίου (Field Cooling branch)
J_C	Κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος
PMN-xPT	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$
PZT	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$
Sa	Επιφανειακή τραχύτητα (<Sa>, μέση επιφανειακή τραχύτητα)
T_C	Κρίσιμη θερμοκρασία
ZFC	Αναφέρεται στον κλάδο ψύξης των ισοπεδιακών καμπυλών $m(T)$ απουσία μαγνητικού πεδίου (Zero Field Cooling branch)

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στην υπεραγωγιμότητα και τον πιεζοηλεκτρισμό

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μια περιληπτική εισαγωγή των φαινομένων της υπεραγωγιμότητας και του πιεζοηλεκτρισμού. Δεδομένου ότι οι τεχνητές δομές που θα μελετηθούν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή αποτελούνται από λεπτά υπεραγώγιμα (ΥΑ) υμένα Νιοβίου (Nb) εναποτεθημένα σε πιεζοηλεκτρικά (ΠΗ) υποστρώματα $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, η εισαγωγή εστιάζεται στα θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν τις βασικές τους ιδιότητες. Τα φαινόμενα αυτά περιγράφονται αναλυτικότερα στην αγγλική εισαγωγή της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

1.1 Θεωρία της υπεραγωγιμότητας

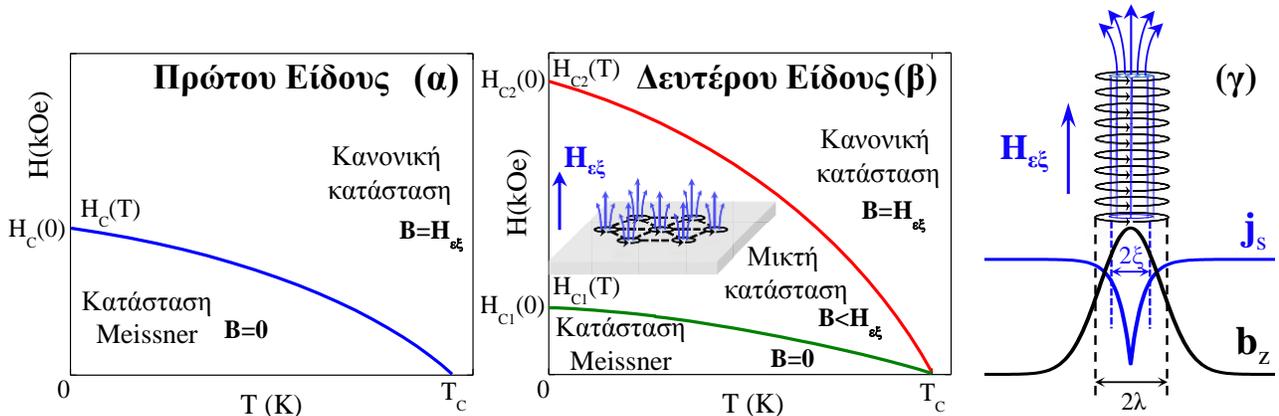
Ως υπεραγωγιμότητα ορίζεται η ιδιότητα ορισμένων υλικών να εμφανίζουν μηδενική αντίσταση (*ιδανικός αγωγός*, $R=0$) κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία που συμβολίζεται με T_C . Επιπλέον, όταν ένας ΥΑ ψυχθεί παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ($H_{εξ}$) μικρής έντασης τότε κάτω από την ίδια τιμή της T_C η μαγνητική επαγωγή στο εσωτερικό του μηδενίζεται (*ιδανικός διαμαγνήτης*, $B=0$). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο Meissner και αποτελεί ένα ανεξάρτητο χαρακτηριστικό των ΥΑ, το οποίο δεν προκύπτει από το μηδενισμό της αντίστασης του ΥΑ κάτω από την T_C . Αντίστοιχα με την T_C ορίζεται και μια άλλη κρίσιμη παράμετρος της υπεραγωγιμότητας που είναι το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο (H_C). Συγκεκριμένα, για $H < H_C$ (και $T < T_C$) ο ΥΑ βρίσκεται στην υπεραγώγιμη κατάσταση, ενώ για $H > H_C$ (και $T < T_C$) ο ΥΑ μεταβαίνει στην κανονική του κατάσταση όπου συμπεριφέρεται ως ένα τυπικό παραμαγνητικό υλικό ($B=H$). Μια ακόμη κρίσιμη παράμετρος της υπεραγωγιμότητας είναι η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος (J_C), η οποία χαρακτηρίζει τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που μπορεί να διαρρέει έναν ΥΑ χωρίς να εμφανίζεται αντίσταση σε αυτόν και εξαρτάται από την T ($T < T_C$) και το H ($H < H_C$), $J_C = J_C(T, H)$.

Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας (σε ΥΑ χαμηλής- T_C) έχει ερμηνευτεί θεωρητικά τόσο σε μικροσκοπικό όσο και σε μακροσκοπικό επίπεδο. Κατά τη μικροσκοπική θεωρία της υπεραγωγιμότητας γνωστή και ως θεωρία BCS ^[1], ο σχηματισμός της υπεραγώγιμης κατάστασης ευννοείται όταν η ελκτική αλληλεπίδραση δύο ηλεκτρονίων (λ) που βρίσκονται κοντά στη στάθμη Fermi, είναι ισχυρότερη από την απωστική αλληλεπίδραση Coulomb (μ) μεταξύ τους. Η ελκτική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται μέσω της ανταλλαγής φωνονίων και σχηματίζει τα λεγόμενα ζεύγοι Cooper. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να τροποποιείται η βασική κατάσταση του ΥΑ υλικού δημιουργώντας ένα ενεργειακό χάσμα στο φάσμα των διεγερμένων καταστάσεων των ηλεκτρονίων. Ανάλογα με το μέγεθος της ελκτικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων στην υπεραγώγιμη κατάσταση οι ΥΑ χαμηλής- T_C διακρίνονται σε ΥΑ ισχυρής ^[2], ενδιάμεσης ^[1,3] και ασθενικής σύζευξης ^[4]. Για κάθε περίπτωση σύζευξης τα αντίστοιχα θεωρητικά μικροσκοπικά μοντέλα δίνουν και διαφορετικές εκφράσεις της T_C . Εκτός της μικροσκοπικής ερμηνείας, οι επιστήμονες V. L. Ginzburg και L. D. Landau ανέπτυξαν μια φαινομενολογική θεωρία ^[5] για την ερμηνεία των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός ΥΑ βασιζόμενοι σε γενικές θερμοδυναμικές παραδοχές. Συγκεκριμένα, η ελεύθερη ενέργεια ενός ΥΑ στην υπεραγώγιμη κατάσταση ($T \approx T_C$) μπορεί να γραφτεί ως ένα ανάπτυγμα Taylor της παραμέτρου τάξης του ΥΑ, που δίνεται από τη κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων. Το πλεονέκτημα αυτής της θεωρίας είναι ότι έχει συμπεριλάβει την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στον ΥΑ, επιτρέποντας έτσι τον υπολογισμό του H_C και του υπερρεύματος των ζευγών Cooper (J_s).

Εκτός από τις βασικές ιδιότητες των ΥΑ που περιγράφηκαν παραπάνω, υπάρχουν δύο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν το εύρος τιμών των ιδιοτήτων τους. Αυτές οι παράμετροι είναι το μήκος συσχέτισης (ξ) των ηλεκτρονίων ενός ζεύγους Cooper και το μήκος διείσδυσης (λ) του H στο εσωτερικό του

ΥΑ και αποτελούν τα χαρακτηριστικά μήκοι ενός ΥΑ. Με βάση τη σχέση μεταξύ του λ και του ξ , οι ΥΑ κατηγοριοποιούνται σε ΥΑς πρώτου είδους όταν $\lambda < \xi$ και σε ΥΑς δεύτερου είδους όταν $\lambda > \xi$. Στις εικόνες (1.1.α-β) παρουσιάζονται τα διάγραμμα φάσης για ένα ΥΑ πρώτου είδους και για ένα ΥΑ δεύτερου είδους, αντίστοιχα, όπου και αναδεικνύεται η διαφορετική τους συμπεριφορά υπό την παρουσία Η. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στη εικόνα (1.1.α) σε $T < T_C$ και $H < H_C$ ένας ΥΑ πρώτου είδους βρίσκεται στην κατάσταση Meissner ($B=0$) απωθώντας πλήρως το Η από το εσωτερικό του, ενώ σε $T > T_C$ ή $H > H_C$ ο ΥΑς μεταβαίνει στην κανονική του κατάσταση. Στην περίπτωση ενός ΥΑ δεύτερου είδους, εικόνα (1.1.β), ανάμεσα στην κατάσταση Meissner και στην κανονική κατάσταση εμφανίζεται μια ενδιάμεση κατάσταση που ονομάζεται μικτή κατάσταση. Η μικτή κατάσταση περικλείεται από δύο κρίσιμα μαγνητικά πεδία που είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των ΥΑ δεύτερου είδους, το κάτω κρίσιμο πεδίο H_{C1} και το άνω κρίσιμο πεδίο H_{C2} . Όταν ένας ΥΑ δεύτερου είδους βρίσκεται στη μικτή κατάσταση τότε το Η εισέρχεται στο εσωτερικό του ΥΑ υπό τη μορφή σωλήνων κβαντισμένης μαγνητικής ροής Φ_0 (δίνες υπερρεύματος) με τον άξονα τους παράλληλο στο Η και με διάμετρο 2ξ , οι οποίοι ονομάζονται φλαξόνια (vortex) (ένθετο της εικόνας (1.1.β) και εικόνα (1.1.γ)). Ο Α. Α. Abrikosov απέδειξε ότι σε έναν ιδανικό ΥΑ (χωρίς ατέλειες) και στην κατάσταση ισορροπίας του τα φλαξόνια τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν ένα εξαγωνικό πλέγμα μεταξύ των κέντρων των φλαξονίων ^[6]. Με την προοδευτική αύξηση του Η αυξάνεται η πυκνότητα των φλαξονίων ώσπου τα φλαξόνια αρχίζουν να αλληλοεπικαλύπτονται και τελικά ο ΥΑ συμπεριφέρεται ως παραμαγνητικό υλικό μεταβαίνοντας στην κανονική του κατάσταση.

Οι υπεραγώγιμες ιδιότητες ΥΑ υμενίων διαφοροποιούνται σημαντικά καθώς η χαρακτηριστική διάστασή τους, που είναι το πάχος τους (d_{YA}), γίνεται συγκρίσιμη με τα χαρακτηριστικά μήκοι της υπεραγωγιμότητας. Βέβαια στα λεπτά ΥΑ υμένια δεν πρέπει να αγνοηθεί ένα επιπλέον χαρακτηριστικό μήκος, που είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων (ℓ). Η τιμή του ℓ καθορίζεται από την παρουσία ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και από άλλες τοπικές ή μη-τοπικές προσμίξεις. Η εξάρτηση των χαρακτηριστικών μηκών (ξ , λ και ℓ) με το d_{YA} καθώς και η αλληλοεξάρτηση τους επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις υπεραγώγιμες ιδιότητες των λεπτών υμενίων. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι κλασικοί ΥΑ πρώτου είδους συμπεριφέρονται ως ΥΑ δεύτερου είδους όταν μελετώνται υπό τη μορφή λεπτών υμενίων. Η αλληλοεξάρτηση των χαρακτηριστικών μηκών ενός λεπτού ΥΑ υμενίου ταξινομεί τους ΥΑς σε κατηγορίες με σημαντικές διαφορές στις ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα, για d_{YA} σταθερό και για $\ell \ll \xi_0$ (όπου ξ_0 εκφράζει το ενδογενές ξ) τα ΥΑ λεπτά υμένια βρίσκονται στο λεγόμενο «βρώμικο» όριο (“dirty” limit), ενώ για $\ell \gg \xi_0$ τα ΥΑ λεπτά υμένια βρίσκονται στο λεγόμενο «καθαρό» όριο (“clean” limit). Για μεταβλητό d_{YA} , η συμπεριφορά των ΥΑ μπορεί να χαρακτηριστεί είτε ως διδιάστατη (2Δ) όταν $d_{YA} < \xi(T)$, είτε ως τρισδιάστατη (3Δ) όταν $d_{YA} > \xi(T)$. Η διαστατική διάκριση της συμπεριφοράς των ΥΑ κατά τη



Εικόνα 1.1: Διάγραμμα φάσης (α) ενός ΥΑ πρώτου είδους και (β) ενός ΥΑ δεύτερου είδους. Το ένθετο του (β) απεικονίζει το σχηματισμό εξαγωνικού πλέγματος από φλαξόνια στη μικτή κατάσταση. (γ) Η δομή ενός μεμονωμένου φλαξονίου σε σχέση με τα χαρακτηριστικά μήκοι ενός ΥΑ. Οι καμπύλες δείχνουν τη χωρική μεταβολή του τοπικού υπερρεύματος j_s και το τοπικού πεδίο b_z .

μεταβολή του d_{YA} οδηγεί σε διαφορετικές εκφράσεις για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του H_{C2} ^[7]. Επιπλέον και όπως είναι αναμενόμενο, η μείωση του d_{YA} επιδρά σημαντικά στις τιμές της T_C , η οποία για την περίπτωση λεπτών υμενίων Nb έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ότι μειώνεται με τη μείωση του d_{YA} ^[8-13]. Για την ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς της T_C με το d_{YA} έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες που βασίζονται τους εμπλεκόμενους φυσικούς μηχανισμούς που αναδεικνύονται καθώς το d_{YA} μειώνεται. Οι πρώτες θεωρητικές προτάσεις βασίστηκαν στην έντονη επίδραση τοπικών φαινομένων που προκαλούνται κατά τη μείωση του d_{YA} , τα οποία ενισχύουν την αλληλεπίδραση Coulomb με έμμεσο αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της T_C των υμενίων ^[14,15]. Ένα άλλο θεωρητικό μοντέλο που περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα της $T_C(d_{YA})$ βασίζεται στην επίδραση του φαινομένου γειτνίασης, η οποία γίνεται ολοένα και εντονότερη όταν το d_{YA} μειώνεται ^[16,17]. Τέλος, ένα πιο γενικό θεωρητικό μοντέλο, αποδίδει τη μείωση της T_C στην εξασθένηση της παραμέτρου τάξης του YA κοντά την υπεραγωγίμη επιφάνεια ^[18].

Το κρίσιμο μέγεθος των YA που δεν έχει συζητηθεί ακόμη είναι το J_C , το οποίο συναντάται μόνο στους YA δευτέρου είδους και μάλιστα όταν αυτοί βρίσκονται στη μικτή κατάσταση. Στην ιδανική περίπτωση ενός τέλει YA δευτέρου είδους (χωρίς δομικές ατέλειες στο εσωτερικό του) που βρίσκεται στη μικτή κατάσταση, τα φλαξόνια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με απωστικές δυνάμεις, ενώ η εφαρμογή ενός εξωτερικού ρεύματος ασκεί δύναμη Lorentz (F_L) σε αυτά προκαλώντας την κίνησή τους. Ωστόσο, η παρουσία ατελειών σε έναν YA δευτέρου είδους αλλάζει την εικόνα της μικτής κατάστασης, καθώς οι ατέλειες αυτές δρουν ως σημεία δέσμευσης των φλαξονίων εμποδίζοντας την κίνησή τους. Συνεπώς, σε αυτή την περίπτωση η εφαρμογή εξωτερικού ρεύματος στον YA θα προκαλέσει την κίνησή των φλαξονίων μόνο όταν η επαγόμενη F_L υπερνικήσει τη δύναμη δέσμευσης (F_p) που διατηρεί τα φλαξόνια ακίνητα γύρω από τις ατέλειες του YA. Η οριακή κατάσταση του YA όπου $F_L=F_p$, ονομάζεται κρίσιμη κατάσταση του YA και αντίστοιχα η μέγιστη τιμή ρεύματος που εξασφαλίζει αυτή τη ισορροπία λέγεται κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος (J_C). Η ηλεκτρομαγνητική συμπεριφορά ενός YA δευτέρου είδους που βρίσκεται στην κρίσιμη κατάσταση περιγράφεται ικανοποιητικά από το πρότυπο Bean ^[19], το οποίο εξετάζει το βρόχο υστέρησης ($m(H)$) ενός YA δευτέρου είδους θεωρώντας ότι οι ατέλειες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στο εσωτερικό του YA καθώς και ότι όλα τα σημεία δέσμευσης των φλαξονίων έχουν ισοδύναμη F_p . Έτσι, καθώς το $H_{eξ}$ αυξάνεται (διαγράφοντας έναν βρόχο υστέρησης $m(H)$) τα φλαξόνια αποδεσμεύονται από τα σημεία δεσμευσής τους και κινούνται προς το κέντρο του YA, ενώ ταυτόχρονα νέα φλαξόνια εισάγονται στον YA από τις άκρες του. Κατά αυτό τον τρόπο τα φλαξόνια στο εσωτερικό του YA ανακατανέμονται καταλαμβάνοντας νέες θέσεις δέσμευσης και η κρίσιμη κατάσταση του YA επανεγκαθίσταται. Έτσι, η πυκνότητα των φλαξονίων στην κρίσιμη κατάσταση ενός YA δεν είναι σταθερή σε όλο τον όγκο του YA, αλλά εμφανίζει μια βαθμιαία κατανομή της πυκνοτητάς τους με μέγιστη τιμή στις άκρες του YA και ελάχιστη τιμή σε κάποια απόσταση προς το κέντρο του. Από τη λύση των τροποποιημένων εξισώσεων Maxwell για έναν YA δευτέρου είδους στη κρίσιμη κατάσταση αποδεικνύεται ότι το J_C είναι ανάλογο ως προς το εύρος Δm του βρόχου υστέρησης μεταξύ του κλάδου αύξησης και μείωσης του H.

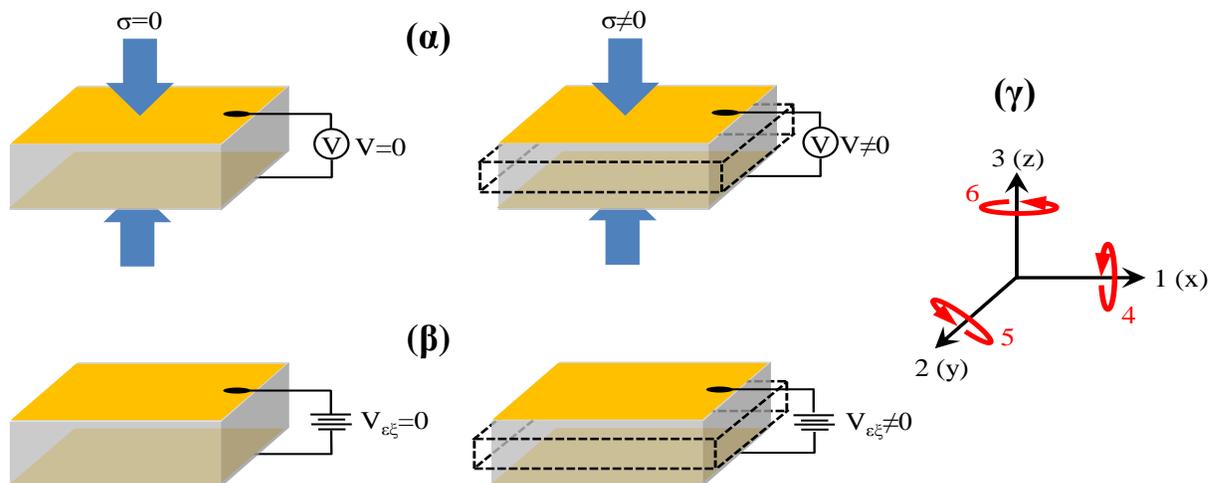
Παρόλο που η κρίσιμη κατάσταση ενός YA μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια αυτο-οργανωμένη κατάσταση του YA όπου τα φλαξόνια αναδιατάσσονται κατάλληλα ώστε να διατηρήσουν σταθερή την τιμή του J_C , δεν είναι πάντα μια σταθερή κατάσταση για τον YA. Συγκεκριμένα, μια μικρή διακύμανση μπορεί να διαδοθεί στον YA μέσω μιας αλληλουχίας διαδικασιών θετικής ανάδρασης προκαλώντας τη κατάρρευση της κρίσιμης κατάστασης του YA ^[20]. Μια τέτοια διαταραχή είναι η διακύμανση του $H_{eξ}$ το οποίο προκαλεί θερμο-μαγνητικές αστάθειες (ΘΜΑ) στον YA. Η διαδικασία δημιουργίας των ΘΜΑ σε έναν YA περιγράφεται στη συνέχεια. Μια μικρή διακύμανση του $H_{eξ}$ προκαλεί την κίνηση φλαξονίων στον YA, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας ($\Delta T_{αρχ}>0$). Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τη τιμή της J_C ($\Delta J_C<0$) και ταυτόχρονα μειώνει το μέγεθος της δύναμης που διατηρεί δεσμευμένα τα φλαξόνια, επιτρέποντας τη κίνησή τους καθώς και την είσοδο νέων φλαξονίων στον YA. Η είσοδος νέων φλαξονίων αυξάνεται τη μαγνητική ροή στον YA ($\Delta\Phi>0$) και λόγω της κίνησης των φλαξονίων στο

εσωτερικό του ΥΑ απελευθερώνεται μια ποσότητα θερμότητας ($\Delta Q > 0$) με αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ($\Delta T_{\text{τελ}} > 0$). Η σχέση μεταξύ της $\Delta T_{\text{αρχ}}$ με την $\Delta T_{\text{τελ}}$ υποδεικνύει τη σταθερότητα της κρίσιμης κατάστασης σε έναν ΥΑ. Συγκεκριμένα, όταν $\Delta T_{\text{τελ}} < \Delta T_{\text{αρχ}}$ η κρίσιμη κατάσταση παραμένει σταθερή μετά από μια αρχική διακύμανση του $H_{\text{εξ}}$, ενώ όταν $\Delta T_{\text{τελ}} > \Delta T_{\text{αρχ}}$ η κρίσιμη κατάσταση καταρρέει και αναπτύσσονται ΘΜΑ στον ΥΑ. Συνήθως οι ΘΜΑ παρατηρούνται σε $H_{\text{εξ}}$ μικρής έντασης και για $T \ll T_C$, ενώ προοδευτικά εξασθενούν με την αύξηση του H και κοντά στο T_C . Οι ΘΜΑ αναγνωρίζονται πειραματικά είτε έμμεσα μέσω αλάτων της μαγνήτισης προς μικρότερες τιμές αυτής σε βρόχους $m(H)$ ^[21,22] ή άμεσα από μαγνητο-οπτικές τεχνικές ^[23,24]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σταθερότητα της κρίσιμης κατάστασης ενός ΥΑ έχει ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον καθώς η εμφανισή ΘΜΑ περιορίζει σημαντικά την ικανότητα του ΥΑ να διαρρέεται από ρεύματα υψηλής πυκνότητας και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία τεχνολογικών διατάξεων που αποτελούνται από ΥΑ στοιχεία.

1.2 Θεωρία του πιεζοηλεκτρισμού

Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι ένα φαινόμενο ηλεκτρομηχανικής σύζευξης που εμφανίζεται σε ορισμένα διηλεκτρικά υλικά. Τα υλικά αυτά ονομάζονται πιεζοηλεκτρικά (ΠΗ) υλικά και έχουν την ιδιότητα να εμφανίζουν διαφορά δυναμικού όταν ασκείται μηχανική τάση σε αυτά (ευθύ πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο) ή αντίστροφα να παραμορφώνονται μηχανικά (συμπίεση ή εκτόνωση) όταν εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση σε αυτά (ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο), όπως φαίνεται στις εικόνες (1.2.α-β) αντίστοιχα. Μικροσκοπικά, η προέλευση του ΠΗ φαινομένου σχετίζεται με την έλλειψη κέντρου συμμετρίας στη κρυσταλλική δομή των ΠΗ υλικών. Η μειωμένη συμμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας αναδεικνύει μια προτιμητέα κατεύθυνση κατά μήκος του μη-συμμετρικού κρυσταλλογραφικού άξονα, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη τάσης (μηχανικής ή ηλεκτρικής) στα ΠΗ υλικά ^[25]. Για τη μακροσκοπική μελέτη των ΠΗ υλικών ορίζονται διάφοροι συντελεστές που εκφράζουν την ηλεκτρομηχανική τους σύζευξη και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάκριση αυτών με βάση την πιεζοηλεκτρική τους ικανότητα. Αυτοί οι συντελεστές είναι οι εξής, ο πιεζοηλεκτρικός συντελεστής της μηχανικής τάσης (d_{ij}), ο πιεζοηλεκτρικός συντελεστής της ηλεκτρικής τάσης (g_{ij}), ο συντελεστής της ελαστικής συμμόρφωσης (s_{ij}), ο συντελεστής της ελαστικής ακαμψίας (h_{ij}) και τέλος ο συντελεστής της ηλεκτρομηχανικής σύζευξης (k_{ij}) ^[25]. Σημειώνεται ότι οι δείκτες i και j υποδηλώνουν τη διεύθυνση του αίτιου (π.χ. E_{ex} κατά το ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο) και του αιτιατού (π.χ. μηχανική τάση S κατά το ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο). Η εικόνα (1.2.γ) παρουσιάζει ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, στο οποίο φαίνονται οι πιθανές διευθύνσεις της επαγόμενης μηχανικής τάσης που εκφράζονται από τους δείκτες i και j .

Η πιο καλά μελετημένη κατηγορία ΠΗ υλικών είναι αυτή των σιδηροηλεκτρικών (ΣΗ) υλικών λόγω της εφαρμογής τους σε πολλές σύγχρονες διατάξεις ^[25,26]. Τα ΣΗ υλικά είναι τεχνητά υλικά με χημικό τύπο ABO_3 (ή γενικότερα $A(B^I B^{II})O_3$) και περοβσκιτική δομή. Σε αντιστοιχία με τα σιδηρομαγνητικά υλικά, τα ΣΗ υλικά εμφανίζουν μια μετάβαση φάσης σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία Curie (T_{Curie}). Συγκεκριμένα, για $T > T_{\text{Curie}}$ τα ΣΗ υλικά έχουν κυβική δομή και εμφανίζουν παραηλεκτρική συμπεριφορά, ενώ για $T < T_{\text{Curie}}$ τα ΣΗ υλικά αποκτούν τετραγωνική δομή και εμφανίζουν σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικό της σιδηροηλεκτρικής τους συμπεριφοράς είναι η εμφάνιση υστέρησης στην ηλεκτρική πόλωση (P) κατά τη σταδιακή μεταβολή της εφαρμοζόμενης τάσης, δηλαδή του ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} . Στο βρόχο υστέρησης P - E_{ex} των ΣΗ υλικών διακρίνονται τα εξής χαρακτηριστικά μεγέθη: η πόλωση κόρου (P_{sat}), το ηλεκτρικό πεδίο κόρου (E_{sat}), η παραμένουσα πόλωση (P_{rem}) και τέλος το συνεκτικό ηλεκτρικό πεδίο (E_C). Εκτός του βρόχου υστέρησης P - E_{ex} , τα ΣΗ υλικά εμφανίζουν υστέρηση και στις τιμές της μηχανικής τάσης (S) που επάγεται κατά την εφαρμογή E_{ex} (ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο). Δύο ενδεικτικοί βρόχοι υστέρησης P - E_{ex} και S - E_{ex} παρουσιάζονται στην παράγραφο 1.2 του αγγλικού κειμένου. Ένα τυπικό παράδειγμα ΣΗ κεραμικών υλικών είναι το $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ (PZT). Στο διάγραμμα φάσης T - x του



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. (α) Ευθύ πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, κατά το οποίο εξωτερικά εφαρμοζόμενη μηχανική πίεση (σ) επάγει την εμφάνιση τάσης στο συνδεδεμένο βολτόμετρο (V). (β) Ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο κατά το οποίο εξωτερικά εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση ($V_{\varepsilon\xi}$) προκαλεί τη μηχανική παραμόρφωση (τάση) του δείγματος.

PZT και για $T < T_{\text{Curie}}$ (σιδηροηλεκτρική φάση) εκτός της τετραγωνικής φάσης εμφανίζεται και η ρομβοεδρική φάση. Οι δύο αυτές φάσεις διαχωρίζονται από μια περιοχή που ονομάζεται μορφοτροπικό σύνορο φάσεων (ΜΣΦ). Πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του PZT βελτιστοποιούνται για στοιχειομετρία x κοντά στο ΜΣΦ ($x \sim 0.53$), λόγω της συνύπαρξης της τετραγωνικής και της ρομβοεδρικής φάσης επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την αυθόρμητη πόλωση να περιστραφεί μεταξύ πολλών ισοδύναμων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων [27,28].

Μια ειδική κατηγορία ΣΗ υλικών που εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλούς πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές είναι αυτή των “relaxor”-ΣΗ υλικών. Τυπικό παράδειγμα ενός τέτοιου “relaxor”-ΣΗ υλικού είναι το $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT) το οποίο είναι η χημική ένωση ενός “relaxor”-ΣΗ τμήματος (που είναι το PMN με σταθερή αναλογία 1:2 στα στοιχεία Mg και Nb) και ενός κανονικού ΣΗ τμήματος (που είναι το PT). Η βασική ιδιότητα των “relaxor”-ΣΗ υλικών που τα διακρίνει από τα κανονικά ΣΗ υλικά και ταυτόχρονα αιτιολογεί και το ονομά τους, είναι η διευρυμένη μετάβαση φάσης γύρω από την T_{Curie} , έναντι της απότομης μετάβασης φάσης που εμφανίζουν τα κανονικά ΣΗ υλικά [29,30]. Αντίστοιχα με τα κανονικά ΣΗ υλικά, οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των “relaxor”-ΣΗ υλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη στοιχειομετρία x . Μελέτες έδειξαν ότι οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των PMN- x PT βελτιστοποιούνται για x κοντά στο ΜΣΦ (που σε αυτή την περίπτωση είναι $x \sim 0,30$). Λόγω του “relaxor” χαρακτήρα των PMN- x PT, το ΜΣΦ εμφανίζεται να είναι πιο διευρυμένο σε σχέση με το αντίστοιχο ΜΣΦ των PZT. Μάλιστα, στην περίπτωση του PMN- x PT το ΜΣΦ θεωρείται ως μια ξεχωριστή περιοχή στο διάγραμμα φάσης $T-x$ και όχι μια συνοριακή γραμμή που διαχωρίζει τη τετραγωνική από την ρομβοεδρική φάση. Αναλυτικές δομικές μελέτες σε κρυσταλλικά PMN- x PT δείγματα έδειξαν ότι στην περιοχή του διαγράμματος φάσης που καλύπτεται από την ΜΣΦ δεν συνυπάρχει μόνο η τετραγωνική με τη ρομβοεδρική φάση αλλά υπάρχουν και άλλες φάσεις όπως οι μονοκλινικές φάσεις M_A , M_B , M_C και η ορθορομβική φάση [31-33]. Αυτές οι δευτερογενείς φάσεις δεν υπάρχουν ως μεμονωμένες φάσεις με ευδιάκριτα σύνορα μεταξύ τους αλλά λειτουργούν ως ενδιάμεσες φάσεις που γεφυρώνουν την τετραγωνική με τη ρομβοεδρική φάση [31]. Η συνύπαρξη όλων αυτών των φάσεων για στοιχειομετρία x μέσα στο ΜΣΦ δημιουργεί πολλαπλές διευθύνσεις για τη στροφή της πόλωσης διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την ηλεκτρομηχανική σύζευξη αυτών των υλικών [34]. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ένα PZT με $x \sim 0,53$ έχει $d_{33} = 600$ pm/V και $k_{33} = 0,75$ [26], ενώ οι αντίστοιχες τιμές για ένα PMN- x PT με $x \sim 0,30$ είναι 2500 pm/V και 0,94 [35,36].

Τα “relaxor”-ΣΗ υλικά PMN- x PT αποτελούν τις ΠΗ δομικές μονάδες των τεχνητών δομών ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ που θα μελετηθούν στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Για αυτό το λόγο θα συζητηθούν

κάποια ειδικότερα θέματα του πιεζοηλεκτρισμού όπως είναι οι εξισώσεις που περιγράφουν τις ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες των PMN-xPT καθώς και η πιεζοηλεκτρική τους ικανότητα σε κρυογενικές συνθήκες. Παρόλο που οι εξισώσεις δεν μπορούν να περιγράψουν την υστερητική συμπεριφορά της καμπύλης $S-E_{ex}$ (ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο), μπορούν να αναπαραγάγουν με ακρίβεια τη καμπύλη $S-E_{ex}$ μόνο κατά τον κλάδο αύξησης (ή μείωσης) του E_{ex} ^[37]. Η πιο απλή εξίσωση δίνεται από τη γραμμική σχέση $S=A_0+A_1E_{ex}$, όπου το A_0 είναι ένας σταθερός όρος και το A_1 ταυτίζεται με το πιεζοηλεκτρικό συντελεστή της μηχανικής τάσης d_{ij} (pm/V). Δεδομένου ότι στα “relaxor”-ΣΗ υλικά PMN-xPT έχει παρατηρηθεί η έντονη συνεισφορά της ηλεκτροδιαστολής κατά τη μηχανική παραμόρφωση των δειγμάτων, μια πιο καλή προσέγγιση της καμπύλης $S-E_{ex}$ μπορεί να δοθεί από την τετραγωνική σχέση $S=A_0+A_1E_{ex}+A_2E_{ex}^2$, όπου το A_2 αποτελεί το συντελεστή της ηλεκτροδιαστολής (m^4/C^2) του δείγματος.

Δεδομένου ότι τα PMN-xPT αποτελούν τις ΠΗ δομικές μονάδες των τεχνητών δομών ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ είναι σκόπιμο να διευκρινιστεί η πιεζοηλεκτρική ικανότητά τους σε κρυογενικές συνθήκες και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες μικρότερες ή ίσες με την T_C του ΥΑ. Παρόλο που είναι γνωστό ότι η μείωση της θερμοκρασίας υποβαθμίζει τις πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των PMN-xPT δεν έχει ξεκαθαριστεί ακόμη πιο μηχανισμός ευθύνεται για αυτή την εξασθένιση. Για αυτό το λόγο αντί μιας ολοκληρωμένης θεωρίας που θα περιέγραφε επακριβώς την πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά των PMN-xPT σε κρυογενικές συνθήκες, παρατείνεται μια συνοπτική ανασκόπηση δημοσιευμένων ερευνητικών εργασιών που έχουν επικεντρωθεί σε αυτό το θέμα μελέτης. Πιεζοηλεκτρικές μετρήσεις σε PMN-xPT με $x=0,28$ που είναι πολωμένο κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [110], έδειξαν ότι η τιμή του εγκάρσιου πιεζοηλεκτρικού συντελεστή d_{31} στους 70 K μειώνεται στο 40% της τιμής σε θερμοκρασία δωματίου ^[38]. Κατά τη σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας η υποβάθμιση των τιμών του d_{31} δεν είναι συνεχής, αλλά διακόπτεται από μια εκτεταμένη περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 220 K και 120 K όπου το d_{31} δεν μειώνεται, ενώ η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας ($T<120$ K) συνοδεύεται με την επιπλέον μείωση των τιμών του d_{31} έως τους 70 K. Παρόμοια μονότονη συμπεριφορά παρατηρήθηκε κατά τη συγκριτική μελέτη δύο πολωμένων PMN-xPT δειγμάτων με $x=0,28$ και 0,33 στο θερμοκρασιακό παράθυρο 300 K έως 5 K, επιβεβαιώνοντας ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι ανέξαρτητη της στοιχειομετρίας x των δειγμάτων ^[39]. Συγκεκριμένα για το δείγμα PMN-xPT με $x=0,33$ η τιμή του συντελεστή d_{33} (d_{31}) στους 5 K μειώθηκε στο 10 % (9 %) της τιμής του στους 300 K. Τέλος, στις εργασίες ^[40,41] που αφορούν υβριδικές δομές που αποτελούνται από ΠΗ υπόστρωμα PMN-xPT μελετήθηκε συμπληρωματικά η θερμοκρασιακή εξάρτηση του d_{31} σε τρεις μεμονωμένες θερμοκρασίες, στους 300, 90 και στους 10 K, επαληθεύοντας τη μείωση του d_{31} σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στο 25 % της τιμής του στους 300 K. Η εξασθένιση της πιεζοηλεκτρικής ικανότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες υποδεικνύει ότι το PMN-xPT αποτελεί το μοναδικό υποψήφιο ΠΗ υλικό για τις τεχνητές δομές ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ, καθώς οποιοδήποτε άλλο ΠΗ υλικό με μικρότερους συντελεστές στους 300 K θα έχει αμελητέα πιεζοηλεκτρική δράση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Αναφορές

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [2] G. M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960); G. M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1000 (1961).
- [3] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1967).
- [4] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [5] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh Eksperim. I Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [6] A. A. Abrikosov, *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 199 (1957); A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1174 (1957).
- [7] J. B. Ketterson and S. N. Song, *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [8] S. I. Park and T.H.Geballe, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 901(1986).
- [9] S. A. Wolf, J. J. Kennedy and M. Nisenoff, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 145 (1976).
- [10] M. S. M. Minhaj, S. Meepagala, J. T. Chen and L. E. Wenger, *Phys. Rev. B* **49**, 15235 (1994).

- [11] C. Delacour, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 144504 (2011).
- [12] K. S. Il'in, S. A. Vitusevich, B. B. Jin, A. I. Gubin, N. Klein and M. Siegel, *Physica C* **408**, 700 (2004).
- [13] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Vasa and P. Ayyub, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 147003 (2005).
- [14] H. Ebisawa, H. Fukuyama and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2257 (1985).
- [15] A. Finkel'stein, *Phys. B: Condens. Matter* **197**, 636 (1994).
- [16] L. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 901 (1961).
- [17] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [18] J. Simonin, *Phys. Rev. B* **33**, 7830 (1986).
- [19] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962); C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964); C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **41**, 2482 (1970).
- [20] R. G. Mints and A. L. Rakhmanov, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 55 (1981).
- [21] P. Esquinazi, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 12454 (1999).
- [22] D. Stamopoulos, A. Speliotis and D. Niarchos, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1261-1274 (2004); D. Stamopoulos and D. Niarchos, *Physica C* **417**, 69-76 (2004).
- [23] P. Leiderer, J. Boneberg, P. Brull, V. Bujok and S. Herminghaus, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2646 (1993).
- [24] E. Ashulter and T. H. Johansen, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 471 (2004).
- [25] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, U.K. and New York, (1971).
- [26] G. H. Haertling, *J. Am. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [27] S. K. Mishra, D. Pandey and A. P. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1707 (1996); S. K. Mishra, A. P. Singh and D. Pandey, *Philos. Mag. B* **76** (2), 213 (1997).
- [28] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S.-E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **74** (14), 2059 (1999); B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **84** (23), 5423 (2000).
- [29] G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl.)* **28**, 26 (1970).
- [30] L.E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [31] B. Noheba, D. E Cox, G. Shirane, J. Cao and Z. G. Ye, *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).
- [32] Y. Guo, H. Luo, D. Ling, H. Xu, T. He and Z. Yin, *J. Phys.:Condens. Mat.* **15**, L177 (2003).
- [33] G. Xu, D. Viehland, J. F. Li, P. M. Gehring and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **68**, 212410 (2003).
- [34] R. Holland and E. P. EerNisse, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **SU-16**, 173 (1969).
- [35] S. Zhang, S. M. Lee, D. H. Kim, H. Y. Lee and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 683 (2008).
- [36] S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- [37] ANSI/IEEE Standard No. 176-1987, *IEEE Standard on Piezoelectricity*, IEEE, New York (1987).
- [38] F. Wang, S. W. Or, X. Zhao and H. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 182001 (2009).
- [39] F. Martin, H. J. M. ter Brake, L. Lebrun, S. Zhang and T. Shrout, *J. Appl. Phys.* **111**, 104108 (2012).
- [40] S. Trommler, *et. al.*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [41] A. Herklotz, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).

Κεφάλαιο 2

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Τα τελευταία χρόνια αρκετές επιστημονικές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη μελέτη της επίδραση της μηχανικής τάσης σε λεπτά υμένα των οποίων οι ιδιότητες είναι εξαιρετικά ευαίσθητες σε δομικές αλλαγές. Ένα τυπικό παράδειγμα τέτοιων υμενίων είναι τα υμένα μαγνητών (περοβσκίτες του μαγγανίου), των οποίων οι ηλεκτρικές, μαγνητικές και δομικές ιδιότητες επηρεάζονται έντονα όταν υποβάλλονται σε μια μηχανική τάση. Οι πρώτες πειραματικές έρευνες σε λεπτά υμένα μαγνητών μελέτησαν την επίδραση της μηχανικής τάσης που επιβάλλεται σε αυτά μέσω της αναντιστοιχίας του κρυσταλλικού πλέγματος του υμενίου με το υποστρώματος (η οποία ονομάζεται επιταξιακή μηχανική τάση)^[1-3]. Βέβαια, το μέγεθος αυτής της επιταξιακής μηχανικής τάσης είναι πολύ μικρό με αποτέλεσμα να επηρεάζει μόνο τα πρώτα στρώματα του εναποτεθημένου υμενίου. Προκειμένου να αυξηθεί το μέγεθος της μηχανικής παραμορφώσης στην οποία υποβάλλονται τα λεπτά υμένα πρόσφατες μελέτες χρησιμοποιούν ΠΗ υποστρώματα, τα οποία επιτρέπουν τη δυναμική μεταβολή της μηχανικής τάσης μέσω του ανάστροφου ΠΗ φαινομένου^[4-13]. Τα ΠΗ υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα και σε άλλα λεπτά υμένα, όπως για παράδειγμα τα σιδηρομαγνητικά (ΣΜ) υμένα, δίνοντας τη δυνατότητα στους ερευνητές να μελετήσουν την τροποποίηση του μαγνητοελαστικού φαινομένου^[14-23] και του μηχανισμού πόλωσης ανταλλαγής^[24-29] με ελεγχόμενο τρόπο.

Παρά το πλήθος των επιστημονικών ερευνών σχετικά με την επίδραση της επαγόμενης μηχανικής τάσης στις ιδιότητες μαγνητικών υμενίων, τα ΥΑ υμένα δεν έχουν διερευνηθεί τόσο διεξοδικά. Συγκεκριμένα, η επίδραση της επιταξιακής ή της πιεζοηλεκτρικής μηχανικής τάσης έχει μελετηθεί μόνο σε ΥΑ υμένα υψηλής- T_C . Αυτές οι εργασίες συνοψίζονται στην παράγραφο 2.1 αυτού του κεφαλαίου. Η έλλειψη αντίστοιχων ερευνητικών εργασιών σε ΥΑ υμένα χαμηλής- T_C αντισταθμίζεται από πολυάριθμες μελέτες που διερευνούν την επίδραση της μηχανικής τάσης (που δεν είναι ούτε επιταξιακή αλλά ούτε και πιεζοηλεκτρική τάση) στις υπεραγώγιμες ιδιότητες της δια-μεταλλικής ένωσης Nb_3Sn η οποία ανήκει στους ΥΑ χαμηλής- T_C και χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία ΥΑ μαγνητών. Σε γενικές γραμμές όταν η μηχανική τάση χρησιμοποιείται ως μια πειραματική παράμετρος, τότε αυτή μπορεί να αναδείξει τους φυσικούς μηχανισμούς που εμπλέκονται στην πολύπλοκη μικροσκοπική φύση της υπεραγωγιμότητας. Αυτό προκάλεσε το ενδιαφέρον των θεωρητικών επιστημόνων και διάφορα θεωρητικά μοντέλα έχουν προταθεί για να ερμηνεύσουν την επίδραση της μηχανικής τάσης στις ιδιότητες ενός ΥΑ. Αυτά τα θεωρητικά μοντέλα παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

2.1 Θεωρητικές μελέτες στην επίδραση της μηχανικής τάσης στις υπεραγώγιμες ιδιότητες

Οι θεωρητικές μελέτες που διερευνούν την επίδραση της μηχανικής τάσης στις υπεραγώγιμες ιδιότητες μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από τις αμιγώς θεωρητικές μελέτες που βασίζονται σε τροποποιημένες εκφράσεις της θεωρίας GL ενσωματώνοντας την παράμετρο της μηχανικής τάσης στους όρους ελεύθερης ενέργειας του ΥΑ, ενώ η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από μελέτες που προτείνουν θεωρητικά μοντέλα για την ερμηνεία πειραματικών δεδομένων που προέρχονται από αντίστοιχα πειράματα σε ΥΑς.

Οι γενικές παραδοχές της φαινομενολογικής θεωρίας GL επιτρέπουν την εισαγωγή νέων όρων που μπορούν να περιγράψουν έναν ΥΑ στον οποίο ασκείται μια μηχανική τάση. Θεωρώντας έναν ομογενή ΥΑ που βρίσκεται υπό την εφαρμογή μιας ομοιόμορφης ελαστικής μηχανικής τάσης ο Δρ. Shu-Ang Zhou^[30,31] εισήγαγε στους όρους ελεύθερης ενέργειας ενός ΥΑ μια σχέση που περιγράφει έναν ελαστικό ΥΑ. Συγκεκριμένα, πρότεινε ότι για την περίπτωση ενός μηχανικά παραμορφωμένου ΥΑ οι συντελεστές $a(T)$,

$b(T)$ εξαρτώνται όχι μόνο από τη θερμοκρασία αλλά και από το μέγεθος της μηχανικής τάσης (ε) $a(T,\varepsilon)=a_0(\varepsilon)\cdot a'(T)$, $b(T,\varepsilon)=b_0(\varepsilon)\cdot b'(T)$. Αναφορικά με τους όρους $a_0(\varepsilon)$ και $b_0(\varepsilon)$, θεώρησε ότι αυτοί μπορούν να εκφραστούν είτε ως πρώτης τάξεως είτε ως δεύτερης τάξεως προσέγγιση της ελαστικής μηχανικής τάσης $\varepsilon \equiv \varepsilon_{ij}$. Έτσι για μικρές τιμές της μηχανικής τάσης σε έναν ελαστικό YA, η προσέγγιση πρώτης τάξεως (που εκφράζεται ως, $a_0(\varepsilon)=a_0+a_{ij}\cdot\varepsilon_{ij}$) εφαρμόζεται στην απλή περίπτωση μιας γραμμικής ομοαξονικής τάσης, ενώ η προσέγγιση δεύτερης τάξεως (που εκφράζεται ως, $a_0(\varepsilon)=a_0+a_{ij}\cdot\varepsilon_{ij}+1/2\cdot a_{ijkl}\cdot\varepsilon_{ij}\cdot\varepsilon_{kl}$) εφαρμόζεται σε πιο περίπλοκες αλλαγές του σχήματος του YA όπως είναι η διατμητική τάση. Από τη λύση των εξισώσεων GL προκύπτουν οι εκφράσεις των T_C , H_C (θερμοδυναμικό κρίσιμο μαγνητικό πεδίο), H_{C2} (άνω κρίσιμο πεδίο), λ , ξ και της παραμέτρου-GL (κ) ως συνάρτηση της μηχανικής τάσης ε . Χρησιμοποιώντας της προσέγγισης δεύτερης τάξεως, η τελική έκφραση της T_C είναι η εξής,

$$T_C(\varepsilon) = T_{C0} \cdot \left(1 + \Delta_{ij}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}\Xi_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \right) \quad (2.1)$$

όπου T_{C0} αναφέρεται στην τιμή της T_C κατά την αρχική μη-παραμορφωμένη κατάσταση του YA, ενώ οι παράμετροι Δ_{ij} , Ξ_{ijkl} είναι αδιάστατοι σταθεροί όροι που εξαρτώνται από το υλικό. Συγκεκριμένα, ο σταθερός όρος Δ_{ij} μπορεί να λαμβάνει είτε θετικές τιμές (στην περίπτωση συμβατικών YA χαμηλής- T_C) είτε αρνητικές τιμές (στην περίπτωση YA υψηλής- T_C). Οι θετικές τιμές του Δ_{ij} συνεπάγονται ότι η T_C μειώνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης που δέχεται ένας YA, ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν το Δ_{ij} λαμβάνει αρνητικές τιμές.

Στα πλαίσια της θεωρίας GL ο Δρ. Youhe Zhou προσδιόρισε ένα απλό μαθηματικό μοντέλο για τη μελέτη της επίδρασης της μηχανικής τάσης στις ιδιότητες του YA όπως είναι η κυματοσυνάρτηση Ψ , το ξ , το H_{C1} , το H_{C2} και η πυκνότητα ρεύματος διάζευξης (depairing current density J_{dep}) [33-38]. Οι έρευνες του διαφέρουν από τις προηγούμενες μελέτες καθώς θεώρησε ότι σε ένα μηχανικά παραμορφωμένο YA η ενέργεια της ελαστικής μηχανικής τάσης, F_{ela} , και η ενέργεια αλληλεπίδρασης (μεταξύ της υπεραγωγίσιμης συμπίκνωσης και της μηχανικής τάσης του κρυσταλλικού πλέγματος), F_{int} , συμβάλλουν στην συνολική ελεύθερη ενέργεια ενός YA ως ανεξάρτητοι όροι. Ως εκ τούτου πρότεινε ότι η συνολική ελεύθερη ενέργεια ενός μηχανικά παραμορφωμένου YA μπορεί να δοθεί ως το άθροισμα αυτών των όρων,

$$F = F_S + F_{ela} + F_{int},$$

$$F_{ela} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.2)$$

$$F_{int} = -\alpha\theta|\Psi|^2 - \frac{1}{2}\beta\theta|\Psi|^4$$

όπου F_S είναι η ελεύθερη ενέργεια του YA, C_{ijkl} εκφράζει την ελαστικότητα του YA, ε_{ij} (οι ε_{kl}) εκφράζει τη μηχανική τάση ως ένας τανυστής δεύτερης τάξης, $\theta=\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz}$ χαρακτηρίζει τη συνολική μεταβολή του όγκου του YA, ενώ τέλος οι όροι α , β είναι οι παράμετροι σύζευξης. Σύμφωνα με την ανάλυση του Δρ. Youhe Zhou οι παράμετροι α , β μπορούν να είναι είτε σταθερές και ανεξάρτητες της μηχανικής τάσης (απλή περίπτωση), είτε εξαρτώμενες από αυτή (γενική περίπτωση).

Δεδομένου ότι η μηχανική τάση ενός YA επιδρά ενδογενώς στην υπεραγωγίσιμη κατάσταση, αναμένεται ότι αυτή θα τροποποιεί την κυματοσυνάρτηση Ψ . Στην απλή περίπτωση, οι αναλυτικές λύσεις των εξισώσεων (2.2) έδειξαν ότι το Ψ μειώνεται (αυξάνεται) όταν ο YA επιμηκύνεται (συμπιέζεται). Στην γενική περίπτωση, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μηχανική τάση επιδρά με διαφορετικό τρόπο σε έναν YA πρώτου είδους και σε έναν YA δεύτερου είδους. Επιπλέον, για την περίπτωση λεπτών υμενίων με $d_{YA}<6$ μm η μηχανική τάση τροποποιεί την παράμετρο τάξης n ($n=\Psi/\Psi_\infty$) και η επίδραση της γίνεται πιο ισχυρή για $d_{YA}<2$ μm , ενώ για $d_{YA}>6$ μm η επίδραση της μηχανικής τάσης εξασθενεί προοδευτικά. Έτσι, ο Δρ. Youhe Zhou κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε έναν μηχανικά παραμορφωμένο YA θα πρέπει η μηχανική τάση να λαμβάνεται υπόψη κατά τον ορισμό της κυματοσυνάρτησης Ψ [34]. Παρά τη σπουδαιότητα αυτού, η επίδραση

της μηχανικής τάσης στην κυματοσυνάρτηση Ψ μπορεί να αξιοποιηθεί μόνο θεωρητικά και όχι πειραματικά. Λόγω αυτής της μη-συμβατότητας μεταξύ πειράματος και θεωρίας ο Δρ. Youhe Zhou ^[34] μελέτησε την επίδραση της μηχανικής τάσης στο ξ , διότι οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές του ξ μπορούν να συγκριθούν άμεσα με τις πειραματικά εκτιμώμενες τιμές αυτού. Τα θεωρητικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το ξ μειώνεται με την αύξηση του θ (εφελκυστική μηχανική τάση), ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε όταν το θ μειώνεται (συμπιεστική μηχανική τάση).

Συνεχίζοντας με τα μεγέθη της υπεραγωγιμότητας που επιτρέπουν την ποιοτική σύγκριση μεταξύ θεωρητικών προβλέψεων και πειραματικών αποτελεσμάτων, ο Δρ. Youhe Zhou μελέτησε την επίδραση της μηχανικής τάσης στο H_{C1} , στο H_{C2} και τέλος στο J_{dep} ^[35-37]. Παρατήρησε λοιπόν ότι το H_{C1} αυξάνεται με την αύξηση της απόλυτης τιμής του θ και η συνάρτηση $H_{C1}(\theta)$ είναι παραβολική. Αντίστοιχα με το H_{C1} , το H_{C2} έδειξε παρόμοια παραβολική συμπεριφορά με το θ . Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η συμπεριφορά του H_{C2} έχει παρατηρηθεί σε ανεξάρτητες πειραματικές εργασίες ^[38-40]. Σχετικά με το J_{dep} , ο Δρ. Youhe Zhou ^[35,36] μελέτησε την επίδραση της μηχανικής τάσης για την ιδανική περίπτωση ΥΑ λεπτών υμενίων με $d_{YA} \ll \lambda$ όπου η πυκνότητα ηλεκτρονίων θεωρήθηκε ομοιόμορφη καθώς επίσης θεώρησε ότι η πυκνότητα ρεύματος ρέει σε όλον τον όγκο του ΥΑ. Κάτω από τις προϋποθέσεις, παρατήρησε ότι τόσο η μηχανική συμπίεση όσο και η μηχανική επιμήκυνση οδηγούν στη μείωση του J_{dep} με αποτέλεσμα η $J_{dep}(\theta)$ να περιγράφεται από μια παραβολική συνάρτηση, η οποία ταριάζει απόλυτα με τη συνάρτηση που αναπαράγει τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα στην εργασία ^[41]. Στη συνέχεια μελέτησε την τροποποίηση του J_{dep} κατά την επιβολή διατμητικής τάσης στον ΥΑ, όπου παρατήρησε ότι η διατμητική τάση κυριαρχεί της απλής γραμμικής και ομοαξονικής μηχανικής τάσης οδηγώντας σε μια περαιτέρω μείωση του J_{dep} ^[36]. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν το J_C . Ωστόσο, οι υποκείμενοι φυσικοί μηχανισμοί που ερμηνεύουν το J_{dep} και το J_C (επομένως τις αλλαγές τους λόγω της μηχανικής τάσης) είναι εντελώς διαφορετικοί. Είναι γνωστό ότι η μείωση του J_C λόγω μηχανικής τάσης σχετίζεται με την τροποποίηση του μηχανισμού καρφώματος των φλαξονίων, κάτι που δεν περιλαμβάνεται στο θερμοδυναμικό μέγεθος J_{dep} .

Παρά το γεγονός ότι τα παραπάνω θεωρητικά μοντέλα απέδειξαν ότι η μηχανική τάση τροποποιεί τις υπεραγωγίμες ιδιότητες, τα αποτελέσματά τους δε μπορούν να συγκριθούν ποσοτικά με πειραματικά αποτελέσματα. Ωστόσο, έχουν προταθεί και άλλα θεωρητικά μοντέλα τα οποία ερμηνεύουν και αναπαράγουν τα αποτελέσματα που προέρχονται από πειράματα μηχανικής τάσης σε ΥΑΣ. Τέτοια αναλυτικά πειράματα έχουν διεξαχθεί σε υπεραγωγίμα καλώδια της χημικής ένωσης Nb_3Sn ^[42-46], λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους στην τεχνολογία υπεραγωγίων μαγνητών. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι το T_C , το H_{C2} και το J_C τροποποιούνται ακολουθώντας μια αντιστρεπτή και παραβολική συμπεριφορά.

Η αντιστρεπτή συμπεριφορά των T_C , H_{C2} και J_C κατά τη βαθμιαία μεταβολή της μηχανικής τάσης υποδηλώνει ότι η τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων έχει μικροσκοπική προέλευση. Υπό το πρίσμα αυτής της θεώρησης, επανεξετάστηκε η θεωρία BCS και το μοντέλο Allen-Dynes από τους Δρ. L. R. Testardi ^[47,48] και Δρ. D. O. Welch ^[49], αντίστοιχα, προκειμένου να συμπεριληφθεί η μηχανική τάση στην έκφραση της T_C . Σύμφωνα με αυτές τις εργασίες, η εξάρτηση της T_C από τη μηχανική τάση μπορεί να περιγραφεί ως εξής,

$$T_C(\varepsilon) = T_{C,m} \cdot s(\varepsilon)^{1/\varpi} \quad (2.3)$$

όπου $T_{C,m}$ είναι η μέγιστη τιμή της T_C και ϖ είναι μια αδιάστατη σταθερή παράμετρος που αντικατοπτρίζει την επίδραση της μηχανικής τάσης στο λ και στο $N(E_F)$ ^[50]. Συνεχίζοντας με το H_{C2} , ο Δρ. L. W. Ekin ^[44] πρότεινε μια έκφραση για το $H_{C2}(T, \varepsilon)$ λαμβάνοντας υπόψη του την εξάρτηση των λ και $N(E_F)$ από τη μηχανική τάση. Η έκφραση αυτή δίνεται ως εξής,

$$H_{C2}(T, \varepsilon) = H_{C2,m}(0) \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^n \right) \cdot s(\varepsilon)^{1/\varpi} \quad (2.4)$$

όπου το $H_{C2,m}(0)$ αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή του H_{C2} σε $T=0$ K και το n είναι μια σταθερά που για την περίπτωση του Nb_3Sn ισούται με 1,52. Είναι λογικό να σκεφτεί κανείς ότι οποιαδήποτε μεταβολή του κρυσταλλικού πλέγματος του ΥΑ προκαλεί αλλαγή στη μικροδομή του ΥΑ, η οποία επιδρά σημαντικά στην αλληλεπίδραση των φλαξονίων με τις ατέλειες στο εσωτερικό του ΥΑ. Αν και οι αλλαγές του J_C μπορούν να ερμηνευτούν από τις αντίστοιχες μεταβολές των T_C και H_{C2} που προκαλεί η μηχανική τάση, ο Δρ. L. W. Ekin^[44] συμπεριέλαβε στην έκφραση του $J_C(H,T,\varepsilon)$ και την επίδραση της μηχανικής τάσης στις δυνάμεις καρφώματος των φλαξονίων. Η τελική έκφραση αυτού είναι η εξής,

$$J_C(H,T,\varepsilon) = \sqrt{2} \cdot C \cdot \mu_0 \cdot H_{C2}(0) \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_C(\varepsilon)}\right)^2\right) \cdot \left(\frac{H}{H_{C2}(T,\varepsilon)}\right)^{p-1} \cdot \left(1 - \left(\frac{H}{H_{C2}(T,\varepsilon)}\right)\right)^q \quad (2.5)$$

όπου C , p και q είναι παράμετροι προσομοίωσης.

Όπως φαίνεται από τις μαθηματικές σχέσεις (2.2)-(2.5), οι τελικές εκφράσεις των T_C , H_{C2} και J_C σε σχέση με το ε προκύπτουν αφού υιοθετηθεί μια έκφραση για τον όρο, $s(\varepsilon)$. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν τέσσερα μοντέλα που περιγράφουν τη σχέση $s(\varepsilon)$ σχετικά με το χαρακτήρα της μηχανικής τάσης. Το πρώτο μοντέλο^[44] είναι ένα εκθετικό μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται όταν η μηχανική τάση είναι μονοδιάστατη και λαμβάνει μικρές τιμές, ενώ το δεύτερο μοντέλο^[51,52] προσεγγίζει με ακρίβεια μια ισχυρή τρισδιάστατη συμπίεστική μηχανική τάση. Το τρίτο μοντέλο^[53] περιγράφει με ακρίβεια αξονικές μηχανικές τάσεις και τέλος το τέταρτο μοντέλο^[55-57] περιγράφει τον τρισδιάστατο χαρακτήρα της μηχανικής τάσης και ενσωματώνει ταυτόχρονα τις επαγόμενες αλλαγές στο φωνονικό κλάδο του ΥΑ.

2.2 Πειραματικές μελέτες στην επίδραση της πιεζοηλεκτρικής μηχανικής τάσης στις ιδιότητες υπεραγώγιμων στοιχείων υψηλής- T_C

Οι πρώτες πειραματικές μελέτες που διερεύνησαν την επίδραση της μηχανικής τάσης στις υπεραγώγιμες ιδιότητες λεπτών ΥΑ υμενίων υψηλής- T_C πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη λεγόμενη επιταξιακή μηχανική τάση. Η χρήση υποστρωμάτων με μεγαλύτερες (μικρότερες) πλεγματικές σταθερές από ότι αυτές των εναποτετημένων ΥΑ υμενίων έχει ως αποτέλεσμα τα ΥΑ υμένια να υποβάλλονται σε μια συμπίεστική (εφελκυστική) μηχανική τάση. Δεδομένου ότι οι παράλληλες στο επίπεδο συνιστώσες (ε_{ab}) και η κάθετη συνιστώσα (ε_c) της επαγόμενης επιταξιακής τάσης έχουν αντίθετο πρόσημο, η συνέργιά τους αναμένεται να τροποποιεί σημαντικά τη μικροδομή των ΥΑ υμενίων με αποτέλεσμα την αλλαγή της T_C . Αρκετές δημοσιευμένες εργασίες^[58-64] έχουν αναφέρει σημαντικές αλλαγές στην T_C λεπτών υμενίων $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) που έχουν εναποτεθεί σε διάφορα υποστρώματα. Τέτοια υποστρώματα για την περίπτωση υμενίων LSCO με $a=3.777$ Å είναι, το $SrTiO_3$ (STO) με $a=3.905$ Å και το $LaSrAlO_4$ (LSAO) με $a=3.755$ Å, όπου η επιβληθείσα επιταξιακή τάση μειώνει ή αυξάνει αντίστοιχα τη T_C των υμενίων LSCO. Εκτός των μελετών που έγιναν σε μικτά οξειδία χαλκού (cuprates, όπως είναι το LSCO), πρόσφατες μελέτες σε ΥΑ υμένια όπως είναι το $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$ (BFCA ή Ba-122) και το $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ (FST ή Fe-155) έδειξαν ότι μια συμπίεστική επιταξιακή τάση αυξάνει την τιμή της T_C ^[65,66]. Ωστόσο, σε όλες αυτές τις μελέτες υπάρχουν κάποιοι επιπλέον παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μετρούμενη μεταβολή της T_C . Για παράδειγμα η περιεκτικότητα του υμενίου σε οξυγόνο καθώς επίσης και η διάταξη των μορίων του οξυγόνου στη διεπαφή έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της T_C από δείγμα σε δείγμα ακόμα και όταν το πάχος και το υπόστρωμα είναι σταθερά.

Ένας τρόπος για να απομονωθεί η επίδραση της μηχανικής τάσης στη T_C και ταυτόχρονα να εξαιρεθούν όλες οι μικροσκοπικές παράμετροι που επηρεάζουν τη τιμή της T_C , είναι να λαμβάνονται οι τροποποιημένες τιμές της T_C για ένα δείγμα κάθε φορά και όχι για μια σειρά δειγμάτων. Για να επιτευχθεί αυτό ένα ΥΑ υμένιο με πάχος d_{YA} εναποτείνεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες κάθε φορά, σε ένα ΠΗ υπόστρωμα. Έτσι με δεδομένη την περιεκτικότητα οξυγόνου στο ΥΑ υμένιο και με σταθερή πλεγματική αναστιστοίχια

μεταξύ υμενίου και υποστρώματος, μπορεί κάποιος να μελετήσει δυναμικά την επίδραση της επαγόμενης πιεζοηλεκτρικής τάσης αλλάζοντας απλά την εφαρμοζόμενη τάση στο ΠΗ υπόστρωμα (ανάστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο). Τα ΠΗ υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως υποστρώματα είναι τα PMN-xPT. Ο δομικός και υπεραγωγίσιμος χαρακτηρισμός YA υψηλής- T_C , όπως είναι το $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) και το LSCO, εναποτεθημένα επιταξιακά σε υποστρώματα PMN-xPT, έδειξε ότι λόγω της υψηλής πλεγματικής αναντιστοιχίας μεταξύ τους απαιτείται η εναπόθεση ενός ενδιάμεσου στρώματος προκειμένου να αναπτυχθούν YA υμένια προσανατολισμένα κατά τον *c*-άξονα τους [67,68].

Οι πειραματικές μελέτες που χρησιμοποιούν ΠΗ υποστρώματα PMN-0,28PT για τη δυναμική μεταβολή της μηχανικής τάσης που επιβάλλεται σε YA υμένια υψηλής- T_C είναι περιορισμένες σε αριθμό [69-72,78]. Αναλυτικά στις μελέτες [69-72] διερευνούνται τα εξής YA υμένια υψηλής- T_C , YBCO (με $\delta \approx 0$) με πάχοι 200 και 300 nm και YBCO (με $\delta \approx 0,5$), LSCO ($x=0,15$), BFCA υμένια με πάχος 300 nm. Οι φυσικές ιδιότητες αυτών των υβριδικών (ΠΗ/YA) προσδιορίστηκαν ηλεκτρικά από καμπύλες $R(T)$. Στην περίπτωση της υβριδικής δομής που αποτελείται από υμένιο YBCO με $\delta \approx 0$ και με πάχος 200 nm ένα ενδιάμεσο στρώμα $SrRuO_3$ πάχους 100 nm έχει εναποτεθεί μεταξύ του υποστρώματος PMN-0,28PT και του YA υμενίου για να μειωθεί η πλεγματική τους αναντιστοιχία. Σε αυτή την υβριδική δομή κατά την εφαρμογή $E_{εξ} \leq 10$ kV/cm μια αντιστρεπτή μεταβολή της T_C παρατηρήθηκε με μέγιστη μετατόπιση της τάξης των 100 mK [69]. Σε όλες τις υπόλοιπες υβριδικές δομές, υμένια YBCO με πάχος 300 nm εναποτέθηκαν απευθείας στην επιφάνεια των PMN-0,28PT υποστρωμάτων και τα αποτελέσματα αυτών έδειξαν ότι η ευαισθησία της T_C με την επαγόμενη πιεζοηλεκτρική τάση διαφοροποιείται σε YBCO υμένια με $\delta \approx 0$ και με $\delta \approx 0,5$ [71]. Συγκεκριμένα κατά την εφαρμογή $E_{εξ} = 10$ kV/cm, η T_C μετατοπίζεται κατά 45 mK για την περίπτωση υμενίων YBCO με $\delta \approx 0$, ενώ στην περίπτωση υμενίων YBCO με $\delta \approx 0,5$ η T_C μετατοπίζεται κατά 230 mK. Αυτή η διαφοροποίηση στη μεταβολή της T_C μεταξύ διαφορετικών υμενίων YBCO (με ίδιο πάχος) αποδόθηκε στη διάταξη των μορίων οξυγόνου στο εσωτερικό του YA. Ανεξάρτητα πειράματα στα οποία ασκείται πίεση σε κρυστάλλους YBCO κατά μήκος των αξόνων *x*, *y* που είναι παράλληλοι στο επίπεδο του YA, έδειξαν ότι η T_C μεταβάλλεται με διαφορετικό τρόπο όταν ο κρύσταλλος συμπιέζεται κατά μήκος του *x* και του *y* άξονα [73]. Δεδομένου ότι η επιβληθείσα τάση στα υμένια YBCO από το υπόστρωμα PMN-0,28PT δεν έχει προτιμητέα διεύθυνση (ανάμεσα στους άξονες *x* και *y*), είναι αναμενόμενο ότι στην περίπτωση του YBCO με $\delta \approx 0$ η ισοδύναμη αλλά αντίθετη επίδραση της τάσης στους άξονες *x* και *y* έχει ως αποτέλεσμα την ελάχιστη μεταβολή της T_C , ενώ στην περίπτωση του YBCO με $\delta \approx 0,5$ η μεταβολή της T_C θα είναι πιο ισχυρή. Για το υμένιο LSCO πάχους 300 nm που έχει εναποτεθεί σε PMN-0,28PT υπόστρωμα με ενδιάμεσο στρώμα $CaTiO_3$, μια μείωση της T_C κατά 400 mK παρατηρήθηκε για $E_{εξ} = +10$ kV/cm ενώ αυτή η μετατόπιση της T_C ήταν αντιστρεπτή κατά τη διακύμανση του $E_{εξ}$ μεταξύ +10 kV/cm (επαγόμενη εφελκυστική πρಾಮόρφωση) και -10 kV/cm (επαγόμενη συμπιεστική τάση) [70]. Τέλος, για το υμένιο BFCA πάχους 300 nm που έχει εναποτεθεί σε PMN-0,28PT υπόστρωμα με ενδιάμεσο στρώμα $SrTiO_3$ μια αντιστρεπτή μεταβολή της T_C κατά 200 mK παρατηρήθηκε για $E_{εξ} = +10$ kV/cm [71,72].

Πρόσφατα μια νέα κατηγορία YA, αυτή που αποτελείται από χημικές ενώσεις σιδήρου, έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων καθώς υπάρχουν ανοιχτά ερωτήματα σχετικά με τις υπεραγωγίσιμες ιδιότητές τους όπως είναι, η συμπεριφορά της υπεραγωγίσιμης μετάβασης [73] και η δισδιάστατη/τριδιάστατη συμπεριφορά της υπεραγωγιμότητας [74]. Ορμόμενος από αυτά τα θεμελιώδη ζητήματα καθώς και από προηγούμενες μελέτες που έδειξαν αύξηση της T_C στο FeSe υπό την εφαρμογή πίεσης 8,9 GPa [75] ή από την επαγόμενη επιταξιακή τάση σε υμένια αυτού [76,77], ο Δρ. Z. Lin [78] μελέτησε τις υπεραγωγίσιμες ιδιότητες υμενίων FST (πιο συγκεκριμένα Fe-137) διαφορετικού πάχους εναποτεθημένα σε PMN-xPT υποστρώματα. Κατά την εφαρμογή $E_{εξ}$ σε αυτές τις ετεροδομές παρατήρησε μια αύξηση της T_C με την αύξηση του $E_{εξ}$. Αυτή η αύξηση της T_C αποδόθηκε στη προοδευτική μείωση της συμπιεστικής επιταξιακής μηχανικής τάσης λόγω της αυξανόμενης εφελκυστικής παραμόρφωσης που επάγεται από το PMN-xPT καθώς αυξάνεται το $E_{εξ}$. Ωστόσο, η μεταβολή της T_C έδειξε μια περίεργη συμπεριφορά σε σχέση με το πάχος των FST υμενίων.

Συγκεκριμένα, το υμένιο με πάχος 100 nm παρουσιάζει μια αύξηση της T_C κατά 5 % ενώ το παχύτερο υμένιο με πάχος 400 nm παρουσιάζει μια αύξηση της τάξης του 15 %. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο διαφορετικό βαθμό επίδραση που έχει η συμπιεστική πιεζοηλεκτρική μηχανικής τάσης έναντι της εφελκυστική επιταξιακής μηχανικής τάσης των FST υμενίων. Βρέθηκε ότι η επιταξιακή μηχανική τάση επιδρά σημαντικά στις ιδιότητες των λεπτών υμενίων με πάχος μικρότερο των 200 nm, ενώ για μεγαλύτερα πάχοι η επαγόμενη πιεζοηλεκτρική τάση γίνεται ισχυρότερη και είναι αυτή πλέον που αλλάζει τις υπεραγόμενες ιδιότητες των υμενίων.

Αναφορές

- [1] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S. W. Cheong, and R. B. van Dover, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 140 (1997).
- [2] H. L. Ju, K. M. Krishnan and D. Lederman, *J. Appl. Phys.* **83**, 7073 (1998).
- [3] Q. Can, R. A. Cao, C. B. Eom, J. L. Garrett and M. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 978 (1998).
- [4] X. J. Chen, S. Soltan, H. Zhang and H.-U. Habermeier, *Phys. Rev. B* **65**, 174402 (2002).
- [5] C. Thiele, K. Dorr, L. Schultz, E. Beyreuther and W.-M. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162512 (2005).
- [6] R. K. Zheng, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 094427 (2006).
- [7] R. K. Zheng, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **99**, 123714 (2006).
- [8] R. K. Zheng, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy and H. S. Luo, *Phys. Rev. B* **75**, 212102 (2007).
- [9] C. Thiele, K. Dorr, O. Bilani, J. Rodel and L. Schultz, *Phys. Rev. B* **75**, 054408 (2007).
- [10] R. K. Zheng, H.-U. Habermeier, H. L. Chan, C. L. Choy and H. S. Luo, *Phys. Rev. B* **80**, 104433 (2009).
- [11] R. R. Jia, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 104418 (2010).
- [12] S. Y. Wang and J. Cao, *EPL* **95**, 57001 (2011).
- [13] F. A. Cullar, *et. al.*, *Nat. Comm.* **5215** (2014).
- [14] E. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott and N. D. Mathur, *Nat. Mater.* **6**, 348 (2007).
- [15] S. Sahoo, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 092108 (2007).
- [16] N. Moutis, D. Suarez-Sandoval and D. Niarchos, *J. Magn. and Magn. Mat.* **320**, 1050 (2008).
- [17] S. Geprägs, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 142509 (2010).
- [18] J.-H. Kim, K.-S. Ryu, J.-W. Jeong and S.-C. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 252508 (2010).
- [19] N. Lei, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 012404 (2011).
- [20] S. Brivio, D. Petti, R. Bertacco and J. C. Cezar, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 092505 (2011).
- [21] T. Wu, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 07D732 (2011).
- [22] T. Wu, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 262504 (2011).
- [23] T. H. E. Lahtinen, K. J. A. Franke and S. van Dijken, *Scientific Reports* **2**, 258 (2012).
- [24] Ch. Binek, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications, Chapter 6*, Springer Science and Business Media, Dordrecht Heidelberg, London New York (2009).
- [25] S. Polisetty, W. Echtenkamp, K. Jones, X. He, S. Sahoo and Ch. Binek, *Phys. Rev. B* **82**, 134419 (2010).
- [26] M. Liu, J. Lou, S. Li and N. X. Sun, *Adv. Fun. Mater.* **21**, 2593 (2011).
- [27] S. Rizwan, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **114**, 104108 (2013).
- [28] R. Moubah, *et. al.*, *AIP Adv.* **3**, 022113 (2013).
- [29] Y. T. Yang, *et. al.*, *J. Alloys Comp.* **619**, 1-4 (2015).
- [30] Shu-ang Zhou, *Electrodynamics Theory of Superconductors*, IEE Electromagnetic waves series 34, Peter Peregrinus Ltd, England (1991).
- [31] Shu-ang Zhou, *Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity*, John Wiley and Sons Inc, (1999).
- [32] S. A. Zhou, *Phys. Rev. B* **50**, 354 (1994).
- [33] H. Yong, F. Liu and Y. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162505 (2010).
- [34] H. Yong, F. Xue and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **108**, 103917 (2010).
- [35] H. Yong, F. Xue and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **110**, 033905 (2011).
- [36] H. Yong and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **111**, 053929 (2012).
- [37] A. He, H. Yong, C. Xue and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **112**, 053913 (2012).
- [38] S. A. Keys, N. Koizumi and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 991 (2002).

- [39] W. D. Markiewicz, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 054004 (2008).
- [40] X. F. Lu, D. M. J. Taylor, and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 105016 (2008).
- [41] M. Sugano, K. Shikimachi, N. Hirano and S. Nagaya, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 085013 (2010).
- [42] C. B. Muller and E. Saur, *Adv. Cryog. Eng.* **8**, 574 (1963).
- [43] J. W. Ekin, *IEEE Trans. Magn.* **13**, 127 (1977).
- [44] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [45] J. W. Ekin, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 658 (1981).
- [46] J. W. Ekin, *Adv. Cryog. Eng. (Materials)* **30**, 823 (1984).
- [47] L.R. Testardi, *Phys. Rev.* **3B**, 95 (1971).
- [48] L.R. Testardi, *Phys. Rev.* **5B**, 4342 (1972).
- [49] D.O. Welch, *Adv. Cryo. Eng. (Materials)* **26**, 48 (1980).
- [50] D. M. J. Taylor and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, S241-245 (2005).
- [51] B. ten Haken, A. Godeke and H. H. J. ten Kate, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 1909 (1995).
- [52] B. ten Haken, A. Godeke and H. H. J. ten Kate, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 2739 (1996).
- [53] S. A. Keys and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 1097 (2003).
- [54] J. W. Ekin, *Experimental techniques for low-temperature measurements*, Oxford University Press, New York (2006).
- [55] W. D. Markiewicz, *Cryogenics* **44**, 767 (2004).
- [56] W. D. Markiewicz, *Cryogenics* **44**, 895 (2004).
- [57] W. D. Markiewicz, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15**, 3368 (2005).
- [58] H. L. Kao, J. Kwo, R. M. Fleming, M. Hong, and J. P. Mannaerts, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2748 (1991).
- [59] H. Sato and M. Naito, *Physica (Amsterdam)* **274C**, 221 (1997).
- [60] H. Sato, M. Naito and H. Yamamoto, *Physica (Amsterdam)* **280C**, 178 (1997).
- [61] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine and E. Machler, *Nature (London)* **394**, 453 (1998).
- [62] W. D. Si, H.-C. Li and X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2839 (1999).
- [63] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **61**, 12447 (2000).
- [64] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov and I. Sveklo, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107001 (2002).
- [65] E. Bellingeri, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 102512 (2010).
- [66] K. Iida, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 192501 (2009).
- [67] S. Trommler, *et. al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **234**, 012045 (2010).
- [68] Y. Yu, X. Zhang, J. W. Wang and Y. G. Zhao, *J. Crys. Gro.* **354**, 98 (2012).
- [69] R. Huhne, *et. al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 075020 (2008).
- [70] S. Trommler, *et. al.*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [71] P. Pahlke, S. Trommer, B. Holtzapfel, L. Schultz and R. Huhne, *J. Appl. Phys.* **113**, 123907 (2013).
- [72] S. Trommler, *et. al.*, *J. Phys.: Conf. Series* **507**, 012049 (2014).
- [73] R. Scheider, *et. al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **26**, 455701 (2014).
- [74] R. I. Rey, *et. al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 075001 (2014).
- [75] S. Medvedev, *et. al.*, *Nat. Mater.* **8**, 630 (2009).
- [76] Q. Y. Wang, *et. al.*, *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [77] J. F. Ge, Z. L. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu and J. F. Jia, *Nat. Mater.* **14**, 285 (2015).
- [78] Z. Lin, *et. al.*, *Sci. Rep.* **5**, 14133 (2015).

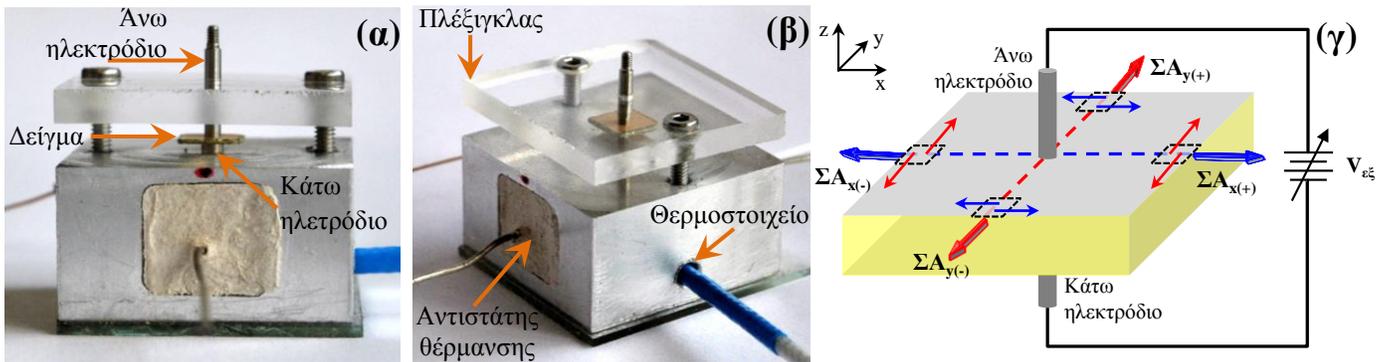
Κεφάλαιο 3

Πειραματικές τεχνικές

Για την κατασκευή των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb που μελετώνται στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές. Συγκεκριμένα, τα ΠΗ υποστρώματα PMN-xPT με διαστάσεις $6 \times 5 \times (0.5-0.8) \text{ mm}^3$ παρασκευάστηκαν με τη τεχνική Bridgman από τον καθηγητή S. J. Zhang ^[1,2], ενώ οι εναποθέσεις των υμενίων Nb έγιναν με τη τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής. Οι εναποθέσεις των υμενίων Nb έγιναν στη διάταξη Edwards 306A (Edwards, Sanborn, NY, USA) με στόχους Nb καθαρότητας 99,90-99,98 % (Materion, OH, USA και Yixing Kexing Alloy Material Co., LTD, Jiangsu, China). Οι συνθήκες εναπόθεσης των υμενίων Nb ήταν οι εξής: ιοντοβολή συνεχούς τάσης (DC) ισχύος 46 W σε περιβάλλον αερίου Ar (καθαρότητας 99,999 %) υπό πίεση $3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στη παρασκευή λεπτών υμενίων Nb υψηλής υπεραγωγιμής ποιότητας. Για αυτό το σκοπό εφαρμόστηκε ένα αυστηρό πρωτόκολλο εναπόθεσης με στόχο τη βελτιστοποίηση του κενού στο θάλαμο εναποθέσεων. Το πρωτόκολλο αυτό περιλαμβάνει εκτεταμένες προ-εναποθέσεις Nb διάρκειας 3 ωρών με ταυτόχρονη εξωτερική ψύξη του θαλάμου χρησιμοποιώντας μια αυτοσχέδια κρυο-παγίδα υγρού αζώτου. Περισσότερες λεπτομέρειες για τις μεθόδους παρασκευής και το πρωτόκολλο εναποθέσεων αναφέρονται στην παράγραφο 3.1 του αγγλικού κειμένου.

Ο δομικός (κρυσταλλογραφικός) χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική Περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (ΠΑΧ). Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε (D500, Siemens) αποτελείται από πηγή CuK α (με μήκος κύματος $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) και έχει ρυθμιστεί να λειτουργεί σε γεωμετρία Bragg-Brentano. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (ΜΑΔ) χρησιμοποιώντας το μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας Solver PRO σε λειτουργία απλής-διέλευση και ημι-επαφής μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και της ακίδας. Ο μαγνητικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε χρησιμοποιώντας ένα μαγνητόμετρο υπεραγωγιμής κβαντικής συμβολής (ΜΥΚΣ) 5,5 T (Quantum Design, San Diego, CA, USA). Το συγκεκριμένο μαγνητόμετρο επιτρέπει τη μέτρηση ισοπεδιακών και ισοθερμικών καμπυλών μαγνήτισης για θερμοκρασίες μεταξύ 2 K και 400 K. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις μαγνητικές μετρήσεις το μαγνητικό πεδίο (H) είναι παράλληλο στην επιφάνεια των δειγμάτων. Περισσότερες λεπτομέρειες για την αρχή λειτουργίας των διατάξεων δομικού, μορφολογικού και μαγνητικού χαρακτηρισμού δίνονται στις αντίστοιχες παραγράφους 3.2.i-iii, του αγγλικού κειμένου.

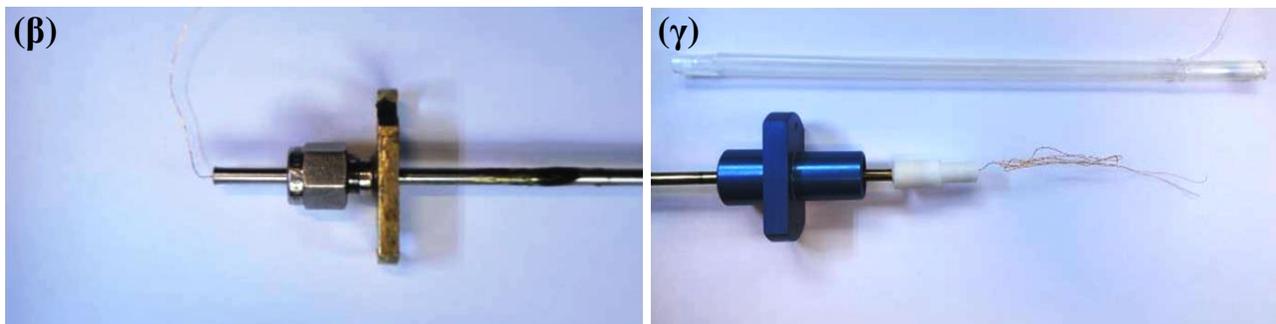
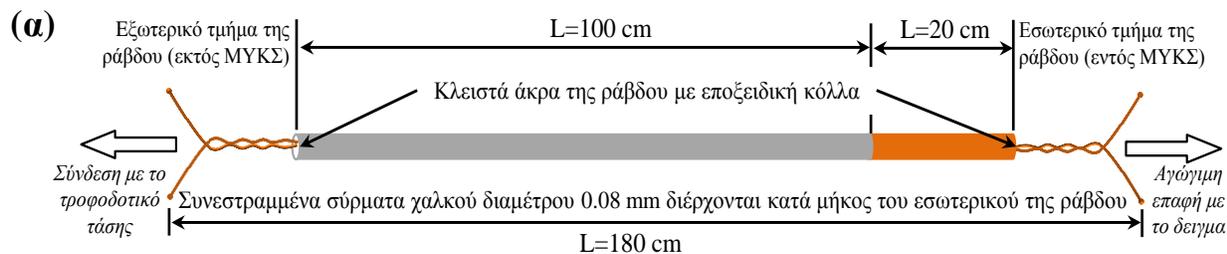
Στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος για το πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υποστρωμάτων PMN-xPT. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα συμβατικό οπτικό μικροσκόπιο (Leica, Wetzlar, Germany) το οποίο επιτρέπει την τοπική παρατήρηση της μηχανικής τάσης που επάγεται κατά την εφαρμογή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης (V_{ex}) σε ένα ΠΗ δείγμα. Για να επιτευχθεί αυτό σχεδιάστηκε μια πλατφόρμα η οποία επιτρέπει την οπτική παρατήρηση της επιφάνειας ενός ΠΗ δείγματος κατά την εφαρμογή V_{ex} ενώ εξασφαλίζει ότι τα ΠΗ δείγματα βρίσκονται σε σταθερή θέση. Η πλατφόρμα αυτή αποτελείται από δύο ξεχωριστά τμήματα, μια βάση αλουμινίου και ένα καπάκι από πλέξιγκλας. Αναλυτικότερα, η βάση αλουμινίου φέρει στο κέντρο της μια λεπτή προεξοχή, η οποία λειτουργεί ως σημείο στήριξης για το ΠΗ δείγμα αλλά και ως το ένα ηλεκτρόδιο για την εφαρμογή της V_{ex} . Το δεύτερο ηλεκτρόδιο βρίσκεται στο κέντρο του πλέξιγκλας και είναι ευθυγραμμισμένο με το κάτω ηλεκτρόδιο. Η χρησιμότητα του πλέξιγκλας στη πλατφόρμα είναι διπλή, καθώς επιτρέπει την οπτική επαφή του φακού με την επιφάνεια του ΠΗ δείγματος ενώ ταυτόχρονα απομονώνει ηλεκτρικά το ένα ηλεκτρόδιο από το άλλο. Επίσης, η βάση αλουμινίου φέρει στο εσωτερικό της έναν κεραμικό αντιστάτη θέρμανσης. Στις εικόνες (3.1.α-β) παρουσιάζονται δύο φωτογραφίες της πλατφόρμας υπό διαφορετική προοπτική ώστε να αναδειχθούν τα διάφορα τμήματα της πλατφόρμας.



Εικόνα 3.1: (α), (β) Φωτογραφίες της αυτοσχέδιας πλατφόρμας για την τοπική παρατήρηση της μηχανικής τάσης μέσω ΟΜ κατά την εφαρμογή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης. (γ) Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση των εγκάρσιων πιεζοηλεκτρικών συντελεστών. Θεωρώντας ένα ΠΗ δείγμα κατά την ανάπτυξη μιας εφελκυστικής μηχανικής παραμόρφωσης η μπλέ (κόκκινη) διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά τον άξονα x (ή y) και τα μπλέ (κόκκινα) βέλη δείχνουν τη διεύθυνση της επαγόμενης μηχανικής τάσης. Τα μαύρα διακεκομμένα πλαίσια αναπαριστούν τις περιοχές εστίασης με το ΟΜ, οι οποίες βρίσκονται κατά μήκος των συμμετρικών αξόνων παραμόρφωσης (ΣA_s).

Η λειτουργία της διάταξης που χρησιμοποιείται για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων βασίζεται στη σύγκριση των εικόνων που λαμβάνονται διαδοχικά από το οπτικό μικροσκόπιο (ΟΜ) κατά τη σταδιακή μεταβολή της V_{ex} . Προκειμένου η σύγκριση των διαδοχικών εικόνων να αποτυπώσει την επαγόμενη μηχανική τάση του ΠΗ δείγματος, επιλέγεται ένα χαρακτηριστικό σημείο (ΧΣ) στην αρχική εικόνα και στη συνέχεια μελετάται η μετατόπιση του κατά τη σταδιακή μεταβολή της V_{ex} . Με αυτό το τρόπο κατασκευάζεται η καμπύλη της μηχανικής τάσης ως συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} (S_i-E_{ex} , όπου $i=x(1)$ ή $y(2)$), ενώ από την κλίση της καμπύλης αυτής υπολογίζονται οι εγκάρσιοι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές (d_{31} ή d_{32}). Λόγω του τοπικού χαρακτήρα αυτών των μετρήσεων, η συνολική πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων μπορεί να εκτιμηθεί συνδυάζοντας τα αποτελέσματα που προέρχονται από διάφορες περιοχές της επιφάνειας του δείγματος, οι οποίες έχουν επιλεγεί κατάλληλα. Για να προσδιοριστεί η θέση αυτών των περιοχών πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων χρησιμοποιείται ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων το κέντρο Ο του οποίου ταυτίζεται με το γεωμετρικό κέντρο του ορθογώνιου δείγματος. Δεδομένου ότι η επαγόμενη μηχανική τάση των ΠΗ δειγμάτων κατά την εφαρμογή V_{ex} αναπτύσσεται συμμετρικά και ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο των δειγμάτων, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι κατά την ανάπτυξη μιας εφελκυστικής μηχανικής τάσης στις περιοχές που βρίσκονται κατά μήκος του άξονα x (μπλε διακεκομμένη γραμμή της εικόνας (3.1.γ)) επιβιώνει μόνο η x συνιστώσα της μηχανικής τάσης (μπλέ βέλος στην εικόνα (3.1.γ)) καθώς οι y συνιστώσες της αλληλοαναιρούνται (κόκκινα βέλη στην εικόνα (3.1.γ)). Το αντίστοιχο παρατηρείται και στις περιοχές που βρίσκονται κατά μήκος του άξονα y . Συνεπώς, οι άξονες x, y του καρτεσιανού συστήματος υποδεικνύουν τη διεύθυνση της επαγόμενης μηχανικής παραμόρφωσης και για αυτό το λόγο οι άξονες αυτοί μπορούν να ονομαστούν και ως συμμετρικοί άξονες της μηχανικής τάσης (παραμόρφωσης) (ΣA_s). Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα που προέρχονται από τις τέσσερις περιοχές που βρίσκονται πάνω στους ΣA_s και προς τις πλευρές του δείγματος (όπως φαίνεται στην εικόνα (3.1.γ)), προκύπτει ο συνολικός πιεζοηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τη λειτουργία της αυτοσχέδιας πλατφόρμας καθώς και πιο αναλυτική περιγραφή της μεθόδου δίνονται στην παράγραφο 3.2.iv του αγγλικού κειμένου.

Για το μαγνητικό χαρακτηρισμό των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb υπό τη εφαρμογή V_{ex} (ή E_{ex}) απαιτείται μια ειδική ράβδος η οποία όχι μόνο φέρει τη τεχνητή δομή, αλλά επιτρέπει και την εφαρμογή V_{ex} σε κρυογενικές συνθήκες. Για το σκοπό αυτό τροποποιήθηκε κατάλληλα μια τυπική ράβδος της εταιρείας Quantum Design. Συγκεκριμένα, αφού αφαιρέθηκαν τα κλειστά άκρα της (πάνω και κάτω άκρο της ράβδου) δύο λεπτά μονωμένα σύρματα χαλκού (διαμέτρου 0.08 mm) πέρασαν σε όλο το μήκος της ράβδου. Για να αποφευχθεί η θερμική «επικοινωνία» του άκρου της ράβδου που βρίσκεται έξω από το θάλαμο του ΜΥΚΣ



Εικόνα 3.2: (α) Σχηματική αναπαράσταση της τροποποιημένης ράβδου που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη διδακτορική διατριβή. Φωτογραφίες του (β) εξωτερικού και (γ) εσωτερικού τμήματος της ράβδου.

($T \approx 300$ K) με το άκρο της ράβδου που βρίσκεται στο εσωτερικό του ΜΥΚΣ ($T < 10$ K), τα άκρα αυτά έκλεισαν με χρήση εποξειδικής κόλλας. Η τροποποίηση της ράβδου για τις μαγνητικές μετρήσεις υπο την εφαρμογή V_{ex} παρουσιάζεται στις εικόνες (3.2.α-γ). Σημειώνεται ότι τα σύρματα χαλκού προσαρμόζονται στις επιφάνειες του δείγματος με χρήση μικρής ποσότητας μιας αγωγίμης πάστας αργύρου, ενώ τα σύρματα χαλκού που βρίσκονται εκτός του ΜΥΚΣ συνδέονται στο τροφοδοτικό τάσης (Healthkit, model IP-32, Healthkit Co, USA). Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στην παράγραφο 3.3.i του αγγλικού κειμένου.

Για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων της υπεραγωγιμότητας και όπως αυτές μεταβάλλονται με την εφαρμογή V χρησιμοποιούνται διαφορετικά πρωτόκολλα μετρήσεων. Οι υπεραγώγιμες ιδιότητες που θα μελετηθούν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή εκφράζονται από τα εξής μεγέθη T_C και J_C . Ανεξάρτητα με το μέγεθος που μελετάται στα πειράματα, κάθε πρωτόκολλο μετρήσεων περιλαμβάνει τον ίδιο τρόπο εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} . Η διαδικασία εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} είναι η εξής: ξεκινώντας από μια θερμοκρασία που είναι μεγαλύτερη της T_C συνήθως στους 10 K εφαρμόζεται το E_{ex} και το δείγμα παρουσία του E_{ex} και με $H=0$ Οε ψύχεται μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία. Στη συνέχεια προσαρμόζεται το κάθε πρωτόκολλο μέτρησης. Έτσι, για τη μελέτη της T_C εφαρμόζεται ένα H μικρής έντασης (από 1 έως 50 Oe) και σαρώνονται οι θερμοκρασίες μέχρι πάνω από τη T_C . Το βήμα σάρωσης των θερμοκρασιών είναι 20 mK για θερμοκρασίες που είναι ± 0.5 K γύρω από την T_C , 50 mK έξω από αυτό το θερμοκρασιακό παράθυρο και 100 mK αρκετά μακριά από την T_C . Λαμβάνοντας τις ισοπεδιακές καμπύλες $m(T)$ κατά τους κλάδους ψύξης με μηδενικό H και ψύξης παρουσία H προσδιορίζεται και η χαρακτηριστική θερμοκρασία T_{in} . Αυτές οι ισοπεδιακές καμπύλες $m(T)$ λαμβάνονται κατά τη συστηματική μεταβολή της V_{ex} μέχρι τη μέγιστη τιμή της. Για τη διερεύνηση της J_C λαμβάνονται βρόχοι υστέρησης $m(H)$ σε θερμοκρασίες πολύ κάτω από την T_C καθώς και κοντά στην T_C για διάφορα V_{ex} . Αυτές οι μετρήσεις επαναλαμβάνονται για κάθε εφαρμοζόμενο V_{ex} . Πιο αναλυτική περιγραφή των πρωτοκόλλων δίνεται στην παράγραφο 3.3.ii του αγγλικού κειμένου.

Αναφορές

- [1] P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* **60**, 305 (1925).
[2] S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).

Κεφάλαιο 4

Διερευνητική μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές πιεζοηλεκτρικό/σιδηρομαγνήτης

Σε αυτό το κεφάλαιο συνοψίζονται εισαγωγικές και διερευνητικές μελέτες σχετικά με την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από ένα ΠΗ υποστρώμα (PMN-xPT) και δύο λεπτά σιδηρομαγνητικά (ΣΜ) υμένια Co εναποτεθημένα στις ελεύθερες επιφάνειες του υποστρώματος. Αυτή η επίπεδη τοπολογία, η οποία θα αναφέρεται εδώ ως ΣΜ/ΠΗ/ΣΜ, είναι ίδια με τη τοπολογία των τεχνητών δομών ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ που θα μελετηθούν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή. Στην πρώτη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου αναφέρεται ο σκοπός της διεξαγωγής αυτών των διερευνητικών μελετών, ενώ στη δεύτερη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών έχουν δημοσιευτεί σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά ^[1,2].

4.1 Σκοπός

Την τελευταία δεκαετία πλήθος επιστημονικών ερευνών έχει εστιαστεί στη μελέτη τεχνητών δομών όπου διαφορετικοί παράμετροι τάξης μπορούν να συζευχθούν, επιτρέποντας έτσι την ελεγχόμενη μεταβολή των ιδιοτήτων τους. Τέτοιες τεχνητές δομές είναι η δομή ΠΗ/ΣΜ και η δομή ΠΗ/ΥΑ. Η πρώτη κατηγορία αυτών των δομών (ΠΗ/ΣΜ) έχει μελετηθεί ενδελεχώς λόγω της πιθανής χρήσης τους σε τεχνολογικές εφαρμογές. Αντίθετα, η δεύτερη κατηγορία αυτών των δομών (ΠΗ/ΥΑ) δεν έχει μελετηθεί τόσο διεξοδικά και ο λόγος είναι ότι αυτές οι δομές λειτουργούν σε κρυογενικές συνθήκες περιορίζοντας έτσι τη χρήση τους σε πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές. Επιπλέον, οι κρυογενικές συνθήκες επιδρούν σημαντικά στη λειτουργία αυτών των δομών. Συγκεκριμένα, οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των κρυστάλλων PMN-xPT σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι υποβαθμισμένες, όπως επίσης μειωμένη είναι και η αντοχή των κρυστάλλων PMN-xPT και του περιβάλλοντος He⁴ (περιβάλλον μαγνητικών μετρήσεων στο ΜΥΚΣ) στην εφαρμογή υψηλών τάσεων.

Σκοπός της μελέτης των δομών ΣΜ/ΠΗ/ΣΜ σε αυτή τη διατριβή είναι να διερευνηθεί η αποδοτικότητα των κρυστάλλων PMN-xPT σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι τεχνητές δομές ΣΜ/ΠΗ/ΣΜ αποτελούν ένα κατάλληλο σύστημα που επιτρέπει τη συγκριτική μελέτη των πιεζοηλεκτρικά τροποποιημένων μαγνητικών ιδιοτήτων τους σε διάφορες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από τη θερμοκρασία δωματίου (T=300 K) όπου οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες των κρυστάλλων PMN-xPT είναι γνωστές, μπορεί κάποιος να μελέτησε την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων σε μια δομή ΣΜ/ΠΗ/ΣΜ και στη συνέχεια να συγκρίνει τα αποτελέσματα αυτά με την αντίστοιχη τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (T=10 K). Οι μαγνητικές ιδιότητες των δομών ΣΜ/ΠΗ/ΣΜ που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια τέτοια συγκριτική μελέτη είναι το συνεκτικό πεδίο (H_C), η μαγνήτιση κόρου (m_{sat}) και η παραμένουσα μαγνήτιση (m_{rem}).

4.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Στη παρούσα μελέτη δύο διαφορετικοί κρύσταλλοι PMN-xPT έχουν χρησιμοποιηθεί ως ΠΗ υποστρώματα, ένας με x=0,29 και ένας άλλος με x=0,31. Δεδομένου ότι οι κρύσταλλοι PMN-xPT παρουσιάζουν υψηλή επιφανειακή τραχύτητα πριν από τις εναποθέσεις υμενίων Co οι επιφάνειες των υποστρωμάτων έχουν υποστεί λείανση. Σε κάθε τεχνητή δομή που μελετάται εδώ, τα υμένια Co εναποτέθηκαν και στις δύο ελεύθερες επιφάνειες των υποστρωμάτων με σκοπό να λειτουργήσουν και ως ηλεκτρόδια για την εφαρμογή

της εξωτερικής τάσης. Για αυτό το λόγο δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή κατά τις εναποθέσεις ώστε να εναποτεθεί Co στις παράπλευρες επιφάνειες των υποστρωμάτων προκειμένου να αποφευχθεί το βραχύκυκλωμα των επιφανειών κατά την εφαρμογή της τάσης σε αυτές τις δομές. Αναφορικά με τις συνθήκες ανάπτυξης των υμενίων Co, η πίεση του θαλάμου πριν τις εναποθέσεις ήταν της τάξης των 10^{-6} - 10^{-7} Torr και η ανάπτυξη των υμενίων έγινε με ισχύ 30 Watt σε περιβάλλον Ar αερίου πίεσης $3 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Το πάχος των λεπτών υμενίων Co και στις δύο τεχνητές δομές είναι $d_{Co}=30$ nm. Αυτή η τιμή του πάχους έχει επιλεγεί κατάλληλα ώστε να πληρούνται συγκεκριμένες συνθήκες για την ορθή λειτουργία και την αποτελεσματικότητα της τεχνητής δομής. Συγκεκριμένα, το d_{Co} θα πρέπει να έχει μια τιμή η οποία να εξασφαλίζει ότι οι επιφάνειες των υποστρωμάτων καλύπτονται από ένα ομοιόμορφο στρώμα Co. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία σε αυτές τις δομές καθώς τα υμένα Co εκτός της σιδηρομαγνητικής τους συμπεριφοράς λειτουργούν και ως ηλεκτρόδια για την εφαρμογή της τάσης. Ταυτόχρονα, το d_{Co} θα πρέπει να είναι αρκούντως μικρό ώστε η επίδραση της μηχανικής τάσης από το ΠΗ υπόστρωμα να επηρεάζει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο όγκο του ΣΜ υλικού. Τέλος, σημειώνεται ότι το d_{Co} είναι μια εξωγενής παράμετρος που καθορίζει τη μαγνητική ανισοτροπία των ΣΜ υμενίων Co λόγω της ανισοτροπίας σχήματος. Συγκεκριμένα, όταν $d_{Co}<30$ -50 nm τότε τα ΣΜ υμένα Co χαρακτηρίζονται από έντονη παράλληλη στο επίπεδο μαγνητική ανισοτροπία, ενώ όταν $d_{Co}>30$ -50 nm τα ΣΜ υμένα Co χαρακτηρίζονται από έντονη κάθετη στο επίπεδο μαγνητική ανισοτροπία [3-5]. Κατά συνέπεια, επιλέγοντας το πάχος των υμενίων να είναι $d_{Co}=30$ nm οποιαδήποτε μεταβολή της μαγνητικής ανισοτροπίας λόγω της εφαρμογής E_{ex} στη δομή θα αντανακλάται άμεσα στις μαγνητικές ιδιότητες των υμενίων Co.

Οι δύο υβριδικές δομές που μελετώνται εδώ περιγράφονται ως Co(30 nm)/PMN-xPT/Co(30 nm), όπου $x=0,29$ στην πρώτη δομή (δείγμα #1) και $x=0,31$ στη δεύτερη δομή (δείγμα #2). Και στις δύο περιπτώσεις τα υποστρώματα PMN-xPT βρίσκονταν σε μη-πολωμένη κατάσταση πριν από τη διεξαγωγή των μαγνητικών μετρήσεων υπό την εφαρμογή τάση. Η μέγιστη τιμή της εφαρμοζόμενη τάσης σε κάθε δομή ήταν ± 300 Volts η οποία αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρικό πεδίο της τάξης των ± 6 kV/cm. Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εμπορικό μαγνητόμετρο ΜΥΚΣ χρησιμοποιώντας την αυτοσχέδια ράβδο για την εφαρμογή της τάσης που περιγράφεται στο 3^ο κεφάλαιο. Θα πρέπει σημειωθεί ότι και στις δύο τεχνητές δομές το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (H) εφαρμόστηκε παράλληλα στις ελεύθερες επιφάνειες των δομών, ενώ το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόστηκε κάθετα σε αυτές και κατά μήκος του πάχους των κρυστάλλων PMN-xPT. Τα αποτελέσματα της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων στις δομές Co(30 nm)/PMN-xPT(0,5 mm)/Co(30 nm) παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε μια από αυτές. Αυτός ο τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε τεχνητή δομή (δείγμα #1 και δείγμα #2) χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση διαφορετικών μαγνητικών ιδιοτήτων των υμενίων Co.

Δείγμα #1: Co(30 nm)/PMN-0,29PT/Co(30 nm)

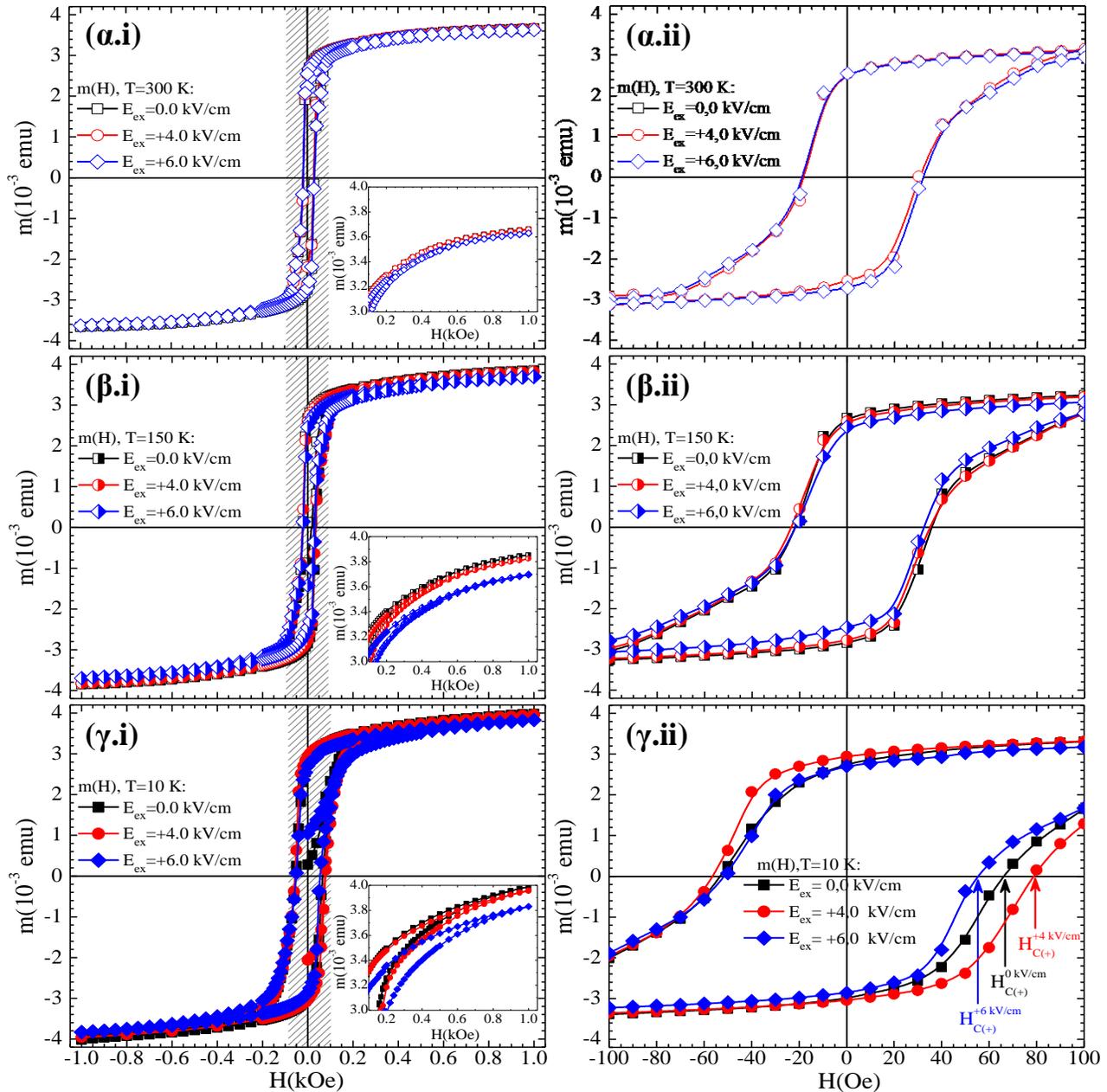
Το δείγμα #1 χρησιμοποιήθηκε για να διερευνηθεί η τροποποίηση των H_C και m_{sat} κατά την εφαρμογή E_{ex} σε τρεις αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες. Το πρωτόκολλο των μαγνητικών μετρήσεων ήταν το εξής: ξεκινώντας από τους 300 K με $H=0$ Oe εφαρμόζεται ένα E_{ex} στη τεχνητή δομή, η οποία στη συνέχεια ψύχεται παρουσία του E_{ex} μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία. Τέλος, μεταβάλλοντας σταδιακά το μαγνητικό πεδίο H λαμβάνονται οι βρόχοι υστέρησης $m(H)$ για κάθε E_{ex} σε σταθερή θερμοκρασία. Από αυτούς βρόχους $m(H)$, η τιμή του m_{sat} ορίζεται ως η τιμή της μαγνήτισης στο μέγιστο μαγνητικό πεδίο και η τιμή του H_C ορίζεται ως η μέση τιμή των συνεκτικών πεδίων του κλάδου αύξησης και μείωσης του πεδίου H ($H_C=(H_{C(+)}+|H_{C(-)}|)/2$).

Η εικόνα (4.1) συνοψίζει του βρόχους υστέρησης $m(H)$ που ελήφθησαν για $E_{ex}=0,0$ kV/cm (μαύρα σύμβολα), $+4,0$ kV/cm (κόκκινα σύμβολα), $+6,0$ kV/cm (μπλέ σύμβολα) σε θερμοκρασία $T=300$ K (εικόνες (4.1.α.i-ii)), 150 K ((εικόνες (4.1.β.i-ii))), 10 K (εικόνες (4.1.γ.i-ii)). Παρατηρώντας τα ένθετα διαγράμματα των εικόνων (4.1.α-γ.i) γίνεται φανερό ότι η m_{sat} είναι αμετάβλητη κατά την εφαρμογή E_{ex} στους 300 K, ενώ κατά τη μείωση της θερμοκρασίας στους 10 K η m_{sat} τροποποιείται σημαντικά. Για να γίνει φανερό η

Διερευνητική μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των μαγνητικών ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές πιεζοηλεκτρικό/σιδηρομαγνήτης

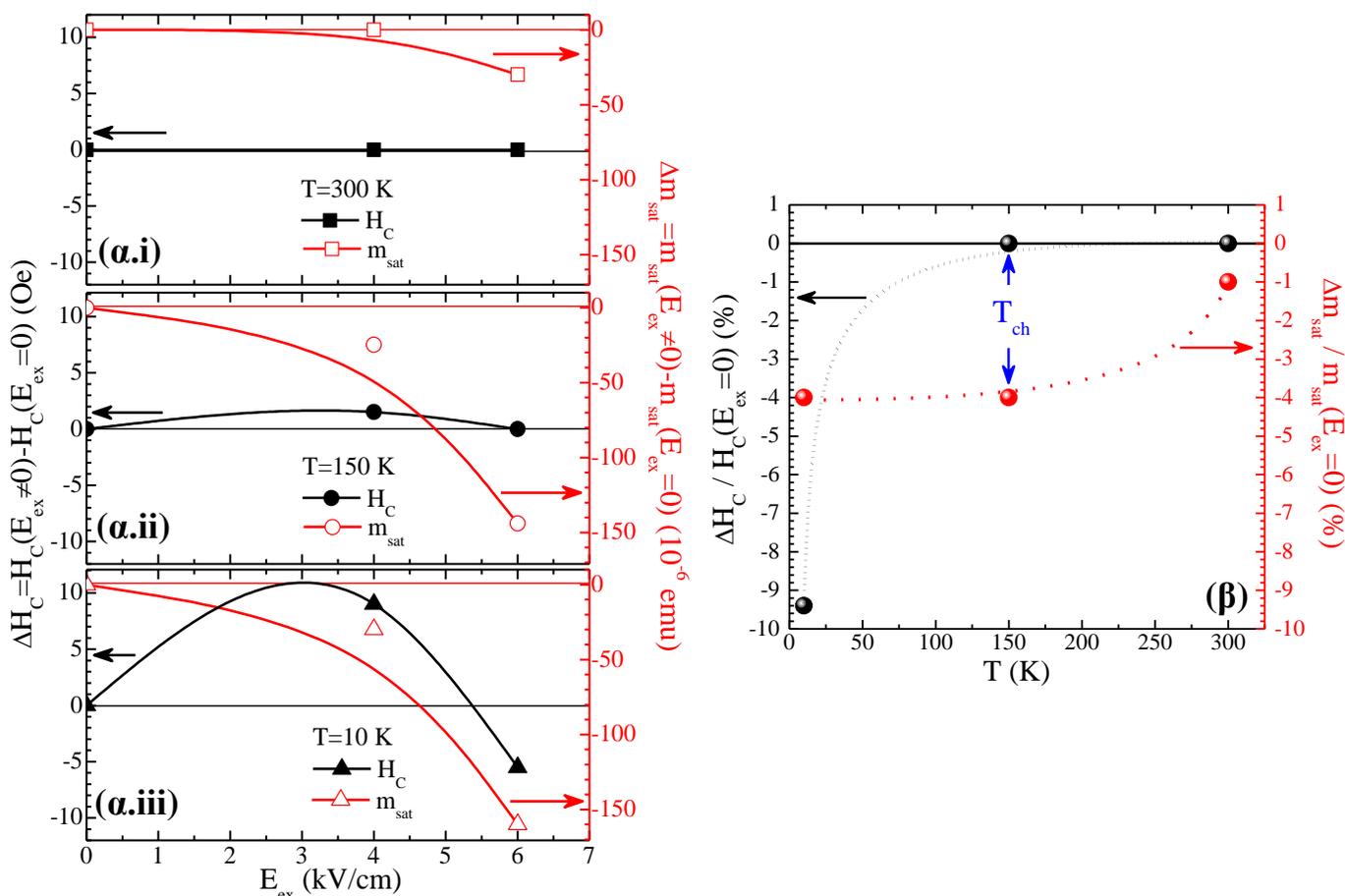
τροποποίηση του H_C κατά την εφαρμογή E_{ex} οι βρόχοι $m(H)$ της αριστερής στήλης της εικόνας (4.1) εστιάζονται στη περιοχή των μικρών μαγνητικών πεδίων μεταξύ +100 Oe και -100 Oe. Οι αντίστοιχοι εστιασμένοι βρόχοι $m(H)$ παρουσιάζονται στη δεξιά στήλη της εικόνας (4.1). Όμοια με την m_{sat} , το H_C παραμένει αμετάβλητο κατά την εφαρμογή E_{ex} στους 300 K, ενώ καθώς η θερμοκρασία μειώνεται στους 10 K διακρίνεται μια τροποποίηση των τιμών του H_C με το E_{ex} .

Για τη μελέτη των πιεζοηλεκτρικά τροποποιημένων μαγνητικών ιδιοτήτων των υμενίων Co ορίζονται δύο όροι που αντιστοιχούν στην τροποποίηση των H_C και m_{sat} λόγω της εφαρμογής E_{ex} στην τεχνητή δομή. Αυτοί οι όροι εκφράζονται από τη σχετική διαφορά των τιμών των H_C και m_{sat} για $E_{ex}=0,0$ kV/cm και για $E_{ex}\neq 0,0$ kV/cm και δίνονται ως εξής, $\Delta H_C=H_C(E_{ex}\neq 0)-H_C(E_{ex}=0)$ (Oe) and $\Delta m_{sat}=m_{sat}(E_{ex}\neq 0)-m_{sat}(E_{ex}=0)$



Εικόνα 4.1: Βρόχοι $m(H)$ για $E_{ex}=0,0, +4,0$ και $+6,0$ kV/cm (a.i)-(a.ii) στους $T=300$ K (ανοικτά σύμβολα), (β.i)-(β.ii) στους $T=150$ K (ημι-γεμισμένα σύμβολα) και (γ.i)-(γ.ii) στους $T=10$ K (γεμισμένα σύμβολα). Η στήλη (i) δείχνει βρόχους $m(H)$ σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων H , ενώ η στήλη (ii) εστιάζεται στη περιοχή μικρών πεδίων H . Τα ένθετα των (i) έχουν εστίασει στη περιοχή υψηλών H δείχνοντας την μαγνήτιση κόρου. Τα βέλη στην (γ.ii) υποδεικνύουν το συνεκτικό πεδίο κατά τα θετικά H ($H_{C(+)}$) στο βρόχο $m(H)$ στους 10 K.

(emu). Οι εικόνες (4.2.α.i-iii) δείχνουν τη μεταβολή του ΔH_C (μαύρα σύμβολα) και Δm_{sat} (κόκκινα-ανοικτά σύμβολα) ως συνάρτηση του E_{ex} , για $T=300$ K, 150 K και 10 K, αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης των εικόνων (4.2.α.i-iii) χρησιμοποιήθηκε το ίδιο εύρος τιμών στον κατακόρυφο άξονα τους. Με αυτό τον τρόπο παρουσιάσης των αποτελεσμάτων επιβεβαιώνεται η έντονη τροποποίηση των H_C και m_{sat} στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ ταυτόχρονα αποκαλύπτεται η μη-μονότονη μείωση του ΔH_C στους 10 K η οποία μεταξύ των $E_{ex} = +4,0$ και $+6,0$ kV/cm είναι της τάξης του -27% . Αυτή η μη-μονοτονή μείωση του ΔH_C αποδίδεται στην αλλαγή της επαγόμενης μηχανικής τάσης που προκαλεί το ΠΗ υπόστρωμα από εφελκυστική σε συμπιεστική παραμόρφωση (ή αντίστροφα) όταν το E_{ex} διέρχεται από το λεγόμενο ηλεκτρικό συνεκτικό πεδίο (E_C) των ΠΗ υποστρωμάτων. Αυτό είναι λογικό αν σκεφτεί κανείς ότι το E_C του συγκεκριμένου κρυστάλλου PMN-0,29PT είναι κάτω από τα 4,0 kV/cm και κοντά στα 2,0 kV/cm. Η εικόνα (4.2.β) δείχνει τη ποσοστιαία μεταβολή του ΔH_C ($[\Delta H_C / H_C(E_{ex}=0 \text{ kV/cm})] \cdot 100\%$) και του Δm_{sat} ($[\Delta m_{sat} / m_{sat}(E_{ex}=0 \text{ kV/cm})] \cdot 100\%$) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μεταξύ της αρχικής κατάστασης μηδενικής επαγόμενης τάσης ($E_{ex} = 0,0$ kV/cm) και της τελικής κατάστασης μέγιστης επαγόμενης τάσης ($E_{ex} = +6,0$ kV/cm). Όπως φαίνεται στην εικόνα (4.2.β) το H_C επηρεάζεται από το E_{ex} μόνο στους 10 K προσεγγίζοντας μια μείωση της τάξης του $-9,4\%$, ενώ η m_{sat} επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από το E_{ex} φτάνοντας σε μια μείωση της τάξης του -4% αλλά αυτή η μείωση παρατηρείται σε ένα μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο το οποίο είναι $T \leq 150$ K. Συνδυάζοντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση και των δύο μεγεθών μπορεί κάποιος να αναγνωρίσει ότι η θερμοκρασία των 150 K είναι μια χαρακτηριστική θερμοκρασία (T_{ch}) καθώς αποτελεί το κάτω θερμοκρασιακό όριο όπου το H_C είναι αμετάβλητο και ταυτόχρονα το άνω θερμοκρασιακό όριο της μέγιστης μεταβολής της m_{sat} κατά την εφαρμογή E_{ex} .

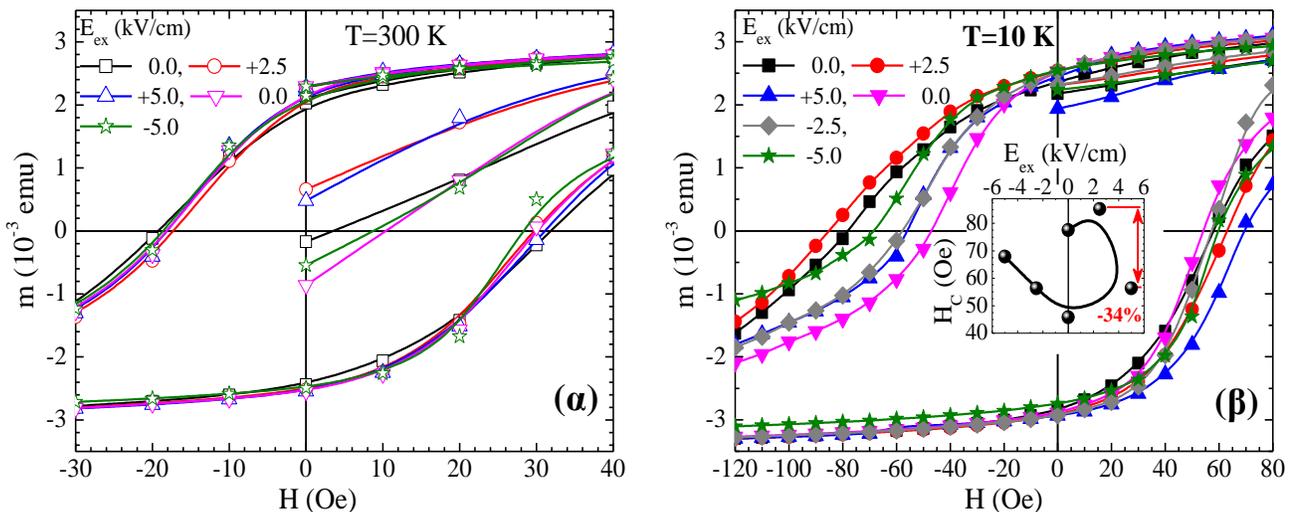


Εικόνα 4.2: (α.i)-(α.iii) Τροποποίηση του ΔH_C (μαύρα σύμβολα) και του Δm_{sat} (κόκκινα σύμβολα) με την εφαρμογή E_{ex} στους $T=300$, 150 και 10 K, αντίστοιχα. (β) Ποσοστιαία μεταβολή του ΔH_C (μαύρες σφαίρες) και της Δm_{sat} (κόκκινες σφαίρες) μεταξύ της αρχικής κατάστασης σε $E_{ex}=0,0$ kV/cm και της μέγιστης μηχανικής τάσης σε $E_{ex}=+6,0$ kV/cm. Σε κάθε περίπτωση οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι.

Για την ερμηνεία αυτών των αποτελεσμάτων εξετάζονται διάφοροι μηχανισμοί, οι οποίοι μελετώνται ξεχωριστά για το H_C και το m_{sat} . Αναφορικά με τις παρατηρούμενες μεταβολές του H_C δύο είναι οι πιθανοί μηχανισμοί που μπορούν να δικαιολογήσουν τη συμπεριφορά του. Ο πρώτος μηχανισμός σχετίζεται με τη τροποποίηση των μαγνητικών τομέων στα υμένια Co . Θεωρώντας ότι το εύρος των μαγνητικών τομέων w ακολουθεί τη σχέση $w \sim d_{Co}^{1/2}$ [3-5], η ενδεχόμενη τροποποίηση του πάχους d_{Co} των υμενίων που προκαλείται από την επαγόμενη μηχανική τάση των ΠΗ υποστρωμάτων θα μπορούσε να προκαλέσει τη μεταβολή του εύρους των μαγνητικών τομέων καθώς και του πληθυσμού των τοιχωμάτων των μαγνητικών τομέων. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η ενίσχυση της δέσμευσης των μαγνητικών τομέων είτε από μορφολογικές ανωμαλίες της επιφάνειας των υμενίων (ή της διεπιφανείας των ΣΜ υμενίων με το ΠΗ υπόστρωμα), είτε από στατικές ατέλειες στο εσωτερικό των ΣΜ υμενίων οι οποίες υποκινούνται από την επαγόμενη μηχανική παραμόρφωση στα υμένια Co κατά την εφαρμογή E_{ex} [6-9]. Αναφορικά με τις παρατηρούμενες μεταβολές της m_{sat} , οι καταγεγραμμένες μεταβολές μπορούν να αποδοθούν στη μαγνητική ανισοτροπία η οποία σχετίζεται με την μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και την ανισοτροπία σχήματος. Καθώς τα ΣΜ υμένια Co έχουν πάχος 30 nm, η επαγόμενη μηχανική παραμόρφωση από το υπόστρωμα PMN-0.29PT στα υμένια Co είναι ικανή να αλλάξει τη μαγνητική ανισοτροπία από παράλληλη στο επίπεδο σε κάθετη στο επίπεδο. Αυτή η πιθανή αλλαγή της μαγνητικής ανισοτροπίας μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις καταγεγραμμένες τιμές της m_{sat} . Ταυτόχρονα, αυτός ο μηχανισμός μπορεί να δικαιολογήσει και τις αντίστοιχες μεταβολές του H_C , όπως αναφέρθηκε πριν στον πρώτο μηχανισμό. Παρόλο που το ποσοστό τροποποίησης των H_C και m_{sat} με το E_{ex} είναι διαφορετικό και η τροποποίηση και των δύο αυτών παραμέτρων εξασθενεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η κοινή συμπεριφορά σηματοδοτεί ότι αυτές οι παράμετροι έχουν κοινή πρόελευση σε σχέση με τη θερμοκρασιακή τους εξάρτηση και κατ'επέκταση αποκαλύπτει το κρίσιμο ρόλο που διαδραματίζει η θερμική ενέργεια $k_B T$ σε αυτές τις δομές. Συγκεκριμένα, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας η θερμική ενέργεια $k_B T$ σταδιακά εξισορροπεί και τελικά υπερικχύει έναντι όλων των υπολοίπων ενεργειακών κλιμάκων, με αποτέλεσμα ο βαθμός επίδρασης της μηχανικής τάσης στη θερμοκρασία δωματίου να εξασθενεί.

Δείγμα #2: Co(30 nm)/PMN-0,31PT/Co(30 nm)

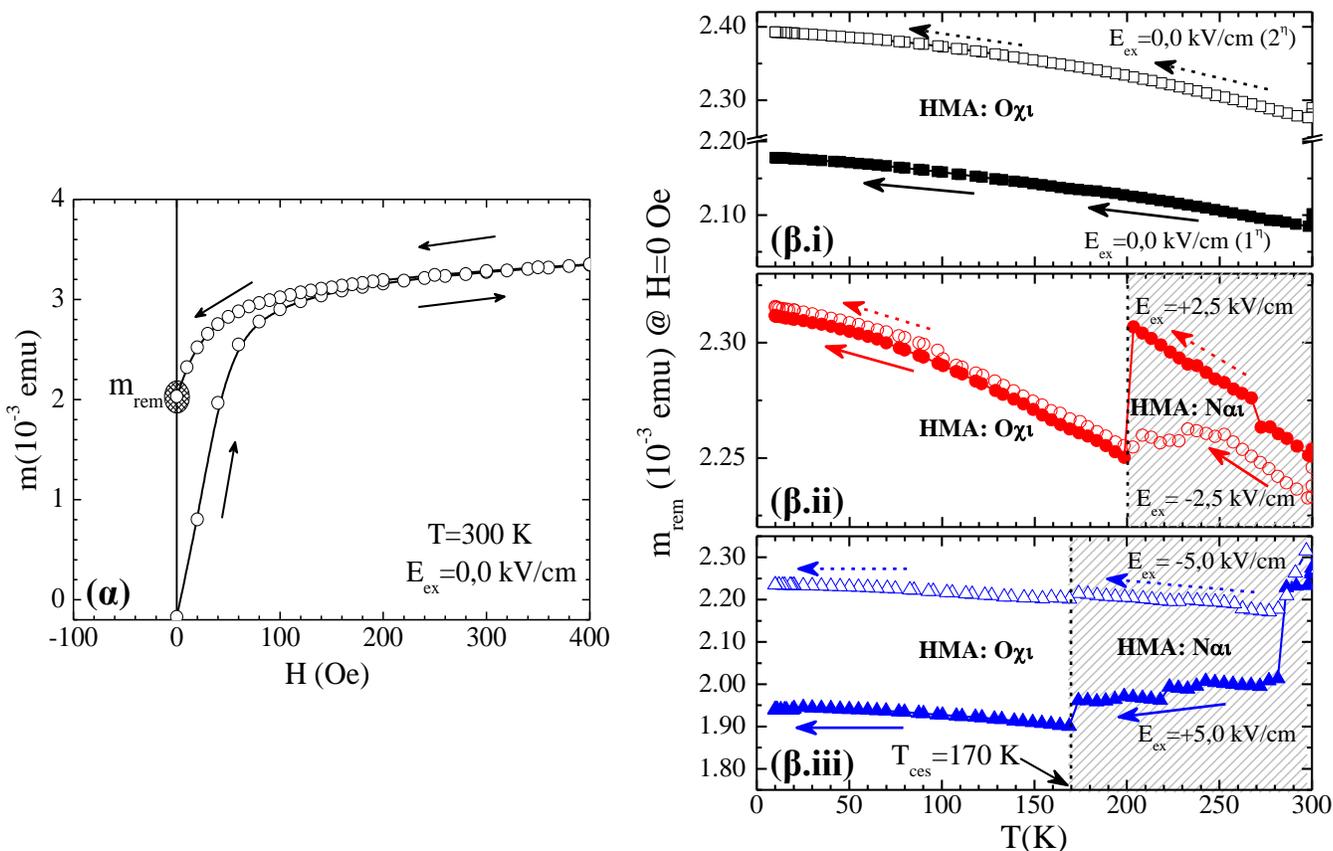
Μια παρόμοια τεχνητή δομή αλλά με διαφορετική στοιχειομετρία $x=0,31$ του ΠΗ κρυστάλλου PMN-xPT εξετάζεται εδώ στο θερμοκρασιακό παράθυρο μεταξύ των 300 K και των 10 K. Αναλυτικές μετρήσεις $m(H)$ στους 300 K και στους 10 K παρουσιάζονται στις εικόνες (4.3.α-β), αντίστοιχα. Αυτά τα δεδομένα δείχνουν



Εικόνα 4.3: Βρόχοι υστέρησης $m(H)$ σε διάφορα E_{ex} (α) στους $T=300$ K (ανοικτά σύμβολα) και (β) στους $T=10$ K (γεμισμένα σύμβολα). Σε κάθε περίπτωση οι βρόχοι $m(H)$ είναι εισασμένοι στην περιοχή μικρών πεδίων H . Το ένθετο της (β) απεικονίζει τη διαμόρφωση του H_C κατά την εφαρμογή E_{ex} στους $T=10$ K.

μια ξεκάθαρη μεταβολή του H_C κατά την εφαρμογή E_{ex} στους 10 K όπως φαίνεται στο ένθετο διάγραμμα της εικόνας (4.3.β). Όμοια με το δείγμα #1, το δείγμα #2 παρουσιάζει μια μη-μονότονη μείωση του H_C κατά την θετικό κλάδο αύξησης του E_{ex} με σχεδόν ίδια ποσοστιαία μεταβολή αυτού που είναι της τάξης του -34% μεταξύ του +2,5 kV/cm και του +5,0 kV/cm. Ωστόσο, ο σκοπός της μελέτης αυτού του δείγματος δεν είναι να επαληθεύσει το αποτελέσματα του δείγματος #1, αλλά να διερευνηθεί η εξέλιξη της m_{rem} των υμενίων Co κατά την εφαρμογή E_{ex} στο PMN-0,31PT υπόστρωμα στο εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 300 K και 10 K. Για να γίνει αυτό ένα νέο πρωτόκολλο έχει εφαρμοστεί, προκειμένου τα υμένια Co να βρεθούν στην κατάσταση παραμένουσας μαγνήτισης. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας στους 300 K με $E_{ex}=0,0$ kV/cm διαγράφεται ο βρόχος $m(H)$ μέχρι τη θετική μαγνητίζση κόρου και στη συνέχεια το μαγνητικό πεδίο H μειώνεται προοδευτικά στα 0 Oe όπου και τα υμένια Co πλέον βρίσκονται στην κατάσταση παραμένουσας μαγνήτισης. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αυτού του πρωτοκόλλου φαίνεται στην εικόνα (4.4.α). Στη συνέχεια εφαρμόζεται η επιθυμητή τιμή του E_{ex} και η θερμοκρασία μειώνεται σταδιακά από τους 300 K έως τους 10 K καταγράφοντας τις τιμές m_{rem} στις διάφορες θερμοκρασίες, δίνοντας έτσι την ισοπεδιακή καμπύλη $m_{rem}(T)$.

Οι εικόνες (4.4.β.i-iii) παρουσιάζουν αντιπροσωπευτικές ισοπεδιακές καμπύλες $m_{rem}(T)$ για $E_{ex}=0,0$ kV/cm, $\pm 2,5$ kV/cm και $\pm 5,0$ kV/cm, αντίστοιχα. Από αυτά τα δεδομένα γίνεται φανερό ότι και στις δύο περιπτώσεις όπου $E_{ex}=0,0$ kV/cm (εικόνα (4.4.β.i)), δηλαδή στην αρχική κατάσταση της δομής σε $E_{ex}=0,0$ kV/cm (αναφέρεται ως $E_{ex}=0,0$ kV/cm (1^η)) και στην επιστροφή της δομής σε $E_{ex}=0,0$ kV/cm μετά την αύξηση του στα +5,0 kV/cm (αναφέρεται ως $E_{ex}=0,0$ kV/cm (2^η)), η καταγραφόμενη καμπύλη $m_{rem}(T)$ παρουσιάζει μια ομαλή και σταδιακή αύξηση στη τιμή της μαγνητικής ροπής καθώς η θερμοκρασία



Εικόνα 4.4: (α) Η κατάσταση παραμένουσας μαγνήτισης, m_{rem} , της τεχνητής δομής Co(30 nm)/PMN-0,31PT/Co(30 nm) στους 300 K και για $E_{ex}=0,0$ kV/cm. Τα βέλη υποδεικνύουν το διαδρομή του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, αρχικά αυξάνεται μέχρι μια μέγιστη θετική τιμή και στη συνέχεια μηδενίζεται σταδιακά, προκειμένου να επιτευχθεί η κατάσταση της παραμένουσας μαγνήτισης. (β) Η θερμοκρασιακή εξέλιξη της m_{rem} ξεκινώντας από τους 300 K και καταλήγοντας στους 10 K για (β.i) $E_{ex}=0,0$ kV/cm, (β.ii) $E_{ex}=\pm 2,5$ kV/cm και (β.iii) $E_{ex}=\pm 5,0$ kV/cm.

μειώνεται. Αντίθετα, η εφαρμογή $E_{ex} \neq 0,0$ kV/cm προκαλεί την απότομη μείωση της m_{rem} σε μία χαρακτηριστική θερμοκρασία που εξαρτάται από το μέγεθος του E_{ex} . Κάτω από αυτή τη χαρακτηριστική θερμοκρασία αποκαθίσταται η ομαλή και βαθμιαία αύξηση της m_{rem} . Αυτή η συμπεριφορά της m_{rem} αποδίδονται στην εμφάνιση των λεγόμενων μαγνητικών ασταθειών (MA). Δεδομένου ότι αυτές οι MA επαγόνται κατά την εφαρμογή E_{ex} μπορούν να ονομαστούν και ως ηλεκτρικά επαγόμενες MA (HMA) ώστε να περιγράφεται και η προέλευση τους. Οι HMA επηρεάζουν τις τιμές της m_{rem} αναλογικά με την ένταση του E_{ex} που εφαρμόζεται δημιουργώντας αντίστοιχα ασθενική ή ισχυρή μηχανική παραμόρφωση στα υμένια Co. Για παράδειγμα, για $E_{ex}=+2,5$ kV/cm (εικόνα (4.4.β.ii)) μια έντονη HMA στους 200 K προκαλεί τη μείωση της m_{rem} κατά 2,5%, ενώ για $E_{ex}=+5,0$ kV/cm (εικόνα (4.4.β.iii)) η συσσωρευμένη επιρροή αρκετών HMA στους 170 K προκαλούν μια εντονότερη μείωση της m_{rem} που είναι της τάξης του 16,4%. Παρόλο που η ποσοστιαία μείωση της m_{rem} είναι μικρότερη όταν εφαρμόζονται αρνητικά E_{ex} (που είναι -2,5 kV/cm και -5,0 kV/cm), η χαρακτηριστική θερμοκρασία που σηματοδοτεί την παύση των HMA είναι ανεξάρτητη αυτής της αλλαγής. Ως εκ τούτου, η χαρακτηριστική θερμοκρασία των 170 K μπορεί να αποδοθεί ως η θερμοκρασία της ολοκληρωτικής παύσης των HMA καθώς αυτή αντιστοιχεί στο μέγιστο εφαρμοζόμενο E_{ex} . Έτσι από τούδε και στο εξής αυτή η χαρακτηριστική θερμοκρασία θα αναφέρεται ως T_{ces} ($T_{ces}=170$ K).

Για την ερμηνεία αυτών των αποτελεσμάτων εξετάζεται τόσο η προέλευση των MA όσο και η θερμοκρασιακή εξάρτηση των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων των υποστρωμάτων PMN-xPT. Η παρατήρηση των MA ως διακριτά άλματα της μαγνήτισης m_{rem} σχετίζεται με το φαινόμενο Brackhaussen, το οποίο παρατηρείται κατά την αντιστροφή της μαγνήτισης λόγω της έντονης αλληλεπίδρασης των μαγνητικών τομέων και των τοιχωμάτων τους με τη διαταραχή (disorder) του ΣΜ υμενίου. Ο γενικός όρος διαταραχή (disorder) περιλαμβάνει δύο κατηγορίες διαταραχών σε σχέση με τη φυσική τους προέλευση, τη δομική διαταραχή η οποία περιγράφει δομικές ατέλειες στο υλικό και τη θερμική διαταραχή η οποία σχετίζεται άμεσα με τη θερμική ενέργεια του συστήματος. Η ανταγωνιστική αλληλεπίδραση αυτών των δύο όρων διαταραχής που εμπλέκονται στην τεχνητή δομή που μελετάται εδώ μπορεί να προκαλέσει ή να αποτρέψει την αντιστροφή των μαγνητικών τομέων και αντίστοιχα να επιτρέψει ή όχι κίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων. Δεδομένου ότι η εμφάνιση των MA σε αυτή την τεχνητή δομή επάγεται κατά την εφαρμογή E_{ex} , θα ήταν σκόπιμο η παρουσία των HMA να συσχετιστεί και με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων του PMN-0,31PT. Πρόσφατες σχετικές μελέτες έδειξαν ότι στο θερμοκρασιακό παράθυρο από τους 300 K στους 10 K οι εγκάρσιοι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές (d_{31}) εμφανίζουν ένα χαρακτηριστικό σημείο καμψής στη θερμοκρασία $T_{inf} \sim 170$ K^[17]. Στη θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από την T_{inf} υπάρχει ένα πλατώ στις τιμές του d_{31} διαχωρίζοντας με αυτό τον τρόπο δύο θερμοκρασιακές περιοχές (πάνω και κάτω από την T_{inf}) όπου διαφορετικοί μηχανισμοί αιτιολογούν τη μείωση του d_{31} . Συγκεκριμένα, για $T > T_{inf}$ η θερμική διαταραχή διαδραματίζει κύριο ρόλο επιτρέποντας την εύκολη αποδέσμευση των σιδηροηλεκτρικών (ΣΗ) τομέων άρα και την ελεύθερη κίνηση των τοιχωμάτων τους, ενώ για $T < T_{inf}$ ισχυροποιείται η επίδραση των δομικών διαταραχών με αποτέλεσμα να διατηρεί δεσμευμένους τους ΣΗ τομείς σε περιοχές δομικών ατελειών αποτρέποντας με αυτο το τρόπο την αποδέσμευσή τους.

Η ταύτιση της τιμής της T_{ces} (που αναφέρεται στα ΣΜ υμένια) με τη τιμή της T_{inf} (που αναφέρεται στο ΠΗ υπόστρωμα) υποδεικνύει τη σύζευξη μεταξύ των δομικών συστατικών που αποτελούν τη τεχνητή δομή. Συγκεκριμένα, οι ΣΗ τομείς του υποστρώματος PMN-0,31PT συζεύγονται έμμεσα με τους ΣΜ τομείς των υμενίων Co μέσω της διαδιδόμενης μηχανικής τάσης που προκαλείται κατά την εφαρμογή E_{ex} . Υπό το πρίσμα μια τέτοιας σύζευξης τα αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευτούν διακρίνοντας δύο περιοχές θερμοκρασιών. Για $T > T_{inf}$ ($\sim T_{ces}$) η θερμική διαταραχή υπερνικά την ισχύ των δομικών διαταραχών και έτσι στα υμένια Co είναι εύκολη η αποδέσμευση των ΣΜ τομέων, ενώ επίσης οι ΣΗ τομείς στο PMN-0,31PT μπορούν να αναδιατάσσονται εύκολα με την εφαρμογή E_{ex} . Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το θερμοκρασιακό παράθυρο η εφαρμογή E_{ex} μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση HMA των οποίων η εμφάνιση γίνεται πιο έντονη σε ισχυρότερα E_{ex} . Από την άλλη μεριά για $T < T_{inf}$ ($\sim T_{ces}$) στο PMN-0,31PT η έντονη επίδραση των

δομικών ατελειών δεν επιτρέπουν την αναδιάταξη των ΣΗ τομέων λόγω της μικρότερης προσφερόμενης πόσοτητας ενέργειας που δίνεται στο σύστημα, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται ΗΜΑ σε αυτό το θερμοκρασιακό παράθυρο. Αυτή η έμμεση σύζευξη μεταξύ ΣΗ τομέων και ΣΜ τομέων έχει αναφερθεί και σε άλλα μαγνητο-ηλεκτρικά συστήματα στη βιβλιογραφία [18,19].

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη και των δύο τεχνητών δομών (δείγμα #1 και δείγμα #2) μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι η παύση των ΗΜΑ στη $T_{inf} \sim 170$ K στο δείγμα #2 ταυτίζεται με την $T_{ch} = 150$ K του δείγματος #1. Λαμβάνοντας υπόψη ότι και οι δύο τεχνητές δομές αποτελούνται από υμνία Co πάχους 30 nm αλλά από ΠΗ υποστρώματα διαφορετικής στοιχειομετρίας όπου εφαρμόζονται E_{ex} διαφορετικής έντασης, μπορεί εύκολα κανείς να ισχυριστεί ότι αυτές οι δύο θερμοκρασίες ταυτίζονται. Αυτή η θεώρηση ερμηνεύει τα αποτελέσματα και των δύο δειγμάτων. Ειδικότερα, όταν $T > T_{ces} \approx T_{ch}$ η θερμική διαταραχή υπερνικά όλες τις υπόλοιπες κλίμακες ενέργειας με αποτέλεσμα το H_C και το m_{sat} να παραμένουν αμετάβλητα κατά την εφαρμογή E_{ex} . Αντίθετα, όταν $T < T_{ces} \approx T_{ch}$ η έντονη συνεισφορά των δομικών διαταραχών έναντι των θερμικών δεν επιτρέπει την εύκολη κίνηση των ΣΜ τομέων με αποτέλεσμα την έντονη τροποποίηση των H_C και m_{sat} κατά την εφαρμογή E_{ex} . Τέλος, σημειώνεται ότι αυτή η ερμηνεία των αποτελεσμάτων ταιριάζει απόλυτα με τις μελέτες που αποδίδουν τη μείωση της πιεζοηλεκτρικής ικανότητας των κρυστάλλων PMN-xPT σε κρυογενικές συνθήκες σε διαδικασίες διηλεκτρικής χαλάρωση [16,17].

Αναφορές

- [1] D. Stamopoulos, M. Zeibekis and S. J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **114**, 134309 (2013).
- [2] D. Stamopoulos, M. Zeibekis, G. Vertsioti and S. J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **116**, 084304 (2014).
- [3] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **54**, 3428 (1996).
- [4] S. P. Li, A. Samad, W. S. Lew, Y. B. Xu and J. A. C. Bland, *Phys. Rev. B* **61**, 6871 (2000).
- [5] J. Brandenburg, R. Huhne, L. Schultz and V. Neu, *Phys. Rev. B* **79**, 054429 (2009).
- [6] E. Arzt, *Acta Mater.* **46**, 5611 (1998).
- [7] M. Li, G. C. Wang, and H. G. Min, *J. Appl. Phys.* **83**, 5313 (1998).
- [8] M. Li, Y. P. Zhao, G. C. Wang, and H. G. Min, *J. Appl. Phys.* **83**, 6287 (1998).
- [9] Y. P. Zhao, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 1325 (2001).
- [10] H. Barkhausen, *Z. Phys.* **20**, 401 (1919).
- [11] G. Durin and S. Zapperi, *The Science of Hysteresis*, edited by G. Bertotti and I. D. Mayergoyz, Vol. II, New York (2006).
- [12] S. Zapperi, P. Cizeau, G. Durin, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. B* **58**, 6353 (1998).
- [13] D.-H. Kim, S.-B. Choe, and S.-C. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 087203 (2003).
- [14] A. Benassi and S. Zapperi, *Phys. Rev. B* **84**, 214441 (2011).
- [15] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo, and T. Shrout, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 192903 (2010).
- [16] F. Wang, W. Shi, S. W. Or, X. Zhao, and H. Luo, *Mater. Chem. Phys.* **125**, 718 (2011).
- [17] F. Martin, H. J. M. ter Brake, L. Lebrun, S. J. Zhang, and T. Shrout, *J. Appl. Phys.* **111**, 104108 (2012).
- [18] C. Thiele, K. Dorr, O. Bilani, J. Rodel, and L. Schultz, *Phys. Rev. B* **75**, 054408 (2007).
- [19] N. Lei, *et. al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1378 (2013).

Κεφάλαιο 5

Χαρακτηρισμός των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb

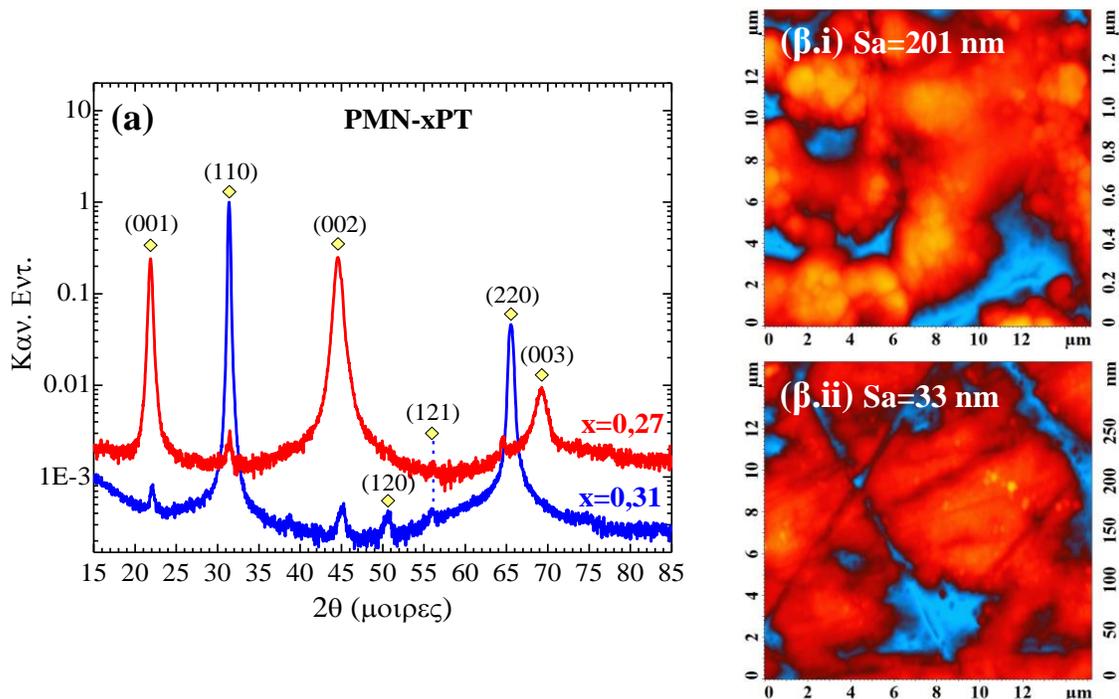
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb. Το κεφάλαιο αυτό ξεκινάει με το δομικό, μορφολογικό και πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των PMN-xPT δειγμάτων, ακολουθεί ο δομικός και υπεραγωγίμος χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων Nb που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα αναφοράς Si και ολοκληρώνεται με τον υπεραγωγίμο χαρακτηρισμό των Nb/PMN-xPT/Nb.

5.1 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων PMN-xPT

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή τα δείγματα PMN-xPT έχουν χρησιμοποιηθεί ως ΠΗ υποστρώματα με διαστάσεις $6 \times 5 \times (0,5-0,8)$ mm³. Τα ΠΗ υποστρώματα PMN-xPT ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες σε σχέση με τις πιεζοηλεκτρικές τους ιδιότητες που ορίζονται από τη στοιχειομετρία x. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από δείγματα PMN-xPT με $x=0,31$ (που θα αναφέρονται ως PMN-0,31PT) και η δεύτερη από δείγματα PMN-xPT με $x=0,27$ (που θα αναφέρονται ως PMN-0,27PT). Γνωρίζουμε ότι η στοιχειομετρία x προδιορίζει τη θέση των δειγμάτων PMN-xPT στο διάγραμμα φάσης ως προς το ΜΣΦ όπου παρατηρείται η βέλτιστη πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά. Έτσι, τα δείγματα PMN-0,31PT που βρίσκονται εντός του ΜΣΦ εμφανίζουν βέλτιστες ΠΗ ιδιότητες, ενώ τα δείγματα PMN-0,27PT που βρίσκονται εκτός του ΜΣΦ χαρακτηρίζονται από υποβαθμισμένες ΠΗ ιδιότητες. Εκτός της κατηγοροποίησης των δειγμάτων με βάση τις ΠΗ ιδιότητες τους, δύο νέες υποκατηγορίες προκύπτουν αναφορικά με την επιφανειακή τους τραχύτητα (Sa) καθώς κάποια από αυτά υποβλήθησαν σε λείανση της επιφανειάς τους ενώ τα υπόλοιπα δεν υποβλήθησαν σε λείανση, όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια. Συμπεριλαμβάνοντας την Sa ως μια επιπλέον πειραματική παράμετρο η τελική ταξινόμηση των δειγμάτων είναι η εξής: (α) PMN-0,31PT υψηλών ΠΗ συντελεστών με επιφάνειες που (α.i) έχουν υποβληθεί σε ήπια λείανση (α.ii) δεν έχουν υποβληθεί σε λείανση και (β) PMN-0,27PT χαμηλών ΠΗ συντελεστών με επιφάνειες που έχουν υποστεί ήπια λείανση.

Για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων PMN-xPT έγιναν μετρήσεις ΠΑΧ σε θερμοκρασία δωματίου και στο εύρος γωνιών από 15° έως 85° με βήμα 0,03°. Στην εικόνα (5.1.α) παρουσιάζονται μετρήσεις ΠΑΧ για δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα PMN-xPT, ένα με $x=0,31$ (μπλε γραμμή) και ένα με $x=0,27$ (κόκκινη γραμμή). Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα (5.1.α), τα δύο δείγματα έχουν κοπέι κατά μήκος διαφορετικού κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Συγκεκριμένα, το δείγμα PMN-0,31PT έχει κοπέι κατά μήκος της κρυσταλλικής διεύθυνσης [110], ενώ αντίστοιχα το δείγμα PMN-0,27PT κατά μήκος της [001] διεύθυνσης. Σε κάθε περίπτωση, εκτός των κύριων κρυσταλλικών διευθύνσεων που είναι παράλληλες προς τη κύρια κρυσταλλογραφική διεύθυνση, εμφανίζονται κάποιες δευτερογενείς κορυφές. Αυτές οι δευτερογενείς κορυφές για το δείγμα PMN-0,31PT έχουν ταυτοποιηθεί ως οι κορυφές (001), (002), (120), (121) ενώ για το δείγμα PMN-0,27PT έχουν ταυτοποιηθεί ως οι κορυφές (110), (220).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα δείγματα PMN-0,31PT έχουν χωριστεί σε δύο υποκατηγορίες σε σχέση με την επιφανειακή τους τραχύτητα, Sa. Συγκεκριμένα, όλα τα PMN-xPT δείγματα εμφανίζουν υψηλές τιμές Sa στην παρθένα τους κατάσταση και για αυτό το λόγο κάποια από αυτά υπεβλήθησαν σε επιφανειακή λείανση προκειμένου να μειωθεί η Sa. Για τη λείανση των επιφανειών χρησιμοποιήθηκε ένα χαρτί silicon-carbide P2500. Παρατηρήθηκε ότι μετά από 10 λεπτά λείανσης η επιφανειακή τραχύτητα μειώνεται σημαντικά. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με μετρήσεις ΜΑΔ, όπου πλήθος εικόνων ελήφθηκε από διάφορες περιοχές της επιφάνειας των δειγμάτων προκειμένου να εκτιμηθεί μια μέση τιμή της Sa για κάθε δείγμα. Στις εικόνες (5.1.β.i-ii) παρουσιάζονται



Εικόνα 5.1: (α) Μετρήσεις ΠΑΧ σε θερμοκρασία δωματίου για ένα δείγμα PMN-0,31PT (μπλέ γραμμή) και για ένα δείγμα PMN-0,27PT (κόκκινη γραμμή). (β) Εικόνες ΜΑΔ μιας περιοχής σάρωσης $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ενός δείγματος PMN-0,31PT (i) που δεν έχει υποστεί λείανση και (ii) που έχει υποστεί λείανση. Σε κάθε εικόνα σημειώνεται και η υπολογιζόμενη τιμή της επιφανειακής τραχύτητας από το πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνων NOVA.

αντιπροσωπευτικές εικόνες ΜΑΔ μιας περιοχής σάρωσης $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ για ένα δείγμα PMN-0,31PT που δεν έχει υποστεί λείανση και για ένα δείγμα PMN-0,31PT που έχει υποστεί λείανση, αντίστοιχα. Οι μέσες τιμές της Sa ($\langle Sa \rangle$) είναι $291 \pm 74 \text{ nm}$ για το μη-λειασμένο και $44 \pm 16 \text{ nm}$ για το λειασμένο PMN-0,31PT δείγμα.

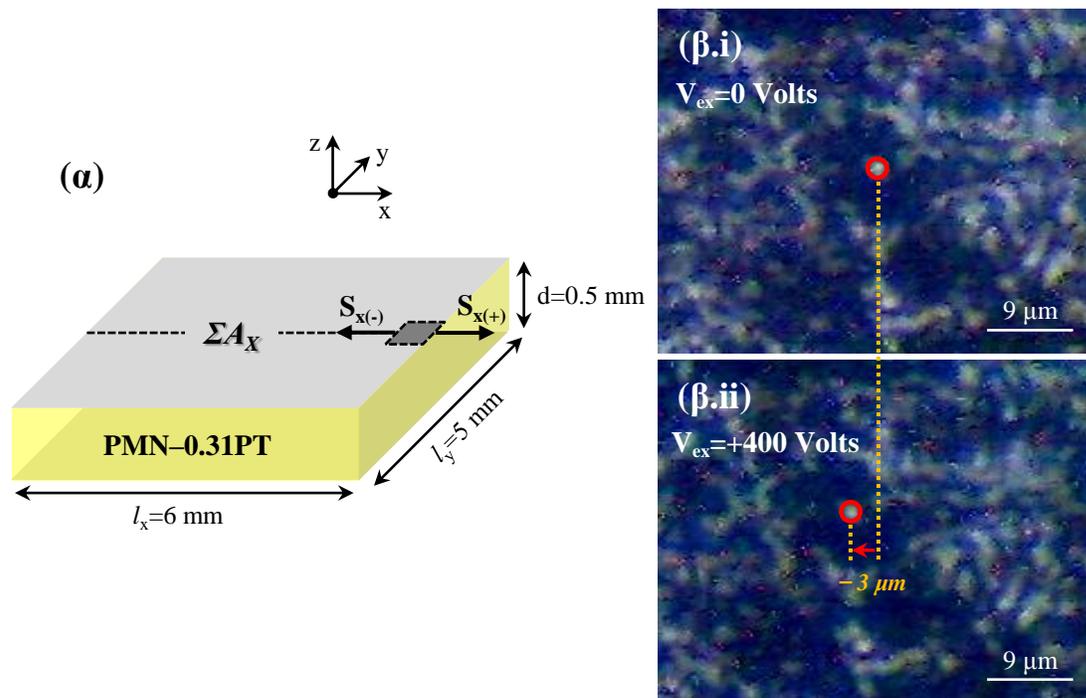
Μετά το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων PMN-xPT, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους. Στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό (βλέπε 3^ο Κεφάλαιο), η οποία βασίζεται στη τοπική παρατήρηση της παράμορφωσης του ΠΗ υποστρώματος μέσω ενός συμβατικού οπτικού μικροσκοπίου (OM) με την εφαρμογή εξωτερική τάση (V_{ex}). Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, χαρακτηρίστηκαν πιεζοηλεκτρικά τα δείγματα PMN-0,31PT και PMN-0,27PT.

Πριν παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του πιεζοηλεκτρικού χαρακτηρισμού, περιγράφεται η διαδικασία λήψης των μετρήσεων καθώς και η επεξεργασία αυτών προκειμένου να μπορεί κάποιος να κατασκευάσει τη καμπύλη μηχανικής τάσης ως συνάρτηση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου ($E_{ex,z}$), $S(E_{ex,z})$. Καθώς η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι μια τοπική μέθοδος, δόθηκε σημασία στην κατάλληλη επιλογή περιοχών εστίασης με το OM πάνω στην επιφάνεια των δειγμάτων PMN-xPT, οι οποίες όταν συνδυαστούν κατάλληλα μπορούν να αποδώσουν τη συνολική επαγόμενη παραμόρφωση. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση όπου τα δείγματα PMN-xPT είναι ορθογώνια, οι περιοχές εστίασης με το OM θα πρέπει να βρίσκονται πάνω στους λεγόμενους συμμετρικούς άξονες (ΣΑς) της μηχανικής τάσης, δηλαδή κατά μήκος των μεσοκαθέτων των πλευρών και με κατεύθυνση προς τα έξω (βλέπε 3^ο Κεφάλαιο). Επιπλέον, για να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των μετρήσεων θα πρέπει εκ των προτερών να ικανοποιείται μία βασική συνθήκη. Αυτή η συνθήκη είναι η σωστή ευθυγράμμιση του δείγματος ως προς το οπτικό πλαίσιο του OM. Για αυτό το λόγο, πριν την έναρξη των μετρήσεων σαρώνεται μια πλευρά του δείγματος με τη βοήθεια ενός μικρομετρικού κοχλία. Οποιαδήποτε απόκλιση της πλευράς από μια νοητή ευθεία διορθώνεται με τη κατάλληλη περιστροφή της τράπεζας του OM. Μια άλλη παράμετρος που δε θα πρέπει να αγνοηθεί ώστε να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των μετρήσεων είναι το εύρος της περιοχής εστίασης του OM σε σχέση με το μέγεθος της επαγόμενης μηχανικής τάσης. Συγκεκριμένα, ο φακός που χρησιμοποιείται έχει μεγέθυνση $\times 10$,

δηλαδή αποτυπώνει μια περιοχή $300 \times 230 \mu\text{m}^2$ της επιφάνειας. Αυτή η περιοχή είναι αρκετά μεγάλη για να απεικονίσει την επαγόμενη μηχανική παραμόρφωση των δειγμάτων PMN-xPT αν αναλογιστεί κανείς ότι η μέγιστη παραμόρφωση που μπορεί να επιτευχθεί από δείγματα PMN-xPT δεν ξεπερνάει τα $10 \mu\text{m}$. Για αυτό το λόγο, εστιάζεται μια υπο-περιοχή της ληφθείσας εικόνας, ώστε να μπορεί να απεικονιστεί άμεσα η επαγόμενη μηχανική παραμόρφωση κατά την εφαρμογή $E_{ex,z}$. Για να ποσοτικοποιηθεί η μηχανική παραμόρφωση πρέπει να χρησιμοποιηθεί κατάλληλη κλίμακα μήκους ώστε όλες οι αποστάσεις/μετατοπίσεις να είναι κανονικοποιημένες. Η κανονικοποίηση αυτή επιτυγχάνεται μέσω ενός πρότυπου δείγματος με γνωστή περιοδική επιφανειακή δομή (TGZ3, NT-MDT Co, Moscow, Russia) το οποίο τοποθετείται στο OM και λαμβάνεται μια εικόνα του. Η εικόνα του πρότυπου δείγματος εστιάζεται κατάλληλα ώστε να μπορεί να συγκριθεί άμεσα με τις εικόνες αντίστοιχης εστίασης των PMN-xPT.

Η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης (V_{ex} που ισοδυναμεί με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου $E_{ex,z}$) σε ένα δείγμα PMN-xPT προκαλεί τη μακροσκοπική μηχανική παραμόρφωσή του, λόγω του ανάστροφου ΠΗ φαινομένου. Για να καταγραφεί αυτή η παραμόρφωση επιλέγεται ένα χαρακτηριστικό σημείο (XΣ) στις εστιασμένες εικόνες (συνήθως επιλέγεται ένα φωτεινό σημείο σε αυτές) και μελετάται η μετατόπισή του Δl_x (και/ή Δl_y) κατά μήκος του άξονα-x (άξονα-y) κατά για τις διάφορες τιμές V_{ex} . Ένα τυπικό παράδειγμα αυτής της διαδικασίας φαίνεται στις εικόνες (5.2.α) και (5.2.β.i-ii). Πιο συγκεκριμένα, η εικόνα (5.2.α) δίνει μια σχηματική αναπαράσταση του δείγματος όπου με γκρι χρώμα σημειώνεται η περιοχή εστίασης κατά μήκος του ΣA_x , ενώ τα μαύρα βέλη δείχνουν τη διεύθυνση μιας εφελκυστικής ($S_{x(+)}$) ή συμπιεστικής ($S_{x(-)}$) μηχανικής τάσης του δείγματος. Οι εικόνες (5.2.β.i-ii) δείχνουν δύο εστιασμένες εικόνες του OM που ελήφθησαν σε $V_{ex}=0$ και $+400$ Volts, αντίστοιχα όπου παρατηρείται μια συμπιεστική μηχανική τάση της τάξης των $3 \mu\text{m}$. Τονίζεται ότι οι κόκκινοι κύκλοι έχουν τοποθετηθεί ώστε να δείξουν το XΣ που χρησιμοποιήθηκε για να αποδώσει τη μηχανική παραμόρφωση.

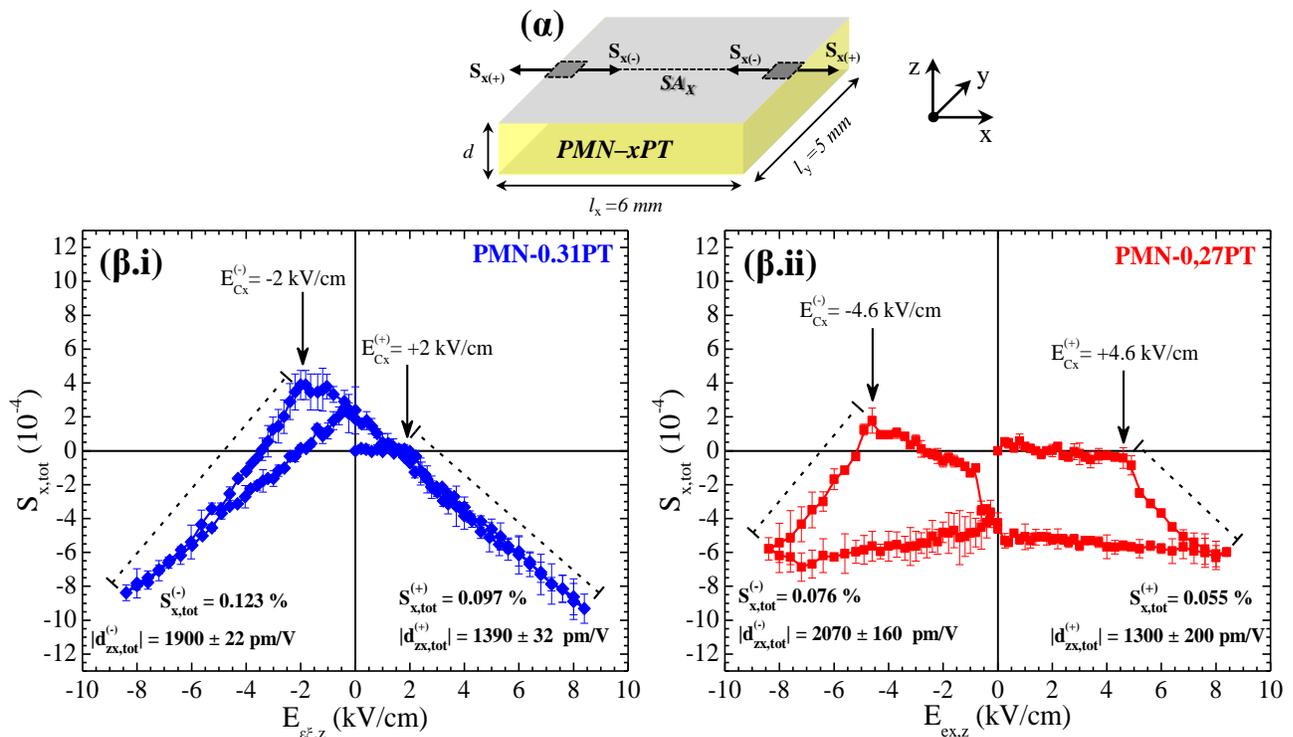
Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία και με κατάλληλη επιλογή διακριτών βημάτων V_{ex} , κατασκευάζεται σταδιακά η καμπύλη $S(E_{ex,z})$ για τα δείγματα PMN-xPT. Για την καμπύλη $S(E_{ex,z})$ απαιτούνται δύο μετατροπές μεγέθους, της μηχανικής τάσης Δl_i (όπου $i=x$ ή y) σε όρους της αδιάστατης



Εικόνα 5.2: (α) Σχηματική αναπαράσταση του δείγματος PMN-0,31PT, όπου η περιοχή μελέτης από το OM σημειώνεται με τη γκριζα περιοχή και βρίσκεται κατά μήκος του ΣA_x (μαύρη διακεκομμένη γραμμή). Επεξεργασμένες εικόνες OM που ελήφθησαν σε (β.i) $V_{ex}=0$ Volts και (β.ii) $V_{ex}=+400$ Volts. Σε αυτές τις εικόνες απεικονίζεται μια συμπιεστική μηχανικής τάσης της τάξης των $3 \mu\text{m}$ μέσω της μετατόπισης ενός XΣ (κόκκινοι κύκλοι).

μηχανικής τάσης S_i και της εφαρμοζόμενης V_{ex} σε όρους ηλεκτρικού πεδίου $E_{ex,z}$. Επιπλέον, δε θα πρέπει να αγνοηθεί ότι αυτή η μέθοδος είναι τοπική και για να χαρακτηριστεί συνολικά το κάθε δείγμα απαιτείται να ληφθούν περισσότερες από μία περιοχές. Συγκεκριμένα, λαμβάνονται εικόνες OM σε τέσσερις περιοχές του δείγματος, μία σε κάθε πλευρά του δείγματος (σύμφωνα με τους ΣΑΣ του δείγματος). Προσθέτοντας τις τιμές του S_i σε κάθε $E_{ex,z}$ που ελήφθησαν από τις απέναντι πλευρές του ίδιου ΣΑ προκύπτει η συνολική παραμόρφωση του δείγματος, $S_{i,tot}$. Έχοντας περιγράψει τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την ποσοτική εκτίμηση της μηχανικής τάσης, η παράγραφος συνεχίζει με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων για δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα, το PMN-0,31PT και το PMN-0,27PT.

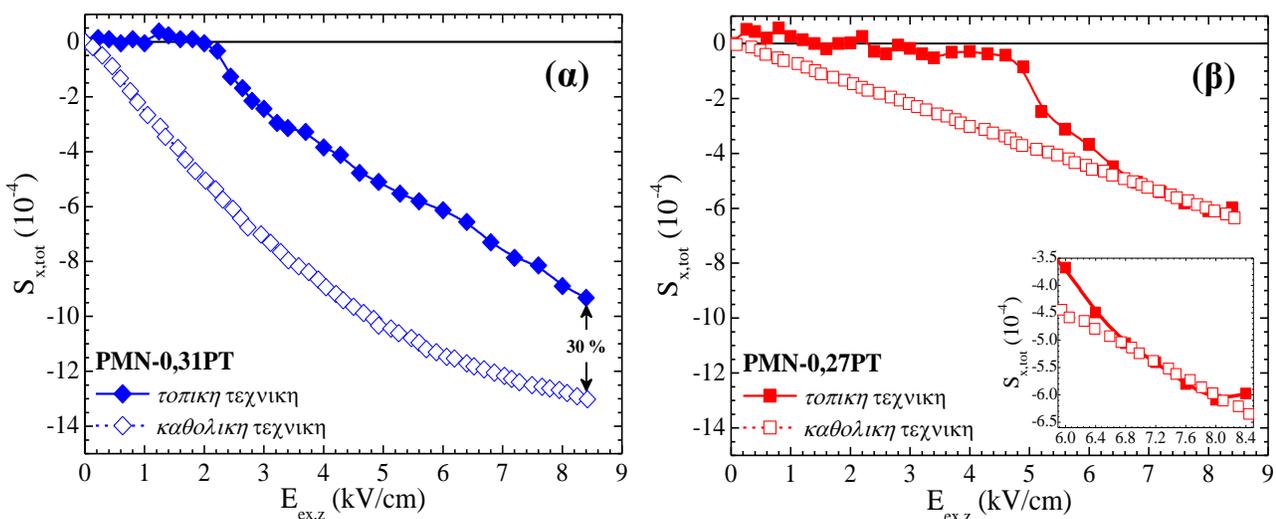
Η εικόνα (5.3.α) αναπαριστά σχηματικά τις δύο περιοχές εστίασης (γκρί περιοχές) κατά μήκος του ΣA_x που χρησιμοποιήθηκαν για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Λόγω της ομοιότητας των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν κατά μήκος των ΣA_x και ΣA_y εδώ παρουσιάζονται μόνο τα πρώτα για λόγους απλότητας της παρουσίασης. Οι εικόνες (5.3.β-γ) δείχνουν τις καμπύλες $S_{x,tot}$ ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου $E_{ex,z}$ σε ένα δείγμα PMN-0,31PT και σε ένα δείγμα PMN-0,27PT. Οι καμπύλες αυτές είναι η μέση τιμή τριών ΧΣ κάθε περιοχής. Όπως φαίνεται στις εικόνες (5.3.β-γ) τα δύο δείγματα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, το δείγμα PMN-0,31PT παρουσιάζει μικρό συνεκτικό πεδίο $E_{Cx}=2,0$ kV/cm και υψηλές τιμές της επαγόμενης μηχανικής τάσης (με μέγιστη μέση τιμή περίπου ίση με 0,11 %), ενώ το PMN-0,27PT έχει μεγαλύτερο συνεκτικό πεδίο $E_{Cx}=4,6$ kV/cm και χαμηλότερες τιμές της επαγόμενης μηχανικής τάσης (με μέγιστη μέση τιμή περίπου ίση με 0,06 %). Η διαφορά του μεγέθους της επαγόμενης μηχανικής τάσης μεταξύ των δειγμάτων PMN-0,31PT και PMN-0,27PT είναι αναμενόμενη και οφείλεται στη στοιχειομετρία τους x . Το PMN-0,31PT βρίσκεται εντός του ΜΣΦ και εμφανίζει βέλτιστη ηλεκτρομηχανική ικανότητα, ενώ το PMN-0,27PT βρίσκεται εκτός του ΜΣΦ με αποτέλεσμα την περιορισμένη ηλεκτρομηχανική του ικανότητα. Η κλίση των ευθύγραμμων τμημάτων (διακεκομμένες μαύρες γραμμές στις εικόνες (5.3.β-γ)) για $E_{Cx} < E_{ex,z} < E_{max}$ αντιστοιχεί στην τιμή του εγκάρσιου πιεζοηλεκτρικού συντελεστή d_{zx} . Οι μέσες τιμές ($\langle d_{zx,tot} \rangle$) των συντελεστών αυτών είναι 1645 και 1685 pm/V



Εικόνα 5.3: (α) Σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας ενός ΠΗ δείγματος όπου οι δύο περιοχές που βρίσκονται κατά μήκος του ΣA_x (σημειώνεται ως μαύρες-διακεκομμένες περιοχές) υποδηλώνουν τις περιοχές εστίασης με το OM. (β) Τα πειραματικά αποτελέσματα του πιεζοηλεκτρικού χαρακτηρισμού δίνονται ξεχωριστά για (β.i) ένα δείγμα PMN-0,31PT και για (β.ii) ένα δείγμα PMN-0,27PT. Για λόγους άμεσης σύγκρισης των αποτελεσμάτων οι καμπύλες $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ και των δύο δειγμάτων παρουσιάζονται στην ίδια κλίμακα.

για το PMN-0,31PT και το PMN-0,27PT, αντίστοιχα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι τιμές των συντελεστών ($\langle d_{zx,tot} \rangle$) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάκριση των δειγμάτων ως προς την πιεζοηλεκτρική τους ικανότητα. Αυτό οφείλεται στον τρόπο υπολογισμού των συντελεστών $\langle d_{zx,tot} \rangle$ καθώς αυτοί δεν εξαρτώνται μόνο από το μέγεθος της επαγόμενης μηχανικής τάσης αλλά και από την τιμή του συνεκτικού ηλεκτρικού πεδίο E_{Cx} (κάθετα βέλη στις εικόνες (5.3.β-γ)). Συγκεκριμένα, το E_{Cx} λαμβάνει υψηλότερες τιμές στο δείγμα PMN-0,27PT με αποτέλεσμα το τμήμα της καμπύλης $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των συντελεστών $d_{zx,tot}$ να είναι μικρότερο και η κλίση του να υπερεκτιμά την πιεζοηλεκτρική ικανότητα του δείγματος.

Ο ασφαλέστερος τρόπος για να επαληθευτεί η καταγεγραμμένη πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων PMN-xPT είναι να συγκριθούν τα αποτελέσματα αυτής της τοπικής μεθόδου με τα αποτελέσματα μιας άλλης τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό. Η τεχνική αυτή είναι η γραμμικά μεταβαλλόμενη διαφορική τεχνική και είναι μια ογκική τεχνική καθώς εκτιμά τη συνολική επαγόμενη παραμόρφωση κατά μήκος ενός μακροσκοπικού άξονα του δείγματος PMN-xPT υπό την εφαρμογή $E_{ex,z}$. Οι εικόνες (5.4.α-β) απεικονίζουν τις καμπύλες $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ που ελήφθησαν και από τις δύο τεχνικές για ένα δείγμα PMN-0,31PT και ένα PMN-0,27PT, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στις εικόνες (5.4.α-β) παρόλο που η τάξη μεγέθους της επαγόμενης μηχανικής τάσης είναι ίδια μεταξύ των δύο τεχνικών, οι καμπύλες $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ που ελήφθησαν από αυτές τις τεχνικές παρουσιάζουν σημαντική διαφορά. Η διαφορά αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στον τρόπο μέτρησης της μηχανικής τάσης, αλλά και στο γεγονός ότι τα δείγματα PMN-xPT εμφανίζουν συνήθως στοιχειομετρικές ανομοιογένειες κατά τόπους ^[1,2]. Συγκεκριμένα, η καθολική τεχνική καταγράφει τη μέση πιεζοηλεκτρική δραστηριότητα των δειγμάτων κατά μήκος όλης τους της επιφάνειας με αποτέλεσμα τις ομαλές καμπύλες $S_{x,tot}(E_{ex,z})$. Αντίθετα, η τοπική τεχνική καταγράφει την πιεζοηλεκτρική δραστηριότητα μιας συγκεκριμένης περιοχής της επιφάνειας του δείγματος κάθε φορά, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται απότομες αλλαγές στην κλίση των καμπυλών $S_{x,tot}(E_{ex,z})$. Αυτές οι αλλαγές εμφανίζονται στην περιοχή μικρών ηλεκτρικών πεδίων (μέχρι τα 2 kV/cm για το PMN-0,31PT και τα 4,6 kV/cm για το PMN-0,27PT) όπου η εφαρμογή $E_{ex,z}$ μπορεί να προκαλέσει τη μετάβαση φάσης από ρομβοεδρική σε ορθορομβική με αποτέλεσμα να αλλάζει και το μέγεθος της επαγόμενης μηχανικής τάσης. Στην περιοχή μεγάλων ηλεκτρικών πεδίων οι διαφορές της καταγεγραμμένης μηχανικής τάσης μεταξύ των δύο τεχνικών εξομαλύνονται φτάνοντας σε μία διαφορά της τάξης του 30 % για το δείγμα PMN-0,31PT και σε μηδενική διαφορά για το δείγμα PMN-0,27PT.



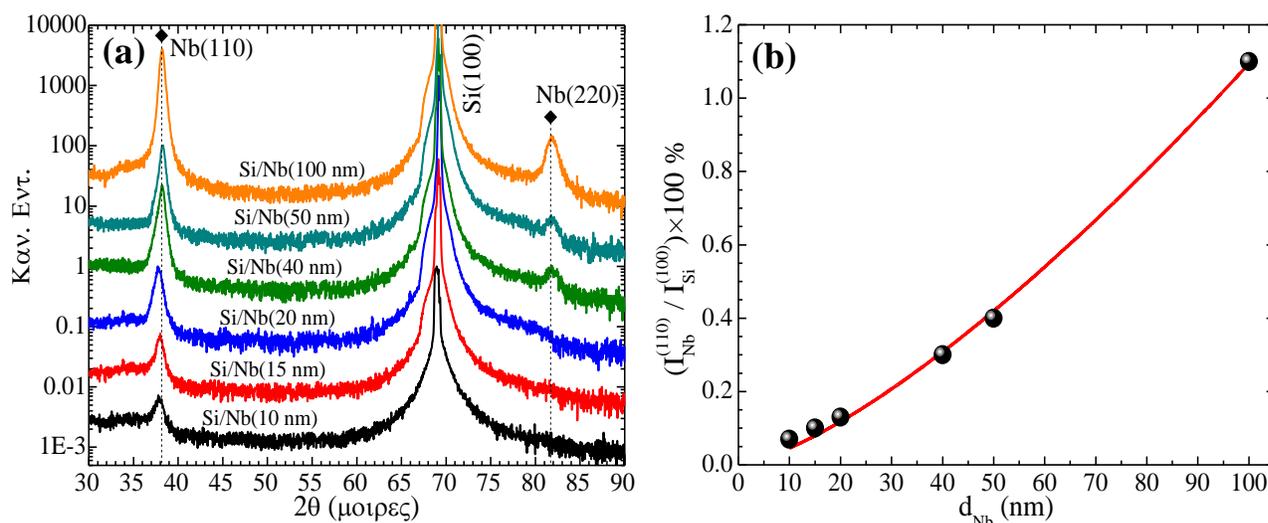
Εικόνα 5.4: Σύγκριση των καμπυλών $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ κατά μήκος του κλάδου αύξησης του $E_{ex,z}$ που ελήφθησαν από μια τοπική (συμπαγή σύμβολα) και από μια καθολική (ανοικτά σύμβολα) τεχνική μέτρησης για δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα ένα (α) PMN-0,31PT και ένα (β) PMN-0,27PT. Το ένθετο της εικόνας (β) εστιάζει στην περιοχή τιμών του $E_{ex,z}$ όπου τα αποτελέσματα των δύο τεχνικών συγκλίνουν.

5.2 Χαρακτηρισμός των λεπτών υμενίων Nb

Το Νιόβιο (Nb) έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας σε πλήθος μελετών στο πεδίο της υπεραγωγιότητας λεπτών υμενίων δεδομένου ότι κατέχει την υψηλότερη T_C μεταξύ των μεταλλικών ΥΑ χαμηλής- T_C . Η ερευνητική μας ομάδα έχει μελετήσει συστηματικά τις υπεραγωγίμες ιδιότητες λεπτών υμενίων Nb ως μεμονωμένο στοιχείο ^[3,4] ή ως ένα ενδιάμεσο υμένιο σε τριστρωματικές νανοδομές που αποτελούνται από άλλα δύο ΣΜ υμένια ^[5-9]. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, το Nb χρησιμοποιείται ως το ΥΑ συστατικό σε μια νέα κατηγορία τεχνητών δομών που αποτελούνται από δύο λεπτά υμένια Nb εναποτεθημένα στις ελεύθερες επιφάνειες ενός ΠΗ υποστρώματος (PMN-xPT). Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.1, μερικά από τα ΠΗ υποστρώματα PMN-xPT παρέμειναν στην παρθένα τους κατάσταση (δηλαδή χωρίς να υποστούν *λείανση*) εμφανίζοντας πολύ υψηλές τιμές επιφανειακής τραχύτητας, Sa. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να μελετηθούν αναλυτικά οι υπεραγωγίμες ιδιότητες των λεπτών υμενίων Nb όταν εξαιρούνται παράμετροι του υποστρώματος που δύναται να επιφέρουν σημαντικές αλλαγές σε αυτές, όπως είναι η υψηλή επιφανειακή τραχύτητα των υποστρωμάτων PMN-xPT. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν διερευνητικές εναποθέσεις λεπτών υμενίων Nb σε υποστρώματα Si (Si/Nb(d_{Nb})). Οι δομές Si/Nb(d_{Nb}) αποτελούν ένα κατάλληλο σύστημα για τη θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων και ως εκ τούτου της εκτίμησης των μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιότητας σε υμένια Nb.

Για να εξασφαλιστεί η βελτιστοποίηση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων των υμενίων Nb δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στην προετοιμασία τους. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή συγκεκριμένου πρωτοκόλλου εναποθέσεων που βασίζεται σε 3-ώρες προ-εναποθέσεις Nb με ταυτόχρονη εξωτερική ψύξη του θαλάμου με χρήση κρουπαγίδας αζώτου εξασφαλίζει τη παρασκευή υμενίων Nb υψηλής υπεραγωγίμης ποιότητας. Περισσότερες λεπτομέρειες επί αυτού του θέματος δίνονται στην παράγραφο 5.2 του αγγλικού κειμένου. Εξασφαλίζοντας τις βέλτιστες συνθήκες εναπόθησης Nb, παρασκευάστηκε μια αναλυτική σειρά δειγμάτων Si/Nb(d_{Nb}) με μεταβαλλόμενο πάχος d_{Nb} από 3 έως 100 nm.

Ξεκινώντας με τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων Nb έγιναν μετρήσεις ΠΑΧ στο εύρος γωνιών μεταξύ 30° και 90° με βήμα 2θ ίσο με $0,03^\circ$. Η εικόνα (5.5.α) παρουσιάζει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα των μετρήσεων ΠΑΧ για λεπτά υμένια με d_{Nb} που μεταβάλλεται μεταξύ 10 και 100 nm. Σε όλες τις μετρήσεις η κορυφή στις $68,9^\circ$ ανήκει στο υπόστρωμα Si, ενώ η κύρια κορυφή των λεπτών υμενίων Nb βρίσκεται στις $38,32^\circ$ και ταυτοποιείται ως η κορυφή (110) μιας τυπικής χωροκεντρωμένης κυβικής δομής. Η αύξηση του d_{Nb} πάνω από τα 40 nm συνοδεύεται από την προοδευτική



Εικόνα 5.5: (α) Μετρήσεις ΠΑΧ για δομές Si/Nb(d_{Nb}). Η κατακόρυφη μετατόπιση των γραφημάτων επιτρέπει την άμεση σύγκριση των μετρήσεων ΠΑΧ σε σχέση με το d_{Nb} , το οποίο μεταβάλλει μεταξύ 10 και 100 nm. (β) Ο λόγος της σχετικής έντασης της κορυφής (110) του Nb ως συνάρτηση του d_{Nb} . Η κόκκινη γραμμή τοποθετείται ως οδηγός για το μάτι.

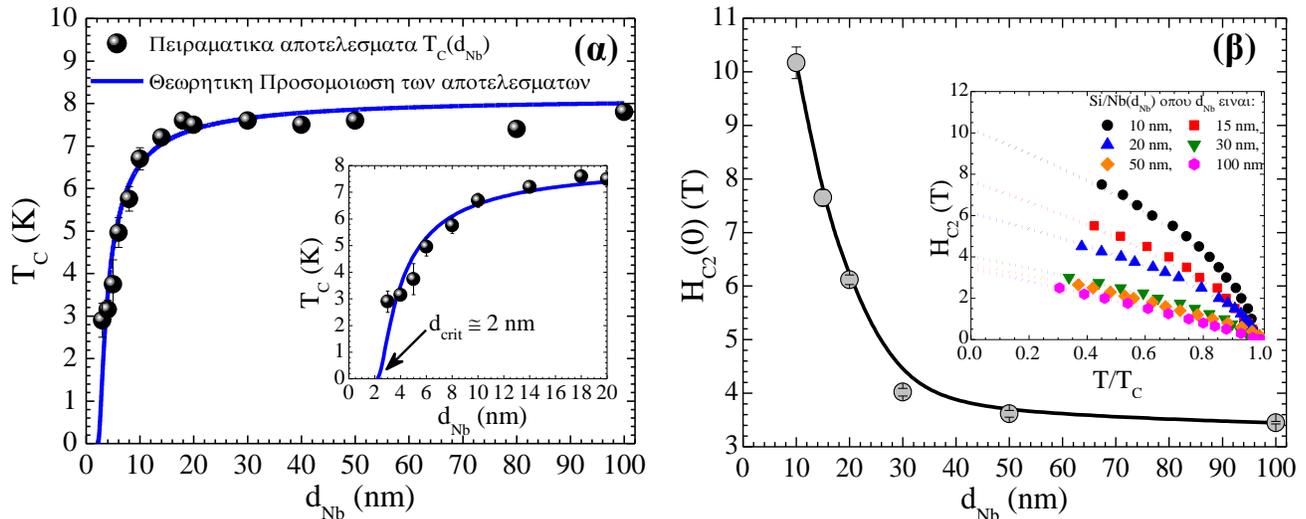
εμφάνιση της κορυφής (220) στις 81,7°. Επιπλέον η αυξημένη ποσότητα Nb στα παχύτερα υμένια εκδηλώνεται με την αυξημένη της έντασης της κύριας κορυφής (110). Αυτό γίνεται φανερό στην εικόνα (5.5.β) όπου ο λόγος $I_{Nb}^{(110)}/I_{Si}^{(100)}$ δίνεται ως συνάρτηση του d_{Nb} . Ο λόγος $I_{Nb}^{(110)}/I_{Si}^{(100)}$ εξασφαλίζει την κανονικοποίηση των εντάσεων της κύριας κορυφής (110) του Nb για τα διάφορα πάχους d_{Nb} . Αξίζει να σημειωθεί ότι στις μετρήσεις PAX του λεπτότερου υμενίου Nb $d_{Nb}=10$ nm δεν παρατήρηθηκαν άλλες φάσεις του Nb ή οξειδία του Nb. Ωστόσο είναι λογικό να θεωρήσει κανείς ότι ένα πολύ λεπτό στρώμα (περίπου 2 nm) άμορφου οξειδίου σχηματίζεται στην εξωτερική επιφάνεια των υμενίων Nb όταν αυτά εκτείνονται σε περιβαλλοντικές συνθήκες, το οποίο λόγω της μικρής του ποσότητας δε μπορεί να ανιχνευτεί από τις συγκεκριμένες μετρήσεις PAX.

Συνεχίζοντας με την επίδραση του μεγέθους (size effect) των υμενίων Nb στην T_C , η εικόνα (5.6.α) συνοψίζει τις πειραματικές τιμές της T_C που προσδιορίστηκαν μαγνητικά από ισοπεδιακές καμπύλες $m(T)$, ως συνάρτηση του πάχους d_{Nb} των υμενίων. Όπως φαίνεται στην εικόνα (5.6.α) η μείωση του d_{Nb} οδηγεί σε σταδιακή μείωση της T_C , η οποία γίνεται πιο απότομη όταν το πάχος d_{Nb} μειώνεται κάτω από τα 20 nm καταλήγοντας σε καταστροφή της υπεραγωγιμότητας σε υμένια με πάχος $d_{crit} \approx 2$ nm, όπως φαίνεται στο ένθετο της εικόνας (5.6.α). Για την ερμηνεία αυτών των αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορα θεωρητικά μοντέλα στη διεθνή αρθρογραφία που αποδίδουν τη καταστροφή της υπεραγωγιμότητας στα λεπτότερα υμένια λόγω της έντονης επίδρασης φυσικών μηχανισμών όπως είναι η αύξηση της δομικής διαταραχής (disorder) ^[10,11], η τροποποίηση της παραμέτρου τάξης της υπεραγωγιμότητας (order parameter) ^[12] και τέλος η έντονη επίδραση του φαινομένου γειτνίασης (proximity effect) ^[13]. Βρέθηκε λοιπόν ότι το κατάλληλο θεωρητικό μοντέλο για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι αυτό που βασίζεται στην επίδραση του φαινομένου γειτνίασης. Το μοντέλο αυτό βασίζεται σε μια τροποποιημένη έκφραση του μοντέλου McMillan για την T_C και δίνεται από τη σχέση,

$$T_C = T_{C0} \cdot \exp\left(\frac{\ell - 2d_{NM}}{N(0)V \cdot (d_{Nb} - 2d_{NM})}\right) \quad (5.1)$$

όπου T_{C0} είναι η τιμή της T_C του αντίστοιχου τρισδιάστατου υλικού ($T_{C0}=9,2$ K για το Nb), ℓ η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων, $N(0)V$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια Fermi και d_{NM} το πάχος του σχηματιζόμενου στρώματος ενός κανονικού μετάλλου στην ελεύθερη επιφάνεια των υμενίων. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η μείωση της T_C αποδίδεται στο φαινόμενο γειτνίασης το οποίο επιδρά ολοένα και περισσότερο καθώς το d_{Nb} μειώνεται. Βέβαια το φαινόμενο γειτνίασης απαιτεί την παρουσία μιας δομής που αποτελείται από ένα YA υμένιο που βρίσκεται σε επαφή με ένα μη-YA υμένιο (όπως είναι ένα κανονικό μέταλλο, KM). Παρόλο που φαίνεται ότι αυτό το μοντέλο δεν περιγράφει τις δομές Si/Nb(d_{Nb}), αποτελεί ένα λογικό μοντέλο αν σκεφτεί κανείς ότι όταν τα υμένια Nb εκτείνονται στην ατμόσφαιρα τότε ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του Νιοβίου (που είναι μη-υπεραγωγίμο) σχηματίζεται στην ελεύθερη επιφανεία τους, το οποίο συμπεριφέρεται ως KM. Ταυτόχρονα, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα υποστρώματα Si παρουσιάζουν ένα λεπτό στρώμα SiO₂ που έχει σχηματιστεί λόγω της έκθεσής τους στην ατμόσφαιρα. Επομένως στη διεπαφή Si/Nb άτομα οξυγόνου μπορούν να διεισδύσουν στα πρώτα ατομικά επίπεδα του υμενίου Nb με αποτέλεσμα την οξείδωσή τους. Αρα μεταξύ του Si και του υμενίου Nb σχηματίζεται ένα μη-YA υμένιο που είναι KM. Συνδυάζοντας τα δύο παραπάνω, μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι η εναπόθεση Nb σε Si μπορεί να θεωρηθεί ως μια δομή Si/KM(d_{NM})/Nb(d_{Nb})/KM(d_{NM}), επιτρέποντας έτσι τη χρήση της σχέσης (5.1) για τη περιγραφή των πειραματικών δεδομένων $T_C(d_{Nb})$. Στην εικόνα (5.6.α) η μπλέ-γραμμή είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο McMillan, σχέση (5.1). Από την προέκταση της θεωρητικής καμπύλης σε $T_C=0$ K βρέθηκε ότι το κρίσιμο πάχος (d_{crit}) όπου καταστρέφεται η υπεραγωγιμότητα είναι περίπου στα 2 nm.

Οι διερευνητικές εναποθέσεις Si/Nb(d_{Nb}) χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τη μελέτη της επίδρασης του πάχους d_{Nb} στο H_{C2} (εικόνα (5.6.β)). Δεδομένου ότι τα λεπτά υμένια Nb συμπεριφέρονται ως YA δευτέρου



Εικόνα 5.6: (α) Η επίδραση του μεγέθους των υμενίων Nb (που είναι το πάχος d_{Nb}) στην T_C . Τα σύμβολα αποτελούν τα πειραματικά δεδομένα, ενώ η μπλε-γραμμή είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο McMillan που δίνεται από την έκφραση (5.2). Το ένθετο εστιάζει στην περιοχή $d_{Nb} \leq 20$ nm όπου η T_C μειώνεται απότομα μέχρι την καταστροφή της ΥΑ στο κρίσιμο πάχος των 2 nm ($d_{crit} \approx 2$ nm). (β) Η επίδραση του μεγέθους των υμενίων Nb στις τιμές του $H_{C2}(0)$. Στο ένθετο παρουσιάζονται σε κανονικοποιημένη κλίμακα θερμοκρασιών τα πειραματικά αποτελέσματα της γραμμής $H_{C2}(T)$ για διάφορα d_{Nb} (σύμβολα) συνοδευόμενα με τη θεωρητική προσαρμογή των αποτελεσμάτων (διακεκομμένες γραμμές).

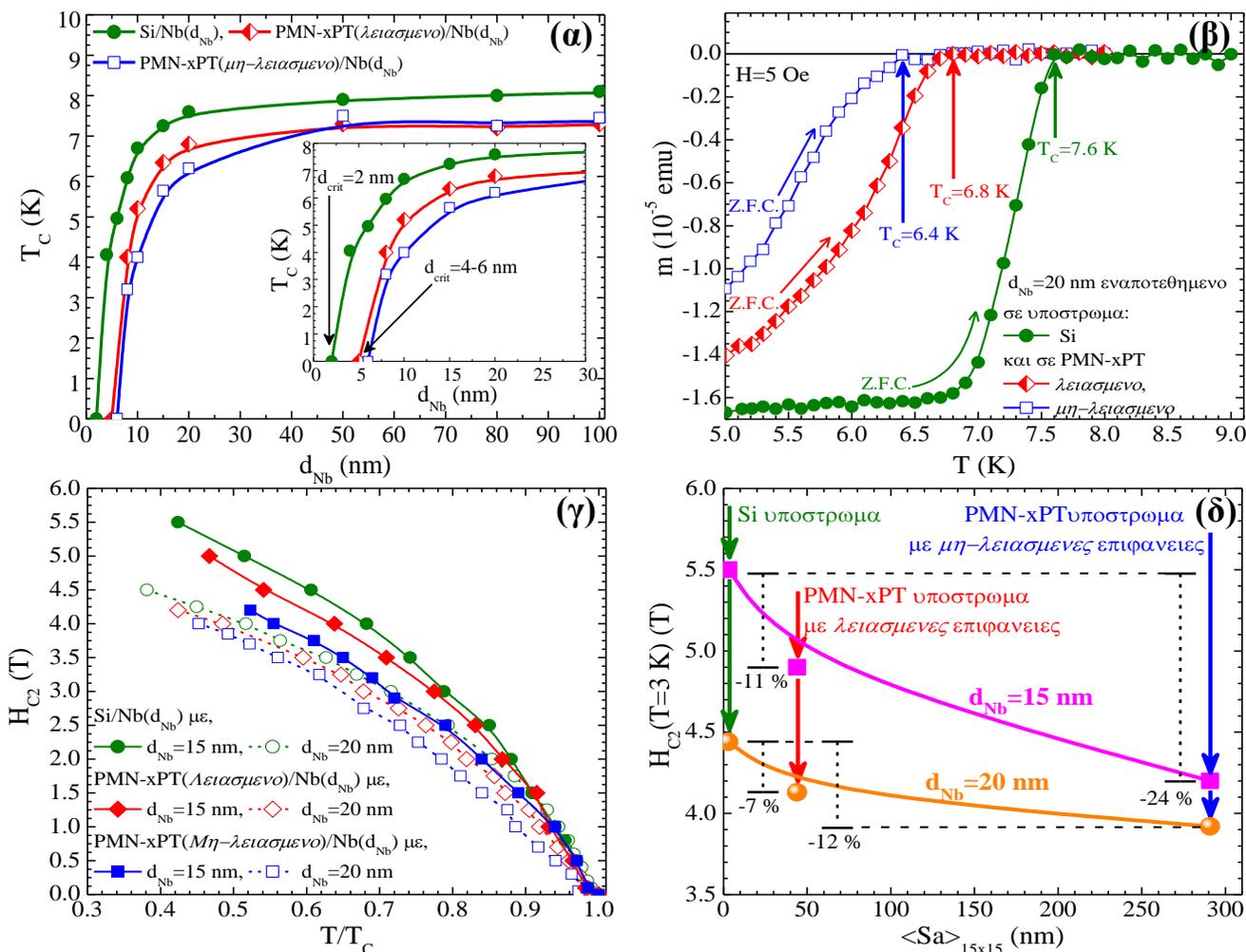
είδους, η μείωση της T_C με την αύξηση του $H_{εξ}$ αποτυπώνει τη γραμμή του άνω κρίσιμου πεδίου $H_{C2}(T)$. Συλλέγοντας δεδομένα από αναλυτικές ισοπεδιακές μετρήσεις $m(T)$ για διάφορα $H_{εξ}$ καταγράφονται οι $H_{C2}(T)$ για τα διάφορα Si/Nb(d_{Nb}) που παρουσιάζονται στο ένθετο της εικόνας (5.6.β) (τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά αποτελέσματα και οι διακεκομμένες γραμμές τη θεωρητική προσαρμογή των αποτελεσμάτων με τις βασικές σχέσεις της θεωρίας που περιγράφουν τη γραμμή $H_{C2}(T)$ ΥΑ δευτέρου είδους). Παρατηρείται ότι η γραμμή $H_{C2}(T)$ αυξάνεται σε υψηλότερα μαγνητικά πεδία καθώς το d_{Nb} μειώνεται. Από την προέκταση της θεωρητικής καμπύλης $H_{C2}(T)$ σε $T=0$ K λαμβάνεται η ενδεικτική τιμή $H_{C2}(0)$. Η εξάρτηση του $H_{C2}(0)$ από το πάχος d_{Nb} παρουσιάζεται στην εικόνα (5.6.β). Η μονότονη μείωση του $H_{C2}(0)$ με την αύξηση του d_{Nb} υποκινείται από την αλλαγή της διαστατικής συμπεριφοράς του ΥΑ από 3Δ σε 2Δ καθώς το d_{Nb} μειώνεται. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τον υπεραγωγίμο χαρακτηρισμό των Si/Nb(d_{Nb}) δίνονται στην παράγραφο 5.2 του αγγλικού κειμένου.

5.3 Υπεραγωγίμος χαρακτηρισμός των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb

Μετά τη διεξοδική μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των ΠΗ υποστρωμάτων PMN-xPT και των υμενίων Nb, σειρά έχει ο υπεραγωγίμος χαρακτηρισμός των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb που αποτελούν το αντικείμενο μελέτης αυτής της διδακτορικής διατριβής. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης παρασκευάστηκε μια σειρά δειγμάτων Nb/PMN-xPT/Nb όπου μεταβάλλεται συστηματικά το πάχος d_{Nb} , ενώ ταυτόχρονα συμπεριλήφθηκε και η παραμέτρος της μέσης επιφανειακής τραχύτητας ($\langle Sa \rangle$) των υποστρωμάτων PMN-xPT. Για λόγους σύγκρισης και για να εξασφαλιστούν ίδιες συνθήκες παρασκευής των λεπτών υμενίων Nb, σε κάθε εναπόθεση Nb έχουν τοποθετηθεί τρία υποστρώματα, ένα PMN-xPT που έχει υποστεί λείανση, ένα PMN-xPT που δεν έχει υποστεί λείανση και ένα υπόστρωμα Si. Με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται η συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων των λεπτών υμενίων Nb μεταξύ υποστρωμάτων διαφορετικής $\langle Sa \rangle$.

Στις εικόνες (5.7.α-δ) παρουσιάζεται ο υπεραγωγίμος χαρακτηρισμός των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb, στις οποίες τα ΠΗ υποστρώματα PMN-xPT έχουν διαφορετική μέση επιφανειακή τραχύτητα. Αναλυτικότερα, η εικόνα (5.7.α) δείχνει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μεταβολής της T_C για διάφορα

πάχη d_{Nb} εναποτεθημένα σε υποστρώματα Si (πράσινοι κύκλοι), σε λειασμένα PMN-xPT (κόκκινοι ρόμβοι) και σε μη-λειασμένα PMN-xPT (μπλε τετράγωνα). Όπως ήταν αναμενόμενο η αύξηση της $\langle Sa \rangle$ επιδρά επιζήμια στην υπεραγωγιμότητα των υμενίων Nb. Συγκεκριμένα, η σταδιακή αύξηση της $\langle Sa \rangle$ οδηγεί σε προοδευτική υποβάθμιση των καμπυλών $T_C(d_{Nb})$ για τα διάφορα υποστρώματα. Η υποβάθμιση αυτή γίνεται φανερή στην περιοχή των σχετικά μεγάλων d_{Nb} , όπου οι καμπύλες $T_C(d_{Nb})$ είναι υποβαθμισμένες κατά $-0,7$ K της καμπύλης $T_C(d_{Nb})$ των υποστρωμάτων Si. Αυτή η υποβάθμιση έχει ως αποτέλεσμα το κρίσιμο πάχος (d_{crit}) το οποίο σηματοδοτεί την καταστροφή της υπεραγωγιμότητας να μεταβάλλεται από $d_{crit}=2$ nm στα υποστρώματα Si, σε $d_{crit}=4-6$ nm στα υποστρώματα PMN-xPT (είτε είναι λειασμένα είτε όχι), όπως φαίνεται στο ένθετο της εικόνας (5.7.α). Τονίζεται ότι λόγω της δυσκολίας να μοντελοποιηθεί η επίδραση της $\langle Sa \rangle$ στην T_C και της εισαγωγής της στην έκφραση της $T_C(d_{Nb})$ (σχέση 5.2) οι γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι και όχι το αποτέλεσμα προσομοίωσης. Παράλληλα με την υποβάθμιση της T_C λόγω της αυξημένης $\langle Sa \rangle$ παρατηρήθηκε και σημαντική διεύρυνση της υπεραγωγίμης μετάβασης (ΔT_C). Αυτό φαίνεται ποιοτικά στην εικόνα (5.7.β), όπου η απότομη υπεραγωγίμη μετάβαση ενός υμενίου Nb με $d_{Nb}=20$ nm σταδιακά αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση του $\langle Sa \rangle$ του υποστρώματος. Θεωρώντας την ΔT_C ως ένα δείκτη της ποιότητας

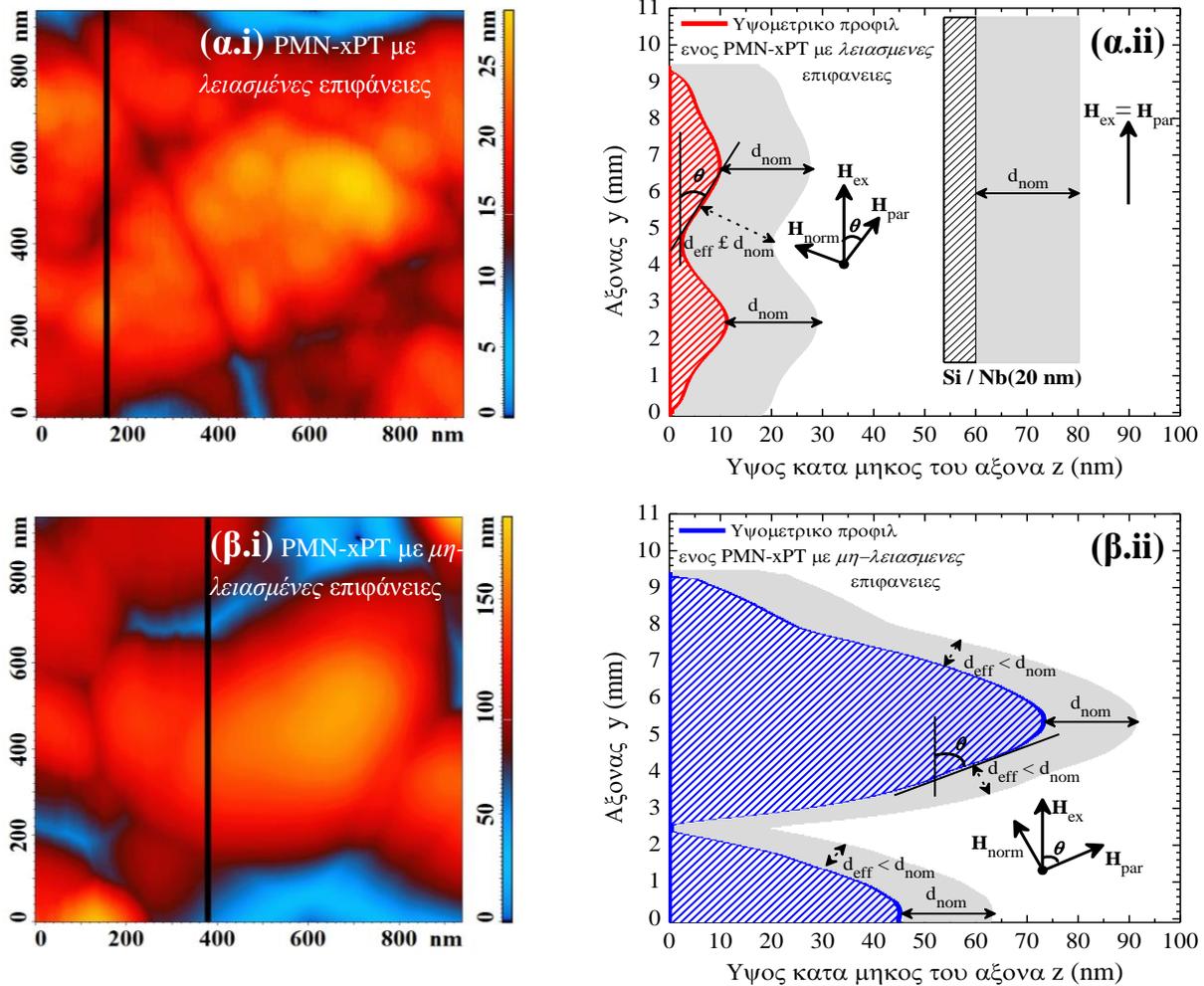


Εικόνα 5.7: (α) Μεταβολή της T_C με το d_{Nb} για υμένα Nb που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα Si (πράσινοι κύκλοι), λειασμένα PMN-xPT (κόκκινοι ρόμβοι) και μη-λειασμένα PMN-xPT (μπλε τετράγωνα). Το ένθετο εστιάζει την περιοχή των d_{Nb} όπου η T_C μειώνεται απότομα μέχρι το μηδενισμό της. (β) Ισοπεδικές καμπύλες $m(T)$ σε πεδίο $H_{c2}=5$ Oe λεπτών υμενίων Nb με $d_{Nb}=20$ nm που δείχνουν την αύξηση της υπεραγωγίμης μετάβασης με την αύξηση της $\langle Sa \rangle$. (γ) Μεταβολή της γραμμής $H_{C2}(T)$ για τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένα με $d_{Nb}=15$ nm (συμπαγή σύμβολα) και 20 nm (ανοικτά σύμβολα) εναποτεθημένα σε υποστρώματα Si (πράσινοι κύκλοι), λειασμένα υποστρώματα PMN-xPT (κόκκινοι ρόμβοι) και μη-λειασμένα υποστρώματα PMN-xPT (μπλε τετράγωνα). (δ) Συγκεντρωτικό διάγραμμα της επίδρασης της $\langle Sa \rangle$ στις τιμές του $H_{C2}(T=3$ K) για λεπτά υμένα με $d_{Nb}=15$ nm (ροζ σύμβολα) και 20 nm (πορτοκαλί σύμβολα).

του Y_A (μικρή ΔT_C περιγράφει Y_A υψηλής ποιότητας), είναι λογικό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αύξηση του $\langle Sa \rangle$ μειώνει την υπεραγωγίμη ποιότητα των εναποτεθημένων υμενίων.

Συνεχίζοντας με τον υπεραγωγίμο χαρακτηρισμό των υμενίων Nb καταγράφηκε η γραμμή του άνω κρίσιμου πεδίου $H_{C2}(T)$ για υμένα με $d_{Nb}=15$ και 20 nm εναποτεθημένα στα τρία διαφορετικά υποστρώματα. Τα αποτελέσματα του $H_{C2}(T)$ φαίνονται στην εικόνα (5.7.γ) όπου για λόγους διευκόλυνσης της παρουσίασης των πειραματικών αποτελεσμάτων αυτά δίνονται σε κανονικοποιημένη κλίμακα θερμοκρασιών (T/T_C). Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα (5.7.γ) για $d_{Nb}=20$ nm (ανοικτά σύμβολα) η αύξηση της $\langle Sa \rangle$ υποβαθμίζει προοδευτικά την γραμμή $H_{C2}(T)$, ενώ η υποβάθμιση αυτή γίνεται πιο έντονη στην περίπτωση των λεπτότερων υμενίων με $d_{Nb}=15$ nm (συμπαγή σύμβολα). Αντιστοίχως, με την προηγούμενη ανάλυση του $T_C(d_{Nb})$ αποφεύχθηκε η προσομοίωση των αποτελεσμάτων της $H_{C2}(T)$ με τις γνωστές εκφράσεις τις αρθρογραφίας λόγω της δυσκολίας στην μοντελοποίησης της επιφανειακής τραχύτητας. Για αυτό το λόγο, η εικόνα (5.7.δ) παρουσιάζει τη διακύμανση της τιμής του H_{C2} σε θερμοκρασία $T=3$ K (θερμοκρασία που περικλείεται εντός των πειραματικών σημείων) λόγω της επίδρασης της $\langle Sa \rangle$. Τονίζεται ότι οι τιμές του $\langle Sa \rangle$ που χρησιμοποιούνται στον οριζόντιο άξονα είναι αυτές που προέκυψαν από μετρήσεις ΜΑΔ σε περιοχές σάρωσης $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (αντιπροσωπευτικές εικόνες ΜΑΔ δίνονται στις εικόνες (5.1.β.i-ii)). Από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της εικόνας (5.7.δ) φαίνεται ότι η επίδραση της $\langle Sa \rangle$ στην τιμή της $H_{C2}(T=3$ K) διπλασιάζεται σε υμένα με $d_{Nb}=15$ nm σε σχέση με τα υμένα με $d_{Nb}=20$ nm.

Για να ερμηνευτεί η επίδραση της $\langle Sa \rangle$ στις υπεραγωγίμες ιδιότητες των υμενίων Nb προτείνεται ένα μοντέλο το οποίο λαμβάνει υπόψη κατά ποιοτικό τρόπο την επίδραση των επιφανειακών μορφολογικών ανωμαλιών των υποστρωμάτων PMN-xPT. Συγκεκριμένα, η υψηλή επιφανειακή τραχύτητα έχει τις εξής συνέπειες: (i) το πάχος του εναποτεθημένου υμενίου Nb δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια του PMN-xPT υποστρώματος και (ii) το παράλληλο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο δεν είναι αισθητό ως παράλληλο σε τοπικό επίπεδο. Για να γίνει αντιληπτό αυτό η εικόνα (5.8) παρουσιάζει δύο εικόνες ΜΑΔ μιας περιοχής σάρωσης $900 \times 900 \text{ nm}^2$ για ένα λειασμένο υπόστρωμα PMN-xPT (εικόνα (5.8.α.i)) και για ένα μη-λειασμένο υπόστρωμα PMN-xPT (εικόνα (5.8.β.i)). Η δεξιά στήλη της εικόνας (5.8) αναπαριστά ποσοτικά τη μορφολογία των υποστρωμάτων κατα μήκος του άξονα-z όπως αυτή προκύπτει από τη μαύρη γραμμή που έχει τοποθετηθεί στις εικόνες ΜΑΔ της αριστερής στήλης. Χρησιμοποιώντας την ίδια κλίμακα ύψους (άξονας-z ή οριζόντιος άξονας στις εικόνες (5.8.α-β.ii)) αποδίδεται η επιφανειακή μορφολογία των υποστρωμάτων που έχουν υποστεί λείανση (εικόνες (5.8.α.ii)) ή όχι (εικόνες (5.8.β.ii)). Η γκριζα ζώνη αναπαριστά το εναποτεθημένο λεπτό υμένιο Nb (ενδεικτικά με πάχος $d_{Nb}=20$ nm). Από αυτή τη σχηματική αναπαράσταση γίνεται φανερό ότι το πάχος του υμενίου δεν διατηρείται σταθερό σε όλη την επιφάνεια. Συγκεκριμένα, η ονομαστική τιμή του πάχους των υμενίων Nb (d_{nom}) διατηρείται μόνο στην πάνω επιφάνεια των επιφανειακών αυλακώσεων, ενώ στην περιφέρεια αυτών η τιμή του πάχους είναι μικρότερη (d_{eff}). Γεωμετρικά μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ότι η σχέση που συνδέει το d_{nom} με το d_{eff} , είναι $d_{eff}=d_{nom} \cdot \cos\theta$, όπου η γωνία θ μεταξύ της εφαπτόμενης ευθείας σε ένα σημείο με την παράλληλη ευθεία. Η γωνία θ εξαρτάται από τη επιφανειακή μορφολογία, η οποία για την περίπτωση υποστρωμάτων Si είναι 0, ενώ για την περίπτωση υποστρωμάτων PMN-xPT είναι περίπου ίση με 35° για λειασμένα υποστρώματα και 70° για μη-λειασμένα υποστρώματα. Αυτή η τροποποίηση του πάχους επιβεβαιώνει ποιοτικά τη συμπεριφορά της $T_C(d_{Nb})$ της εικόνας (5.7.α) καθώς η αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας μειώνει το d_{eff} με αποτέλεσμα να καταστρέφεται ωρίτερα η υπεραγωγιμότητα στα υμένα, δηλαδή σε παχύτερα υμένα Nb. Ταυτόχρονα, το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (H_{ex}) στις περιοχές των υμενίων Nb με πάχος d_{eff} δεν γίνεται αισθητό ως παράλληλο, με αποτέλεσμα η συνιστώσα του H_{ex} που είναι παράλληλη σε αυτό να είναι $H_{par} < H_{ex}$ και συγκεκριμένα $H_{par}=H_{ex} \cdot \cos\theta$, όπως φαίνεται στις εικόνες (5.8.α.ii) και (5.8.β.ii). Ο συνδυασμός των νέων τροποποιημένων μεγεθών d_{eff} και H_{par} δικαιολογεί την υποβάθμιση της γραμμής $H_{C2}(T)$ με την αύξηση της $\langle Sa \rangle$, όπως παρουσιάστηκε στις εικόνες (5.7.γ-δ).



Εικόνα 5.8: (α.ι)-(β.ι) Δύο εικόνες ΜΑΔ μιας περιοχής $900 \times 900 \text{ nm}^2$ για ένα PMN-xPT που έχει υποβληθεί σε λείανση και για ένα που δεν έχει υποβληθεί σε λείανση των επιφανειών του, αντίστοιχα. Σε κάθε εικόνα ΜΑΔ η μαύρη γραμμή υποδεικνύει μια συγκεκριμένη γραμμή σάρωσης, η οποία αποτυπώνεται στο υψομετρικό προφίλ των υποστρωμάτων στις εικόνες (α.ιι)-(β.ιι). Στις εικόνες (α.ιι)-(β.ιι) η γκριζα ζώνη αντιπροσωπεύει ένα υμένιο Nb πάχους 20 nm που έχει εναποτεθεί στα διάφορα υποστρώματα. Τα μαύρα διπλά βέλη δείχνουν το πάχος του Nb το οποίο είναι ίσο με d_{nom} πάνω στην επιφάνεια των επιφανειακών αυλακώσεων και με d_{eff} στην περιφερειακή επιφάνεια αυτών. Τα απλά μαύρα βέλη δείχνουν τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου H_{ex} και των συνιστωσών του, H_{norm} και H_{par} . Για λόγους σύγκρισης οι εικόνες (α.ιι) και (β.ιι) παρουσιάζονται στην ίδια κλίμακα τιμών του ύψους z που είναι ο οριζόντιος άξονας των εικόνων.

Αναφορές

- [1] D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *J. Alloys Comp.* **612**, 34 (2014).
- [2] M. Zeibekis, G. Vertsioti and D. Stamopoulos, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 105304 (2016).
- [3] D. Stamopoulos, A. Speliotis and D. Niarchos, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1261 (2004).
- [4] D. Stamopoulos and D. Niarchos, *Physica C* **417**, 69 (2004).
- [5] D. Stamopoulos, E. Manios and M. Pissas, *Phys. Rev. B* **75**, 014501 (2007).
- [6] D. Stamopoulos, E. Manios and M. Pissas, *Phys. Rev. B* **75**, 184504 (2007).
- [7] D. Stamopoulos, E. Manios and M. Pissas, *Exchange Biased and Plain Superconducting Ferromagnetic Layered Hybrids*, Nova Science Publishers, New York (2009).
- [8] D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou and E. Manios, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112602 (2014).
- [9] D. Stamopoulos, and E. Aristomenopoulou, *Sci. Rep.* **5**, 13420 (2015).
- [10] H. Ebisawa, H. Fukuyama and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2257 (1985).
- [11] A. Finkel' Stein, *Phys. B: Condens. Matter* **197**, 636 (1994).
- [12] J. Simonin, *Phys. Rev. B* **33**, 7830 (1986).
- [13] L. Cooper, *Phys. Rev. Lett* **57**, 901 (1961).

Κεφάλαιο 6

Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb: θεωρητική ανάλυση

Αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζει τα θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διδακτορική διατριβή για τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των υπεραγωγίων ιδιοτήτων (T_C και J_C) σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb. Στόχος της θεωρητικής ανάλυσης είναι να αναδειχθεί η τροποποίηση των μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας που εμπλέκονται σε αυτές τις τεχνητές δομές, καθώς επίσης να δοθούν οι κατάλληλες εκφράσεις των T_C και J_C που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων. Για να γίνει αυτό προτείνεται ένα φαινομενολογικό μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των δομικών στοιχείων που απαρτίζουν τις τεχνητές δομές. Ξεκινώντας από τις θεωρητικές εκφράσεις της T_C και της J_C για τα υπεραγώγιο υμένα Nb, προτείνονται κάποιες δοκιμαστικές συναρτήσεις οι οποίες ενσωματώνουν την παράμετρο της μηχανικής τάσης S σε κατάλληλους όρους των εκφράσεών τους, δίνοντας έτσι τις αντίστοιχες εκφράσεις $T_C(S)$ και $J_C(S)$. Στη συνέχεια, συνδυάζοντας αυτές τις εκφράσεις με την εξίσωση $S(E_{ex})$, η οποία εκφράζει τις ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες των PMN-xPT, προκύπτουν οι τελικές εκφράσεις των $T_C(E_{ex})$ και $J_C(E_{ex})$.

6.1 Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης θερμοκρασίας–Φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $T_C(E_{ex})$

Αυτή η παπράγραφος περιγράφει τη θεωρητική ανάλυση σχετικά με την πιεζοηλεκτρική εξάρτηση της T_C σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb. Η επιθυμητή φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $T_C(E_{ex})$ προκύπτει από την κατάλληλη εισαγωγή της εξίσωσης $S(E_{ex})$ στις μικροσκοπικές παραμέτρους της υπεραγωγιμότητας που εσωκλείονται στην έκφραση της T_C για τα υπεραγώγιο υμένα Nb.

i. Εξάρτηση των μικροσκοπικών παραμέτρων από την μηχανική τάση

Προκειμένου να προσδιοριστεί η εξάρτηση της T_C με τη μηχανική τάση S , θα πρέπει κανείς να αναλογιστεί πως οι μικροσκοπικοί παράμετροι της υπεραγωγιμότητας των υμενίων Nb εξαρτώνται από αυτή. Η έκφραση της T_C για τα υμένα Nb που ανήκουν τους ΥΑς ενδιάμεσης σύζευξης, δίνεται από την έκφραση McMillan ^[1]. Η McMillan έκφραση της T_C με $k_B = \hbar = 1$ δίνεται ως εξής,

$$T_C = a \cdot \omega_{in} \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* \cdot (1 + 0.62 \cdot \lambda)}\right) \quad (6.1)$$

όπου a είναι μια σταθερά που προέρχεται από το λόγο $a = k_B / (1.2 \cdot \hbar)$ και εξυπηρετεί ως σταθερά προσέγγισης προκειμένου να αναπαράγονται οι σωστές τιμές της T_C . Από την έκφραση (6.1) γίνεται φανερό ότι η T_C εξαρτάται από τη μέση συχνότητα των φωνονίων ω_{in} (συντελεστής του εκθετικού της έκφρασης (6.1)) και το δυναμικό αλληλεπίδρασης (εκθετικός όρος της έκφρασης (6.1)) που περιλαμβάνει την αντίθετη επίδραση του ελκτικού δυναμικού λ και του απωστικού δυναμικού Coulomb μ^* . Η συνάρτηση $T_C(S)$ προκύπτει από την εξάρτηση που έχουν οι μικροσκοπικοί παράμετροι ω_{in} , λ και μ^* με τη μηχανική τάση S . Για αυτό το λόγο δόθηκε ιδιαίτερη σημασία να βρεθούν οι κατάλληλες δοκιμαστικές συναρτήσεις των $\omega_{in}(S)$, $\lambda(S)$ και $\mu^*(S)$.

Ο συντελεστής ω_{in} της έκφρασης (6.1) σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία Debye (Θ_D) και είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από το υλικό (για το Nb $\Theta_D = 275$ K). Αυτό σημαίνει ότι η συνάρτηση $\omega_{in}(S)$ θα

πρέπει να είναι μια ομαλή συνάρτηση του S με πεδίο τιμών που κυμαίνεται γύρω από τις τυπικές τιμές του ω_{in} που αντιστοιχούν στην Θ_D του Nb. Συνεπώς, οι κατάλληλες δοκιμαστικές συναρτήσεις της $\omega_{in}(S)$ θα πρέπει να είναι είτε γραμμικές, είτε τετραγωνικές συναρτήσεις του S και οι αντίστοιχες εκφράσεις είναι,

$$\omega_{in}(S) = \omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S \quad \text{και} \quad \omega_{in}(S) = \omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S + \omega_{in,2} \cdot S^2 \quad (6.2.α-β)$$

όπου το $\omega_{in,0}$ αναφέρεται στη μη-διαταραγμένη μέση συχνότητα των φωνονίων (για $S=0$) και οι όροι $\omega_{in,1}$, $\omega_{in,2}$ καθορίζουν το μέγεθος της επαγόμενης διαταραχής στο φωνονικό κλάδο λόγω της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος για αυτό και θα αποκαλούνται ως συντελεστές διαταραχής. Τονίζεται ότι οι συντελεστές διαταραχής $\omega_{in,1}$ και $\omega_{in,2}$ δεν έχουν κάποια ενδογενή προδιάθεση ως προς την εξάρτησή τους με τη μηχανική τάση S και έτσι λαμβάνεται υπόψιν κάθε πιθανή τροποποίηση των φωνονικών κλάδων [2,3]. Στη συνέχεια οι εκφράσεις (6.2.α-β) θα αναφέρονται ως η *γραμμική* και η *τετραγωνική* περίπτωση, αντίστοιχα.

Ο εκθετικός όρος της έκφρασης (6.1) περιλαμβάνει τους όρους λ και μ^* . Στα πλαίσια μελέτης των ΥΑ ενδιάμεσης σύζευξης αυτοί οι όροι μπορούν να λαμβάνουν τιμές εντός συγκεκριμένων ορίων, $0,5 < \lambda < 2,0$ και $0,1 < \mu^* < 0,2$ [1,4-8], ενώ η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται απότομα όταν αυτά αποκλίνουν από τα πεδία τιμών τους. Η συμβολή των λ και μ^* στις τιμές της T_C είναι εντονότερη της συμβολής του ω_{in} , καθώς μια μικρή μεταβολή του κρυσταλλικού πλέγματος του Nb θα επηρεάσει αρχικά το μηχανισμό δημιουργίας/καταστροφής των ζευγών Cooper και μετέπειτα τη συχνότητα των φωνονίων. Επομένως, είναι λογικό να θεωρηθεί ότι η εξάρτηση των λ και μ^* από τη μηχανική τάση S θα πρέπει να δίνεται από εκθετικές συναρτήσεις, καθώς μια μικρή αλλαγή στις τιμές των λ και μ^* μπορεί να επιφέρει απότομες μεταβολές στην τιμή της T_C . Ωστόσο, η επίδραση της μηχανικής τάσης στο ελκτικό δυναμικό λ είναι διαφορετικής αυτής του απωστικού δυναμικού μ^* . Για παράδειγμα, όταν ένας ΥΑ υποβάλλεται σε εφελκυστική μηχανική παραμόρφωση ($S > 0$) το ελκτικό δυναμικό λ θα πρέπει να εξασθενεί, ενώ το απωστικό δυναμικό μ^* θα πρέπει να αυξάνεται. Για να συμπεριληφθεί αυτή η συμπεριφορά στις δοκιμαστικές συναρτήσεις των $\lambda(S)$ και $\mu^*(S)$, οι εκθετικοί συντελεστές έχουν αντίθετο πρόσημο και οι εκφράσεις τους δίνονται ως εξής,

$$\lambda(S) = \lambda_0 \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot S) \quad \text{και} \quad \mu^*(S) = \mu_0^* \cdot \exp(\mu_1^* \cdot S) \quad (6.3.α-β)$$

όπου οι όροι λ_0 και μ_0^* αναφέρονται στο μη-διαταραγμένο ελκτικό και απωστικό δυναμικό (για $S=0$), ενώ οι εκθετικοί όροι λ_1 και μ_1^* καθορίζουν το μέγεθος της επαγόμενης διαταραχής και θα αποκαλούνται ως συντελεστές διαταραχής. Οι συντελεστές διαταραχής λ_1 και μ_1^* λαμβάνουν θετικές τιμές προκειμένου να ικανοποιούνται οι φυσικές απαιτήσεις σχετικά με τη μεταβολή των λ και μ^* ως προς τη μηχανική τάση S . Τέλος, εισάγοντας τις προτεινόμενες δοκιμαστικές συναρτήσεις ($\omega_{in}(S)$, $\lambda(S)$ και $\mu^*(S)$) στην έκφραση (6.1) προκύπτει η επιθυμητή συνάρτηση $T_C(S)$, η οποία για τη *γραμμική* και την *τετραγωνική* είναι,

$$T_C(S) = a \cdot (\omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S) \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}{\lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S) - \mu_0^* \exp(\mu_1^* \cdot S) \cdot (1 + 0.62 \cdot \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}\right) \quad (6.4.α)$$

και

$$T_C(S) = a \cdot (\omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S + \omega_{in,2} \cdot S^2) \cdot \exp\left(-\frac{b(1 + \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}{\lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S) - \mu_0^* \exp(\mu_1^* \cdot S) \cdot (1 + c \cdot \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}\right) \quad (6.4.β)$$

ii. Φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $T_C(E_{ex})$

Για να διευκολυνθεί η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων της T_C ως προς το E_{ex} με το προτεινόμενο μοντέλο της $T_C(S)$, θα πρέπει η μηχανική τάση S να αντικατασταθεί από την πειραματική παράμετρο του ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} . Για να γίνει αυτό συνδυάζεται η εξίσωση $S(E_{ex})$ με τις συναρτήσεις $T_C(S)$ (εκφράσεις 6.4.α-β). Η εξίσωση $S(E_{ex})$ μπορεί να είναι είτε μια *γραμμική*, είτε μια *τετραγωνική* συνάρτηση της μηχανικής τάσης S με το εφαρμοζόμενο πεδίο E_{ex} (εκφράσεις (1.34) και (1.37) της παραγράφου 1.2.iii του αγγλικού

κειμένου). Ο συνδυασμός των συναρτήσεων $T(S)$ με τις εξισώσεις $S(E_{ex})$ δίνει τέσσερις διαφορετικές εκφράσεις για τη συνάρτηση $T_C(E_{ex})$, δεδομένου ότι υπάρχουν δύο δοκιμαστικές συναρτήσεις $\omega_{ln}(S)$ και δύο εξισώσεις $S(E_{ex})$. Για να διακρίνονται οι διαφορετικές συναρτήσεις $T_C(E_{ex})$ κάθε μια από αυτές φέρει το όνομα της συνάρτησης $\omega_{ln}(S)$ (γραμμική ή τετραγωνική) και της εξίσωσης $S(E_{ex})$ (γραμμική ή τετραγωνική) που χρησιμοποιήθηκε στην τελική έκφραση της $T_C(E_{ex})$. Συγκεκριμένα, το σύνθετο όνομα των εκφράσεων της $T_C(E_{ex})$ έχουν ως πρώτο συστατικό το όνομα της $\omega_{ln}(S)$ και ως δεύτερο συστατικό το όνομα της $S(E_{ex})$. Έτσι, η έκφραση της $T_C(E_{ex})$ για την γραμμική-γραμμική περίπτωση είναι,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot (\omega'_{ln,0} + \omega'_{ln,1} \cdot E_{ex}) \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex}))}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex}) - \mu_0^{*'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex}) \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex}))}\right) \quad (6.5.a)$$

και για την γραμμική-τετραγωνική περίπτωση είναι,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot (\omega'_{ln,0} + \omega'_{ln,1} \cdot E_{ex} + \omega'_{ln,2} \cdot E_{ex}^2) \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2))}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) - \mu_0^{*'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex} + \mu_2^{*'} \cdot E_{ex}^2) \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2))}\right) \quad (6.5.β)$$

όπου τα τονούμενα μεγέθη είναι $\omega'_{ln,0} = \omega_{ln,0} + \omega_{ln,1}A_0$, $\lambda'_0 = \lambda_0 \cdot \exp(-\lambda_1 A_0)$, $\mu_0^{*' } = \mu_0^{*'} \cdot \exp(\mu_1^{*'} A_0)$, $\omega'_{ln,i} = \omega_{ln,i}A_i$, $\lambda'_i = \lambda_i A_i$ και $\mu_i^{*' } = \mu_i^{*'} A_i$ για $i=1, 2$.

Η έκφραση της $T_C(E_{ex})$ για την τετραγωνική-γραμμική περίπτωση είναι,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot (\omega'_{ln,0} + \omega'_{ln,1} \cdot E_{ex} + \omega'_{ln,2} \cdot E_{ex}^2) \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2))}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) - \mu_0^{*'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex} + \mu_2^{*'} \cdot E_{ex}^2) \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2))}\right) \quad (6.5.γ)$$

και για την τετραγωνική-τετραγωνική περίπτωση είναι,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot \left(\omega'_{ln,0} + \sum_{i=1}^4 \omega'_{ln,i} \cdot E_{ex}^i \right) \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2))}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) - \mu_0^{*'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex} + \mu_2^{*'} \cdot E_{ex}^2) \cdot (1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2))}\right) \quad (6.5.δ)$$

όπου τα τονούμενα μεγέθη είναι $\omega'_{ln,0} = \omega_{ln,0} + \omega_{ln,1}A_0 + \omega_{ln,2}A_0^2$, $\omega'_{ln,1} = \omega_{ln,1}A_1 + \omega_{ln,2}2A_0A_1$, $\omega'_{ln,2} = \omega_{ln,1}A_2 + \omega_{ln,2}A_1^2 + \omega_{ln,2}2A_0A_2$, $\omega'_{ln,3} = \omega_{ln,2}2A_0A_1$, $\omega'_{ln,4} = \omega_{ln,2}A_2^2$, $\lambda'_0 = \lambda_0 \cdot \exp(-\lambda_1 A_0)$, $\lambda'_1 = \lambda_1 A_1$, $\lambda'_2 = \lambda_1 A_2$, $\mu_0^{*' } = \mu_0^{*'} \cdot \exp(\mu_1^{*'} A_0)$, $\mu_1^{*' } = \mu_1^{*'} A_1$ και $\mu_2^{*' } = \mu_1^{*'} A_2$.

6.2 Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος-Φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $J_C(E_{ex})$

Αυτή η παράγραφος περιγράφει το θεωρητικό μοντέλο σχετικά με την πιεζοηλεκτρική εξάρτηση της J_C στις τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb. Η φαινομενολογική προσέγγιση της συνάρτησης $J_C(E_{ex})$ προκύπτει από την εισαγωγή των εξισώσεων $S(E_{ex})$ στη συνάρτηση $J_C(S)$. Σημειώνεται ότι η συνάρτηση $J_C(S)$ που

χρησιμοποιείται εδώ βασίζεται σε μια εμπειρική έκφραση [9-13]. Αγνοώντας τη συναρτησιακή εξάρτηση της J_C ως προς τη θερμοκρασία και το μαγνητικό πεδίο, η συνάρτηση $J_C(S)$ δίνεται ως εξής,

$$J_C(S) = J_{C0} \cdot \left(1 - c |S - S_{C0}|^u\right)^n \quad (6.6)$$

όπου S_{C0} είναι η αρχική τιμή της μηχανικής τάσης η οποία όμως δεν επιβάλλεται στα υμένια Nb από το πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα PMN-xPT αλλά αντιπροσωπεύει μια προϋπάρχουσα ενδογενή μηχανική τάση των υμενίων Nb. Ο όρος c εκφράζει την ευαισθησία του J_C ως προς τη μηχανική τάση, ενώ οι εκθέτες όροι u και n είναι όροι προσαρμογής και λαμβάνουν τις τιμές 2,2 και 1, αντίστοιχα. Τέλος, ο συντελεστής J_{C0} εκφράζει την τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος όταν $S = S_{C0}$. Επιπλέον, αφού η τιμή του J_{C0} είναι η μέγιστη τιμή της J_C , είναι λογικό να θεωρηθεί ότι η μηχανική τάση μπορεί να επηρεάσει και αυτή την τιμή. Για την εξάρτηση του J_{C0} με το ηλεκτρικό πεδίο E_{ex} προτείνεται η παρακάτω έκφραση,

$$J_{C0}(E_{ex}) = J_{C0} \cdot \exp\left(-0.5 \left(\frac{E_{ex} - E_{C0}}{w}\right)^2\right) \quad (6.7)$$

Οι τελικές εκφράσεις της $J_C(E_{ex})$ δίνονται από την συμπαγή έκφραση,

$$J_C(E_{ex}) = J_{C0} \cdot \exp\left(-0.5 \left(\frac{E_{ex} - E_{C0}}{w}\right)^2\right) \cdot \left(1 - c \left|A'_0 + \sum_{i=1}^m (A'_i \cdot E_{ex}^i)\right|^u\right)^n \quad (6.8)$$

όπου $A'_0 = A_0 - S_{C0}$, ενώ m είναι 1 ή 2 σχετικά με την τάξη της εξίσωση $S(E_{ex})$ που χρησιμοποιείται.

Το πλεονέκτημα των φαινομενολογικών προσεγγίσεων $T_C(E_{ex})$ και $J_C(E_{ex})$ είναι ότι ενσωματώνονται παράμετροι που προέρχονται από τελείως ανεξάρτητα πειράματα, καθώς επίσης οι εκφράσεις τους δίνονται σε μια μορφή που επιτρέπει την άμεση εφαρμογή τους για την προσέγγιση των αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων. Αναφορικά με τη διαδικασία προσέγγισης των πειραματικών δεδομένων T_C (ή J_C) ως προς το E_{ex} , θα πρέπει να σημειωθεί ότι αρχικά ελήφθησαν οι πειραματικές καμπύλες της μηχανικής τάσης $S - E_{ex}$ από την ογκική μέθοδο πιεζοηλεκτρικού χαρακτηρισμού (καθώς επίσης η T_C και η J_C προσδιορίστηκαν από ογκικές τεχνικές μαγνητικού χαρακτηρισμού) και τα αποτελέσματα αυτά προσεγγίστηκαν από τις θεωρητικές εξισώσεις $S(E_{ex})$. Έτσι, οι εκφράσεις $T_C(E_{ex})$ και $J_C(E_{ex})$ περιγράφουν τα πειραματικά σημεία υπό την ταυτόχρονη ικανοποίηση δύο σημαντικών περιορισμών: η μεταβολή των τιμών των παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας περιορίζεται εντός των αναμενόμενων ορίων τους, ενώ ταυτόχρονα οι τιμές τους φέρουν πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρο-μηχανική συμπεριφορά των πιεζοηλεκτρικών υποστρωμάτων.

Αναφορές

- [1] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1967).
- [2] G. D. Huang, *New J. Phys.* **13**, 093023 (2011).
- [3] X. L. Zhang and W. M. Liu, *Sci. Rep.* **5**, 8964 (2015).
- [4] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [5] B. N. Harmon and S. K. Sinha, *Phys. Rev. B* **16**, 3919 (1977).
- [6] C. M. Perlov and C. Y. Fong, *Phys. Rev. B* **29**, 1243 (1984).
- [7] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [8] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov and O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 372 (1994).
- [9] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [10] L. T. Summers, M. W. Guinan, J. R. Miller and P. A. Hahn, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 2041 (1991).
- [11] D. C. van der Laan and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052506 (2007).
- [12] D. C. van der Laan, T. J. Haugan and P. N. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027005 (2009).
- [13] D. C. van der Laan, *et. al, Supercond. Sci. Technol.* **23**, 072001 (2010).

Κεφάλαιο 7

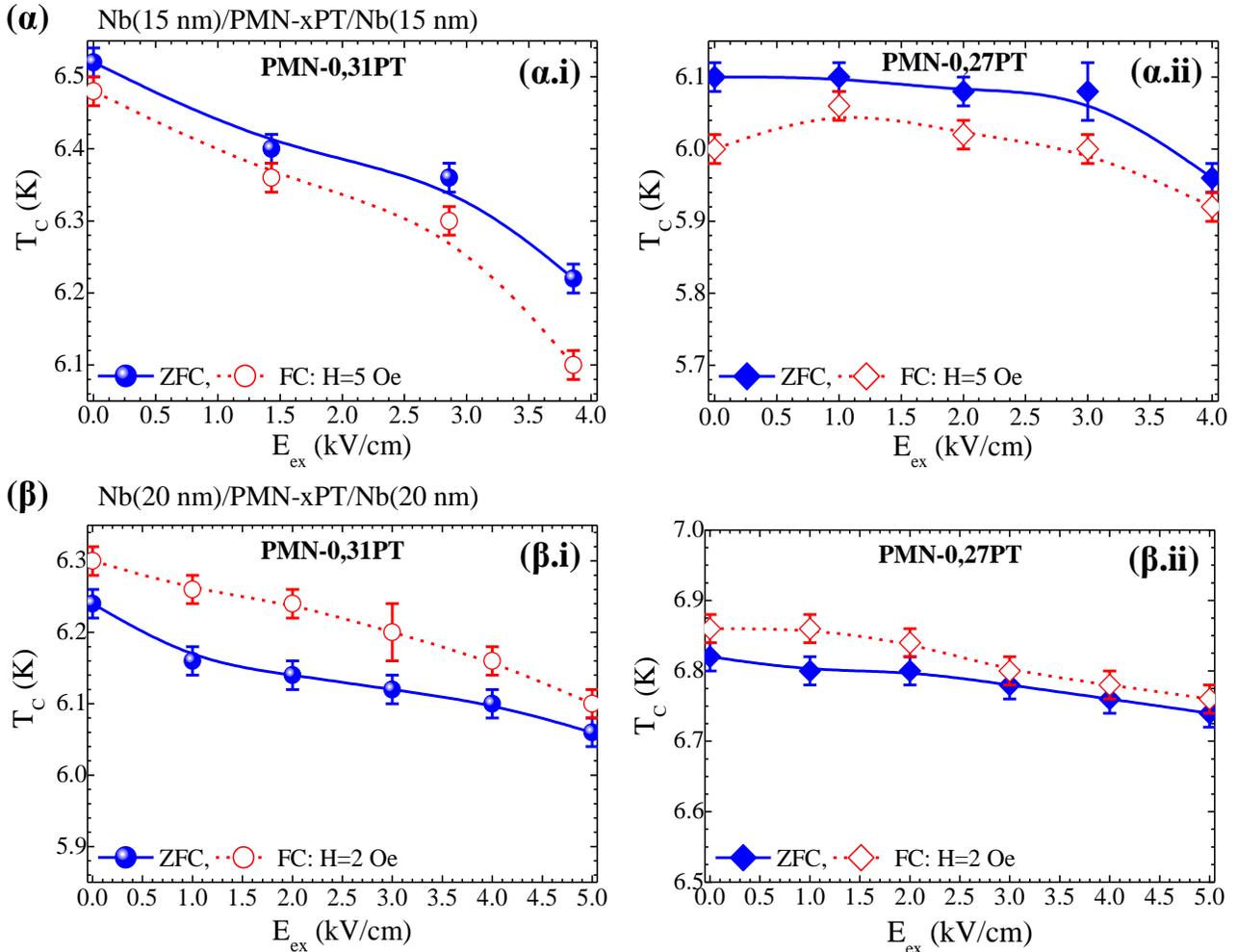
Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb: πειραματικά αποτελέσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb. Συγκεκριμένα, μελετάται η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C των υμενίων Nb. Η τροποποίηση αυτών των μεγεθών εκφράζεται ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} ώστε να διευκολύνεται όχι μόνο η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών τεχνητών δομών, αλλά και η θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα φαινομενολογικά μοντέλα που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 6. Αναφορικά με την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C εξετάζεται η επίδραση δύο παραμέτρων. Η πρώτη παράμετρος είναι οι πιεζοηλεκτρικοί συντελεστές του υποστρώματος PMN-xPT και η δεύτερη παράμετρος είναι το πάχος των υμενίων Nb. Για τη διερεύνηση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της J_C , μελετήθηκαν δύο τεχνητές δομές, οι οποίες εμφανίζουν μικρές αλλαγές στην T_C κατά την εφαρμογή E_{ex} . Τέλος, εξετάζεται η επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C χρησιμοποιώντας υποστρώματα PMN-xPT που δεν έχουν υποβληθεί σε ήπια λείανση των επιφανειών τους.

7.1 Εξάρτηση της τροποποίησης της κρίσιμης θερμοκρασίας από τους πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές

Για να μελετηθεί η εξάρτηση της τροποποίησης της T_C από τους πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές κατασκευάστηκαν δύο διαφορετικές τεχνητές δομές με σταθερό το πάχος των υμενίων Nb ($d_{Nb}=15$ nm και 20 nm) και διαφορετικά πιεζοηλεκτρικά (ΠΗ) υποστρώματα PMN-xPT. Συγκεκριμένα, η πρώτη τεχνητή δομή αποτελείται από ΠΗ υποστρώματα PMN-0,31PT, ενώ η δεύτερη τεχνητή δομή αποτελείται από ΠΗ υποστρώματα PMN-0,27PT. Ο χαρακτηρισμός αυτών των ΠΗ υποστρωμάτων (βλέπε παράγραφος 5.1) ανέδειξε τη διαφορετική τους πιεζοηλεκτρική ικανότητα, όπου το PMN-0,31PT εμφανίζει υψηλότερες τιμές της επαγόμενης μηχανικής τάσης (S) σε σχέση με το PMN-0,27PT για τα ίδια εφαρμοζόμενα πεδία E_{ex} . Σημειώνεται ότι η τιμή της T_C και της πιεζοηλεκτρικής της τροποποίησης σε κάθε τεχνητή δομή καταγράφεται από αναλυτικές ισοπεδιακές μαγνητικές καμπύλες $m(T)$ για μαγνητικά πεδία μικρής έντασης.

Ξεκινώντας με την περίπτωση των υμενίων Nb πάχους $d_{Nb}=15$ nm, οι εικόνες (7.1.a.i-ii) συνοψίζουν τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα της T_C ως προς το E_{ex} για τις τεχνητές δομές Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm) και Nb(15 nm)/PMN-0,27PT/Nb(15 nm), αντίστοιχα. Σε κάθε τεχνητή δομή οι μετρήσεις της T_C σε κάθε E_{ex} έγιναν κατά το κλάδο θέρμανσης (που αναφέρεται ως zero field cooling branch ή αλλιώς ZFC) και κατά το κλάδο ψύξης (που αναφέρεται ως field cooling branch ή αλλιώς FC) παρουσία μαγνητικού πεδίου $H=5$ Oe. Συγκρίνοντας τους ίδιους κλάδους των καμπυλών $m(T)$ μεταξύ των δύο τεχνητών δομών, γίνεται φανερό ότι η μείωση της T_C είναι μεγαλύτερη στην τεχνητή δομή που αποτελείται από το PMN-0,31PT. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση της τεχνητής δομής που αποτελείται από το PMN-0,31PT (εικόνα (7.1.a.i)) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)} \approx +4,0$ kV/cm είναι 320 mK στους κλάδους ZFC και 380 mK στους κλάδους FC. Στην περίπτωση της τεχνητής δομής που αποτελείται από το PMN-0,27PT (εικόνα (7.1.a.ii)) η εφαρμογή $E_{ex(max)} = +4,0$ kV/cm προκαλεί μικρότερη μείωση της T_C , η οποία είναι 140 mK στους κλάδους ZFC and 80 mK στους κλάδους FC (ή 140 mK αν κανείς λάβει υπόψιν του τη μη-μονότονη μείωση της T_C και εκτιμήσει τη μείωση της T_C μεταξύ των πεδίων $E_{ex} = +1,0$ kV/cm και $E_{ex(max)} = +4,0$ kV/cm).



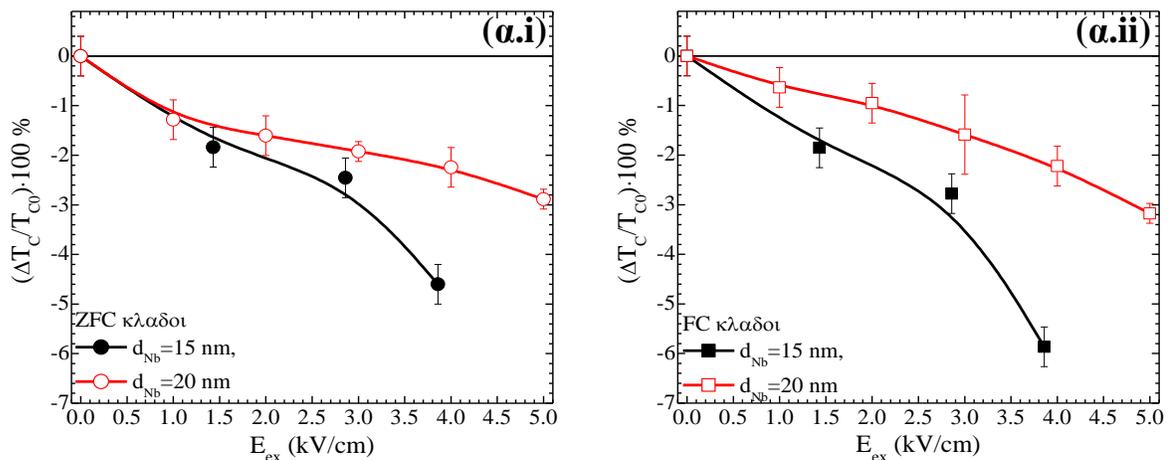
Εικόνα 7.1: Συγκεντρωτικά διαγράμματα της τροποποίησης της T_C ως προς το εφαρμοζόμενο πεδίο E_{ex} σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb με πάχος (α) $d_{Nb}=15$ nm και (β) $d_{Nb}=20$ nm. Η αριστερή στήλη των διαγραμμάτων (α.i), (β.i) αναφέρεται σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από ΠΗ υποστρώματα PMN-0,31PT, ενώ η δεξιά στήλη (α.ii), (β.ii) αναφέρεται σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από υποστρώματα PMN-0,27PT. Σημειώνεται ότι σε όλα τα διαγράμματα τα συμπαγή μπλέ σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους ZFC, ενώ τα ανοικτά κόκκινα σύμβολα από τους κλάδους FC. Σε κάθε περίπτωση οι γραμμές εξυπηρετούν ως οδηγοί για το μάτι.

Οι εικόνες (7.1.β.i-ii) παρουσιάζουν τα αντίστοιχα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα της T_C ως προς το E_{ex} για τις τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb με πάχος $d_{Nb}=20$ nm, δηλαδή για τις δομές Nb(20 nm)/PMN-0,31PT/Nb(20 nm) και Nb(20 nm)/PMN-0,27PT/Nb(20 nm). Στην περίπτωση της τεχνητής δομής που αποτελείται από το PMN-0,31PT (εικόνα (7.1.β.i)) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=+5,0$ kV/cm είναι 180 mK στους κλάδους ZFC και 200 mK στους κλάδους FC. Στην περίπτωση της τεχνητής δομής που αποτελείται από το PMN-0,27PT (εικόνα (7.1.β.ii)) η εφαρμογή $E_{ex(max)}=+5,0$ kV/cm προκαλεί κατά δύο φορές μικρότερη μείωση της T_C , η οποία είναι 80 mK στους κλάδους ZFC and 100 mK στους κλάδους FC. Τα πειραματικά δεδομένα όλων των τεχνητών δομών που μελετήθηκαν έως τώρα αποδεικνύουν ότι η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C ακολουθεί την πιεζοηλεκτρική ικανότητα των υποστρωμάτων PMN-xPT. Έτσι, η βέλτιστη πιεζοηλεκτρική ικανότητα των PMN-0,31PT έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρότερη τροποποίηση της T_C για κάθε πάχος των υμενίων Nb σε σχέση με την αντίστοιχη τροποποίηση που προκαλείται από τη χρήση των PMN-0,27PT.

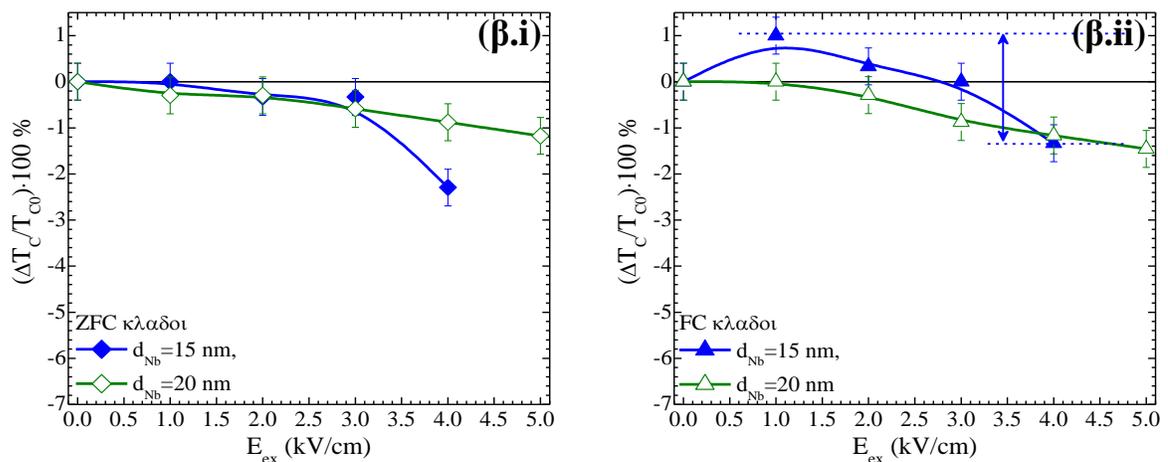
Συνδυάζοντας κατάλληλα όλα τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα μπορεί να αναδειχθεί η επίδραση του πάχους των υμενίων Nb στην τροποποίηση της T_C για κάθε περίπτωση υποστρώματος. Βέβαια, μια

τέτοια μελέτη απαιτεί την κανονικοποίηση των τιμών της T_C , καθώς υμένια Nb διαφορετικού πάχους έχουν διαφορετικές τιμές της T_C . Για να γίνει αυτό και ταυτόχρονα να διευκολυνθεί η σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων των διαφορετικών τεχνητών δομών η τροποποίηση της T_C εκφράζεται από το ποσοστό $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100 \%$, όπου $\Delta T_C \equiv T_C - T_{C0}$ με $T_C \equiv T_C(E_{ex} \neq 0)$ και με $T_{C0} \equiv T_C(E_{ex} = 0)$. Η εικόνα (7.2) δείχνει τη μεταβολή του $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100 \%$ ως συνάρτηση του E_{ex} για τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb με πάχος $d_{Nb} = 15$ nm (συμπαγή σύμβολα), 20 nm (ανοικτά σύμβολα) και από υποστρώματα PMN-0,31PT (εικόνες (7.2.α.i-ii)), PMN-0,27PT (εικόνες (7.2.β.i-ii)). Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται φανερό ότι τα υμένια Nb με πάχος $d_{Nb} = 15$ nm εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό τροποποίησης της T_C σε σχέση με τα υμένια πάχους $d_{Nb} = 20$ nm για κάθε περίπτωση υποστρώματος PMN-xPT. Αναλυτικότερα, η μέγιστη ποσοστιαία τροποποίηση της T_C που καταγράφηκε κατά μήκος των κλάδων ZFC (FC) είναι ίση με -4,9 % (-5,9 %) για $d_{Nb} = 15$ nm και ίση με -2,9 % (-3,2 %) για $d_{Nb} = 20$ nm. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της μη-μονότονης μείωσης της T_C στους κλάδους FC κατά την αύξηση του E_{ex} στην τεχνητή δομή Nb(15 nm)/PMN-0,27PT/Nb(15 nm) η μέγιστη ποσοστιαία τροποποίηση της T_C εκτιμήθηκε μεταξύ των πεδίων $E_{ex} = +1,0$ kV/cm και $E_{ex(max)} = +5,0$ kV/cm, όπως φαίνεται από το διπλό βέλος στην εικόνα (7.2.β.ii).

(α) Nb(d_{Nb}) / PMN-0,31PT / Nb(d_{Nb})



(β) Nb(d_{Nb}) / PMN-0,27PT / Nb(d_{Nb})



Εικόνα 7.2: Συγκεντρωτικά διαγράμματα της ποσοστιαίας τροποποίησης $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100 \%$ ως προς το εφαρμοζόμενο πεδίο E_{ex} σε σχέση με το πάχος των υμενίων Nb, d_{Nb} , για τεχνητές δομές που αποτελούνται από υποστρώματα (α) PMN-0,31PT και (β) PMN-0,27PT. Τα διαγράμματα (α.i), (β.i) αναφέρονται στα δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους ZFC, ενώ τα διαγράμματα (α.ii), (β.ii) αναφέρονται στα δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους FC. Τα συμπαγή σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα για υμένια πάχους $d_{Nb} = 15$ nm, ενώ τα ανοικτά κόκκινα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα για υμένια πάχους $d_{Nb} = 20$ nm. Σε κάθε περίπτωση οι γραμμές εξυπηρετούν ως οδηγοί για το μάτι.

Από αυτή τη συγκριτική μελέτη μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η υποβάθμιση της τροποποίησης της T_C με την αύξηση του πάχους των υμενίων Nb προκαλείται λόγω του πεπερασμένου βάθους διείσδυσης της επαγόμενης μηχανικής τάσης στα υμένια Nb. Το βάθος διείσδυσης της μηχανικής τάσης στα υμένια Nb δεν εξαρτάται μόνο από την τιμή μηχανικής τάσης αλλά και από την ελαστικότητα των υμενίων. Ως εκ τούτου, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες που είναι το μέγιστο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο $E_{ex(max)}$ (ή ισοδύναμα η μέγιστη επαγόμενη μηχανική τάση S_{max}) και η ελαστικότητα των υμενίων Nb, η αύξηση του πάχους d_{Nb} οδηγεί στην προοδευτική εξασθένηση της τροποποίησης της T_C έως ότου το πάχος των υμενίων να είναι αρκετά μεγάλο ώστε η T_C να παραμένει ανεπηρέαστη κατά την εφαρμογή του E_{ex} .

7.2 Επίδραση τους πάχους των υμενίων Nb στην τροποποίησης της κρίσιμης θερμοκρασίας

Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται διεξοδικά η επίδραση του πάχους των υμενίων Nb, d_{Nb} , στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C . Για αυτό το σκοπό παρασκευάστηκε μια σειρά τεχνητών δομών που αποτελούνται από ΠΗ υποστρώματα PMN-0,31PT και από υμένια Nb με πάχη $d_{Nb}=15, 20, 50$ and 100 nm. Σημειώνεται ότι σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά ΠΗ υποστρώματα PMN-0,31PT λόγω της βέλτιστης ηλεκτρο-μηχανικής τους ικανότητας. Για τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C μεταξύ των τεχνητών δομών ορίζονται δύο συντελεστές. Ο πρώτος συντελεστής ονομάζεται συντελεστής τροποποίησης της T_C και ορίζεται από το κλάσμα $\Delta T_{C(max)}/E_{ex(max)}$ (K/kV/cm). Ο δεύτερος συντελεστής είναι ένας αδιάστατος συντελεστής και εκφράζει την ποσοστιαία τροποποίηση της T_C , $(\Delta T_{C(max)}/T_{C0}) \cdot 100$ %. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο δείκτης *max* που εμφανίζεται στους όρους $E_{ex(max)}$ και $\Delta T_{C(max)}$ αναφέρεται στο μέγιστο E_{ex} και στη μέγιστη καταγραφόμενη μετατόπιση της T_C (που είναι η ΔT_C), αντίστοιχα. Επιπλέον, σε κάθε τεχνητή δομή που μελετάται εδώ, τα πειραματικά αποτελέσματα της T_C ως προς το E_{ex} διερευνώνται θεωρητικά με βάση το προτεινόμενο φαινομενολογικό-θεωρητικό μοντέλο $T_C(E_{ex})$ που αναφέρεται στην παράγραφο 6.1. Αυτή η θεωρητική διερεύνηση επιτρέπει τη μελέτη της τροποποίησης των μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας που σχετίζονται με την T_C .

i. Μελέτη των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) με $d_{Nb}=15$ και 20 nm

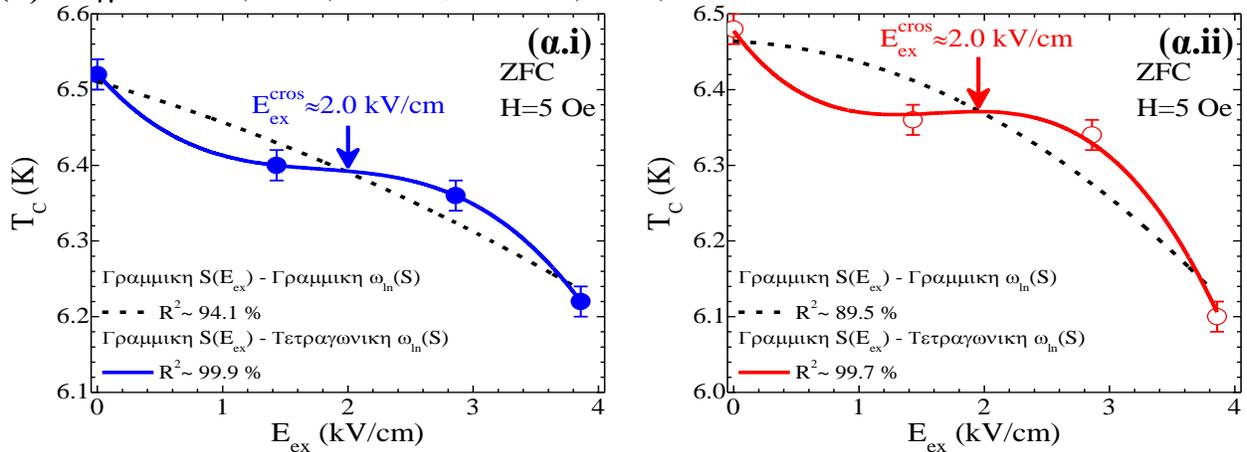
Για τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από σχετικά λεπτά υμένια Nb παρασκευάστηκαν τρεις τεχνητές δομές με $d_{Nb}=15$ nm και δύο τεχνητές δομές με $d_{Nb}=20$ nm. Τα αποτελέσματα αυτών των τεχνητών δομών παρουσιάζονται ξεχωριστά στις επομένως παραγράφους.

Τεχνητές δομές Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm)

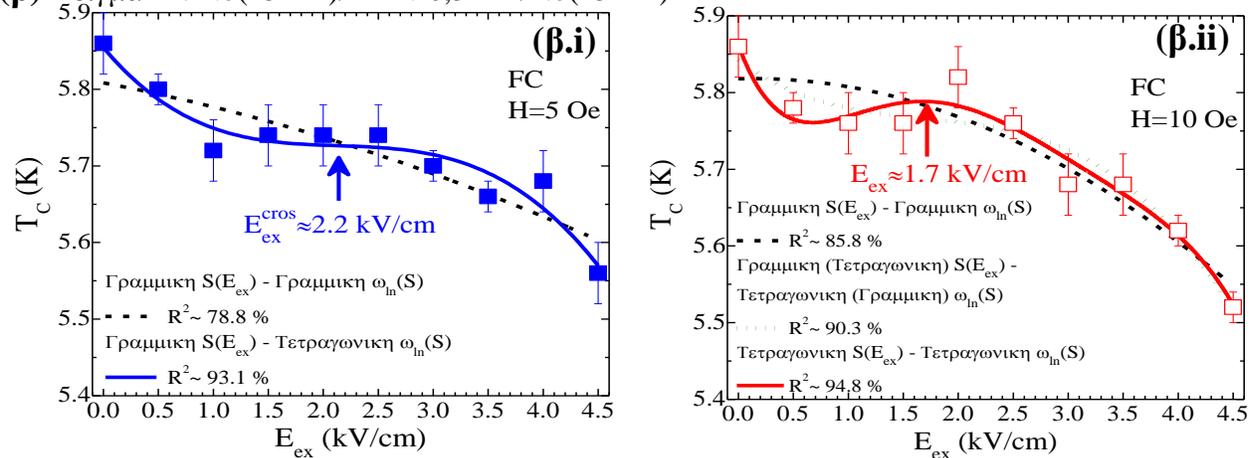
Οι εικόνες (7.3.α-γ) παρουσιάζουν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της τροποποίησης της T_C ως συνάρτηση του E_{ex} για τρεις τεχνητές δομές Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm) (δείγμα #1, #2 και #3), ενώ σε κάθε περίπτωση οι καμπύλες αναφέρονται στη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών σημείων με τις εκφράσεις (6.5.α-δ) του φαινομενολογικού μοντέλου $T_C(E_{ex})$. Όπως φαίνεται στις εικόνες (7.3.α.i-ii) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)} \approx 4,0$ kV/cm στο δείγμα #1 είναι ίση με 320 mK (380 mK) για τα δεδομένα που προέκυψαν από τους κλάδους ZFC (FC). Αυτή η μείωση της T_C αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαία τροποποίηση) ίσο με $-0,080$ K/kV/cm ($-4,9\%$) για τα δεδομένα των κλάδων ZFC και ίσο με $-0,095$ K/kV/cm ($-5,9\%$) για τα δεδομένα των κλάδων FC. Στο δείγμα #2 (εικόνες (7.3.β.i-ii)) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=4,5$ kV/cm είναι ίση με 300 mK (340 mK) για τα δεδομένα που προέκυψαν από τους κλάδους FC για $H=5$ Oe (10 Oe). Αυτή η μείωση της T_C αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαίας τροποποίηση) ίσο με $-0,065$ K/kV/cm ($-5,1\%$) για $H=5$ Oe και ίσο με $-0,075$ K/kV/cm ($-5,8\%$) για $H=10$ Oe. Τέλος, στο δείγμα #3 (εικόνες (7.3.γ.i-ii)) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=4,5$ kV/cm είναι ίση με 360 mK (320 mK) για τα δεδομένα που προέκυψαν

από τους κλάδους FC για $H=5$ Oe (10 Oe). Αυτή η μείωση της T_C αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαία τροποποίηση) ίσο με $-0,080$ K/kV/cm ($-6,8\%$) για $H=5$ Oe και ίσο με $-0,071$ K/kV/cm ($-6,2\%$) για $H=10$ Oe. Τα αποτελέσματα αυτών των δειγμάτων αποδεικνύουν ότι οι τεχνητές δομές Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm) εμφανίζουν περίπου ίδια τροποποίηση της T_C κατά την εφαρμογή E_{ex} .

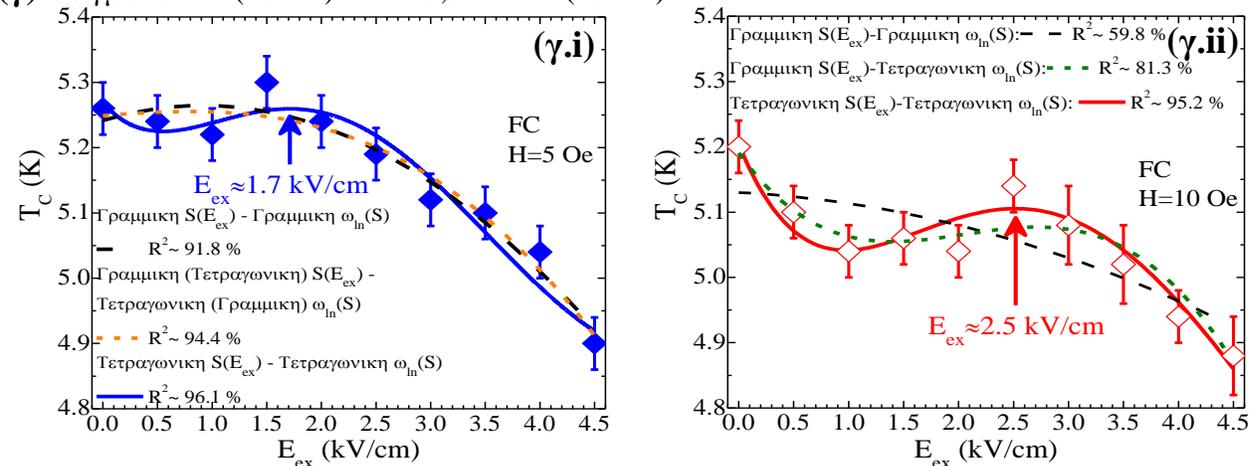
(α) Δείγμα #1: Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm)



(β) Δείγμα #2: Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm)



(γ) Δείγμα #3: Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm)



Εικόνα 7.3: (α)-(γ) Συγκεντρικά διαγράμματα της τροποποίησης της T_C ως προς το E_{ex} για τρεις τεχνητές δομές Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm) που αναφέρονται ως δείγμα #1, #2 και #3. Σε κάθε διάγραμμα οι καμπύλες είναι το αποτέλεσμα των θεωρητικών προσεγγίσεων των πειραματικών σημείων, ενώ τα κάθετα βέλη δείχνουν ένα χαρακτηριστικό πεδίο E_{ex} των καμπυλών $T_C(E_{ex})$.

Για τη θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις της $T_C(E_{ex})$ που δίνονται από τις σχέσεις (6.5.α-δ). Για να προσδιοριστεί η κατάλληλη έκφραση της $T_C(E_{ex})$ που μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιείται η παράμετρος R^2 η τιμή της οποίας δείχνει το ποσοστό κάλυψης των πειραματικών σημείων από κάθε έκφραση της $T_C(E_{ex})$. Σε κάθε περίπτωση, αρχικά δοκιμάζεται η προσέγγιση των πειραματικών σημείων με την απλούστερη έκφραση της $T_C(E_{ex})$ που δίνεται από τη σχέση (6.5.α) και σταδιακά δοκιμάζονται οι πιο πολύπλοκες εκφράσεις της, σχέσεις (6.5.β-δ). Βρέθηκε ότι η σχέση (6.5.α) της $T_C(E_{ex})$ η οποία συνδυάζει τη γραμμική σχέση $S(E_{ex})$ με τη γραμμική σχέση $\omega_{in}(S)$, δεν μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα σε κανένα δείγμα. Για τις υπόλοιπες εκφράσεις της $T_C(E_{ex})$ βρέθηκε ότι στις περιπτώσεις όπου η T_C μειώνεται μονότονα με την αύξηση του E_{ex} (εικόνες (7.3.α.i), (7.3.α.ii) και (7.3.β.i)) η σχέση (6.5.β) μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ στις περιπτώσεις όπου η T_C μειώνεται μη-μονότονα (εικόνες (7.3.β.ii), (7.3.γ.i) και (7.3.γ.ii)) απαιτείται η χρήση της σχέσης (6.5.δ). Οι τιμές των παραμέτρων των εκφράσεων $T_C(E_{ex})$ που χρησιμοποιήθηκαν για τη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών σημείων κάθε τεχνητής δομής δίνονται αναλυτικά στους πίνακες 7.1, 7.2 και 7.3 του αγγλικού κειμένου.

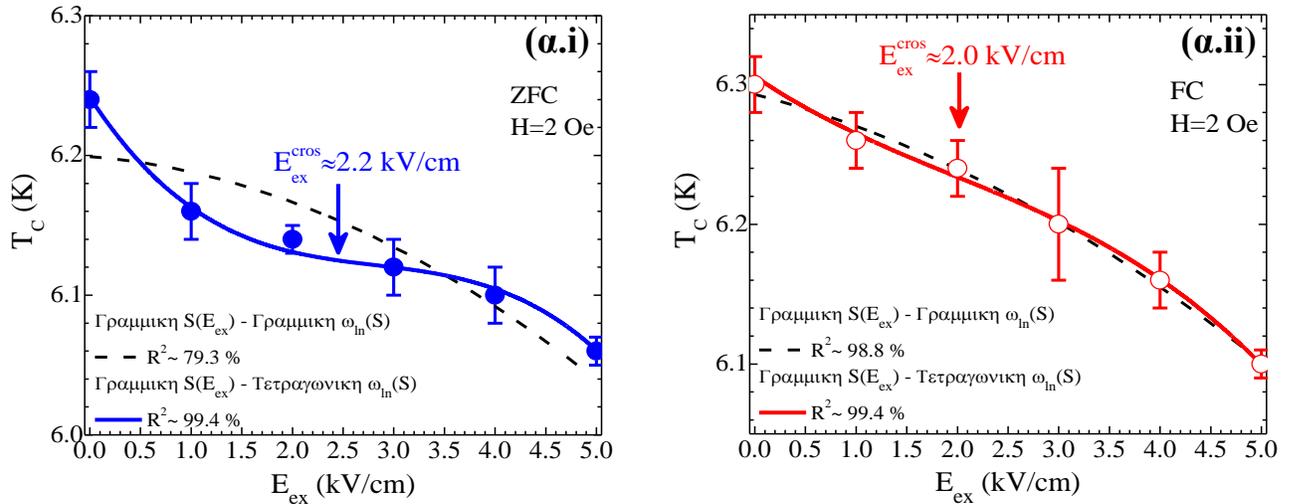
Στις καμπύλες $T_C(E_{ex})$ που επιτυγχάνουν να προσεγγίσουν με ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα (συνεχείς γραμμές στις εικόνες (7.3)) γίνεται φανερό η αλλαγή καμπυλότητας των $T_C(E_{ex})$ ή η εμφάνιση μιας ασθενικής αύξησης της T_C . Συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις όπου η T_C μειώνεται μονότονα με την αύξηση του E_{ex} εμφανίζεται μια αλλαγή στην καμπυλότητα των $T_C(E_{ex})$ στα πεδία $E_{ex}^{cross} \approx 2,0$ kV/cm (εικόνες (7.3.α.i) και (7.3.α.ii)) και $E_{ex}^{cross} \approx 2,2$ kV/cm (εικόνα (7.3.β.i)), ενώ στις περιπτώσεις όπου η T_C μειώνεται μη-μονότονα εμφανίζεται μια αύξηση της T_C στα πεδία $E_{ex} \approx 1,7$ kV/cm (εικόνες (7.3.β.ii) και (7.3.γ.i)) και $E_{ex} \approx 2,5$ kV/cm (εικόνα (7.3.γ.ii)). Συμπερασματικά, το πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm αποτελεί ένα χαρακτηριστικό πεδίο για τις τεχνητές δομές Nb(15 nm)/PMN-0,31PT/Nb(15 nm).

Τεχνητές δομές Nb(20 nm)/PMN-0,31PT/Nb(20 nm)

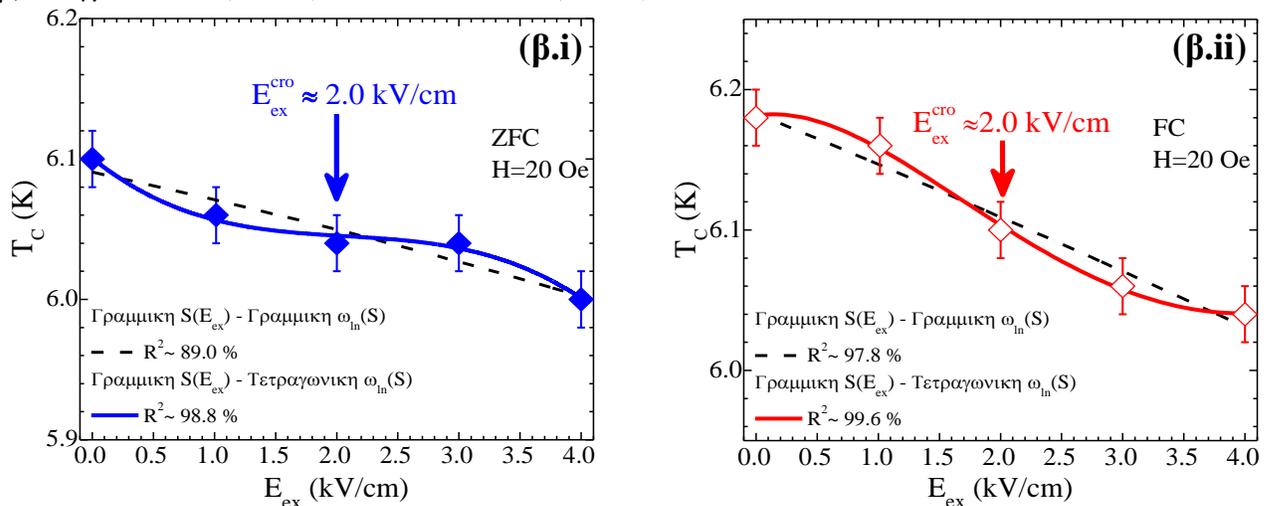
Οι εικόνες (7.4.α-β) παρουσιάζουν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της τροποποίησης της T_C ως συνάρτηση του E_{ex} για δύο τεχνητές δομές Nb(20 nm)/PMN-0,31PT/Nb(20 nm) (δείγμα #1 και #2), ενώ σε κάθε περίπτωση οι καμπύλες αναφέρονται στη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών σημείων με τις εκφράσεις (6.5.α-δ) του φαινομενολογικού μοντέλου $T_C(E_{ex})$. Όπως φαίνεται στις εικόνες (7.4.α.i-ii) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm στο δείγμα #1 είναι ίση με 180 mK (200 mK) για τα δεδομένα που προέκυψαν από τους κλάδους ZFC (FC). Αυτή η μείωση της T_C αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαία τροποποίηση) ίσο με -0,036 K/kV/cm (-2,9%) για τα δεδομένα των κλάδων ZFC και ίσο με -0,040 K/kV/cm (-3,2%) για τα δεδομένα των κλάδων FC. Στο δείγμα #2 (εικόνες (7.4.β.i-ii)) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=4,0$ kV/cm είναι ίση με 100 mK (140 mK) για τα δεδομένα που προέκυψαν από τους κλάδους ZFC (FC). Αυτή η μείωση της T_C αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαίας τροποποίηση) ίσο με -0,025 K/kV/cm (-1,7%) για τα δεδομένα των κλάδων ZFC και ίσο με -0,035 K/kV/cm (-2,3%) για τα δεδομένα των κλάδων FC. Από αυτά τα αποτελέσματα γίνεται φανερό η εξασθένιση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένα Nb πάχους $d_{Nb}=20$ nm σε σχέση την αντίστοιχη τροποποίηση που αναφέρθηκε στις τεχνητές δομές με $d_{Nb}=15$ nm.

Αναφορικά με τη θεωρητική διερεύνηση των αποτελεσμάτων αυτών των τεχνητών δομών, βρέθηκε ότι η σχέση (6.5.β) της $T_C(E_{ex})$ μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές των παραμέτρων της σχέσης (6.5.β) που χρησιμοποιήθηκαν για τη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών σημείων κάθε τεχνητής δομής δίνονται αναλυτικά στους πίνακες 7.4 και 7.5 του αγγλικού κειμένου. Παρά την ομαλά μονότονη μείωση της T_C κατά την αύξηση του E_{ex} , γίνεται φανερό η αλλαγή της καμπυλότητας των $T_C(E_{ex})$ στα πεδία $E_{ex}^{cross} \approx 2,2$ kV/cm (εικόνα (7.4.α.i)) και $E_{ex}^{cross} \approx 2,0$ kV/cm (εικόνες (7.4.α.ii), (7.4.β.i) και (7.4.β.ii)). Συνεπώς, το πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm είναι ένα χαρακτηριστικό πεδίο για αυτές τις τεχνητές δομές.

(α) Δείγμα #1: Nb(20 nm)/PMN-0,31PT/Nb(20 nm)



(β) Δείγμα #2: Nb(20 nm)/PMN-0,31PT/Nb(20 nm)



Εικόνα 7.4: (α)-(β) Συγκεντρωτικά διαγράμματα της T_C ως προς το E_{ex} για δύο τεχνητές δομές Nb(20 nm)/PMN-0,31PT/Nb(20 nm) που αναφέρονται ως δείγμα #1 και #2. Σε κάθε διάγραμμα οι καμπύλες είναι το αποτέλεσμα των θεωρητικών προσεγγίσεων των πειραματικών σημείων, ενώ τα κάθετα βέλη δείχνουν ένα χαρακτηριστικό σημείο των καμπυλών $T_C(E_{ex})$.

ii. Μελέτη των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) με $d_{Nb}=50$ και 100 nm

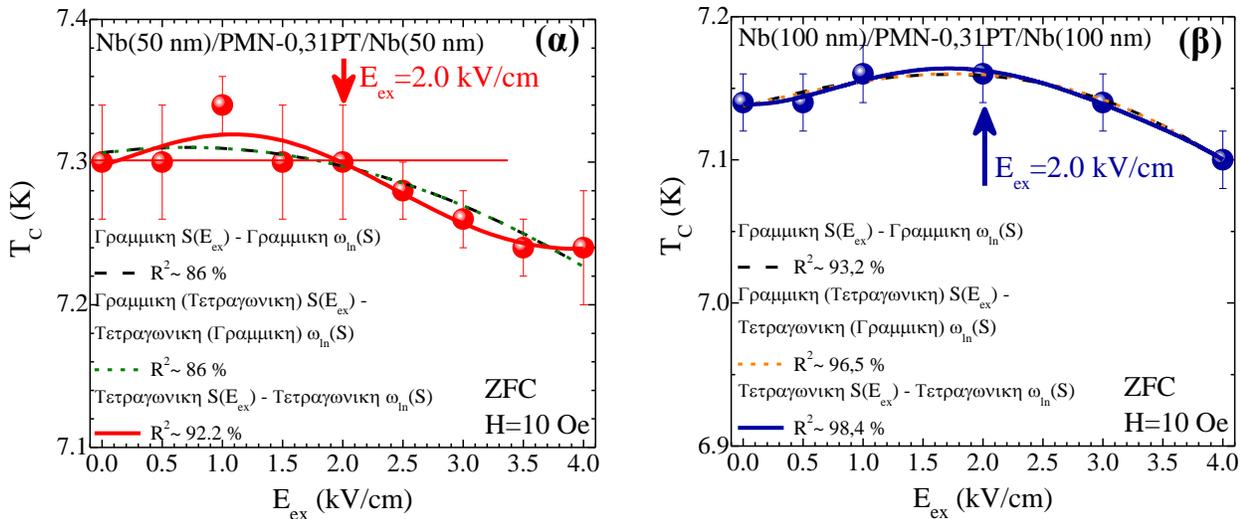
Η μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C συνεχίζεται σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από παχύτερα υμένια Nb με πάχη $d_{Nb}=50$ και 100 nm και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ξεχωριστά παρακάτω.

Τεχνητή δομή Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm)

Η εικόνα (7.5.α) παρουσιάζει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της τροποποίησης της T_C ως συνάρτηση του E_{ex} για την τεχνητή δομή Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm), ενώ οι καμπύλες αναφέρονται στη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών σημείων με τις εκφράσεις του φαινομενολογικού μοντέλου $T_C(E_{ex})$. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.5.α) η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=4,0$ kV/cm είναι ίση με 60 mK και αντιστοιχεί σε έναν συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαία τροποποίηση) ίσο με -0,015 K/kV/cm (-0,8%). Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν την εξασθένιση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb πάχους $d_{Nb}=50$ nm σε σχέση με την αντίστοιχη τροποποίηση που αναφέρθηκε στις τεχνητές δομές με υμένια Nb πάχους $d_{Nb}=15$ και 20 nm.

Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb: πειραματικά αποτελέσματα

Αναφορικά με τη θεωρητική διερεύνηση των αποτελεσμάτων αυτής της τεχνητής δομής, βρέθηκε ότι η σχέση (6.5.δ) της $T_C(E_{ex})$ μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές των παραμέτρων της σχέσης (6.5.δ) που χρησιμοποιήθηκαν για τη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων δίνεται στον πίνακα 7.6 του αγγλικού κειμένου. Παρόλο που η καμπύλη $T_C(E_{ex})$ δεν εμφανίζει κάποια αλλαγή στην καμπυλότητά της, μπορεί κανείς να αναγνωρίσει ότι το ηλεκτρικό πεδίο $E_{ex}=2.0$ kV/cm είναι ένα χαρακτηριστικό πεδίο που σηματοδοτεί την μείωση της T_C κάτω από την αρχική της τιμή T_{C0} όταν το E_{ex} ξεπερνάει τη τιμή αυτού του πεδίου. Σημειώνεται ότι πεδίο αυτό συμπίπτει με το χαρακτηριστικό πεδίο των προηγούμενων τεχνητών δομών με $d_{Nb}=15$ και 20 nm.



Εικόνα 7.5: Συγκεντρωτικά διαγράμματα της τροποποίησης της T_C ως προς το E_{ex} για την τεχνητή δομή (α) Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm) και (β) Nb(100 nm)/PMN-0,31PT/Nb(100 nm). Σε κάθε διάγραμμα οι καμπύλες είναι το αποτέλεσμα των θεωρητικών προσεγγίσεων των πειραματικών σημείων, ενώ τα κάθετα βέλη δείχνουν ένα χαρακτηριστικό πεδίο E_{ex} των καμπυλών $T_C(E_{ex})$.

Τεχνητή δομή Nb(100 nm)/PMN-0,31PT/Nb(100 nm)

Η εικόνα (7.5.β) παρουσιάζει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της τροποποίησης της T_C ως συνάρτηση του E_{ex} για την τεχνητή δομή Nb(100 nm)/PMN-0,31PT/Nb(100 nm), ενώ οι καμπύλες αναφέρονται στη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών σημείων με τις εκφράσεις του φαινομενολογικού μοντέλου $T_C(E_{ex})$. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.5.β) η συνολική μείωση της T_C μεταξύ των πεδίων $E_{ex}=0,0$ kV/cm και $E_{ex(max)}=4,0$ kV/cm είναι μηδενική με αποτέλεσμα να είναι μηδενικός και ο συντελεστής τροποποίησης και της ποσοστιαίας τροποποίησης. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν την εξασθένιση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb πάχους $d_{Nb}=100$ nm σε σχέση με την αντίστοιχη τροποποίηση που αναφέρθηκε στις τεχνητές δομές με $d_{Nb}=15, 20$ και 50 nm.

Αναφορικά με τη θεωρητική διερεύνηση των αποτελεσμάτων αυτής της τεχνητής δομής, βρέθηκε ότι η σχέση (6.5.δ) της $T_C(E_{ex})$ μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Οι τιμές των παραμέτρων της σχέσης (6.5.δ) που χρησιμοποιήθηκαν για τη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων δίνεται στον πίνακα 7.7 του αγγλικού κειμένου. Παρά το γεγονός ότι αυτή η τεχνητή δομή παρουσιάζει μια μικρή αύξηση της T_C σε μικρά E_{ex} , υπάρχει ένα κοινό γνώρισμα με τις υπόλοιπες τεχνητές δομές. Συγκεκριμένα, καθώς το E_{ex} αυξάνεται από 0 έως 2,0 kV/cm παρατηρείται αύξηση της T_C κατά +60 mK. Η περαιτέρω αύξηση του E_{ex} πάνω από τα 2,0 kV/cm προκαλεί τη μείωση της T_C , η οποία επιστρέφει στην αρχική της τιμή T_{C0} όταν το $E_{ex}=E_{ex(max)}$ (=4,0 kV/cm). Συνεπώς το $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm αναγνωρίζεται για άλλη μια φορά ως ένα χαρακτηριστικό πεδίο της τεχνητής δομής.

iii. Συγκριτική μελέτη των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) σε σχέση με το πάχος d_{Nb}

Σε αυτή την παράγραφο εξετάζονται τα αποτελέσματα της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C των τεχνητών δομών Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}) ως προς το πάχος των υμενίων Nb, $d_{Nb}=15, 20, 50$ και 100 nm. Στα πλαίσια αυτής της συγκριτικής μελέτης εξετάζονται δύο παράμετροι. Η πρώτη παράμετρος είναι το ποσοστό της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C και η δεύτερη παράμετρος είναι το χαρακτηριστικό ηλεκτρικό πεδίο των καμπυλών $T_C(E_{ex})$.

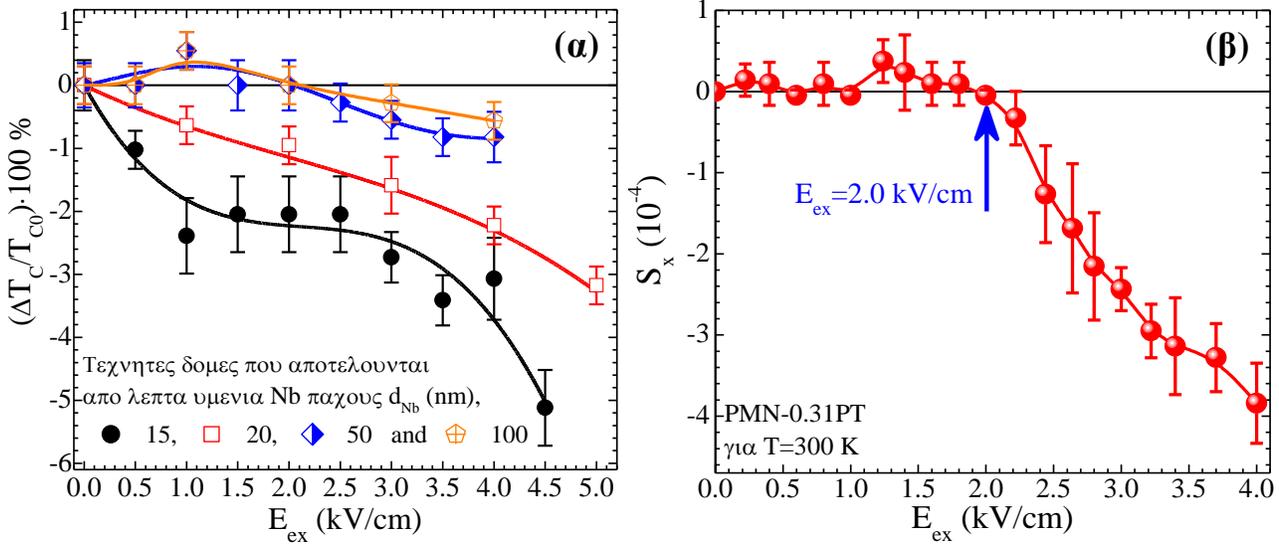
Ξεκινώντας με την πρώτη παράμετρο, η εικόνα (7.6.a) συνοψίζει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα σχετικά με την τροποποίηση της T_C κατά την εφαρμογή E_{ex} σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb διαφορετικού πάχους d_{Nb} . Για να συμπεριληφθούν τα αποτελέσματα όλων των τεχνητών δομών στην ίδια γραφική παράσταση η τροποποίηση της T_C εκφράζεται από τον ποσοστιαίο όρο της τροποποίησης $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100$ %, καθώς υμένια Nb διαφορετικού πάχους d_{Nb} εμφανίζουν διαφορετική T_C . Σημειώνεται ότι τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά σημεία, ενώ αναφέρονται στις βέλτιστες θεωρητικές καμπύλες προσέγγισης κάθε τεχνητής δομής. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.6.a) η σταδιακή αύξηση του πάχους d_{Nb} έχει ως αποτέλεσμα τη προοδευτική εξασθένιση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C . Αυτή η εξασθένιση μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι το πεπερασμένο βάθος διείσδυσης της επαγόμενης μηχανικής τάσης στα υμένια Nb επιδρά ολοένα και λιγότερο στον όγκο των υμενίων Nb καθώς το πάχος τους αυξάνεται. Για την ποσοτική σύγκριση αυτών των αποτελεσμάτων παρατίθεται ο πίνακας 7.1, στον οποίο παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του $\Delta T_{C(max)}$, του συντελεστή τροποποίησης της T_C και της ποσοστιαίας τροποποίησης της T_C για κάθε πάχος d_{Nb} .

Πίνακας 7.1: Μέση τιμή του $\Delta T_{C(max)}$, του συντελεστή τροποποίησης της T_C και της ποσοστιαίας τροποποίησης της T_C σε σχέση με το πάχος d_{Nb} για τις διάφορες τεχνητές δομές Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb}).

Nb(d_{Nb}) / PMN-0,31PT / Nb(d_{Nb})	$\Delta T_{C(max)}$ (mK)	Συντελεστής τροποποίησης της T_C (K/kV/cm)	Ποσοστιαία τροποποίηση της T_C
$d_{Nb}=15$ nm	$-336,7 \pm 29,4$	$-0,078 \pm 0,009$	$-5,8 \pm 0,7$
$d_{Nb}=20$ nm	$-155,1 \pm 44,3$	$-0,034 \pm 0,006$	$-2,5 \pm 0,6$
$d_{Nb}=50$ nm	$-60,0 \pm 0,0$	$-0,015 \pm 0,000$	$-0,8 \pm 0,0$
$d_{Nb}=100$ nm	$0 \pm 0,0$	$0 \pm 0,000$	$0 \pm 0,0$

Αναφορικά με τη δεύτερη παράμετρο, που είναι το χαρακτηριστικό πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm, μια προσεκτική εξέταση των δεδομένων που παρουσιάστηκαν στις παραγράφους (7.2.i) και (7.2.ii) δείχνει ότι αυτό το πεδίο εμφανίζεται σε όλες τις τεχνητές δομές ανεξαρτήτως της συμπεριφοράς των καμπυλών $T_C(E_{ex})$. Συγκεκριμένα, τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb με πάχος $d_{Nb} \leq 20$ nm εμφανίζουν μια αλλαγή στην καμπυλότητα των καμπυλών $T_C(E_{ex})$ γύρω από το πεδίο $E_{ex}^{cross} \approx 2,0$ kV/cm, ενώ σε μερικές τεχνητές δομές με πάχος $d_{Nb}=15$ nm αυτή η αλλαγή καμπυλότητας εξελίσσεται σε μια μη-μονότονη συμπεριφορά των καμπυλών $T_C(E_{ex})$ που εμφανίζουν τοπικό μέγιστο στο πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm. Παρόλο που αυτή η συμπεριφορά των $T_C(E_{ex})$ δεν εμφανίζεται σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από υμένια Nb με πάχος $d_{Nb} \geq 50$ nm, το πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm παραμένει ως χαρακτηριστικό πεδίο καθώς σηματοδοτεί τη μείωση της T_C για E_{ex} που είναι μεγαλύτερα αυτού. Αυτή η ποιοτική συμφωνία όλων των τεχνητών δομών υποδεικνύει ότι το χαρακτηριστικό πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm θα πρέπει να σχετίζεται με το πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα PMN-0,31PT. Για αυτό το λόγο κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί ο πιεζοηλεκτρικός χαρακτηρισμός αυτών των υποστρωμάτων. Η εικόνα (7.6.β) δείχνει τα πειραματικά αποτελέσματα της εγκάρσιας συνιστώσας της μηχανικής τάσης S_x ως προς το E_{ex} που ελήφθησαν από την τοπική μέθοδο πιεζοηλεκτρικού χαρακτηρισμού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για λόγους σύγκρισης μεταξύ των δεδομένων που προέρχονται από διαφορετικές

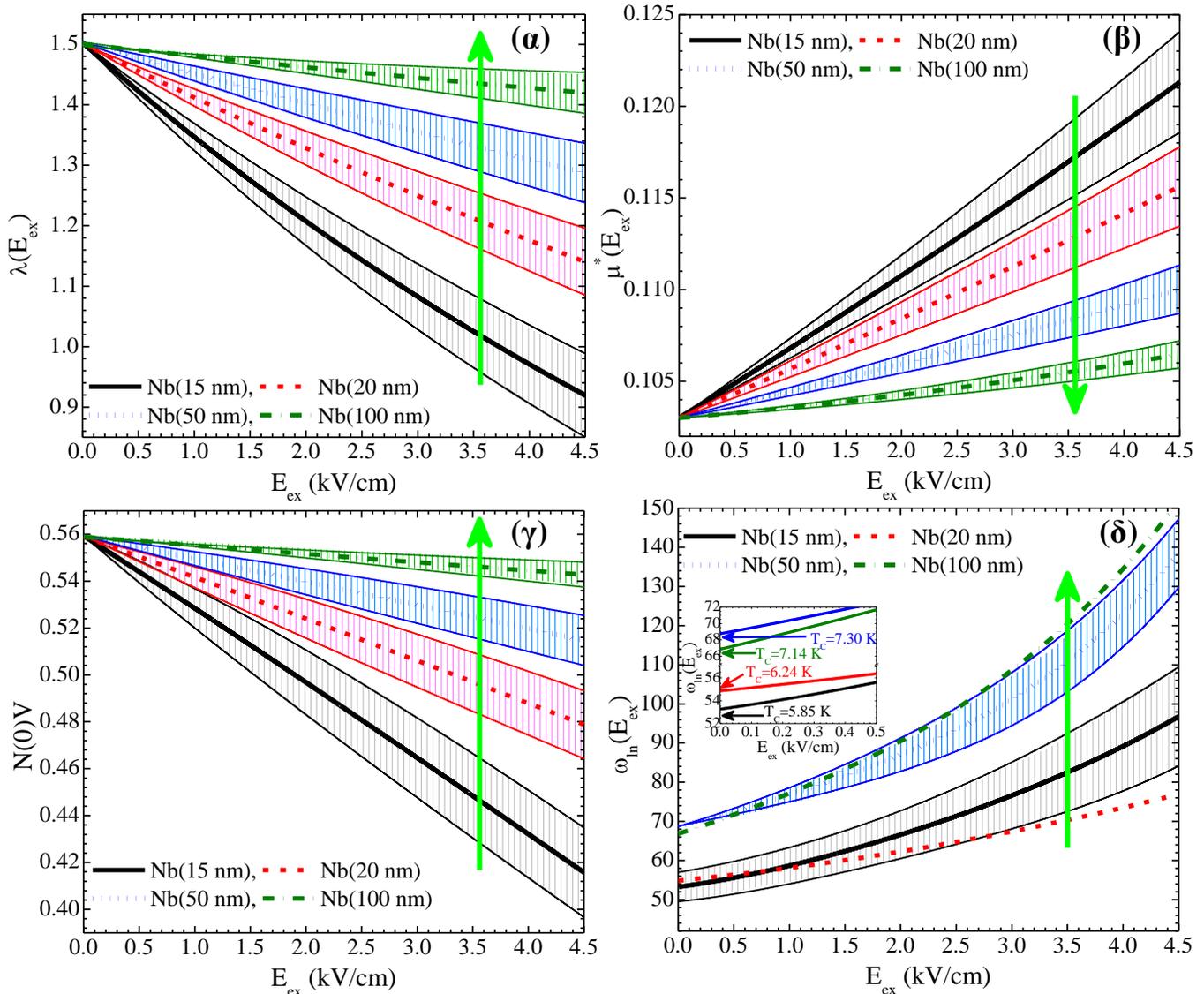
**Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές
Nb/PMN-xPT/Nb: πειραματικά αποτελέσματα**



Εικόνα 7.6: (α) Αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα της ποσοστιαίας τροποποίησης $(\Delta T_c / T_{c0}) \cdot 100\%$ ως προς το E_{ex} για τεχνητές δομές $Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb})$ με $d_{Nb}=15$ (μαύροι συμπαγής κύκλοι), 20 (κόκκινα ανοικτά τετράγωνα), 50 (μπλε ημι-γεμισμένοι ρόμβοι) και 100 nm (πορτοκαλί ανοικτά τραπέζια). Οι καμπύλες που συνοδεύουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε κάθε περίπτωση είναι οι βέλτιστες καμπύλες προσέγγισης $T_c(E_{ex})$. (β) Μετρήσεις της μηχανικής τάσης S_x ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου πεδίου E_{ex} σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας τη τοπική μέθοδο μετρήσεων για ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα PMN-0,31PT.

μετρήσεις η καμπύλη $S_x(E_{ex})$ της εικόνας (7.6.β) παρουσιάζεται στο εύρος τιμών του E_{ex} που εφαρμόστηκε στις τεχνητές δομές. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.6.β) το ηλεκτρικό πεδίο $E_{ex}=2,0$ kV/cm είναι ένα χαρακτηριστικό πεδίο των υποστρωμάτων PMN-0,31PT που δείχνει την επιστροφή της μηχανικής τάσης S_x σε μηδενική τιμή μετά από μια μικρή άνοδο, ενώ η προοδευτική αύξηση του E_{ex} πάνω από την τιμή 2,0 kV/cm προκαλεί την ανάπτυξη μιας συμπίεστικής μηχανικής τάσης με ολοένα και αυξανόμενο μέγεθος. Αυτό δικαιολογεί το γεγονός ότι στο χαρακτηριστικό ηλεκτρικό πεδίο $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm οι τεχνητές δομές με πάχη $d_{Nb} \leq 20$ nm παρουσιάζουν ένα πλατώ (όταν παρατηρείται η αλλαγή καμπυλότητας) ή ένα τοπικό μέγιστο (όταν παρατηρείται η μη-μονότονη συμπεριφορά) στις καμπύλες $T_c(E_{ex})$, ενώ για $E_{ex} > 2,0$ kV/cm όλες οι τεχνητές δομές δείχνουν μια βαθμιαία μείωση των τιμών στις καμπύλες $T_c(E_{ex})$.

Στη συνέχεια αυτής της παραγράφου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας που εμπλέκονται στην θεωρητική έκφραση της $T_c(E_{ex})$, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη βέλτιστη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των τεχνητών δομών $Nb(d_{Nb})/PMN-0,31PT/Nb(d_{Nb})$ για μεταβλητό πάχος των υμενίων Nb. Διατηρώντας το E_{ex} ως την κύρια πειραματική μεταβλητή, η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των μικροσκοπικών παραμέτρων δίνεται επίσης ως συνάρτηση του E_{ex} . Αυτό σημαίνει ότι η εξίσωση $S(E_{ex})$ έχει εισαχθεί στις δοκιματικές συναρτήσεις των μικροσκοπικών παραμέτρων οι οποίες δίνονται από τις εκφράσεις, $\lambda(E_{ex})$ για το ελκτικό δυναμικό, $\mu^*(E_{ex})$ για το απωστικό δυναμικό Coulomb και $\omega_{in}(E_{ex})$ για τη μέση συχνότητα των φωνονίων. Επιπλέον, μελετάται και η τροποποίηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης $N(0)V$ ως συνάρτηση του E_{ex} , το οποίο δίνεται από τη γενική σχέση $N(0)V \equiv (\lambda - \mu^*) / (1 + \lambda)$ συμπεριλαμβάνοντας την εξάρτηση των λ και μ^* από το E_{ex} . Οι εικόνες (7.7.α-δ) δείχνουν τη μεταβολή των λ , μ^* , $N(0)V$, ω_{in} ως συνάρτηση του πάχους d_{Nb} και κατά τη μεταβολή του E_{ex} στο διάστημα τιμών από 0.0 έως +4.5 kV/cm, αντίστοιχα. Σε κάθε εικόνα το πράσινο βέλος υποδεικνύει την αύξηση του πάχους d_{Nb} . Από μια συνολική και ποιοτική παρατήρηση των εικόνων (7.7.α-δ) μπορεί κανείς εύκολα να αναγνωρίσει ότι όλες οι μικροσκοπικές παραμέτροι μεταβάλλονται κατά τον ίδιο τρόπο, αλλά σε διαφορετικό βαθμό, με την αύξηση του E_{ex} . Συγκεκριμένα, η αύξηση του E_{ex} προκαλεί τη μείωση του λ , την αύξηση του μ^* , τη μείωση του $N(0)V$ και τέλος την αύξηση του ω_{in} σε όλα τα πάχη των υμενίων Nb. Αυτή η μεταβολή όλων των μικροσκοπικών παραμέτρων της



Εικόνα 7.7: Η μεταβολή (α) του ελκτικού δυναμικού λ , (β) του απωστικού δυναμικού μ^* , (γ) του δυναμικού αλληλεπίδρασης $N(0)V$ και (δ) της μέσης συχνότητας φωνονίων ω_{in} ως συνάρτηση του πεδίου E_{ex} και σε σχέση με το πάχος των υμενίων d_{Nb} . Η μεταβολή όλων των μικροσκοπικών παραμέτρων παρουσιάζεται στο διάστημα τιμών του E_{ex} από 0 kV/cm έως 4.5 kV/cm, μέσα στο οποίο βρίσκονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Σε κάθε εικόνα το πράσινο βέλος υποδεικνύει την αύξηση του d_{Nb} . Το ένθετο του (δ) εστιάζει κοντά στο $E_{ex}=0$ kV/cm προκειμένου να δείξει ότι διαφορετικές τιμές του $\omega_{in,0}$ στα διάφορα πάχια d_{Nb} είναι ανάλογες των τιμών της T_C σε $E_{ex}=0$ kV/cm.

υπεραγωγιμότητας δικαιολογεί πλήρως τη μείωση της T_C στις τεχνητές δομές κατά την αύξηση του E_{ex} . Αναφορικά με την εξαρτησή των λ , μ^* και ω_{in} από το πάχος d_{Nb} , τα αποτελέσματα δείχνουν μια λογική συμπεριφορά. Στα λεπτότερα υμένια Nb ($d_{Nb}=15$ nm) όλες οι μικροσκοπικές παράμετροι λ , μ^* , $N(0)V$ και ω_{in} είναι πιο ευαίσθητες στην εφαρμογή E_{ex} με αποτέλεσμα την έντονη τροποποίησή τους, η οποία σταδιακά εξασθενεί καθώς το πάχος d_{Nb} αυξάνεται. Αυτό δικαιολογεί τη προοδευτική εξασθένιση του βαθμού τροποποίησης της T_C με την αύξηση του d_{Nb} .

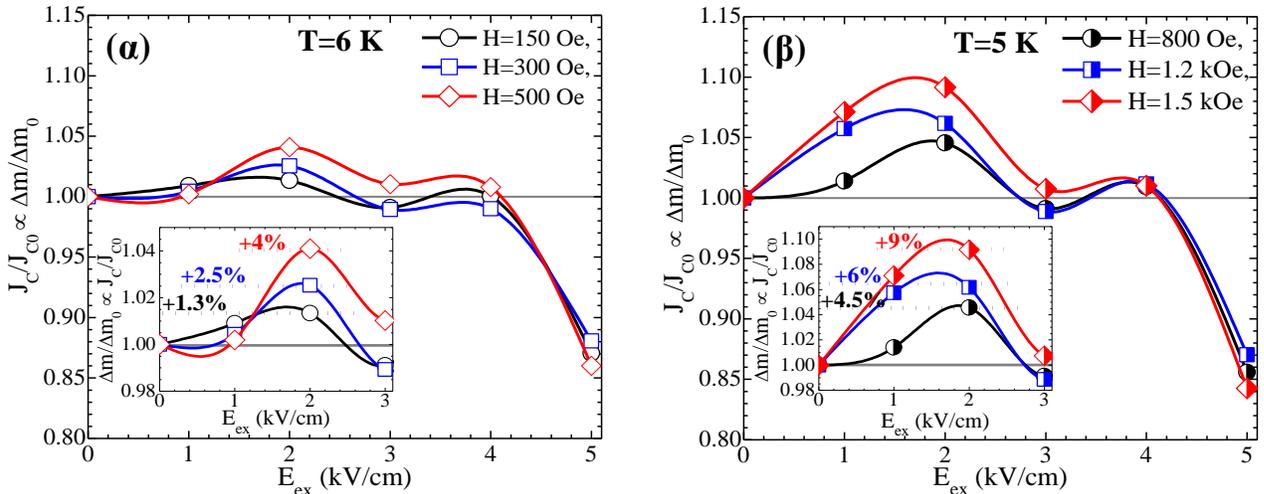
Η αυτοσυνέπεια τόσο της φαινομενολογικής προσέγγισης όσο και των δοκιμαστικών συναρτήσεων των λ , μ^* και ω_{in} , γίνεται φανερή αν κανείς εξετάσει τις τιμές των μικροσκοπικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Ξεκινώντας από τις αρχικές τιμές των λ , μ^* και ω_{in} , που δίνονται από τα μεγέθη λ_0' , $\mu_0^{*'} και $\omega_{in,0}'$ (είναι σταθεροί όροι) δύο συμπεράσματα προκύπτουν. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι οι τιμές τους είναι λογικές και σχεδόν ίσες με τις αντίστοιχες$

τιμές που αναφέρονται στην διεθνή αρθρογραφία [10-13]. Το δεύτερο συμπέρασμα είναι ότι οι τιμές των λ_0' και μ_0^* (αντίστοιχα και για το N(0)V) δεν εξαρτώνται από το πάχος. Ωστόσο, φαίνεται ότι το $\omega_{in,0}'$ εξαρτάται από το πάχος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι τεχνητές δομές που αποτελούνται από παχύτερα υμένα Nb εμφανίζουν υψηλότερη T_C , η οποία είναι ανάλογη της τιμής του $\omega_{in,0}'$. Αυτό φαίνεται στο ένθετο της εικόνας (7.7.δ), όπου οι χαμηλότερες τιμές της T_C σε $E_{ex}=0$ kV/cm αντιστοιχούν σε μικρότερη τιμή του $\omega_{in,0}'$. Αναφορικά με τις υπόλοιπες παραμέτρους λ_i' , μ_i^* και $\omega_{in,i}'$ που είναι οι πολλαπλασιαστικοί όροι με το E_{ex} , οι τιμές τους μεταβάλλονται σε λογικά όρια. Για παράδειγμα, στην τεχνητή δομή που αποτελείται από υμένα Nb με πάχος d_{Nb} το λ κυμαίνεται από 1.5 μέχρι 1.0, το μ^* από 0.103 μέχρι 0.124, το N(0)V από 0.56 μέχρι 0.43 και το ω_{in} από 51 μέχρι 91 κατά την αύξηση του E_{ex} στα 4.5 kV/cm. Συμπερασματικά, όλες οι μικροσκοπικές παράμετροι δείχνουν μια λογική μεταβολή στο διάστημα τιμών του πεδίου E_{ex} καθώς επίσης το ποσοστό της μεταβολής τους εξασθενεί με την αύξηση του πάχους των υμενίων Nb.

7.3 Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος σε τεχνητές δομές Nb/PMN-0,31PT/Nb

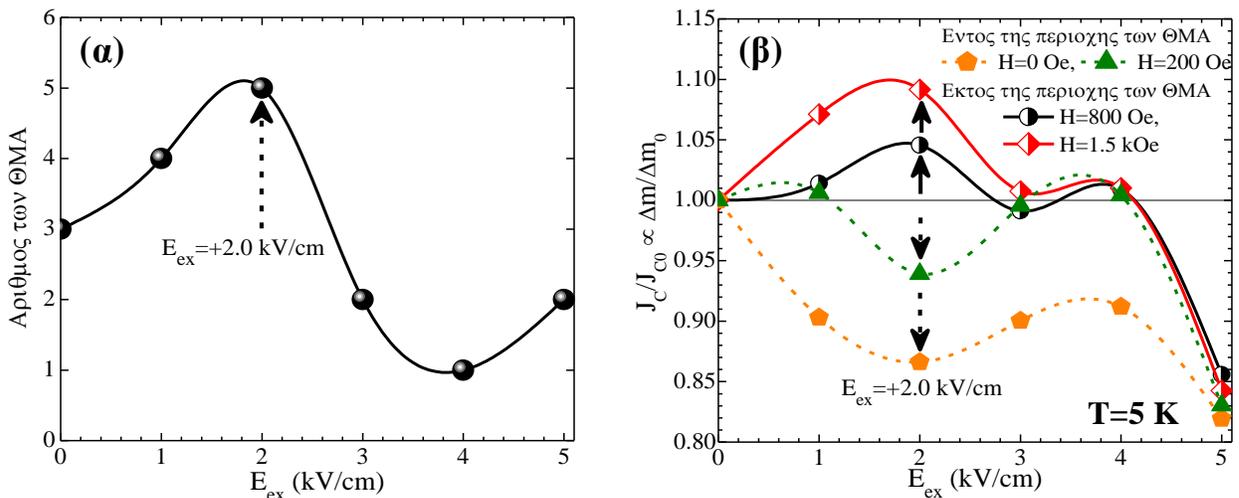
Σε αυτή την παράγραφο εξετάζεται η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C στις τεχνητές δομές Nb/PMN-0,31PT/Nb. Δεδομένου ότι η εφαρμογή E_{ex} σε αυτές τις τεχνητές δομές προκαλεί τη μείωση της T_C (όπως παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου), επιλέχθηκαν σκοπίμως δύο τεχνητές δομές οι οποίες εμφανίζουν ελάχιστη μείωση της T_C προκειμένου να απομονωθεί η επίδραση της επαγόμενης πιεζοηλεκτρικής μηχανικής τάσης στην J_C . Αυτές οι τεχνητές δομές αποτελούνται από σχετικά παχιά υμένα Nb με πάχος $d_{Nb}=50$ και 100 nm. Σε αυτή τη μελέτη η J_C μετρήθηκε επαγωγικά από τις ισόθερμες καμπύλες $m(H)$ σε διάφορα E_{ex} μέσω της αναλογίας $J_C \propto \Delta m$ [14,15] (όπου Δm είναι το εύρος των καμπυλών $m(H)$ σε σταθερό μαγνητικό πεδίο, H). Οι αναλυτικές καμπύλες $m(H)$ παρουσιάζονται στο αγγλικό κείμενο.

Ξεκινώντας με την τεχνητή δομή Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm) πραγματοποιήθηκαν αναλυτικές μετρήσεις $m(H)$ σε θερμοκρασία $T=6$ K (ή $T=T_C-1,3$ K) και $T=5$ K (ή $T=T_C-2,3$ K) υπό την εφαρμογή διαφορετικών ηλεκτρικών πεδίων E_{ex} . Οι εικόνες (7.8.α-β) παρουσιάζουν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της τροποποίησης της J_C σε κανονικοποιημένη κλίμακα (J_C/J_{C0} , όπου J_{C0} αναφέρεται στην J_C σε $E_{ex}=0$ kV/cm) για διάφορα μαγνητικά πεδία και σε θερμοκρασία 6 και 5 K, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η μεταβολή της J_C/J_{C0} στους 6 K κατά την αύξηση του E_{ex} (εικόνα (7.8.α)) ακολουθεί μια μη-μονότονη μείωση όπου στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm το J_C/J_{C0} εμφανίζει μια βελτίωση της τάξεως του +1,3 % για $H=150$ Oe, του +2,5 % για $H=300$ Oe και του +4 % για $H=500$ Oe (όπως φαίνεται στο ένθετο της εικόνας (7.8.α)). Η περαιτέρω αύξηση του $E_{ex}>2,0$ kV/cm οδηγεί στη σταδιακή μείωση του J_C/J_{C0} το οποίο αφού διέλθει από την αρχική του τιμή (στην περιοχή πεδίων $E_{ex}=3,0-4,0$ kV/cm) μειώνεται απότομα κατά -13 % για $H=150$ Oe, -12 % για $H=300$ Oe και κατά -14 % για $H=500$ Oe στο $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm. Λαμβάνοντας υπόψιν τη μη-μονότονη μείωση της J_C/J_{C0} οι αντίστοιχες τιμές της ποσοστιαίας μείωσης μεταξύ των πεδίων $E_{ex}=2,0$ kV/cm (που εμφανίζεται το τοπικό μέγιστο) και του $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm είναι ίσες με -14,3 % για $H=150$ Oe, -14,5 % για $H=300$ Oe και τέλος -18 % για $H=500$ Oe. Συνεχίζοντας με τα δεδομένα της εικόνας (7.8.β) η μεταβολή της J_C/J_{C0} σε θερμοκρασία $T=5$ K παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, η οποία όμως συνοδεύεται από πιο έντονες μεταβολές των τιμών της κανονικοποιημένης J_C/J_{C0} . Συγκεκριμένα, η βελτιστοποίηση της J_C/J_{C0} στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm είναι της τάξης του +4,5 % για $H=800$ Oe, +6,0 % για $H=1,2$ kOe και +9,0 % για $H=1,5$ kOe (όπως φαίνεται στο ένθετο της εικόνας (7.8.β)). Σε αυτή την περίπτωση η μείωση του J_C/J_{C0} μεταξύ του $E_{ex}=0,0$ kV/cm (ή $E_{ex}=2,0$ kV/cm όταν λαμβάνεται υπόψιν η μη-μονότονη μεταβολή του J_C/J_{C0}) και του $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm είναι της τάξεως του -14,5 % (-19 %) για $H=800$ Oe, -13,0 % (-19 %) για $H=1,2$ kOe και -15,8 % (-24,8 %) για $H=1,5$ kOe. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C της δομής Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm).



Εικόνα 7.8: Μεταβολή της κανονικοποιημένης J_C (ως προς την J_{C0} της αρχικής κατάστασης σε $E_{ex}=0$) ως συνάρτηση του E_{ex} για την τεχνητή δομή $Nb(50\text{ nm})/PMN-0,31PT/Nb(50\text{ nm})$, για δεδομένα που προέκυψαν από τις ισόθερμες καμπύλες $m(H)$ σε θερμοκρασία (α) $T=6\text{ K}$ και (β) $T=5\text{ K}$. Σε κάθε εικόνα το ένθετο εστιάζει στη περιοχή μικρών πεδίων E_{ex} όπου παρατηρείται μια βελτιστοποίηση της J_C . Σε κάθε περίπτωση οι γραμμές εξυπηρετούν ως οδηγοί για το μάτι.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι βρόχοι $m(H)$ σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$ εμφάνισαν έντονες θερμομαγνητικές αστάθειες (ΘΜΑ) στον κλάδο μείωσης του μαγνητικού πεδίου και σε μικρά μαγνητικά πεδία, ο αριθμός των οποίων μεταβάλλεται μη-μονότονα με την αύξηση του E_{ex} . Η εικόνα (7.9.α) παρουσιάζει τη διακύμανση των καταγεγραμμένων ΘΜΑ κατά την αύξηση του E_{ex} και δείχνει ότι κατά την μη-μονότονη μεταβολή τους εμφανίζεται ένα τοπικό μέγιστο στο πεδίο $E_{ex}=2,0\text{ kV/cm}$, το οποίο ταυτίζεται με το πεδίο όπου η J_C εμφανίζει ένα τοπικό μέγιστο. Για αυτό το λόγο κρίνεται σκόπιμο να συσχετιστεί η μεταβολή του αριθμού των ΘΜΑ με την τροποποίηση της J_C . Η εικόνα (7.9.β) παρουσιάζει τη μεταβολή της J_C/J_{C0} σε θερμοκρασία $T=5\text{ K}$ με το E_{ex} και για μαγνητικά πεδία που βρίσκονται εντός ($H=0$ και 200 Oe , συμπαγή σύμβολα της εικόνας (7.9.β)) και εκτός ($H=800$ και 1500 Oe , ημι-γεμισμένα σύμβολα της εικόνας (7.9.β)) της περιοχής των ΘΜΑ ($H<600\text{ Oe}$). Εξετάζοντας προσεκτικά την εικόνα (7.9.β) μπορεί κανείς να αναγνωρίσει τη προέλευση της μη-μονότονης μεταβολής των ΘΜΑ. Η μεγιστοποίηση της J_C στο $E_{ex}=2,0$



Εικόνα 7.9: Μεταβολή (α) του αριθμού των ΘΜΑ και (β) της κανονικοποιημένης J_C , σε σχέση με το E_{ex} για την τεχνητή δομή $Nb(50\text{ nm})/PMN-0,31PT/Nb(50\text{ nm})$. Στην εικόνα (β) τα συμπαγή (ημι-γεμισμένα) σύμβολα αναφέρονται στα δεδομένα που προέκυψαν από μαγνητικά πεδία που βρίσκονται εκτός (εντός) της περιοχής πεδίων των ΘΜΑ. Σε κάθε περίπτωση οι γραμμές εξυπηρετούν ως οδηγοί για το μάτι.

kV/cm σε σχετικά μεγάλα μαγνητικά πεδία ($H=800$ and 1500 Oe) σημαίνει ότι τα υμένια Nb υποστηρίζουν τη ροή μιας J_C που ξεπερνάει την J_{C0} . Καθώς το μαγνητικό πεδίο μειώνεται κατά μήκος του κλάδου μείωσης του H η J_C αυξάνεται περαιτέρω (λόγω της εξάρτησης της J_C με το H) και ως εκ τούτου στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm η τοπική μεγιστοποίηση της J_C οδηγεί σε ακόμη υψηλότερες τιμές. Προφανώς, τα υμένια Nb δεν μπορούν να υποστηρίξουν τη ροή αυτής της ενισχυμένης J_C και ο αριθμός των ΘΜΑ μεγιστοποιείται στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm. Αυτή η τοπική μεγιστοποίηση του αριθμού των ΘΜΑ στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm οδηγεί σε μια τοπική ελαχιστοποίηση της J_C/J_{C0} στα μικρά μαγνητικά πεδία. Η περαιτέρω αύξηση του E_{ex} προκαλεί την επιστροφή της J_C στην αρχική της τιμή J_{C0} (είτε μέσω μια αύξησης στα μικρά πεδία H ή μέσω μια μείωσης στα μεγάλα πεδία H) και αυτή η συμπεριφορά της J_C δικαιολογεί πλήρως τη μείωση των ΘΜΑ σε αυτό το διάστημα τιμών του E_{ex} . Τέλος, στο $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm η ροή μιας υποβαθμισμένης J_C μπορεί να υποστηριχθεί από τα υμένια Nb και έτσι οι ΘΜΑ που καταγράφονται βρίσκονται σε ένα ελάχιστο επίπεδο.

Για τη θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της τροποποίησης της J_C κατά την αύξηση του E_{ex} χρησιμοποιείται το φαινομενολογικό μοντέλο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 6.2. Η επιθυμητή σχέση $J_C(E_{ex})$ προκύπτει από την εισαγωγή της εξίσωσης $S(E_{ex})$ σε μια καθορισμένη έκφραση της $J_C(S)$ που έχει προταθεί στην εργασία [16] και έχει χρησιμοποιηθεί ως συνάρτηση προσαρμογής στις εργασίες [17-20]. Η μη-μονότονη μείωση της J_C κατά την αύξηση της E_{ex} (εικόνες (7.9.α-β)) υποδεικνύει ότι η κατάλληλη εξίσωση που περιγράφει την ηλεκτρο-μηχανική ικανότητα του υποστρώματος PMN-0,31PT θα πρέπει να δίνεται από την τετραγωνική σχέση $S(E_{ex})$. Αυτό σημαίνει ότι η τελική έκφραση της $J_C(E_{ex})$ (που δίνεται από την έκφραση (6.8)) περιλαμβάνει δύο όρους στο άθροισμα, οι οποίοι είναι το A_1' και το A_2' . Οι εικόνες (7.10.α-β) δείχνουν τα μη-κανονικοποιημένα αποτελέσματα της J_C για διάφορα H στις θερμοκρασίες $T=6$ και 5 K, αντίστοιχα, μαζί με τις βέλτιστες καμπύλες $J_C(E_{ex})$ που χρησιμοποιήθηκαν για την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων. Οι καμπύλες $J_C(E_{ex})$ αναπαράγουν με ακρίβεια τα αποτελέσματα. Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στην παράγραφο 7.3 του αγγλικού κειμένου. Τέλος, σημειώνεται ότι αντίστοιχες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και για την τεχνητή δομή Nb(100 nm)/PMN-0,31PT/Nb(100 nm), όπου οι μετρήσεις δεν έδειξαν κάποια μεταβολή στους βρόχους $m(H)$ στα διάφορα E_{ex} . Συγκεκριμένα, η μέγιστη καταγραφόμενη τροποποίηση της J_C (στο $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm) σε υψηλά H είναι της τάξεως του -2% , ενώ σε μικρά H η αντίστοιχη τροποποίηση είναι αμελητέα. Αυτά τα αποτελέσματα αποδίδονται στην επίδραση του πάχους των υμενίων Nb, κατά την οποία η αύξηση του πάχους εξασθενεί την επίδραση της μηχανικής τάσης. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.2 υμένια Nb με πάχος $d_{Nb}=100$ nm είναι αρκούντως

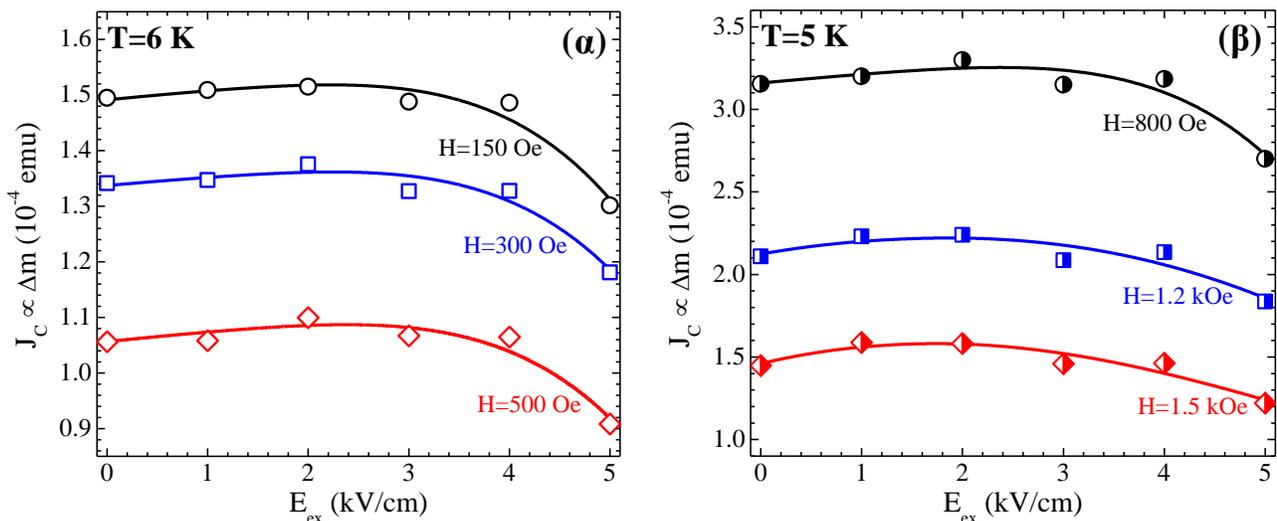


Figure 7.10: Μεταβολή της J_C με το E_{ex} της τεχνητής δομής Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm) (α) για $H=150, 300$ και 500 Oe σε θερμοκρασία $T=6$ K και (β) για $H=800, 1200$ και 1500 Oe (που είναι εκτός της περιοχής των ΘΜΑ) σε θερμοκρασία $T=5$ K. Στις εικόνες (α) και (β) τα σύμβολα αναφέρονται στα πειραματικά δεδομένα και οι γραμμές στις καμπύλες $J_C(E_{ex})$ που χρησιμοποιήθηκαν για την θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων.

παχειά και οι υπεραγώγιμες ιδιότητές τους παραμένουν αμετάβλητες στο διάστημα τιμών του πεδίου E_{ex} .

7.4 Ο ρόλος της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρώματων στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων

Στις προηγούμενες ενότητες αυτού του κεφαλαίου δόθηκαν τα αποτελέσματα της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της T_C και της J_C σε τεχνητές δομές $Nb(d_{Nb})/PMN-xPT/Nb(d_{Nb})$ που αποτελούνται από υποστρώματα PMN-xPT που έχουν υποβληθεί σε ήπια *λείανση* των επιφανειών τους. Αυτή η παράγραφος εστιάζεται στη μελέτη της επίδρασης της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρώματων PMN-xPT με *μη-λείασμένες* επιφάνειες στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C στα υμένια Nb.

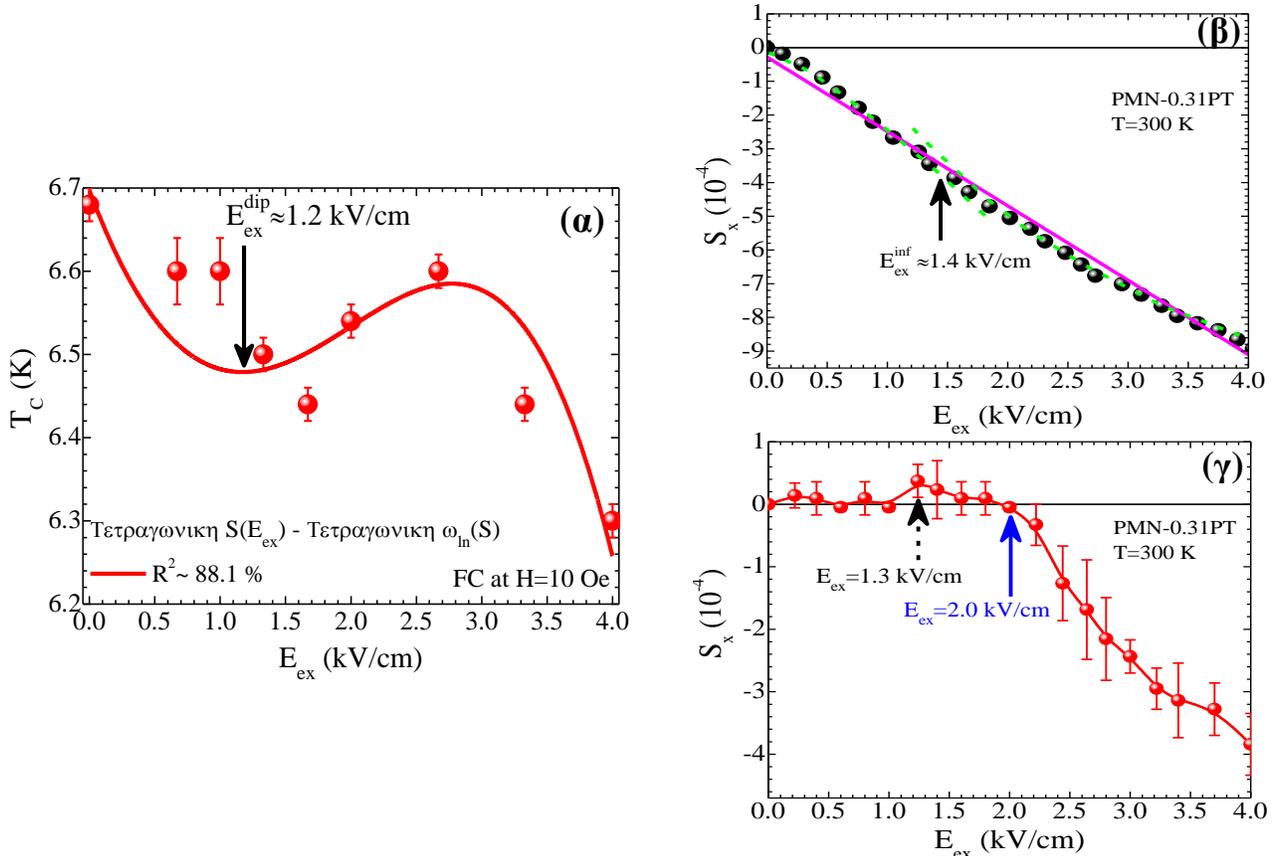
Η τεχνητή δομή που μελετάται σε αυτή την παράγραφο είναι η $Nb(20\text{ nm})/PMN-0,31PT(\text{Μη-λείασμένο})/Nb(20\text{ nm})$ και έχει επιλεγεί για τους εξής λόγους: (i) χρησιμοποιείται το υπόστρωμα PMN-0,31PT λόγω της αποτελεσματικής του δράσης στην τροποποίηση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων σε σχέση με το υπόστρωμα PMN-0,27PT, (ii) υμένια Nb με πάχος $d_{Nb}=20\text{ nm}$ είναι αρκετά λεπτά σε σχέση με τη διατήρηση της υπεραγωγιμότητας των υμενίων που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα υψηλής επιφανειακής τραχύτητας (Sa) καθώς επίσης έχει αποδειχθεί πειραματικά στην ενότητα 7.2 ότι οι υπεραγώγιμες ιδιότητες υμενίων Nb πάχους 20 nm τροποποιούνται κατά την εφαρμογή E_{ex} .

ι. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της κρίσιμης θερμοκρασίας σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από μη-λείασμένα υποστρώματα

Αυτή η ενότητα εστιάζει στη μελέτη της επίδρασης της Sa στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C . Για αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκαν αναλυτικές ισοπεδιακές μετρήσεις $m(T)$ κατά τη συστηματική μεταβολή του E_{ex} . Η εικόνα (7.11.α) παρουσιάζει τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μεταβολής της T_C για δεδομένα που προέκυψαν από τους κλάδους FC σε πεδίο $H=10\text{ Oe}$. Τα πειραματικά σημεία της εικόνας (7.11.α) συνοδεύονται από τη καμπύλη βέλτιστης προσαρμογής $T_C(E_{ex})$. Από τα πειραματικά σημεία προκύπτει ότι η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=4,0\text{ kV/cm}$ είναι περίπου 400 mK, η οποία αντιστοιχεί σε ένα συντελεστή τροποποίησης (ποσοστιαία τροποποίηση) ίσο με $-0,100\text{ K/kV/cm}$ ($-6,0\%$). Αναφορικά με τη θεωρητική διερεύνηση των αποτελεσμάτων είναι προφανές ότι λόγω της μη-μονότονης μείωσης της T_C η βέλτιστη καμπύλη προσαρμογής $T_C(E_{ex})$ των πειραματικών σημείων θα πρέπει να δίνεται από την έκφραση (6.5.δ), η οποία αναπαράγει με σχετικά μεγάλη ακρίβεια ($R^2\sim 90,1\%$) τη μη-μονότονη μεταβολή της T_C . Η καμπύλη $T_C(E_{ex})$ αποκαλύπτει δύο χαρακτηριστικά ηλεκτρικά πεδία, το $E_{ex}^{dip}\approx 1,5\text{ kV/cm}$ που σηματοδοτεί ένα βύθισμα των τιμών της T_C (τοπικό ελάχιστο) και το $E_{ex}\approx 2,5\text{ kV/cm}$ που σηματοδοτεί την επιστροφή της T_C σε τιμή υψηλότερη της T_{C0} (τοπικό μέγιστο). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της $T_C(E_{ex})$ αυτής της τεχνητής δομής με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των τεχνητών δομών που αποτελούνται από *λείασμένα* υποστρώματα PMN-0,31PT προκύπτει ότι η συνολική τροποποίηση της T_C δεν επηρεάζεται από την επιφανειακή τραχύτητα των υποστρώματων. Ωστόσο, μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι η εξωγενής παράμετρος της επιφανειακής τραχύτητας μετατρέπει την ασθενική αλλαγή καμπυλότητας των $T_C(E_{ex})$ στις δομές που αποτελούνται από *λείασμένα* υποστρώματα PMN-0,31PT σε ένα έντονο βύθισμα (τοπικό ελάχιστο) των $T_C(E_{ex})$ στις δομές που αποτελούνται από *μη-λείασμένα* υποστρώματα PMN-0,31PT. Οι εικόνες (7.11.β-γ) δείχνουν τα αποτελέσματα της μηχανικής τάσης που καταγράφεται από μια *ογκική* τεχνική και μια τοπική τεχνική, αντίστοιχα. Από αυτή την αναπαράσταση γίνεται φανερό ότι το $E_{ex}^{dip}\approx 1,2\text{ kV/cm}$ ταυτίζεται με το $E_{ex}^{inf}\approx 1,4\text{ kV/cm}$ που σηματοδοτεί μια ασθενική αλλαγή καμπυλότητας στα δεδομένα της *ογκικής* τεχνικής (εικόνα (7.11.β)) και με μια ασθενική κορυφή $E_{ex}\approx 1,3\text{ kV/cm}$ στα δεδομένα της *τοπικής* τεχνικής (εικόνα (7.11.γ)). Εμφανώς, τα χαρακτηριστικά σημεία των καμπυλών S_x-E_{ex} συμπίπτουν με την περιοχή πεδίων όπου

Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb: πειραματικά αποτελέσματα

καταγράφεται το τοπικό ελάχιστο των πειραματικών δεδομένων της T_C - E_{ex} . Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω αποδεικνύει ξεκάθαρα ότι η μεταβολή της T_C σε αυτές τις δομές υποκινείται αποκλειστικά και μόνο από τις επαγόμενες τιμές της μηχανικής τάσης των υποστρωμάτων PMN-0,31PT ανεξαρτήτως της επιφανειακής τους μορφολογίας.



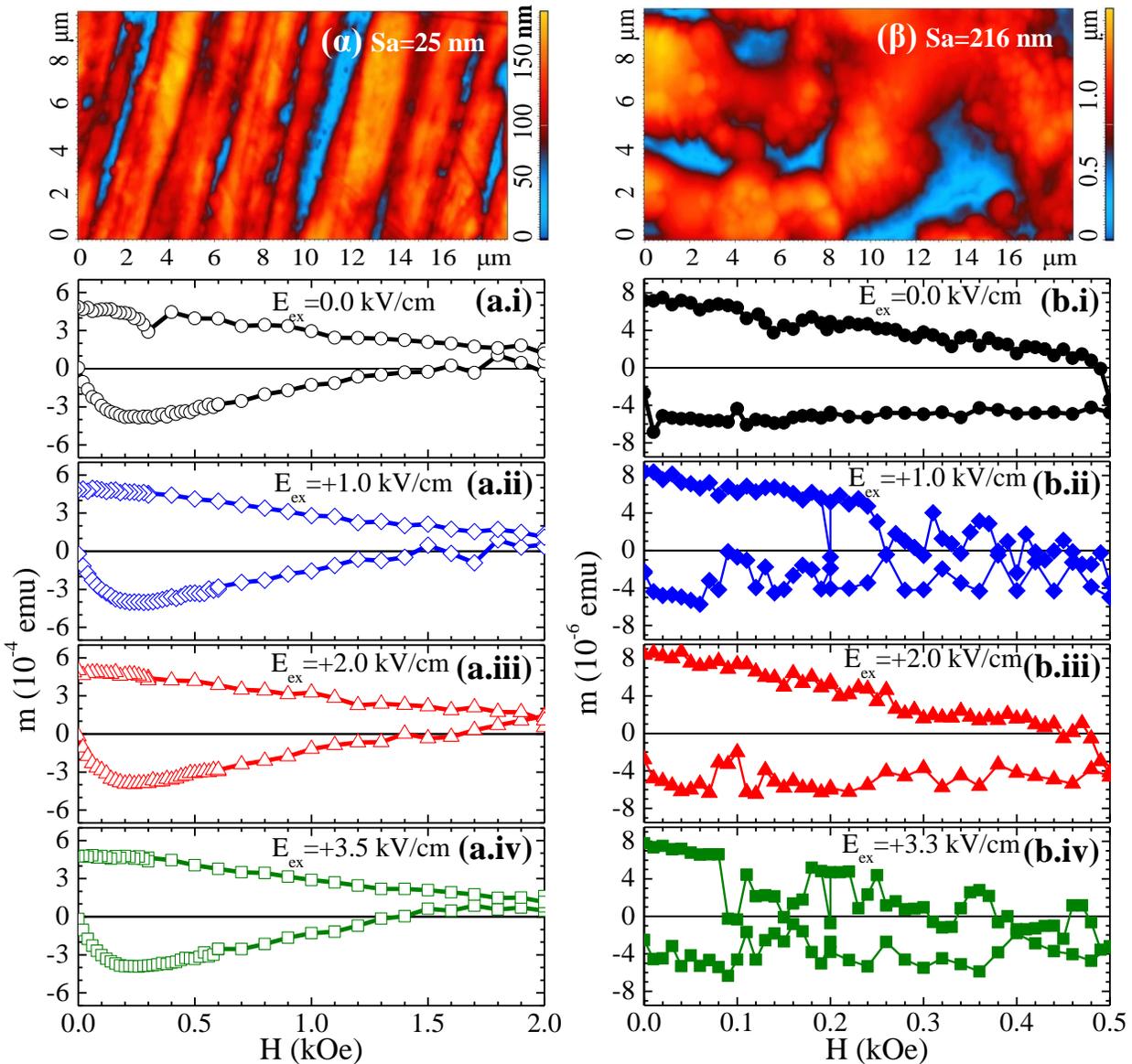
Εικόνα 7.11: (α) Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της $T_C(E_{ex})$ μαζί με τη βέλτιστη καμπύλη προσαρμογής των πειραματικών σημείων για την τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm). Μετρήσεις των πειραματικών καμπυλών S_x - E_{ex} χρησιμοποιώντας (β) μια ογκική τεχνική και (γ) μια τοπική μέθοδο παρατήρησης. Το μαύρο βέλος στην εικόνα (β) υποδεικνύει ένα ασθενικό σημείο καμψής της καμπύλης $S_x(E_{ex})$, ενώ το μαύρο διακεκομμένο βέλος (μπλέ συμπαγές βέλος) στην εικόνα (γ) υποδεικνύει μια κορυφή θετικού S_x (μηδενικού S_x).

ii. Πιεζοηλεκτρική υποβάθμιση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από μη-λειασμένα υποστρώματα

Αυτή η ενότητα εστιάζεται στην επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας (S_a) στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C στα υμένα Nb. Σε αυτή τη μελέτη διερευνώνται δύο τεχνητές δομές Nb/PMN-0,31PT/Nb όπου το πάχος των υμενίων Nb είναι $d_{Nb}=20$ nm, η πρώτη δομή αποτελείται από ένα λειασμένο υποστρώματα PMN-0,31PT χαμηλής επιφανειακής τραχύτητας και η δεύτερη από ένα μη-λειασμένο υπόστρωμα PMN-0,31PT υψηλής επιφανειακής τραχύτητας.

Η εικόνα (7.12) παρουσιάζει αντιπροσωπευτικά πειραματικά αποτελέσματα των δύο τεχνητών δομών σε κάθετη διάταξη. Κάθε στήλη της εικόνας (7.12) συνδυάζει μια εικόνα ΜΑΔ (από μια περιοχή σάρωσης $20 \times 10 \mu m^2$) μαζί με τους βρόχους $m(H)$ που μετρήθηκαν για $E_{ex}=0, 1, 2$ και 3.5 (ή 3.3) kV/cm για κάθε τεχνητή δομή. Συγκεκριμένα, η αριστερή στήλη της εικόνας (7.12) (εικόνες (7.12.α.i-iv)) αναφέρεται στην

τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) με $\langle Sa \rangle \approx 44$ nm ($Sa=25$ nm στην εικόνα (7.12.α)) και $T_C=7$ K, ενώ η δεξιά στήλη (εικόνες (7.12.β.i-iv)) αναφέρεται στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) με $\langle Sa \rangle \approx 290$ nm ($Sa=216$ nm στην εικόνα (7.12.β)) και $T_C=6.6$ K. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της διαφορετικής T_C αυτών των τεχνητών δομών, οι βρόχοι $m(H)$ ελήφθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες ($T < T_C$) υπακούοντας σε μια απλή συνθήκη που επιτρέπει τη σύγκριση των βρόχων $m(H)$ μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, οι μετρήσεις $m(H)$ έγιναν σε θερμοκρασία $T=T_C-2$ K εξασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο ότι τα υμένια Nb και στις δύο τεχνητές δομές βρίσκονται βαθειά μέσα στην υπεραγώγιμη κατάσταση, ανεξαρτήτως της T_C τους και του εύρους της υπεραγώγιμης μετάβασης. Τα πειραματικά αποτελέσματα της εικόνας (7.12) δείχνουν ότι η αύξηση του E_{ex} επιδρά διαφορετικά σε κάθε τεχνητή δομή. Όπως φαίνεται στις εικόνες (7.12.α.i-iv) οι βρόχοι $m(H)$ της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) παραμένουν ανεπηρέαστοι κατά την αύξηση του E_{ex} .

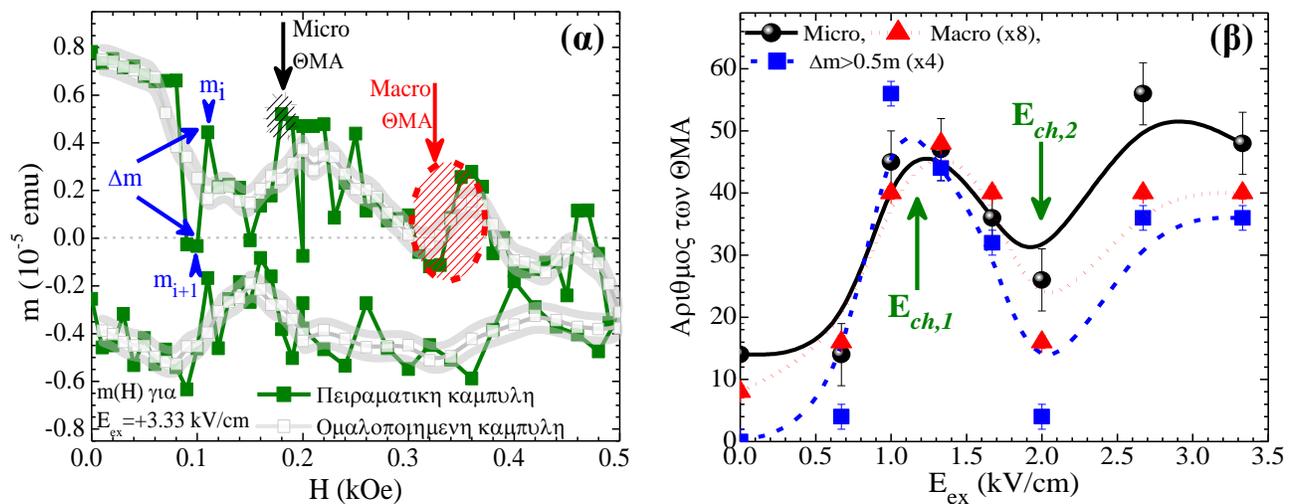


Εικόνα 7.12: (α)-(β) Αντιπροσωπευτικές εικόνες MFM ($20 \times 10 \mu\text{m}^2$) υποστρώματος PMN-0,31PT με (α) λειασμένες και (β) μη-λειασμένες επιφάνειες. Η μέση επιφανειακή τραχύτητα Sa της συγκεκριμένης περιοχής είναι (α) $Sa=25$ nm και (β) $Sa=216$ nm. (α.i)-(α.iv), (β.i)-(β.iv) Αντιπροσωπευτικοί βρόχοι $m(H)$ σε διάφορα E_{ex} για το δείγμα (α.i)-(α.iv) Nb(20nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20nm) και (β.i)-(β.iv) Nb(20nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20nm).

Αντίθετα, η αύξηση του E_{ex} στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) επάγει σημαντικές αλλαγές στους βρόχους $m(H)$ (εικόνες (7.12.β.i-iv)). Εστιάζοντας την προσοχή μας στην τελευταία τεχνητή δομή μπορεί κανείς να αναγνωρίσει ότι ο ομαλός και αθόρυβος βρόχος $m(H)$ σε $E_{ex}=0.0$ kV/cm (που αντιστοιχεί στην αρχική και αδιατάρακτη κατάσταση της τεχνητής δομής) μετατρέπεται σε ιδιαίτερα θορυβώδεις βρόχους $m(H)$ όπου καταγράφονται άλματα μαγνήτισης με την αύξηση του E_{ex} (που αντιστοιχεί στις διαταραγμένες καταστάσεις της τεχνητής δομής). Αυτά τα άλματα μαγνήτισης προκύπτουν από την ανάπτυξη θερμομαγνητικών ασταθειών (ΘΜΑ) στα υμένα Nb.

Προκειμένου να εξεταστεί η μεταβολή του πλήθους των ΘΜΑ κατά την αύξηση του E_{ex} , χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά κριτήρια για την καταγραφή των ΘΜΑ στους βρόχους $m(H)$ σε κάθε E_{ex} . Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα κάθε κριτηρίου παρουσιάζεται στην εικόνα (7.13.α), η οποία δείχνει το βρόχο $m(H)$ στο μέγιστο $E_{ex}=+3.3$ kV/cm. Εκτός των πειραματικών δεδομένων του συγκεκριμένου βρόχου $m(H)$ (πράσινα σύμβολα στην εικόνα (7.13.α)) συμπεριλαμβάνεται και η ομαλοποιημένη καμπύλη $m(H)$ (γκρι σύμβολα στην εικόνα (7.13.α)) που υπολογίστηκε από το λογισμικό πακέτο Origin. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ακρίβεια των μαγνητικών μετρήσεων είναι της τάξης του 10^{-7} emu, τοποθετήθηκε μια ζώνη σφάλματος πλάτους $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ emu (γκρι γραμμές) ως περιβάλλουσα των ομαλοποιημένων καμπυλών $m(H)$. Σύμφωνα με το πρώτο κριτήριο, οι ΘΜΑ αποδίδονται στα διακριτά πειραματικά σημεία που βρίσκονται εκτός της ζώνης σφάλματος, όπως φαίνεται από το μαύρο βέλος στην εικόνα (7.13.α). Αυτές οι ΘΜΑ ονομάζονται μικροσκοπικές ΘΜΑ (micro ΘΜΑ). Αποκλειστικά από τις ομαλοποιημένες καμπύλες, το δεύτερο κριτήριο αποδίδει μια ΘΜΑ στα τμήματα των καμπυλών όπου η μαγνητική ροπή διαδοχικών σημείων μειώνεται σταδιακά προς το μηδέν, όπως φαίνεται από το κόκκινο βέλος στην εικόνα (7.13.α). Αυτές οι ΘΜΑ ονομάζονται μακροσκοπικές ΘΜΑ (macro ΘΜΑ). Τέλος, χωρίς να ληφθούν υπόψιν οι ομαλοποιημένες καμπύλες $m(H)$, χρησιμοποιείται ένα αυστηρό μαθηματικό κριτήριο για να αποδώσει μια ΘΜΑ. Αυτό είναι το τρίτο κριτήριο και μετράει μια ΘΜΑ όταν η μεταβολή τη μαγνήτισης σε ένα άλμα μαγνήτισης ($\delta m = |m_{i+1} - m_i|$) ικανοποιεί τη συνθήκη $\delta m > 0.5m_i$. Ένα παράδειγμα του τρίτου κριτηρίου φαίνεται από τα μπλέ βέλη στην εικόνα (7.13.α).

Η εικόνα (7.13.β) δείχνει τη μεταβολή του πλήθους των ΘΜΑ ως συνάρτηση του E_{ex} για ΘΜΑ που καταγράφονται και με τα τρία κριτήρια. Για λόγους παρουσίασης, ο αριθμός των macro ΘΜΑ πολλαπλασιάζεται με 8 και ο αριθμός των ΘΜΑ σύμφωνα με το τρίτο κριτήριο πολλαπλασιάζεται με 4, καθώς

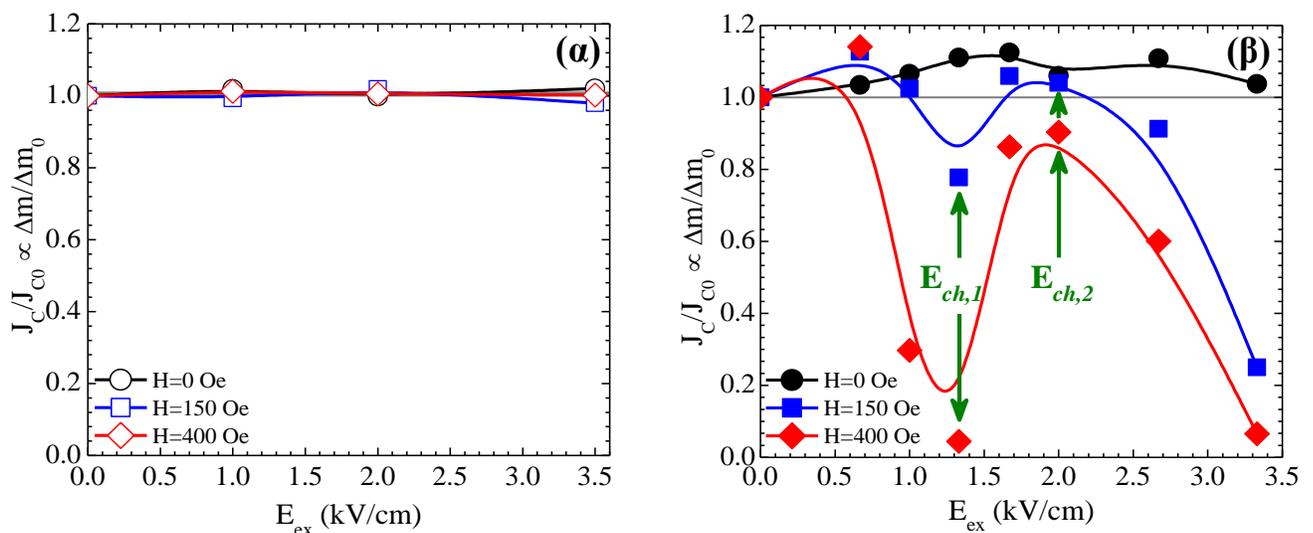


Εικόνα 7.13: (α) Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα για κάθε κριτήριο που χρησιμοποιείται για την καταγραφή των ΘΜΑ στο βρόχο $m(H)$ που μετρήθηκε υπό την εφαρμογή $E_{ex}=3.33$ kV/cm. Τα πράσινα σύμβολα αναφέρονται στην πειραματική καμπύλη $m(H)$, ενώ τα γκρι σύμβολα αναφέρονται στην ομαλοποιημένη καμπύλη $m(H)$. Το μαύρο βέλος δείχνει μια micro ΘΜΑ, το κόκκινο βέλος δείχνει μια macro ΘΜΑ και τέλος τα μπλε βέλη δείχνουν μια ΘΜΑ όπου $\delta m = |m_{i+1} - m_i| > 0.5m_i$. (β) Ο αριθμός των ΘΜΑ που καταγράφηκαν στους κλάδους αύξησης και μείωσης του πεδίου H , χρησιμοποιώντας και τα τρία κριτήρια. Τονίζεται ότι οι γραμμές εξυπηρετούν ως οδηγοί για το μάτι.

κάθε κριτήριο καταγράφει διαφορετικό αριθμό ΘΜΑ. Από την εικόνα (7.13.β) γίνεται φανερό ότι σε κάθε εφαρμοζόμενο κριτήριο, η διακύμανση του αριθμού των ΘΜΑ ακολουθεί την ίδια μη-μονότονη μεταβολή κατά την αύξηση του E_{ex} , όπου και διακρίνονται δύο χαρακτηριστικά πεδία. Το πρώτο χαρακτηριστικό πεδίο E_{ex} ($E_{ch,1}$) είναι στα 1,3 kV/cm και αντιστοιχεί στο τοπικό μέγιστο του αριθμού των ΘΜΑ, ενώ το δεύτερο χαρακτηριστικό πεδίο ($E_{ch,2}$) είναι στα 2,0 kV/cm όπου όλα τα κριτήρια καταγράφουν μια τοπική ελαχιστοποίηση των ΘΜΑ. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ΘΜΑ παρατηρούνται κυρίως στην περιοχή των υψηλών μαγνητικών πεδίων, αντίθετα με την αναμενόμενη εμφανισή τους κοντά στην επιστροφή του μαγνητικού πεδίου στα 0 Oe.

Η ανάπτυξη των ΘΜΑ σε αυτή την τεχνητή δομή προκαλεί την εξασθένηση της J_C . Θεωρώντας ότι η J_C είναι ανάλογη της Δm ($J_C \propto \Delta m$) σε σταθερό μαγνητικό πεδίο, οι εικόνες (7.14.α-β) δείχνουν την τροποποίηση της κανονικοποιημένης J_C (όπως ορίζεται από το λόγο J_C/J_{C0} , όπου J_{C0} είναι η J_C για $E_{ex}=0$ kV/cm) για $H=0$ Oe (μαύροι κύκλοι), 150 Oe (μπλε τετράγωνα) and 400 Oe (κόκκινοι ρόμβοι) ως συνάρτηση του E_{ex} για τις τεχνητές δομές Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) και Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm), αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.14.α), το γεγονός ότι οι βρόχοι $m(H)$ παρέμειναν ανεπηρέαστοι κατά την εφαρμογή E_{ex} (εικόνες (7.11.α.i-iv)) αντικατοπτρίζεται στην αμελητέα τροποποίηση της κανονικοποιημένης J_C . Αντίθετα, η εμφάνιση ΘΜΑ στους βρόχους $m(H)$ της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) και η μεταβολή του αριθμού των ΘΜΑ κατά την αύξηση του E_{ex} έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή τροποποίηση των κανονικοποιημένων τιμών της J_C . Στην εικόνα (7.14.β) φαίνεται ότι η κανονικοποιημένη J_C στα πεδία $H=150$ και 400 Oe μεταβάλλεται μη-μονότονα και μάλιστα σε απόλυτη αντιστοιχία με την μη-μονότονη διακύμανση των ΘΜΑ. Συγκεκριμένα, στο $E_{ch,1} \approx 1,3$ kV/cm όπου οι ΘΜΑ εμφανίζουν ένα τοπικό μέγιστο, η J_C εμφανίζει ένα τοπικό ελάχιστο και στο $E_{ch,2} \approx 2,0$ kV/cm όπου οι ΘΜΑ ελαχιστοποιούνται, η J_C λαμβάνει μια μέγιστη τιμή που είναι περίπου ίση με J_{C0} . Επιπλέον, ο αυξημένος αριθμός των ΘΜΑ για $E_{ex} > E_{ch,2}$ οδηγεί στην προοδευτική υποβάθμιση της J_C .

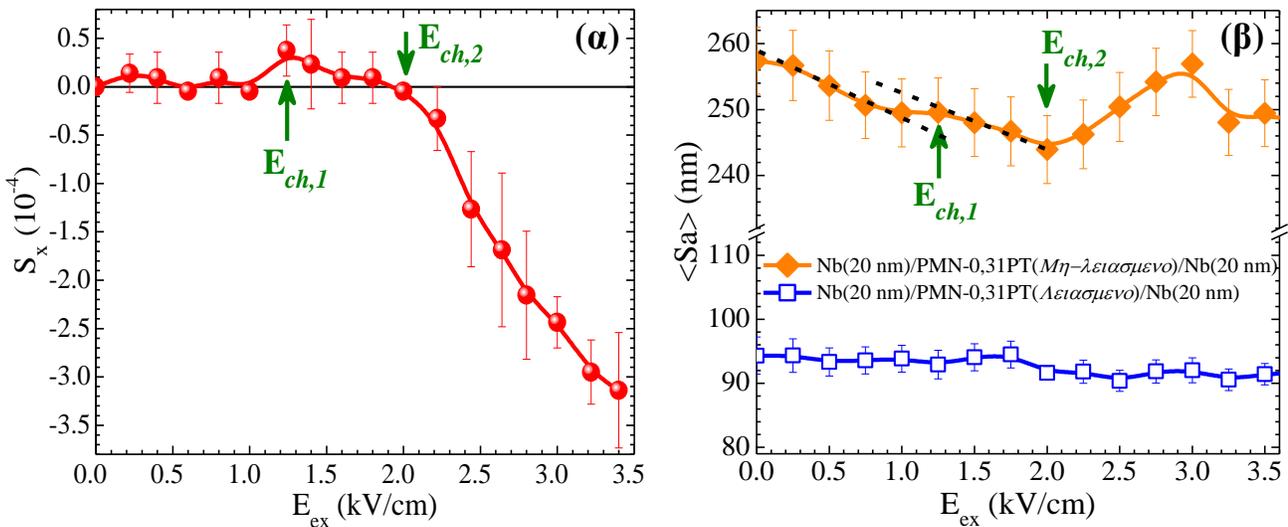
Για να διερευνηθεί η αιτία που προκαλεί αυτή τη μη-μονότονη μεταβολή του αριθμού των ΘΜΑ (άρα και της J_C) μελετώνται οι φυσικές ποσότητες που σχετίζονται με το υπόστρωμα PMN-0,31PT. Όπως είναι αναμενόμενο η εφαρμογή E_{ex} σε αυτές τις τεχνητές δομές προκαλεί κατά κύριο λόγο τη μακροσκοπική μηχανική παραμόρφωση των υποστρωμάτων PMN-0,31PT, η οποία οδηγείται στα υμένια Nb προκαλώντας τη μηχανική παραμόρφωσή τους. Ανακαλώντας για άλλη μια φορά την καμπύλη $S_x(E_{ex})$ του υποστρώματος



Εικόνα 7.14: Μεταβολή της κανονικοποιημένης J_C (ως προς την τιμή J_{C0}) ως συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} στα μαγνητικά πεδία $H=0$, 150 και 400 Oe και για την τεχνητή δομή (α) Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) (ανοικτά σύμβολα) και (β) Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) (συμπαγή σύμβολα). Η κλίμακα των αξόνων και στις δύο εικόνες είναι ίδιες για να διευκολυνθεί η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο τεχνητών δομών. Σε κάθε περίπτωση οι γραμμές εξυπηρετούν ως οδηγοί για το μάτι.

PMN-0,31PT, στην εικόνα (7.15.α) φαίνεται ότι στο $E_{ex}=E_{ch,1}$ (≈ 1.3 kV/cm) το S_x εμφανίζει μια κορυφή θετικής μηχανικής τάσης, στο $E_{ex}=E_{ch,2}$ ($=2.0$ kV/cm) η μηχανική τάση επιστρέφει σε τιμή μηδέν και για $E_{ex}>2.0$ kV/cm αυξάνεται προοδευτικά το μέγεθος της συμπίεστικής μηχανικής τάσης. Με αυτά τα δεδομένα θα μπορούσε κανείς να ερμηνεύσει την εμφάνιση των των ΘΜΑ με όρους μηχανικής τάσης καθώς η μη-μονότονη μεταβολή των ΘΜΑ (άρα και της J_C) κατά την αύξηση της E_{ex} συμπίπτει με τη συμπεριφορά της καμπύλης $S_x(E_{ex})$. Παρόλο που φαίνεται ότι η μηχανική τάση θα μπορούσε να υποκινεί τη μεταβολή των ΘΜΑ, αυτό θα εξηγούσε μόνο μερικώς τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης καθώς η τεχνητή δομή που αποτελείται από λειασμένο υποστρώμα δεν εμφανίζει κάποια μεταβολή κατά την εφαρμογή του E_{ex} . Αυτή η σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τεχνητών δομών υποδηλώνει ότι η μορφολογία του μη-λειασμένου υποστρώματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ΘΜΑ και συνεπώς στην υποβάθμιση της J_C .

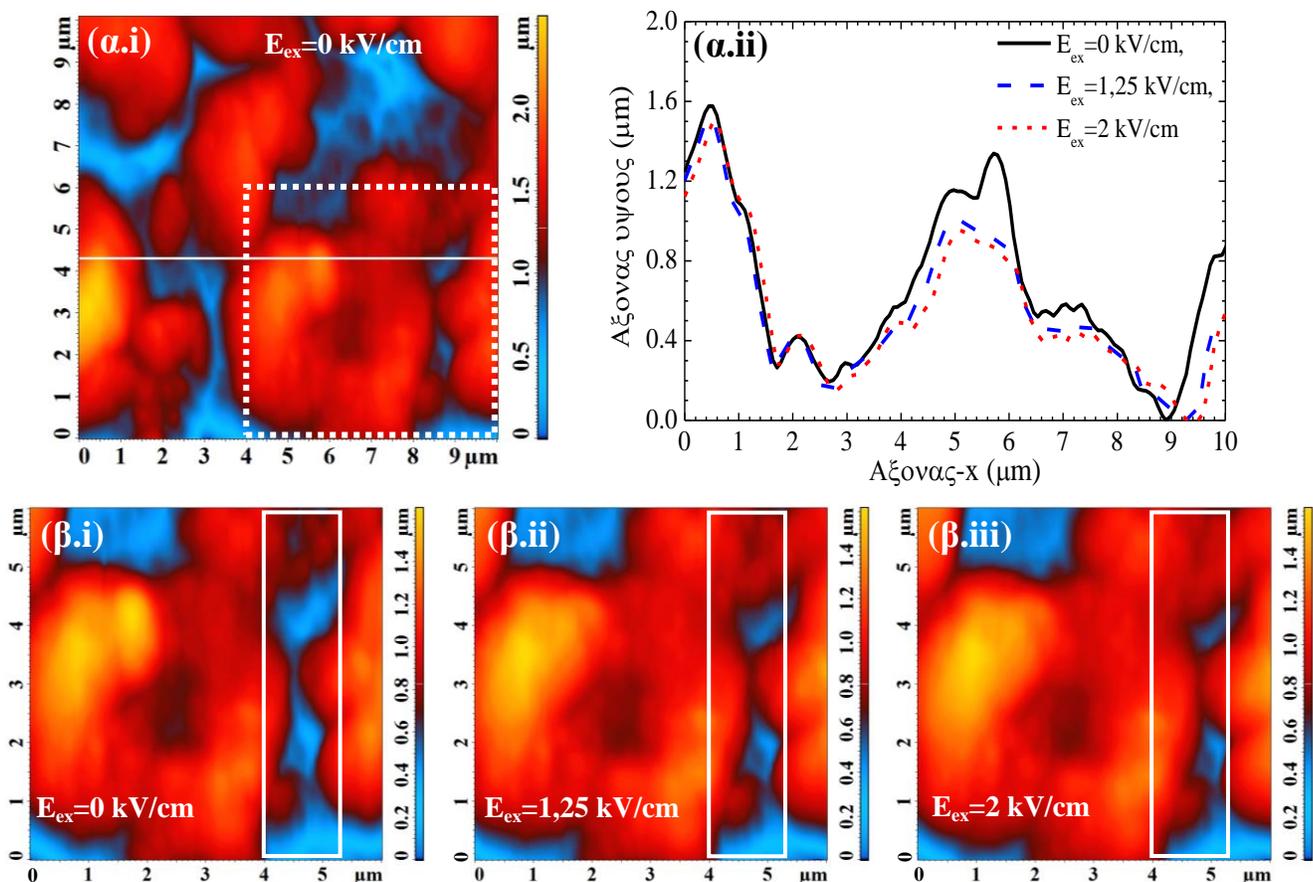
Για να γίνει κατανοητό πως η επιφανειακή μορφολογία του υποστρώματος PMN-0,31PT σχετίζεται με την εμφάνιση των ΘΜΑ εξετάζεται η τροποποίηση της επιφανειακής τραχύτητας (μέσω των τιμών της $\langle Sa \rangle$) κατά την αύξηση του E_{ex} . Η εικόνα (7.15.β) δείχνει τη μεταβολή της $\langle Sa \rangle$ σε σχέση με το εφαρμοζόμενο πεδίο E_{ex} για τη δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) (μπλε τετράγωνα) και για τη δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) (πορτοκαλί ρόμβοι). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις ΜΑΔ δεν εκτελέστηκαν με το E_{ex} να εφαρμόζεται σταθερά και διαρκώς λόγω τη έντονης ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης της ακίδας με τη συσσώρευση ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνεια του δείγματος. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από μια απόσταση ασφαλείας (≈ 1 mm) μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και της ακίδας εφαρμόζεται μια dc ηλεκτρική τάση για 1 λεπτό, μετά το μηδενισμό της ηλεκτρικής τάσης η επιφάνεια του δείγματος προσεγγίζει την ακίδα και λαμβάνεται μια εικόνα ΜΑΔ. Με τη σάρωση της ίδιας περιοχής κατά τη διαδοχική αύξηση του E_{ex} με βήμα 0.25 kV/cm, μπορεί κανείς να εκτιμήσει την εξέλιξη της $\langle Sa \rangle$ σε σχέση με το E_{ex} , όπου το $\langle Sa \rangle$ είναι η μέση Sa μεταξύ τριών γειτονικών περιοχών σάρωσης $10 \times 10 \mu m^2$. Όπως γίνεται φανερό στην εικόνα (7.15.β) η $\langle Sa \rangle$ παραμένει σχεδόν αμετάβλητη κατά την εφαρμογή E_{ex} στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm), ενώ αντίθετα σημαντικές αλλαγές της $\langle Sa \rangle$ καταγράφονται στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm). Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από $E_{ex}=0$ kV/cm η αύξηση του E_{ex} προκαλεί την προοδευτική μείωση της $\langle Sa \rangle$ η οποία διέρχεται από μια μικρή περιοχή σταθερών τιμών στο $E_{ex}=1,3$ kV/cm



Εικόνα 7.15: (α) Η καμπύλη $S_x(E_{ex})$ ενός δείγματος PMN-0,31PT χρησιμοποιώντας την τοπική μέθοδο μετρήσεων της μηχανικής τάσης. (β) Η μεταβολή της μέσης επιφανειακής τραχύτητας $\langle Sa \rangle$ ως προς το εφαρμοζόμενο πεδίο E_{ex} στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) (μπλε ανοικτά τετράγωνα) και στην Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) (πορτοκαλί κλειστοί ρόμβοι). Η $\langle Sa \rangle$ είναι η μέση τιμή της επιφανειακής τραχύτητας μεταξύ τριών γειτονικών περιοχών σάρωσης $10 \times 10 \mu m^2$.

(όπως σημειώνεται από τις διακεκομμένες ευθείες στην εικόνα (7.15.β)) καταλήγοντας σε μια ελάχιστη τιμή στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm, ενώ η περαιτέρω αύξηση της E_{ex} οδηγεί στην προοδευτική αύξηση της $\langle Sa \rangle$ που γίνεται περίπου ίση με την αρχική $\langle Sa \rangle$ στο $E_{ex}=3,0$ kV/cm. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα χαρακτηριστικά πεδία $E_{ch,1}$ και $E_{ch,2}$ της καμπύλης $S_x(E_{ex})$ παραμένουν ως χαρακτηριστικά πεδία και στην καμπύλη μεταβολής της $\langle Sa \rangle$ σε σχέση με το E_{ex} , αποδεικνύοντας κατά αυτό τον τρόπο ότι η τροποποίηση της επιφανειακής μορφολογίας οδηγείται από την επαγόμενη μηχανική τάση. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι συγκεκριμένες μετρήσεις ΜΑΔ παρέχουν μόνο μια ποιοτική ένδειξη σχετικά με την τροποποίηση της $\langle Sa \rangle$ και είναι λογικό να θεωρηθεί ότι το μέγεθος των αντίστοιχων αλλαγών της $\langle Sa \rangle$ όταν το E_{ex} εφαρμόζεται σταθερά στην τεχνητή δομή είναι μεγαλύτερο αυτού που αναπαριστάται στην εικόνα (7.15.β).

Για να απεικονιστεί η μεταβολή της $\langle Sa \rangle$ κατά την εφαρμογή E_{ex} στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm), η εικόνα (7.16) παρουσιάζει τόσο ποσοτικά (εικόνες (7.16.α.i)-(7.16.α.ii)) όσο και ποιοτικά αποτελέσματα (εικόνες (7.16.β.i)-(7.16.β.ii)) που προέρχονται από μετρήσεις ΜΑΔ. Η εικόνα (7.16.α.i) δείχνει μια αντιπροσωπευτική περιοχή σάρωσης $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ για $E_{ex}=0$ kV/cm. Για να ποσοτικοποιηθεί η τροποποίηση της επιφανειακής μορφολογίας τοποθετείται μια οριζόντια γραμμή κατά μήκος του άξονα x (λευκή γραμμή στην εικόνα (7.16.α.i)) και εξετάζεται η αλλαγή στο προφίλ ύψους κατά μήκος αυτής της γραμμής για $E_{ex}=0,0$ (συμπαγής μαύρη γραμμή), 1,25 (διακεκομμένη μπλε γραμμή) και 2,0 (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή) kV/cm. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.16.α.ii) η αύξηση του E_{ex} εξομαλύνει ως ένα βαθμό τις υψομετρικές διαφορές μεταξύ χαρακτηριστικών σημείων της επιφάνειας, αιτιολογώντας



Εικόνα 7.16: (α.i) Αντιπροσωπευτική εικόνα ΜΑΔ μιας περιοχής σάρωσης $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) για $E_{ex}=0$ kV/cm. (α.ii) Το προφίλ ύψους κατά μήκος της λευκής γραμμής της εικόνας (α.i) για $E_{ex}=0$ (συμπαγής μαύρη γραμμή), 1,25 (διακεκομμένη μπλε γραμμή) και 2 (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή) kV/cm. (β.i)-(β.iii) Τρεις εικόνες ΜΑΔ $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ που αναφέρονται στην σημειωμένη υποπεριοχή της (α.i) και έχουν ληφθεί στα πεδία $E_{ex}=0, 1,25$ και 2 kV/cm, αντίστοιχα.

πλήρως την επαγόμενη μείωση της $\langle Sa \rangle$. Αυτή η συμπεριφορά απεικονίζεται ποιοτικά στις εικόνες (7.16.β.i)-(7.16.β.ii), οι οποίες αναφέρονται σε μετρήσεις ΜΑΔ της ίδιας περιοχής σάρωσης $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ (υποπεριοχή της εικόνας (7.16.α.i) που σημειώνεται από το διακεκομμένο λευκό τετράγωνο) για $E_{\text{ex}}=0, 1, 25$ και $2,0 \text{ kV/cm}$, αντίστοιχα. Εστιάζοντας στο δεξί τμήμα της εικόνας (7.16.β.i) παρατηρούμε ότι κατά την αύξηση του E_{ex} περιοχές χαμηλού ύψους (περιοχές μπλε χρώματος) σταδιακά μετατρέπονται σε περιοχές μετρίου ύψους, ενώ ταυτόχρονα συρρικνώνονται σε μέγεθος. Δεδομένου ότι η επιφανειακή μορφολογία του υποστρώματος PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο) μεταφέρεται στα εναποτεθημένα υμένα Nb, είναι λογικό να θεωρηθεί ότι οποιαδήποτε μεταβολή της $\langle Sa \rangle$ θα μεταφέρεται επίσης στα εναποτεθημένα υμένα Nb.

Πριν συζητηθεί ο μηχανισμός που παρακινεί/προωθεί την εμφάνιση ΘΜΑ καθώς και της μη-μονότονης μεταβολής τους κατά την αύξηση του E_{ex} είναι σκόπιμο να διερευνηθεί η αρχική κατάσταση της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) και πιο συγκεκριμένα η επίδραση της επιφανειακής μορφολογίας στην ικανότητα μεταφοράς ρεύματος των υμενίων Nb. Είναι γνωστό ότι σε λεπτά ΥΑ υμένα η κατανομή του υπερρεύματος διαφέρει σημαντικά μεταξύ λεπτών υμενίων μηδενικής Sa ^[21-25] και σχετικά υψηλής Sa ^[26-30]. Συγκεκριμένα, η Sa επιδρά στις τιμές της J_C με διάφορους τρόπους, όπως η κατανομή φλαξονίων στην επιφάνεια ^[26,27], η διακύμανση του πάχους του ΥΑ λόγω της επιφανειακής τραχύτητας ^[28,29] και η εντότερη επίδραση της επιφανειακής δέσμευσης των φλαξονίων ^[27,30]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις μελέτες ^[26-30] η τιμή της $\langle Sa \rangle$ είναι μικρότερη του πάχους των ΥΑ υμενίων, ενώ στη περίπτωση της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) οι τιμές της $\langle Sa \rangle$ ξεπερνούν κατά πολύ την τιμή του πάχους των υμενίων Nb. Σε αυτή την περίπτωση η ροή των υπερρευμάτων είναι δύσκολο να εκτιμηθεί καθώς δεν υπάρχει ένα συνεχές δίκτυο που να μπορεί να υποστηρίξει τη ροή των υπερρευμάτων σε όλη την επιφάνεια του ΥΑ. Επιπλέον, όπως αναφέρεται στην παράγραφο 5.3, η υψηλή επιφανειακή τραχύτητα έχει δύο σημαντικά αποτελέσματα στα λεπτά υμένα Nb. Το πρώτο είναι η διαμόρφωση του πάχους των υμενίων Nb στην περιφέρεια μορφολογικών υψωμάτων ($d_{\text{eff}}=d_{\text{nom}} \cdot \cos\theta$) και το δεύτερο είναι η τοπική εξασθένηση της παράλληλης συνιστώσας του μαγνητικού πεδίου ($H_{\text{par}}=H \cdot \cos\theta$) που αντιλαμβάνονται αυτές οι περιοχές. Κατά συνέπεια, οι απαραίτητες επιφανειακές συνθήκες που προωθούν τη δέσμευση των φλαξονίων ικανοποιούνται σε διάφορες περιοχές της επιφάνειας του Nb, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση φλαξονίων σε αυτές ^[26]. Επομένως είναι εύκολο να συμπεράνει κανείς ότι οι υψηλές τιμές της $\langle Sa \rangle$ υποβαθμίζει σημαντικά την ικανότητα μεταφοράς ρεύματος των υμενίων Nb ακόμη και όταν δεν εφαρμόζεται E_{ex} στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm).

Παρά το γεγονός ότι τα υμένα Nb εμφανίζουν μειωμένη ικανότητα μεταφοράς ρεύματος, η εμφάνιση των ΘΜΑ καταγράφεται μόνο κατά την εφαρμογή E_{ex} στην τεχνητή δομή. Όπως φαίνεται στην εικόνα (7.15.β) η αύξηση του E_{ex} αλλάζει την $\langle Sa \rangle$, η οποία αντικατοπτρίζει τη τροποποίηση της επιφανειακής μορφολογίας των υμενίων Nb επιδρώντας έτσι στη κατανομή των δεσμευμένων φλαξονίων. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή E_{ex} συνοδεύεται με την ομαδική μετακίνηση φλαξονίων σε νέες θέσεις όπου εξασφαλίζεται η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενεργειάς τους. Η απώλεια ενέργειας κατά την κίνηση αυτή των φλαξονίων απελευθερώνει ενέργεια υπό τη μορφή θερμικής ενέργειας, η οποία απορροφάται από τον ΥΑ αυξάνοντας τη θερμοκρασία του. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας του ΥΑ ενεργοποιεί μια αλληλουχία διεργασιών προκαλώντας την εμφάνιση ΘΜΑ (λεπτομέρειες δίνονται στην ενότητα 1.1.vi του αγγλικού κειμένου). Παρόλο που η τροποποίηση της επιφανειακής μορφολογίας μπορεί να δικαιολογήσει την εμφάνιση των ΘΜΑ, δε μπορεί να περιγράψει τη μη-μονότονη μεταβολή κατά την αύξηση του E_{ex} . Για την ερμηνεία της μη-μονότονης μεταβολής των ΘΜΑ (άρα και της μη-μονότονης μεταβολής της J_C) δε θα πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι η εφαρμογή του E_{ex} έχει διπλή δράση στα υμένα Nb, καθώς οι αλλαγές της $\langle Sa \rangle$ προκαλούνται από την επαγόμενη μηχανική τάση του ΠΗ υποστρώματος. Για να διευκολυνθεί η ερμηνεία της μη-μονότονης μεταβολής των ΘΜΑ διακρίνουμε τρία συνεχόμενα διαστήματα τιμών του E_{ex} . Στο πρώτο διάστημα $E_{\text{ex}} \leq E_{\text{ch},1}$, η επαγόμενη μηχανική τάση θεωρείται αμελητέα ενώ η βαθμιαία μείωση της $\langle Sa \rangle$

προκαλεί την εμφάνιση των ΘΜΑ. Όταν $E_{ex}=E_{ch,1}$ η μηχανική τάση παρουσιάζει μια θετική κορυφή που αντιστοιχεί σε μια μηχανική τάση εκτόνωσης, η οποία προκαλεί τη μεγιστοποίηση του πλήθους των ΘΜΑ. Στο δεύτερο διάστημα $E_{ch,1}<E_{ex}\leq E_{ch,2}$ η επαγόμενη μηχανική τάση επιστρέφει σε μηδενικές τιμές, ενώ η τροποποίηση της επιφανειακής μορφολογίας γίνεται εντονότερη με αποτέλεσμα το πλήθος των ΘΜΑ να ελαχιστοποιείται όταν η $\langle Sa \rangle$ γίνεται ελάχιστη. Στο τρίτο διάστημα $E_{ex}>E_{ch,2}$ η αύξηση του E_{ex} προκαλεί την προοδευτική ανάπτυξη της μηχανικής τάσης, η οποία σταδιακά υπερνικά την επίδραση της $\langle Sa \rangle$ στα υμένια Nb οδηγώντας έτσι στην περαιτέρω αύξηση των ΘΜΑ. Συμπερασματικά, η εμφάνιση των ΘΜΑ αποδίδεται στην τροποποίηση της $\langle Sa \rangle$ του υποστρώματος PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο), ενώ η μη-μονότονη μεταβολή τους (άρα και η μη-μονότονη μεταβολή της J_C) ερμηνεύεται λαμβάνοντας υπόψιν τη συνδυασμένη δράση της μηχανικής τάσης και της επιφανειακής μορφολογίας στα υμένια Nb.

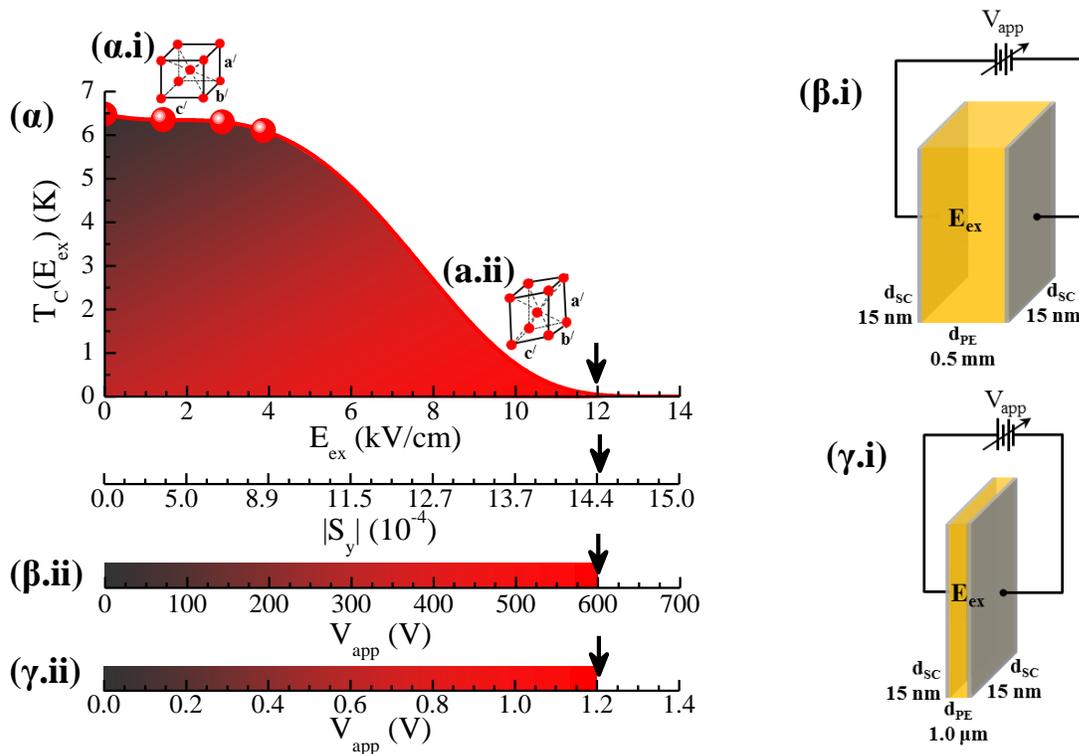
Αναφορές

- [1] D. J. Thompson, M. S. M. Minhaj, L. E. Wenger and J. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 529 (1995).
- [2] P. Kostic, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 791 (1996).
- [3] D. J. Thompson, L. E. Wenger and J. T. Chen, *Phys. Rev. B* **54**, 16096 (1996).
- [4] M. A. de la Torre Lopez, *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 052503 (2006).
- [5] M. J. R. Sandim, *et al.*, *J. Supercond. Nov. Magn.* **23**, 1533 (2010).
- [6] F. Wang, S. W. Or, X. Zhao and H. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 182001 (2009).
- [7] F. Martin, H. J. M. ter Brake, L. Lebrun, S. Zhang and T. Shrout, *J. Appl. Phys.* **111**, 104108 (2012).
- [8] S. Trommler, *et al.*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [9] A. Herklotz, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).
- [10] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [11] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [12] S. Y. Savrasov, D. Y., Savrasov and O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 372 (1994).
- [13] V. V. Struzhkin, Y. A. Timofeev, R. J. Hemley and H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4262 (1997).
- [14] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
- [15] A. Umezawa, *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 7151 (1987).
- [16] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [17] L. T. Summers, M. W. Guinan, J. R. Miller and P. A. Hahn, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 2041 (1991).
- [18] D. C. van der Laan and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052506 (2007).
- [19] D. C. van der Laan, T. J. Haugan and P. N. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027005 (2009).
- [20] D. C. van der Laan, *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 072001 (2010).
- [21] C. P. Bean and J. L. Livingston, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 14 (1964).
- [22] E. J. Kramer and A. D. Gupta, *Philos. Mag.* **26**, 769-777 (1972).
- [23] E. Zeldov, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1428-1431 (1994).
- [24] D. Majer, *et al.*, *Physica C* **235**, 2765-2766 (1994).
- [25] M. Pissas and D. Stamopoulos, *Phys. Rev. B* **64**, 134510 (2001).
- [26] H. R. Hart and P. S. Swartz, *Phys. Rev.* **156**, (1967).
- [27] Cl. Kumar, M. G. Blamire, R. Doyle, A. M. Campbell and J. E. Evetts, *J. Appl. Phys.* **76**, 2361 (1994).
- [28] Ch. Jooss, *et al.*, *Physica C* **266**, 235-252 (1996).
- [29] Ch. Jooss, A. Forkl and H. Kronmuller, *Physica C* **268**, 87-94 (1996).
- [30] A. Pautrat, *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 224504 (2004).

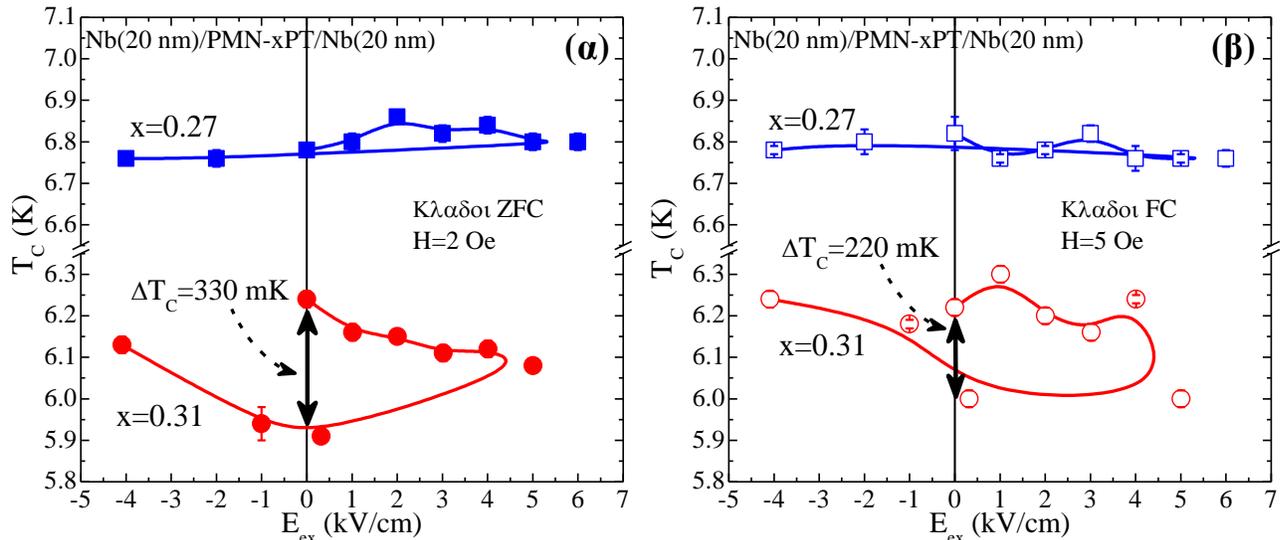
Κεφάλαιο 8

Πιθανές εφαρμογές

Τα αποτελέσματα της συστηματικής πειραματικής και θεωρητικής διερεύνησης των τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb (οι οποίες μπορούν να εκφραστούν γενικά ως ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ) που μελετήθηκαν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή παρέχουν σαφείς ενδείξεις για τη χρήση τους σε πιθανές τεχνολογικές διατάξεις. Συγκεκριμένα, το φαινομενολογικό μοντέλο της $T_C(E_{ex})$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατάλληλη σχεδίαση συγγενικών τεχνητών δομών που μπορούν να λειτουργήσουν ως αισθητήρες σε κρυογενικές συνθήκες. Πρακτικά, το μοντέλο $T_C(E_{ex})$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η τιμή κατωφλίου τριών παραμέτρων που εξασφαλίζουν τη καταστροφή της υπεραγωγιμότητας (π.χ. 100 % τροποποίηση της T_C). Αυτές οι παράμετροι είναι η εξωτερικά εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάσης (V_{app}), το ηλεκτρικό πεδίο (E_{ex}) και η μηχανική παραμόρφωση (S_y ή S_x ισοδύναμα). Η εικόνα (8.1) δείχνει τις τιμές κατωφλίου των παραμέτρων V_{app} , E_{ex} και S_y για δύο τεχνητές δομές ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ με πάχος ΥΑ $d_{SC}=15$ nm οι οποίες δίνονται σχηματικά στις εικόνες (8.1.β.i) and (8.1.γ.i). Συγκεκριμένα, η εικόνα (8.1.β.i) παρουσιάζει μια τεχνητή δομή ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ που αποτελείται από ένα παχύ ΠΗ υπόστρωμα με πάχος $d_{PE}\approx 0.5$ mm (όπως ήταν το υπόστρωμα PMN-xPT που μελετήθηκε σε αυτή τη διδακτορική διατριβή), ενώ η εικόνα (8.1.γ.i) παρουσιάζει μια άλλη τεχνητή δομή ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ που αποτελείται από ένα λεπτό ΠΗ υπόστρωμα με πάχος $d_{PE}\approx 1$ μm. Το ηλεκτρικό



Εικόνα 8.1: Εκτίμηση των τιμών κατωφλίου των παραμέτρων E_{ex} , S_y και V_{app} που απαιτούνται για την πλήρη καταστροφή της υπεραγωγιμότητας σε τεχνητές δομές ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ. (α) Προέκταση της καμπύλης $T_C(E_{ex})$ που χρησιμοποιήθηκε για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων του δείγματος #1: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT/Nb(15 nm) (βλέπε παράγραφο 7.2 για περισσότερες λεπτομέρειες) σε υψηλές τιμές του E_{ex} (πάνω κλίμακα) και της μηχανικής τάσης S_y (κάτω κλίμακα). Σχηματική αναπαράσταση μιας τεχνητής δομής που αποτελείται από (β.i) ένα παχύ ΠΗ υπόστρωμα με πάχος $d_{PE}\approx 0.5$ mm και (γ.i) ένα λεπτό ΠΗ υπόστρωμα με πάχος $d_{PE}\approx 1.0$ μm. (α.i-ii) Σχηματιστική αναπαράσταση της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος του ΥΑ σε χαμηλές και υψηλές τιμές του E_{ex} . Η εικόνα (β.ii) δείχνει το V_{app} για την τεχνητή δομή που φαίνεται στην (β.i), ενώ το (γ.ii) το V_{app} για τη τεχνητή δομή που φαίνεται στο (γ.i).



Εικόνα 8.2: Συγκριτικά πειραματικά αποτελέσματα της τροποποίησης της T_C με το E_{ex} για δύο τεχνητές δομές $Nb(20\text{ nm})/PMN-xPT/Nb(20\text{ nm})$ που αποτελούνται από υποστρώματα $PMN-xPT$ με $x=0,31$ και με $x=0,27$. Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν (α) από τους κλάδους ZFC παρουσία πεδίου $H=2\text{ Oe}$ και (β) τους κλάδους FC παρουσία πεδίου $H=5\text{ Oe}$. Τα κάθετα διπλά βέλη υποδεικνύουν την μη-αντιστρεπτικότητα στις τιμές της T_C μεταξύ των δύο καταστάσεων της τεχνητής δομής σε πεδίο $E_{ex}=0\text{ kV/cm}$.

πεδίο E_{ex} και η επαγόμενη μηχανική τάση S_y που απαιτούνται ώστε να καταστραφεί πλήρως η υπεραγωγιμότητα μέσω τη παράμορφωσης της κρυσταλλικού πλέγματος του ΥΑ μπορούν να εκτιμηθούν από την πρόεκταση της καμπύλης $T_C(E_{ex})$ στην τιμή $T_C=0$ και από την εξίσωση $S_y(E_{ex})$, αντίστοιχα. Οι τιμές κατωφλίου αυτών των παραμέτρων είναι $E_{ex}\approx 12,0\text{ kV/cm}$, $|S_y|\approx 0,144\%$ και τονίζονται με τα μαύρα βέλη στην εικόνα (8.1.α). Οι τιμές αυτών των παραμέτρων είναι ίδιες μεταξύ των δύο τεχνητών δομών ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ καθώς το πάχος του ΠΗ δεν διαδραματίζει κάποιο ρόλο σε αυτές τις τιμές. Ωστόσο, η τιμή κατωφλίου της παραμέτρου V_{app} εξαρτάται από τις διαστάσεις της κάθε τεχνητής δομής και μάλιστα από το πάχος του ΠΗ υποστρώματος. Για την επίπεδη τοπολογία ΥΑ/ΠΗ/ΥΑ που μελετάται εδώ, η μείωση του πάχους του ΠΗ υποστρώματος αλλάζει σημαντικά την απαιτούμενη τιμή της V_{app} , όπως φαίνεται στις εικόνες (8.1.β.ii) και (8.1.γ.ii). Παρόλο που στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ένα παχύ ΠΗ υπόστρωμα το $V_{app}\approx 600\text{ V}$ (εικόνα (8.1.β.ii)) λαμβάνοντας πολύ υψηλή τιμή, στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ένα λεπτό ΠΗ υπόστρωμα το $V_{app}\approx 1,2\text{ V}$ (εικόνα (8.1.γ.ii)) επιτρέποντας με αυτό το τρόπο την εύκολη χρήση αυτών τεχνητών δομών ως διατάξεις αισθητήρων.

Άλλα ζητήματα πρακτικής σημασίας σχετικά με τη λειτουργία αυτών των τεχνητών δομών ως αισθητήρες είναι η λειτουργία τους σε μαγνητικά πεδία χαμηλής έντασης και η αντιστρεπτή/μη-αντιστρεπτή απόκριση της T_C κατά την αφαίρεση/αντιστροφή του ηλεκτρικού πεδίου E_{ex} ^[1-4]. Η λειτουργία των τεχνητών δομών σε μαγνητικά πεδία μικρής έντασης έχει παρουσιαστεί πειραματικά στο Κεφάλαιο 7. Αναφορικά με την αντιστρεπτή/μη-αντιστρεπτή απόκριση της T_C με το E_{ex} , οι εικόνες (8.2.α-β) παρουσιάζουν συγκριτικά τα πειραματικά αποτελέσματα T_C-E_{ex} για δύο τεχνητές δομές $Nb(20\text{ nm})/PMN-xPT/Nb(20\text{ nm})$, μια με $x=0,31$ (υψηλοί συντελεστές d_{ij} , κόκκινα σύμβολα και γραμμές) και μια με $x=0,27$ (χαμηλοί συντελεστές d_{ij} , μπλε σύμβολα και γραμμές). Προκειμένου να διερευνηθεί η αντιστρεπτή/μη-αντιστρεπτή απόκριση της T_C αυτές οι δύο τεχνητές δομές χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της τροποποίησης της T_C όταν το εφαρμοζόμενο E_{ex} στα διαφορετικά υποστρώματα $PMN-xPT$ αντιστρέφεται και αυξάνεται σε υψηλότερες αρνητικές τιμές. Η εικόνα (8.2.α) παρουσιάζει τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους ZFC παρουσία πεδίου $H=2\text{ Oe}$, ενώ η εικόνα (8.2.β) παρουσιάζει τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους FC παρουσία πεδίου $H=5\text{ Oe}$. Αυτά τα δεδομένα αποδεικνύουν ότι τα υποστρώματα $PMN-xPT$ με διαφορετική πιεζοηλεκτρική ικανότητα έχουν διαφορετική επίδραση στην T_C κατά την αφαίρεση ή την αντιστροφή του E_{ex} . Συγκεκριμένα, το υπόστρωμα $PMN-0,31PT$ επιβάλλει την αντιστρεπτικότητα της

καμπύλης $S_y(E_{ex})$ στην καμπύλη $T_C(E_{ex})$ των υμενίων Nb. Αυτή η μη-αντιστρεπτή μεταβολή T_C ποσοτικοποιείται από τη σχετική διαφορά της T_C (ΔT_C) μεταξύ των δύο καταστάσεων των τεχνητών δομών σε $E_{ex}=0$ kV/cm, την αρχική κατάσταση σε $E_{ex}=0$ kV/cm και την κατάσταση μετά την αφαίρεση του E_{ex} . Η μη-αντιστρεπτή μεταβολή της T_C (κάθετα μαύρα βέλη στις εικόνες (8.2.α-β)) στην τεχνητή δομή που αποτελείται από το PMN-0,31PT είναι της τάξης των 300 mK (220 mK) για τα δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους ZFC (FC), όπως φαίνεται στην εικόνα (8.2.α) (εικόνα (8.2.β)). Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η αύξηση του E_{ex} σε υψηλότερες αρνητικές τιμές προκαλεί την σταδιακή αύξηση της T_C προσεγγίζοντας την T_{C0} στο πεδίο $E_{ex}=-4.0$ kV/cm. Αυτή η αύξηση της T_C μπορεί να δικαιολογηθεί από την αντίθετη συμπεριφορά της επαγόμενης μηχανικής τάσης μεταξύ των δύο κλάδων του E_{ex} . Συγκεκριμένα, η επαγόμενη μηχανική τάση κατά το θετικό κλάδο αύξησης του E_{ex} χαρακτηρίζεται ως μια συμπιεστική μηχανική τάση προκαλώντας τη μείωση της T_C , ενώ κατά μήκος του αρνητικού κλάδου αύξησης του E_{ex} η επαγόμενη μηχανική τάση είναι μια εφελκυστική τάση δικαιολογώντας με αυτό τον τρόπο την αύξηση της T_C . Στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από υποστρώματα PMN-0,27PT η μικρή μεταβολή της T_C είναι αντιστρεπτή κατά την αφαίρεση του E_{ex} .

Αναφορές

- [1] P. P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso and F. Cardoso, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 165221 (2007).
- [2] B. G. Park, *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 347 (2011).
- [3] E. Aristomenopoulou and D. Stamopoulos, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 2321 (2015).
- [4] A. V. Silva, *et al.*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **72**, 10601 (2015).

Κεφάλαιο 9

Συμπεράσματα

Βασικός στόχος αυτής της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της υπεραγωγιμότητας σε τεχνητές δομές που αποτελούνται από δύο λεπτά υπεραγωγίμα υμένα Nb και ένα πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα PMN-xPT. Αυτές οι τεχνητές δομές σημειώνονται ως Nb/PMN-xPT/Nb. Πριν την αναλυτική μελέτη των τεχνητών δομών υπό την εφαρμογή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στον υπεραγωγίμο χαρακτηρισμό τους, καθώς και στον χαρακτηρισμό των επιμέρους συστατικών που τις απαρτίζουν. Επιπλέον, μελετήθηκαν υπό την εφαρμογή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης συγγενικές τεχνητές δομές που αποτελούνται από δύο σιδηρομαγνητικά υμένα Co. Παρακάτω συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα αυτής της διδακτορικής διατριβής.

I. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των τεχνητών δομών Co/PMN-xPT/Co

Για να μελετηθεί η ηλεκτρο-μηχανική ικανότητα των πιεζοηλεκτρικών υποστρωμάτων PMN-xPT σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν εισαγωγικά και διερευνητικά πειράματα υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (E_{ex}) σε δύο τεχνητές δομές Co/PMN-xPT/Co που αποτελούνται από υμένα Co πάχους $d_{Co}=30$ nm.

Η πρώτη τεχνητή δομή Co(30 nm)/PMN-0,29PT/Co(30 nm) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης του H_C και της m_{sat} σε τρεις αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες $T=300, 150$ και 10 K. Αναλυτικές μαγνητικές μετρήσεις κατά την αύξηση του E_{ex} έδειξαν ότι το H_C στους 10 K μειώνεται κατά $-9,4\%$, ενώ η m_{sat} στο θερμοκρασιακό παράθυρο $T \leq 150$ K εμφανίζει μια μείωση της τάξης του $-4,0\%$. Για την ποιοτική ερμηνεία των αποτελεσμάτων της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης του H_C προτείνονται δύο μηχανισμοί. Ο πρώτος μηχανισμός σχετίζεται με τη διαμόρφωση μεγέθους των μαγνητικών τομέων. Συγκεκριμένα, η μηχανική τάση στην οποία υποβάλλονται τα υμένα Co κατά την εφαρμογή E_{ex} δύναται να αλλάξει το πάχος τους d_{Co} με αποτέλεσμα αυτό να επηρεάζει το μέγεθος των μαγνητικών τομέων ($w \sim d_{Co}^{1/2}$, όπου w είναι το μέγεθος των μαγνητικών τομέων) και κατ'επέκταση το πλήθος αυτών στα υμένα Co. Ο δεύτερος μηχανισμός σχετίζεται με την τροποποίηση των δυνάμεων καρφώματος των μαγνητικών τομέων, οι οποίες επηρεάζονται από την μηχανική τάση στην οποία υποβάλλονται τα υμένα Co κατά την εφαρμογή E_{ex} . Αναφορικά με την πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της m_{sat} , ο μηχανισμός που μπορεί να δικαιολογήσει ποιοτικά τη μείωσή της κατά την αύξηση του E_{ex} βασίζεται στην τροποποίηση της μαγνητικής ανισοτροπίας λόγω της ανισοτροπίας σχήματος των υμενίων Co. Συγκεκριμένα, η επαγόμενη μηχανική τάση στα υμένα Co μπορεί να αλλάξει τη μαγνητική ανισοτροπία από παράλληλη στο επίπεδο ($d_{Co} < 30-50$ nm) σε κάθετη στο επίπεδο ($d_{Co} > 30-50$ nm) και αντίστροφα.

Η δεύτερη τεχνητή δομή Co(30 nm)/PMN-0,31PT/Co(30 nm) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης της m_{rem} κατά την εφαρμογή E_{ex} στο θερμοκρασιακό παράθυρο μεταξύ 300 K και 10 K. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η m_{rem} υποβαθμίζεται μέσω της εμφάνισης μαγνητικών ασταθειών, οι οποίες καταγράφονται για $E_{ex} \neq 0$ kV/cm και γίνονται εντονότερες καθώς αυξάνεται η ένταση του E_{ex} . Οι μαγνητικές αστάθειες παύουν να εμφανίζονται κάτω από τη χαρακτηριστική θερμοκρασία $T_{ces} \approx 170$ K ακόμη και για το μέγιστο εφαρμοζόμενο πεδίο $|E_{ex}|=5$ kV/cm. Συγκρίνοντας τη θερμοκρασιακή εξέλιξη της m_{rem} με αυτή των πιεζοηλεκτρικών συντελεστών των υποστρωμάτων PMN-xPT προκύπτει ότι οι μαγνητικές αστάθειες είναι αποτέλεσμα της σύζευξης των μαγνητικών τομέων των υμενίων Co με τους αντίστοιχους σιδηροηλεκτρικούς τομείς του πιεζοηλεκτρικού υποστρώματος PMN-xPT. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη αυτών των τεχνητών δομών απέδειξε την αποτελεσματική πιεζοηλεκτρική λειτουργία των υποστρωμάτων PMN-xPT σε χαμηλές θερμοκρασίες.

II. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων PMN-xPT

Τα δείγματα PMN-xPT που αποτελούν τα πιεζοηλεκτρικά υποστρώματα των τεχνητών δομών διακρίνονται σε δύο ομάδες με βάση τη στοιχειομετρία τους x, η μία ομάδα αποτελείται από PMN-xPT με $x=0,31$ (PMN-0,31PT) ενώ η άλλη ομάδα αποτελείται από PMN-xPT με $x=0,27$ (PMN-0,27PT).

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός αυτών των δειγμάτων έδειξε ότι τα δείγματα PMN-0,31PT έχουν κοπεί κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [110], ενώ τα δείγματα PMN-0,27PT έχουν κοπεί κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [001]. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων PMN-xPT έδειξε ότι τα δείγματα που δεν έχουν υποβληθεί σε λείανση (που έχουν υποβληθεί σε ήπια λείανση) των επιφανειών τους εμφανίζουν μια μέση επιφανειακή τραχύτητα είναι ίση με 291 nm (44 nm). Για τον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό των PMN-xPT χρησιμοποιήθηκε μια νέα μέθοδος που βασίζεται στην άμεση τοπική παρατήρηση της μηχανικής τάσης (S) μέσω ενός συμβατικού οπτικού μικροσκοπίου κατά την εφαρμογή E_{ex} , επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την κατασκευή της καμπύλης S- E_{ex} . Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μεθόδου έδειξαν ότι στο μέγιστο εφαρμοζόμενο πεδίο $E_{ex}=8.5$ kV/cm και κατά μήκος του άξονα y των δειγμάτων η μέγιστη επαγόμενη συμπιεστική παραμόρφωση είναι ίση με 0.11 % για το δείγμα PMN-0,31PT και 0.06 % για το δείγμα PMN-0,27PT. Αυτή η διαφορά υποδεικνύει τη διαφορετική ηλεκτρο-μηχανική ικανότητα αυτών των δειγμάτων, η οποία αποδίδεται εξ ολοκλήρου στη στοιχειομετρία τους x καθώς το PMN-0,31PT (PMN-0,27PT) βρίσκεται εντός (εκτός) του μορφοτροπικού συνόρου φάσεων μέσα στο οποίο οι πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες είναι βέλτιστες. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά συγκρίνοντας τις καμπύλες S- E_{ex} που ελήφθησαν από αυτή την τοπική μέθοδο με τις αντίστοιχες καμπύλες S- E_{ex} που καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας μια άλλη τεχνική ευρέως διαδεδομένη για τη χρήση της στον πιεζοηλεκτρικό χαρακτηρισμό.

III. Χαρακτηρισμός των υμενίων Nb που έχουν εναποθεθεί σε υποστρώματα Si

Οι εναποθέσεις υμενίων Nb σε υποστρώματα Si έγιναν προκειμένου να διευκρινιστούν δύο ζητήματα. Το πρώτο ζήτημα είναι να μελετηθεί η επίδραση του πρωτοκόλλου κρυσταλλοποίησης στην υπεραγωγική ποιότητα των υμενίων Nb και το δεύτερο ζήτημα είναι να μελετηθούν ενδελεχώς οι υπεραγωγικές ιδιότητές τους σε ένα σύστημα μηδενικής επιφανειακής τραχύτητας.

Η εφαρμογή του πρωτοκόλλου της κρυσταλλοποίησης βελτιώνει τη πίεση μέσα στο θάλαμο πριν την έναρξη των εναποθέσεων ($P_{dep} \sim 7 \cdot 10^{-8}$ Torr) σχεδόν κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με την περίπτωση όπου δεν εφαρμόζεται το αντίστοιχο πρωτόκολλο ($P_{dep} \sim 5 \cdot 10^{-7}$ Torr). Η βελτιστοποίηση του κενού του θαλάμου αντανακλάται άμεσα στις τιμές της T_C μιας σειράς δειγμάτων Si/Nb(d_{Nb}) που παρασκευάστηκε από διαδοχικές εναποθέσεις υμενίων Nb πάχους $d_{Nb}=5$ nm υπό διαφορετικές συνθήκες κενού. Συσχετίζοντας τις τιμές της T_C με την πίεση του θαλάμου πριν την έναρξη των εναποθέσεων (P_{dep}), βρέθηκε ότι η εφαρμογή του πρωτοκόλλου κρυσταλλοποίησης εξασφαλίζει την υψηλή υπεραγωγική ποιότητα των υμενίων Nb.

Για τη μελέτη των υπεραγωγικών ιδιοτήτων των υμενίων Nb παρασκευάστηκε μια σειρά δειγμάτων Si/Nb(d_{Nb}) υπό τις βέλτιστες συνθήκες κενού στο θάλαμο εναποθέσεων (χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο κρυσταλλοποίησης) και μεταβάλλοντας συστηματικά το πάχος των υμενίων Nb μεταξύ 3 και 100 nm. Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός έδειξε ότι τα υμένια Nb αναπτύσσονται κατά τη κρυσταλλογραφική διεύθυνση [110]. Τα πειραματικά δεδομένα της μεταβολής της T_C ως προς το πάχος d_{Nb} επιβεβαίωσαν την αναμενόμενη μείωση της T_C κατά τη μείωση του πάχους d_{Nb} και διαπιστώθηκε ότι η επίδραση του μεγέθους (που είναι το πάχος d_{Nb}) στις τιμές της T_C μπορεί να περιγραφεί θεωρητικά από το τροποποιημένο μοντέλο McMillan. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η βελτιστοποίηση των συνθηκών κενού στο θάλαμο κατά τις εναποθέσεις έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση της υπεραγωγιμότητας σε εξαιρετικά λεπτά υμένια Nb, όπως για παράδειγμα υμένια πάχους $d_{Nb}=3$ nm έχουν $T_C=2.9 \pm 0.4$ K. Από τη μελέτη της γραμμής του άνω κρίσιμου πεδίου $H_{C2}(T)$ σε σχέση με το πάχος d_{Nb} προέκυψαν δύο συμπεράσματα. Το πρώτο συμπέρασμα

είναι ότι οι γραμμές $H_{C2}(T)$ μετατοπίζονται προς τα κάτω κατά την αύξηση του d_{Nb} και το δεύτερο συμπέρασμα είναι ότι η σχέση που περιγράφει τη γραμμή $H_{C2}(T)$ αλλάζει σταδιακά από τη μη-γραμμική σχέση $\propto(1-T/T_C)^{0.5}$ για $d_{Nb}<50$ nm στη γραμμική σχέση $\propto(1-T/T_C)$ για $d_{Nb}\geq 50$ nm. Τέλος, οι εκτιμώμενες τιμές του μήκους συσχέτισης $\xi(0)$, μέσω της προέκτασης της γραμμής $H_{C2}(T)$ σε $T=0$ K, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τις τιμές της αρθρογραφίας.

IV. Υπεραγώγιμος χαρακτηρισμός υμενίων Nb που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα PMN-xPT

Για την προετοιμασία των τελικών τεχνητών δομών, υμένια Nb έχουν εναποτεθεί και στις ελεύθερες επιφάνειες των υποστρωμάτων PMN-xPT. Δεδομένου ότι η μορφολογία των υποστρωμάτων PMN-xPT (που είτε έχουν, είτε δεν έχουν υποβληθεί σε ήπια λείανση των επιφανειών τους) αποτελεί έναν παράγοντα που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την υπεραγωγιμότητα στα υμένια Nb, κρίνεται σκόπιμο να μελετηθούν διεξοδικά οι υπεραγώγιμες ιδιότητες τους πριν την εκτέλεση των πειραμάτων κατά την εφαρμογή E_{ex} .

Για να μελετηθεί η επίδραση της μέσης επιφανειακής τραχύτητας $\langle Sa \rangle$ των υποστρωμάτων PMN-xPT στις υπεραγώγιμες ιδιότητες των υμενίων Nb προετοιμάστηκε μια σειρά δειγμάτων Nb/PMN-xPT/Nb υπό τις βέλτιστες συνθήκες κενού στο θάλαμο εναποθέσεων (χρήση του πρωτοκόλλου κρουοπαγίδευσης) και μεταβάλλοντας συστηματικά το πάχος των υμενίων Nb μεταξύ 3 και 100 nm. Οι εναποθέσεις των υμενίων Nb έγιναν σε υποστρώματα αναφοράς Si (μηδενική $\langle Sa \rangle$), σε υποστρώματα PMN-xPT που έχουν υποβληθεί σε ήπια λείανση των επιφανειών τους (μικρή $\langle Sa \rangle$) και σε υποστρώματα PMN-xPT που δεν έχουν υποβληθεί σε ήπια λείανση των επιφανειών τους (μεγάλη $\langle Sa \rangle$). Σε γενικές γραμμές, η μελέτη των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων έδειξε ότι η αύξηση της $\langle Sa \rangle$ εξασθενεί την υπεραγωγιμότητα αλλά ωστόσο δεν αποτελεί μια περιοριστική παράμετρο που καταστρέφει τελείως την υπεραγωγιμότητα στα υμένια Nb. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η μεταβολή τριών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας των υμενίων Nb ως συνάρτηση της μέσης $\langle Sa \rangle$: η T_C , το εύρος της υπεραγώγιμης μετάβασης ΔT_C και η γραμμή $H_{C2}(T)$. Όπως ήταν αναμενόμενο, η μη-μηδενική $\langle Sa \rangle$ υποβαθμίζει τη T_C των υμενίων Nb ίδιου πάχους d_{Nb} και αυτή η υποβάθμιση γίνεται εντονότερη με την αύξηση της $\langle Sa \rangle$ των υποστρωμάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η υπεραγωγιμότητα των υμενίων Nb να καταστρέφεται σε μεγαλύτερα πάχη ($d_{crit}\cong 4-6$ nm) όταν χρησιμοποιούνται τα υποστρώματα PMN-xPT, σε σχέση με την περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται τα υποστρώματα Si ($d_{crit}\cong 2$ nm). Αναφορικά με το εύρος της υπεραγώγιμης μετάβασης ΔT_C , το οποίο σχετίζεται με την ποιότητα των υμενίων Nb, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η αύξηση της $\langle Sa \rangle$ έχει ως αποτέλεσμα τη διεύρυνση της ΔT_C υποδεικνύοντας έτσι τη χαμηλή υπεραγώγιμη ποιότητα των υμενίων Nb που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα υψηλής $\langle Sa \rangle$. Επιπλέον, οι αυξανόμενες τιμές της $\langle Sa \rangle$ υποβαθμίζουν τη γραμμή $H_{C2}(T)$ και αυτή η υποβάθμιση γίνεται εντονότερη στα λεπτότερα υμένια Nb (π.χ. για πάχος $d_{Nb}=15$ nm). Αυτά τα αποτελέσματα ερμηνεύονται ποιοτικά από ένα μοντέλο που λαμβάνει υπόψη του ποιοτικά την επίδραση της επιφανειακής μορφολογίας και βασίζεται στις εξής παραδοχές: (i) το πάχος των υμενίων Nb δεν είναι παντού σταθερό και συγκεκριμένα στην περιφερειακή επιφάνεια των μορφολογικών υψωμάτων το πάχος είναι μικρότερο του πάχους εναπόθεσης (ονομαστική τιμή), ενώ ταυτόχρονα (ii) οι περιοχές αυτές των υμενίων Nb (στην περιφέρεια μορφολογικών υψωμάτων) αισθάνονται τοπικά το μαγνητικό πεδίο να έχει μικρότερη ένταση λόγω της μη-μηδενικής κάθετης συνιστώσας του.

V. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb

Η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C σε τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb μελετήθηκε μεταβάλλοντας δύο παραμέτρους, τους πιεζοηλεκτρικούς συντελεστές των PMN-xPT και το πάχος των υμενίων Nb. Στην τελευταία περίπτωση τα πειραματικά αποτελέσματα εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας ένα φαινομενολογικό μοντέλο για την προσέγγιση των πειραματικών σημείων T_C-E_{ex} επιτρέποντας ταυτόχρονα τη μελέτη της πιεζοηλεκτρικής τροποποίησης των μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας.

Επίδραση των πιεζοηλεκτρικών συντελεστών των υποστρωμάτων PMN-xPT

Για να μελετηθεί η επίδραση των πιεζοηλεκτρικών συντελεστών στην τροποποίηση της T_C στα υμένια Nb παρασκευάστηκαν δύο τεχνητές δομές Nb/PMN-xPT/Nb, οι οποίες αποτελούνται από PMN-xPT δείγματα με διαφορετική πιεζοηλεκτρική ικανότητα. Αυτά τα PMN-xPT δείγματα είναι το PMN-0,31PT και το PMN-0,27PT και χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την εναπόθεση υμενίων Nb με πάχη $d_{Nb}=15$ και 20 nm. Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτών των τεχνητών δομών έδειξαν ότι η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C εξαρτάται απόλυτα από την πιεζοηλεκτρική ικανότητα των υποστρωμάτων PMN-xPT. Συγκεκριμένα, σε κάθε πάχος των υμενίων Nb οι βέλτιστες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες του PMN-0,31PT οδηγούν σε μία ισχυρή τροποποίηση της T_C σε σχέση με την αντίστοιχη τροποποίηση που προκαλείται από το υπόστρωμα PMN-0,27PT. Από τα δεδομένα που ελήφθησαν από τους κλάδους ZFC (FC) η μέγιστη ποσοστιαία τροποποίηση της T_C στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από PMN-0,31PT είναι ίση με -4,9 % (-5,9 %) για υμένια πάχους $d_{Nb}=15$ nm και με -2,9 % (-3,2 %) για υμένια πάχους $d_{Nb}=20$ nm. Οι αντίστοιχες τιμές της μέγιστης ποσοστιαίας τροποποίησης της T_C στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από PMN-0,27PT είναι ίση με -2,3 % (-2,3 %) για υμένια πάχους $d_{Nb}=15$ nm και με -1,2 % (-1,4 %) για υμένια πάχους $d_{Nb}=20$ nm.

Επίδραση του πάχους των υμενίων Nb

Για να μελετηθεί η επίδραση του πάχους των υμενίων Nb στην τροποποίηση της T_C κατασκευάστηκε μια σειρά τεχνητών δομών Nb/PMN-xPT/Nb που αποτελείται από υποστρώματα PMN-0,31PT και από υμένια Nb με πάχη $d_{Nb}=15, 20, 50$ και 100 nm. Από τη συστηματική μελέτη αυτών των τεχνητών δομών προέκυψαν δύο συμπεράσματα. Το πρώτο συμπέρασμα αφορά στην εξάρτηση του μεγέθους της τροποποίησης της T_C με την αύξηση του πάχους d_{Nb} . Διαπιστώθηκε πειραματικά ότι καθώς το πάχος d_{Nb} αυξάνεται η επαγόμενη μηχανική τάση από το υπόστρωμα PMN-0,31PT επηρεάζει ολοένα και λιγότερο μέρος του συνολικού όγκου των υμενίων Nb και ως εκ τούτου η τροποποίησης της T_C εξασθενεί σταδιακά. Συγκεκριμένα, η μέγιστη καταγεγραμμένη μείωση της T_C (ποσοστιαία τροποποίηση της T_C) είναι ίση με 337 mK (-5,8 %) για $d_{Nb}=15$ nm, με 155 mK (-2,5 %) για $d_{Nb}=20$ nm, με 60 mK (-0,8 %) για $d_{Nb}=50$ nm και τέλος με μηδέν για $d_{Nb}=100$ nm. Επιπλέον, αυτή η εξάρτηση της τροποποίησης της T_C με το πάχος d_{Nb} επηρεάζει το διάστημα τιμών του πεδίου E_{ex} μέσα στο οποίο διατηρείται η υπεραγωγιμότητα στα υμένια Nb. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι στις τεχνητές δομές που αποτελούνται από σχετικά λεπτά υμένια Nb, η τροποποίηση της T_C κατά την εφαρμογή ενός μικρού πεδίου E_{ex} είναι έντονη και αυτή η συμπεριφορά εξασθενεί σταδιακά κατά την αύξηση του πάχους d_{Nb} . Το δεύτερο συμπέρασμα αφορά στην εμφάνιση ενός χαρακτηριστικού ηλεκτρικού πεδίου του $E_{ex} \approx 2,0$ kV/cm, το οποίο εμφανίζεται στις καμπύλες $T_C(E_{ex})$ όλων των τεχνητών δομών. Αυτό το χαρακτηριστικό πεδίο υποδεικνύει την αλλαγή καμπυλότητας των καμπυλών $T_C(E_{ex})$ ή την μη-μονοτόνη συμπεριφορά αυτών στις τεχνητές δομές με $d_{Nb} \leq 20$ nm και τη μείωση της T_C σε τεχνητές δομές με $d_{Nb} \geq 50$ nm. Βρέθηκε ότι το χαρακτηριστικό ηλεκτρικό πεδίο προέρχεται από το πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα PMN-0,31PT αποδεικνύοντας με αυτό τον τρόπο ότι η τροποποίηση της T_C σε αυτές τις τεχνητές δομές εξαρτάται αποκλειστικά από την εγκάρσια μηχανική τάση S_x (ή S_y) των υποστρωμάτων PMN-0,31PT.

Θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών αποτελεσμάτων $T_C - E_{ex}$

Για τη θεωρητική διερεύνηση των πειραματικών δεδομένων της $T_C - E_{ex}$ προτάθηκε ένα φαινομενολογικό μοντέλο, το οποίο ενσωματώνει τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών συστατικών των τεχνητών δομών σε μια έκφραση. Η φαινομενολογική προσέγγιση της έκφρασης $T_C(E_{ex})$ κατάφερε να αναπαραγάγει με ακρίβεια ($R^2 > 92$ %) τα πειραματικά δεδομένα όλων των τεχνητών δομών Nb/PMN-0,31PT/Nb. Επιπλέον, αυτή η φαινομενολογική προσέγγιση επιτρέπει τη μελέτη των μικροσκοπικών παραμέτρων της υπεραγωγιμότητας στα υμένια Nb, οι οποίες τροποποιούνται κατά την εφαρμογή E_{ex} . Συγκεκριμένα, η αύξηση του E_{ex} προκαλεί τη μείωση του ελκτικού δυναμικού λ , την αύξηση του απωστικού δυναμικού μ^* , τη μείωση του δυναμικού αλληλεπίδρασης $N(0)V$ και την αύξηση της μέσης συχνότητας φωνονίων ω_{in} , σε όλα τα πάχη d_{Nb} . Ποιοτικά, η τροποποίηση των μικροσκοπικών παραμέτρων δικαιολογεί πλήρως τη μείωση της T_C στις τεχνητές δομές

κατά την αύξηση του E_{ex} , ενώ ποσοτικά η μεταβολή των τιμών τους βρίσκεται σε λογικά όρια τιμών ($1,0 \leq \lambda \leq 1,5$, $0,103 \leq \mu^* \leq 0,124$, $0,43 \leq N(0)V \leq 0,56$ and $51 \leq \omega_{in} \leq 91$). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η τροποποίηση των μικροσκοπικών παραμέτρων εμφανίζει μια λογική απόκριση σε σχέση με το πάχος d_{Nb} , που σημαίνει ότι στα λεπτότερα υμένα Nb οι μικροσκοπικές παράμετροι τροποποιούνται έντονα κατά την αύξηση του E_{ex} και αυτή η συμπεριφορά τους εξασθενεί σταδιακά με την αύξηση του πάχους d_{Nb} .

VI. Πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C σε τεχνητές δομές Nb/PMN-0,31PT/Nb

Προκειμένου να απομονωθεί η επίδραση της πιεζοηλεκτρικής μηχανικής τάσης μόνο στην J_C μελετήθηκαν δύο τεχνητές δομές οι οποίες εμφανίζουν πολύ μικρές αλλαγές της T_C κατά την εφαρμογή E_{ex} . Αυτές οι τεχνητές δομές αποτελούνται από τα παχύτερα υμένα Nb και συγκεκριμένα είναι αυτές που αποτελούνται από υμένα Nb πάχους $d_{Nb}=50$ και 100 nm.

Ξεκινώντας από τη μελέτη της τεχνητής δομής που αποτελείται από υμένα Nb πάχους $d_{Nb}=100$ nm οι αναλυτικές μετρήσεις των βρόχων $m(H)$ κατά την αύξηση του E_{ex} μέχρι τα $+5$ kV/cm έδειξαν πολύ μικρές μεταβολές. Συγκεκριμένα, η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C σε υψηλά μαγνητικά πεδία είναι της τάξης του -2 %, ενώ σε χαμηλά μαγνητικά πεδία η αντίστοιχη τροποποίηση της J_C είναι αμελητέα. Τα αποτελέσματα της $J_C - E_{ex}$ είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα της $T_C - E_{ex}$ αυτής της τεχνητής δομής και έτσι η μικρή μεταβολή της J_C σε μαγνητικά πεδία υψηλής έντασης (ή η αμελητέα μεταβολή σε μαγνητικά πεδία μικρής έντασης) αποδίδεται στο αυξημένο πάχος των υμενίων Nb. Από την άλλη μεριά, η τεχνητή δομή Nb(50 nm)/PMN-0,31PT/Nb(50 nm) εμφανίζει σημαντικές αλλαγές στους βρόχους $m(H)$ που ελήφθησαν κατά την αύξηση του E_{ex} μέχρι τα $+5$ kV/cm. Τα δεδομένα που ελήφθησαν σε θερμοκρασία $T=6$ K ($T=T_C-1,3$ K) και σε $T=5$ K ($T=T_C-2,3$ K) δείχνουν ότι η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C ακολουθεί μια μη-μονότονη μείωση. Σε αυτή τη μη-μονότονη μεταβολή το J_C εμφανίζει μια ενίσχυση των τιμών της (τοπικό μέγιστο) στο πεδίο $E_{ex}=2,0$ kV/cm που υπερβαίνει την αρχική του τιμή J_{C0} , ενώ αφού διέλθει από τη τιμή J_{C0} στα πεδία $E_{ex}=3,0-4,0$ kV/cm η J_C μειώνεται περίπου στο 15 % της J_{C0} στο πεδίο $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm. Το τοπικό μέγιστο της J_C στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm είναι πιο εμφανές στα δεδομένα που προέρχεται από τις μετρήσεις στους 5 K, ενώ επίσης οι αντίστοιχοι βρόχοι $m(H)$ στους 5 K συνοδεύεται με τη εμφάνιση ΘΜΑ κατά μήκος του κλάδου μείωσης του H . Η διακύμανση του αριθμού των ΘΜΑ κατά την αύξηση του E_{ex} εμφανίζει ένα τοπικό μέγιστο στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm, το οποίο αποδίδεται στη ροή μιας ενισχυμένης J_C (λόγω του τοπικού μεγίστου της J_C στο $E_{ex}=2,0$ kV/cm) η οποία δεν μπορεί να υποστηριχθεί από τα υμένα Nb. Η επιστροφή της J_C στην τιμή J_{C0} όταν $E_{ex}=3,0-4,0$ kV/cm και η μείωση της στο $E_{ex(max)}=5,0$ kV/cm αντανακλάται άμεσα από τον αριθμό των κατεγραμμένων ΘΜΑ που παραμένουν σε ένα ελάχιστο επίπεδο. Επιπλέον, η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C διερευνήθηκε θεωρητικά χρησιμοποιώντας μια φαινομενολογική προσέγγιση που συνδυάζει την εξίσωση $S(E_{ex})$ του υποστρώματος PMN-0,31PT με μια καλά ορισμένη σχέση της $J_C(S)$. Η τελική έκφραση της $J_C(E_{ex})$ κατάφερε να αναπαραγάγει με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα.

VII. Η επίδραση της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρωμάτων στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων σε τεχνητές δομές Nb/PMN-0,31PT/Nb

Για να αποκαλυφθεί η επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας των υποστρωμάτων στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C και της J_C συγκρίνονται τα αποτελέσματα της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) (PMN-0,31P με χαμηλή $\langle Sa \rangle$) με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της τεχνητής δομής Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) (PMN-0,31P με υψηλή $\langle Sa \rangle$).

Πειραματικά αποτελέσματα της $T_C - E_{ex}$

Η συνολική μείωση της T_C κατά την εφαρμογή $E_{ex(max)}=4,0$ kV/cm στην τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) είναι περίπου ίση με 400 mK, η οποία αντιστοιχεί σε μια ποσοστιαία τροποποίηση ίση με $-6,0\%$. Παρόλο που φαίνεται ότι η πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της T_C δεν επηρεάζεται

από την υψηλή $\langle Sa \rangle$ του υποστρώματος PMN-0,31PT, η υψηλή Sa αποκαλύπτει μια έντονη μη-μονότονη μεταβολή της T_C . Από τη βέλτιστη συνάρτηση προσαρμογής $T_C(E_{ex})$ προκύπτουν δύο χαρακτηριστικά ηλεκτρικά πεδία, ένα στο $E_{ex}^{dip} \approx 1,5$ kV/cm που υποδεικνύει ένα βύθισμα των τιμών της T_C και ένα στο $E_{ex} \approx 2,5$ kV/cm που υποδεικνύει την επιστροφή της T_C σε υψηλές τιμές. Επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι αυτά τα χαρακτηριστικά πεδία της καμπύλης $T_C(E_{ex})$ προέρχονται αποκλειστικά από το υπόστρωμα PMN-0,31PT (χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της μηχανικής τάσης από μια τοπική μέθοδο και μια ογκική μέθοδο) και τελικά μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι η υψηλή $\langle Sa \rangle$ υποκινεί την έντονη μη-μονότονη μεταβολή της T_C .

Πειραματικά αποτελέσματα της $J_C - E_{ex}$

Η επιφανειακή τραχύτητα (Sa) του υποστρώματος PMN-0,31PT διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πιεζοηλεκτρική τροποποίηση της J_C . Συγκεκριμένα, η τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Λειασμένο)/Nb(20 nm) (PMN-0,31PT με χαμηλή Sa , $\langle Sa \rangle \approx 44$ nm) δεν έδωσε ενδείξεις τροποποίησης της J_C εφαρμόζοντας E_{ex} , ενώ αντίθετα η τεχνητή δομή Nb(20 nm)/PMN-0,31PT(Μη-λειασμένο)/Nb(20 nm) (PMN-0,31PT με υψηλή Sa , $\langle Sa \rangle \approx 290$ nm) παρουσιάζει μια έντονη υποβάθμιση της J_C μέσω της ανάπτυξης ΘΜΑ στα υμένια Nb κατά την αύξηση του E_{ex} . Η μεταβολή του πλήθους των καταγεγραμμένων ΘΜΑ ακολουθεί μια μη-μόνοτονη αύξηση, προκαλώντας την αντίστοιχη μη-μονότονη υποβάθμιση της J_C . Προκειμένου να εξηγηθεί αυτή η μη-μόνοτονη μεταβολή μελετήθηκε η μεταβολή άλλων φυσικών ποσοτήτων με το E_{ex} , οι οποίες σχετίζονται με το ΠΗ υπόστρωμα PMN-0,31PT. Αυτές οι φυσικές ποσότητες είναι η μηχανική τάση και η επιφανειακή τραχύτητα, οι οποίες μεταφέρονται στα εναποτεθημένα υμένια Nb. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η μεταβολή της επιφανειακής τραχύτητας προκαλείται κατά κύριο λόγο από την επαγόμενη μηχανική τάση, αποδεικνύοντας έτσι ότι η εφαρμογή E_{ex} έχει διπλή δράση στα υμένια Nb. Τέλος, με βάση τη μειωμένη ικανότητα μεταφοράς ρεύματος από τα υμένια Nb που έχουν εναποτεθεί σε υποστρώματα PMN-0,31PT υψηλής Sa , αποδόθηκε η εμφάνιση των ΘΜΑ στην τροποποίηση της $\langle Sa \rangle$ η οποία προάγει το μηχανισμό δημιουργίας των ΘΜΑ ενώ η μη-μόνοτονη μεταβολή τους ερμηνεύτηκε από τη συνδυασμένη δράση της μηχανικής τάσης και της επιφανειακής τραχύτητας των λεπτών υμενίων Nb.

TABLE OF CONTENTS

Scope and overview.....	-i-
Chapter 1: Introduction to low-T_C superconductivity and piezoelectricity	
1.1. Fundamentals of low- T_C superconductivity.....	-1-
i. General properties of a low- T_C superconductor.....	-1-
ii. Theory of low- T_C superconductivity.....	-3-
a. Microscopic theory of low- T_C superconductivity.....	-3-
b. Phenomenological theory of low- T_C superconductivity.....	-5-
iii. Elemental bulk low- T_C superconductors.....	-7-
a. Characteristic length scales of low- T_C superconductors.....	-7-
b. Type I and Type II low- T_C superconductors.....	-8-
iv. Elemental thin films low- T_C superconductors.....	-9-
v. Critical temperature of low- T_C superconductors for weak and strong coupling.....	-11-
vi. Critical state model: critical current and thermo-magnetic instabilities.....	-14-
1.2. Fundamentals of piezoelectricity.....	-18-
i. General properties of piezoelectricity.....	-18-
ii. Piezoelectric and ferroelectric materials.....	-21-
a. Normal-ferroelectric materials (PZT).....	-23-
b. Relaxor-ferroelectric materials (PMN-xPT).....	-24-
iii. Constitutive model for relaxor-ferroelectrics.....	-26-
iv. Temperature-dependence of piezoelectric properties for relaxor-ferroelectrics.....	-27-
References.....	-29-
Chapter 2: Review in the effect of strain to the superconducting properties	
2.1. Theoretical studies in the effect of strain to the superconducting properties.....	-33-
2.2. Experimental studies in the effect of piezoelectric strain to the superconducting properties of high- T_C compounds.....	-36-
References.....	-38-
Chapter 3: Experimental techniques and protocols	
3.1. Preparation techniques and protocols.....	-41-
i. Preparation of the PMN-xPT piezoelectric substrates.....	-41-
ii. Preparation of superconducting elemental thin films of low- T_C Nb.....	-42-
a. DC magnetron sputtering.....	-42-
b. Sample preparation protocol using a homemade cryotrap method.....	-43-
3.2. Characterization techniques and protocols.....	-45-
i. Crystallographic characterization – X-Ray Diffraction (XRD).....	-45-
ii. Morphological surface characterization – Atomic Force Microscopy (AFM).....	-46-
iii. Magnetic characterization – Superconducting Quantum Interference Device (SQUID).....	-47-
iv. Piezoelectric characterization.....	-49-
3.3. Magnetization measurements upon electric field application.....	-52-
i. Sample-rod modification for the magnetic measurements upon electric field application.....	-52-
ii. Measurement protocols.....	-54-
References.....	-55-
Chapter 4: Exploratory studies on the piezoelectric modulation of the magnetic properties in ferromagnetic/piezoelectric artificial structures	
4.1. Motivation.....	-57-

4.2. Experimental results.....	-58-
References.....	-64-
Chapter 5: Characterization of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures	
5.1. Characterization of PMN-xPT piezoelectric substrates.....	-65-
i. Crystallographic characterization.....	-65-
ii. Morphological surface characterization.....	-66-
iii. Piezoelectric characterization.....	-67-
5.2. Characterization of Nb thin films.....	-75-
i. Crystallographic characterization.....	-76-
ii. Superconducting properties of low- T_C Nb films deposited on Si-substrates.....	-77-
5.3. Superconducting characterization of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures.....	-83-
References.....	-87-
Chapter 6: Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: theoretical framework	
6.1. Piezoelectric dependence of critical temperature – Phenomenological approach of $T_C(E_{ex})$	-89-
i. Dependence of the microscopic parameters on strain.....	-89-
ii. Derivation of the $T_C(E_{ex})$ functions.....	-90-
6.2. Piezoelectric dependence of critical current density – Phenomenological approach of $J_C(E_{ex})$	-91-
References.....	-92-
Chapter 7: Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results	
7.1. Dependence of critical temperature on the magnitude of piezoelectric coefficients.....	-93-
i. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-xPT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=15$ nm.....	-93-
ii. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-xPT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=20$ nm.....	-95-
iii. Comparative study in respect to d_{Nb}	-96-
7.2. The influence of Nb film thickness on the piezoelectric modification of critical temperature.....	-97-
i. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=15$ nm.....	-98-
ii. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=20$ nm.....	-102-
iii. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=50$ nm.....	-104-
iv. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=100$ nm.....	-105-
v. Comparative study of the artificial structures in respect to d_{Nb}	-106-
vi. Study of the piezoelectric modification of microscopic parameters with respect to d_{Nb}	-109-
7.3. Piezoelectric modification of critical current density in Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures ...	-110-
7.4. The role of substrate's surface morphology in the piezoelectric modification of the superconducting properties.....	-115-
i. Piezoelectric modification of the critical temperature in <i>non-polished</i> substrates.....	-115-
ii. Piezoelectric degradation of the critical current density in <i>non-polished</i> substrates.....	-117-
References.....	-125-
Chapter 8: Perspectives for applications	
Chapter 9: Conclusions	
	-131-

Scope and Outline

During the last decades superconducting (SC) thin films have been studied continuously not only as stand-alone units, but also as an active constituent in artificial structures. Aiming to achieve a controlled modification of superconductivity, SC thin films have been combined with other compounds that can be affected by an external cause such as a magnetic field or an electric field. In particular, the antagonistic influence of a magnetic field on a ferromagnetic (FM) and on a SC material leads to the controllable modification of superconductivity by means of the applied magnetic field in artificial structures that combine those two constituents^[1-7]. Moreover, artificial structures that combine ferroelectric (FE) materials with SC films offer a possible way to control superconductivity by means of an applied electric field, since the ferroelectric polarization drives a redistribution of the concentration of the charge carrier through the coupling of the ferroelectric order parameter with the superconducting order parameter thus affecting the superconducting properties^[8-15]. A special class of FE materials is the piezoelectric (PE) materials that exhibit a mechanical macroscopic deformation (either compressive or tensile strain), once an electric field is applied to them. Hence, artificial structures that combine a PE material and a SC thin film (noted here as PE/SC) offer the unique opportunity to investigate dynamically the strain dependent properties of a SC film by simply changing the electric field biased on the PE material. Up to now the experimental studies of the PE/SC artificial structures have not been adequately addressed in the literature and these limited studies have been focused on the influence of the imposed strain on the values of T_C in high- T_C SC thin films^[16-19].

The basic goal of this PhD Thesis is to investigate both experimentally and theoretically the controllable modification of superconductivity by means of an applied electric field in PE/SC artificial structures and to provide experimental evidences for the future utilization of these artificial structures in sensor devices implemented at cryogenic conditions. The artificial structures studied in this PhD Thesis consist of SC thin films of Nb deposited on a PE bulk substrate that is a relaxor-FE single crystal $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT). Specifically, the topology of the artificial structures is a planar topology where two Nb films of the same thickness (d_{Nb}) are deposited on both surfaces of a PMN-xPT substrate, simply noted as Nb/PMN-xPT/Nb. In this configuration Nb films have a twofold action, firstly they act as the SC constituents and secondly they act as electrodes for delivering the externally applied voltage (V_{app}) to the PMN-xPT. Regarding to the choice of the individual parts that compose the artificial structures, they were selected appropriately in order to meet certain requirements. In particular, PMN-xPT has been chosen as a well studied PE material^[20,21] that exhibits intense electro-mechanical response manifested by ultra-high values of strain. The optimum electro-mechanical ability of PMN-xPT sets them as the only candidate among all PE materials, since the operation of any PE materials at cryogenic conditions degrades their electro-mechanical ability. Thin films of Nb have been chosen since they have the highest T_C among all low- T_C SCs, while also Nb as a conventional SC enables the theoretical exploitation of experimental results with well-established theoretical expressions. Moreover, our research group has an extensive experience on the preparation of Nb films with high superconducting quality by means of DC magnetron sputtering and their superconducting properties are studied continuously for more than a decade^[22,23].

Prior to the study of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures, introductory and exploratory experiments have been performed to relevant artificial structures. These artificial structures are consisting of FM thin films of Co deposited on both surfaces of a PMN-xPT substrate in a planar topology that is noted as Co/PMN-xPT/Co. The motivation for the study of Co/PMN-xPT/Co artificial structures was to acquire knowledge regarding the piezoelectric effectiveness of the PMN-xPT substrates at low temperatures. These artificial structures serve as a suitable system that allows the comparative study of the piezoelectrically modulated magnetic properties at different temperatures. Starting at $T=300$ K (where the piezoelectric properties of

PMN-xPT are well known) one can study the piezoelectric modulation of the magnetic properties of the Co/PMN-xPT/Co and then to compare them with the respective ones obtained at $T=10$ K. The magnetic properties of Co/PMN-xPT/Co structures that can probe the low temperature electro-mechanical ability of PMN-xPT are the coercive field (H_C), the saturation magnetization (m_{sat}) and the remanent magnetization (m_{rem}). To investigate these properties two Co/PMN-xPT/Co artificial structures (one with $x=0.29$ and one with $x=0.30$) consisting of Co films with thickness $d_{Co}=30$ nm were constructed. The thickness $d_{Co}=30$ nm has been chosen appropriately in order to satisfy certain conditions regarding the effectiveness of piezoelectric strain to modify the magnetic properties in the artificial structures Co/PMN-xPT/Co upon the variation of the external electric field (E_{ex}). In particular, the d_{Co} should be thin enough in order to be entirely affected by the imposed strain from the PMN-xPT substrates. Moreover, in Co films the thickness is an extrinsic parameter that determines the magnetic anisotropy of shape origin. Specifically, for $d_{Co}<30-50$ nm the in-plane magnetic anisotropy dominates, while for thicker films $d_{Co}>30-50$ nm out-of-plane magnetic anisotropy is established [24-26]. Accordingly, by choosing $d_{Co}=30$ nm any changes in the magnetic anisotropy of shape origin caused by the application of E_{ex} is reflected directly to the magnetic properties of Co films.

Before proceeding to the detailed study of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures upon application of E_{ex} , great effort was made on the thorough characterization of the individual parts that compose them. Starting with the PE constituent, the PMN-xPT samples were grown as discussed in [20] and after their production they were cut crystallographically in the form of rectangular shaped substrates with dimensions $6x5x(0.4-0.8)$ mm³, while also they were remained unpoled. Two different groups of PMN-xPT substrates have been employed in the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures in this PhD Thesis. The first group contains PMN-xPT with $x=0.31$ and the second PMN-xPT with $x=0.27$. The compositional difference among these groups of PMN-xPT substrates is strongly related to their electro-mechanical properties. In particular, PMN-xPT substrates with $x=0.31$ ($x=0.27$) are placed inside (outside) the morphotropic phase boundary and hence exhibit high (low) electro-mechanical properties. These two groups of PMN-xPT substrates have been chosen appropriately in order to meet the required conditions for the comparative study of the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures where the only experimental variable is the magnitude of the induced strain upon the application of E_{ex} . Moreover, for the piezoelectric characterization of the PMN-xPT substrates a new technique has been developed during this PhD Thesis. This technique utilizes a conventional optical microscope for the *local* observation of the induced deformation of a PE material upon the application of V_{app} and thus the piezoelectric characterization is accomplished through obtaining the strain-electric field curves.

Continuing with the SC constituent of the artificial structures, Nb films have been prepared by means of DC magnetron sputtering. Specific attention has been paid to achieve the best superconducting quality of Nb films by employing a rigorous deposition protocol. This deposition protocol aims to optimize the vacuum conditions in sputtering chamber before starting depositions and is based on the combined action of an extensive pre-sputtering of Nb with the simultaneous external cryo-cooling of the chamber (referred simply as cryotrapping protocol). Before performing the depositions of Nb films on top of PMN-xPT substrates, exploratory Nb depositions have been performed on atomically flat Si-substrate and their superconducting properties have been studied thoroughly. The purpose of this study is first to examine what is the influence of chamber's vacuum conditions on the superconductive quality of Nb films and second to acquire insights regarding the superconducting properties of Nb films when side effects arising from PMN-xPT substrates are excluded. The final depositions of Nb films have been performed under the optimum chamber conditions on PMN-xPT substrates of differently treated surfaces such as PMN-xPT substrates with either *polished* or *non-polished* surfaces. In order to investigate the influence of substrate's surface roughness (Sa) on the superconducting properties of Nb films, a sample series of Nb films deposited on PMN-xPT substrates with *polished* and *non-polished* surfaces have been prepared by varying systematically the thickness of Nb films (d_{Nb}) between 5 nm and 100 nm.

For the performance of the magnetic measurements of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures upon voltage application (that is actually an electric field, E_{ex}), a specifically designed sample-rod has been constructed. This sample-rod should allow the voltage application on sample surface at cryogenic conditions ($T < 10$ K). To do so, a standard Quantum design sample-rod has been modified properly in order to host copper wires thin enough in order to minimize the thermal transfer from the outer part that is at ambient conditions, to the lower part that is placed inside the SQUID chamber at cryogenic conditions. It should be noted that in this configuration the applied electric and magnetic field is normal and parallel, respectively, to the surface of the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures.

The study of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures upon applying E_{ex} is concerned with the piezoelectric modification of T_C and J_C in Nb films. The piezoelectric modification of both T_C and J_C is expressed as a function of E_{ex} , thereby facilitating the direct comparison of the experimental results among artificial structures with different characteristics such as the composition x and the surface morphology of the PMN-xPT substrates and the thickness of Nb films, d_{Nb} . The underlying mechanism regarding the piezoelectric modification of T_C in Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures is presented schematically in figures (I.a-b). In particular, figure (I.a) refers to the initial state where no E_{ex} is applied to artificial structure and thus the Nb films are in their strain free state where the lattice constants are $a=b=c$ (due to the cubic structure of Nb films). The application of E_{ex} to the artificial structure induces the deformation of PMN-xPT, which is penetrated to the adjacent Nb films causing their deformation. Figure (I.b) shows an arbitrary strain state (tensile strain along xy-plane) of the artificial structure that modifies appropriately the lattice constants of Nb films to $a' \neq b' \neq c'$ (that in this case are $a' > a$, $b' > b$ and $c' < c$). The E_{ex} induced deformation of the crystal lattice of Nb films alters the phonon branches of the accompanying lattice vibrations, which affects the mechanism of superconductivity in Nb films (that is a conventional SC) and thus the value of T_C . Obviously, the magnitude of the piezoelectric modification of T_C in these artificial structures is proportional to the effectiveness of

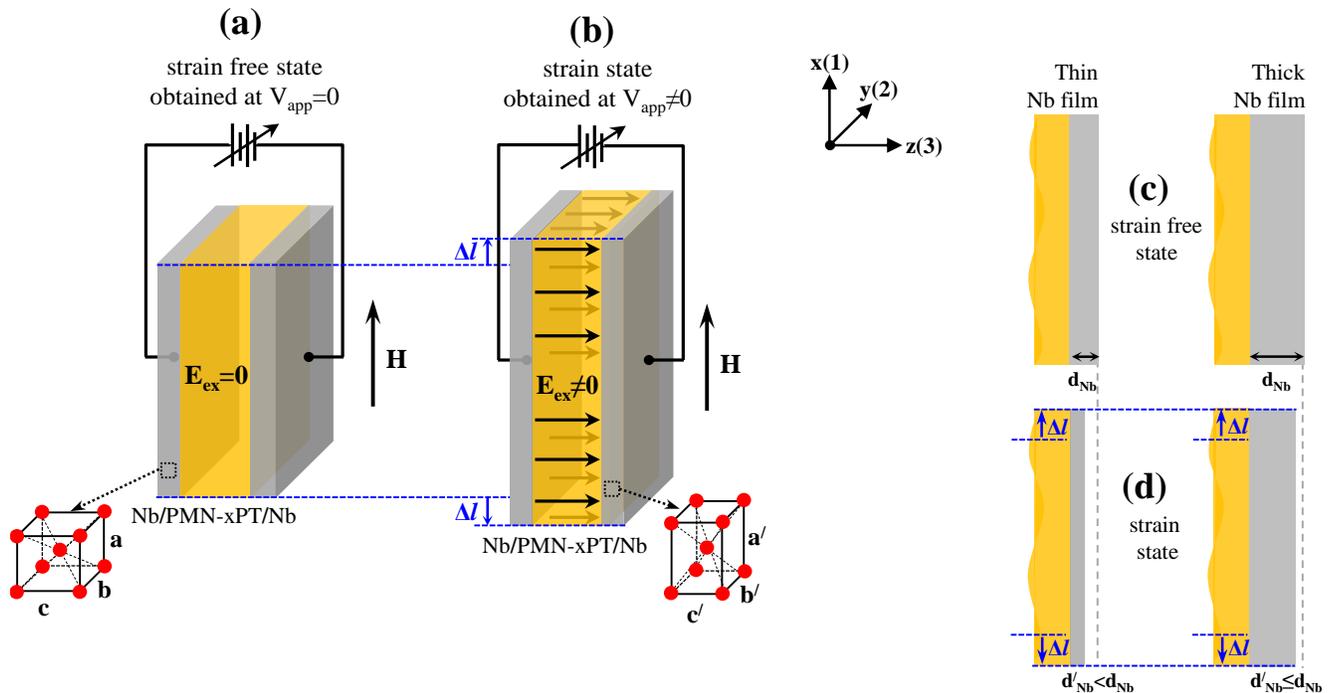


Figure I: (a)-(b) Schematic representation of different strain states of a Nb/PMN-xPT/Nb artificial structure obtained at $E_{ex}=0$ kV/cm and at $E_{ex} \neq 0$ kV/cm, respectively. The application of $E_{ex} \neq 0$ kV/cm causes the macroscopic deformation of the artificial structure that is depicted by blue-dashed lines, leading to the induced deformation of the Nb thin films in terms of unit cell distortion. (c)-(d) Half part of a cross-section along z-axis of an artificial structure illustrates the different penetration depth of induced strain in an artificial structure consisting of relatively thin and thick Nb films, respectively, between the strain free state and an arbitrary strain state of the artificial structure.

induced strain to deform Nb films, which depends on two parameters. The first parameter is the electro-mechanical ability of the PMN-xPT substrates (as it is expressed through the piezoelectric strain coefficients) and the second parameter is the thickness of Nb films, d_{Nb} . To reveal the influence of the electro-mechanical ability of PMN-xPT in the modification of T_C two artificial structures with the same thickness of Nb films ($d_{Nb}=15$ nm and 20 nm) have been prepared by using two different PMN-xPT substrates, one with $x=0.31$ that exhibits high piezoelectric strain coefficients and one with $x=0.27$ that exhibits lower piezoelectric strain coefficients. Regarding the second parameter that is the thickness d_{Nb} , it is reasonable to consider that the induced strain influences more effectively Nb films with relatively small thickness (that should be at least comparable with the penetration depth of the induced deformation from the PMN-xPT substrate). Figures (I.c-d) presents schematically the cross-section of two artificial structures, one with thin Nb films (left column) and one with thick Nb films (right column), upon the application of $E_{ex}=0$ and $E_{ex}\neq 0$, respectively. The vertical grey dashed lines are placed to mark the effectiveness of the induced strain to modify the size of the deposited Nb films (that is d'_{Nb}) upon application of E_{ex} . For the case of thin Nb films the induced strain affects strongly their size leading to $d'_{Nb}<d_{Nb}$, while for the case of thicker Nb films only the adjacent layers of Nb films are effected by the induced strain and as going outwardly the outer layers of Nb become less affected or even un-affected from the induced strain (this is the so-called penetration strain depth profile). Thus, in relatively thick Nb films the induced strain is fully relaxed in the outer layers of Nb and the T_C becomes saturated and un-affected by the application of a non-zero E_{ex} . To study the influence of d_{Nb} on the magnitude of the piezoelectric modification of T_C a series of artificial structures consisting of PMN-0.31PT substrates has been prepared with $d_{Nb}=15, 20, 50$ and 100 nm. In order to understand the underlying physical mechanisms of the piezoelectric modification of T_C , the experimental results of latter series of artificial structures are investigated by a phenomenological model that incorporates the constitutive relation $S(E_{ex})$ (referring to the piezoelectric PMN-0.31PT substrate) ^[27] with the well-established mathematical expression of T_C (referring to the superconducting Nb films) ^[28-30]. The phenomenological expression of $T_C(E_{ex})$ is used to fit all experimental data of T_C vs E_{ex} in all artificial structures and enables the investigation of the modified microscopic parameters of superconductivity in Nb films as a function of E_{ex} .

Although the induced strain in the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures modifies the microscopic lattice constants of Nb films, the application of E_{ex} causes also the macroscopic deformation of them. This changes considerably pinning center landscape in the interior of Nb films (such as the density of fluxoids in the interior or even at the surface of Nb films and the strength of pinning forces) and apparently it leads to the modification of the critical current density, J_C . This is examined in two artificial structures consisting of PMN-0.31PT and of relatively thick Nb films ($d_{Nb}=50$ and 100 nm). The reason of choosing those thicknesses was made in purposely and aims to isolate the modification of J_C upon applying E_{ex} and not to include the simultaneously T_C modification in the experimental results. For the theoretical exploitation of these results a phenomenological approach of $J_C(E_{ex})$ has been proposed. This phenomenological approach is emerged by incorporating the constitutive relations $S(E_{ex})$ that reproduce the electro-mechanical properties of PMN-xPT with a standard expression regarding the strain dependence of J_C (that is $J_C(S)$) ^[31-35]. The final expression of $J_C(E_{ex})$ resulted in a suitable form that can be employed to model the experimental data.

Finally, another experimental parameter is included in the study of the piezoelectrically modified superconducting properties in Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures. This parameter is the morphological landscape of PMN-0.31PT substrates with *non-polished* surfaces that is expressed quantitatively by the values of surface roughness (S_a). Due to the extremely high values of S_a (on the order of 200-300 nm), the surface morphology of PMN-0.31PT substrates is fully transferred to the deposited Nb films deteriorating their superconducting properties and thus affecting significantly the piezoelectric modification of T_C and J_C . The artificial structure that is used for this study is the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) and it has been chosen for the following reasons. First, the PMN-0.31PT substrate is employed here due to its high

effectiveness to modify strongly the superconducting properties of the deposited Nb films when compared with the PMN-0.27PT substrate. Second, Nb films with $d_{\text{Nb}}=20$ nm are thin enough in respect to the preservation of superconductivity in Nb films deposited on rough surfaces and also susceptible to modify their properties when applying E_{ex} to the artificial structure.

The results of this PhD Thesis clearly establish the piezoelectric modulation of T_C and J_C by means of an externally applied electric field in artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb. The experimental results are described accurately by the phenomenological models of $T_C(E_{\text{ex}})$ and $J_C(E_{\text{ex}})$ that incorporate the different characteristics of the artificial structures.

In Chapter 1 the main aspects of the theory of low- T_C superconductivity and of piezoelectricity focusing on PMN-xPT samples are discussed. In Chapter 2 a brief review of the theoretical studies regarding the effect of strain on the superconducting properties and of the experimental studies regarding the piezoelectric modification of T_C in high- T_C compounds are introduced. Chapter 3 presents the basic principles of the experimental techniques used here for the preparation (i.e. DC magnetron sputtering) and the characterization (i.e. XRD, AFM, SQUID) of the artificial structures. Moreover, Chapter 3 summarizes the operational principles of a newly introduced method that has been employed for the piezoelectric characterization of PMN-xPT samples, while also provides some technical details regarding the sample-rod configuration that allows the performance of the magnetic measurements upon the application of an external voltage. Chapter 4 presents the experimental results of the introductory and exploratory studies that have been performed in related artificial structures consisting of FM thin films of Co (i.e. Co/PMN-xPT/Co) upon the application of electric field. Chapter 5 presents the results of the characterization for the individual parts that compose the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb that are the PMN-xPT substrates and the Nb films and eventually the results of the superconductive characterization of Nb/PMN-xPT/Nb. Chapter 6 focuses on the theoretical framework used for the study of the piezoelectric modification of T_C and J_C through using the suitable expressions of $T_C(E_{\text{ex}})$ and $J_C(E_{\text{ex}})$ that have been adjusted properly in order to take into account the specific characteristics of the different ingredients that compose the artificial structures. Chapter 7 presents the results of the piezoelectric modification of T_C and J_C upon the application of electric field in Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures. The detailed study of the piezoelectric modification of T_C and J_C takes into account all the parameters (magnitude of the piezoelectric strain coefficients, thickness d_{Nb} and surface roughness of PMN-xPT substrates) that may influence the magnitude of their piezoelectric modification. Chapter 8 presents the experimental evidences for the future utilization of the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures in sensor devices implemented at cryogenic conditions. Finally, Chapter 9 summarizes all the conclusions drawn in the frame of this PhD Thesis.

References

- [1] L. R. Tagirov, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2058 (1999).
- [2] A. I. Buzdin, A. V. Vedyayev and N. V. Ryzhanova, *Europh. Lett.* **48**(6), 686, (1999).
- [3] V. Pena, *et. al*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057002 (2005).
- [4] R. Steiner and P. Ziemann, *Phys. Rev. B* **74**, 094504 (2006).
- [5] D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou and E. Manios, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112602 (2014).
- [6] D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou and A. Lagogiannis, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 095008 (2014).
- [7] D. Stamopoulos and E. Aristomenopoulou, *Sci. Rep.* **5**, 13420 (2015).
- [8] V. V. Lemanov, A. L. Kholkin and A. B. Sherman, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 814 (1993).
- [9] V. V. Lemanov, *Ferroelectrics* **170**, 57 (1995).
- [10] G. L. Larkin, *et. al*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **AS-5**, 3049 (1995).

- [11] J. Mannhart, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 49 (1996).
- [12] P. Konsin and B. Sorkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10031 (2001).
- [13] N. Pavlenko and F. Schwabl, *Phys. Rev. B* **67**, 094516 (2003).
- [14] N. Pavlenko and F. Schwabl, *Appl. Phys. A* **80**, 217 (2005).
- [15] J. T. Haraldsen, S. A. Trugman, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B* **84**, 020103(R) (2011).
- [16] R. Huhne, *et. al*, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 075020 (2008).
- [17] P. Pahlke, S. Trommer, B. Holtzapfel, L. Schultz and R. Huhne, *J. Appl. Phys.* **113**, 123907 (2013).
- [18] S. Trommler, *et. al*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [19] Z. Lin, *et. al*, *Sci. Rep.* **5**, 14133 (2015).
- [20] S. Zhang and F. J. Li, *J. Appl. Phys.* **114**, 031301 (2012).
- [21] D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *EPJ Web of Conferences* **75**, 09006 (2014); D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *J. All. Comp.* **612**, 34 (2014).
- [22] D. Stamopoulos, A. Speliotis and D. Niarchos, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1261 (2004).
- [23] D. Stamopoulos and D. Niarchos, *Physica C* **417**, 69 (2004).
- [24] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **54**, 3428 (1996).
- [25] S. P. Li, A. Samad, W. S. Lew, Y. B. Xu and J. A. C. Bland, *Phys. Rev. B* **61**, 6871 (2000).
- [26] J. Brandenburg, R. Huhne, L. Schultz and V. Neu, *Phys. Rev. B* **79**, 054429 (2009).
- [27] ANSI/IEEE Standard No. 176 (1987), IEEE Standard on Piezoelectricity, IEEE, New York (1987).
- [28] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [29] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [30] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [31] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [32] L. T. Summers, M. W. Guinan, J. R. Miller and P. A. Hahn, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 2041 (1991).
- [33] D. C. van der Laan and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052506 (2007).
- [34] D. C. van der Laan, T. J. Haugan and P. N. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027005 (2009).
- [35] D. C. van der Laan, *et. al*, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 072001 (2010).

Abbreviations

The following list categorizes the abbreviations used in this PhD Thesis alphabetically in the left column and a brief description of their meaning is given in the right column.

AFM	Atomic force microscopy
E_{ex}	Externally applied electric field
EMIs	Electric-field induced magnetic instabilities
FC	Field Cooling branch (referred to isofield magnetization curves $m(T)$)
FE	Ferroelectric (referred to a ferroelectric material)
FM	Ferromagnetic (referred to a ferromagnetic material)
FWHM	Full Width at Half Maximum (used in XRD analysis)
J_C	Critical current density
H	Externally applied magnetic field
MIIs	Magnetic Instabilities
MPB	Morphotropic Phase Boundary
OM	Optical Microscope
PE	Piezoelectric (referred to a piezoelectric material and/or substrate)
PMN-xPT	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$
PZT	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$
RFE	“ <i>relaxor</i> ”-ferroelectric
Sa	Surface roughness ($\langle Sa \rangle$, mean surface roughness)
SA_i	Symmetric axis of strain along $i=x, y$ (used in the piezoelectric characterization)
SC	Superconductor (referred to a superconducting material)
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	It refers to temperature, but when accompanies the value of H then is Tesla
T_C	Critical temperature
TMIIs	Thermo-Magnetic Instabilities
XRD	X-ray diffraction (refer to the technique)
ZFC	Zero Field Cooling branch (referred to isofield magnetization curves $m(T)$)

Chapter 1

Introduction to low- T_C superconductivity and piezoelectricity

1.1 Fundamentals of low- T_C superconductivity

This paragraph is dedicated to the phenomenon of superconductivity and provides a brief introduction to its basic properties. Since the under investigation material in this PhD Thesis is Niobium (Nb), which is a typical low- T_C superconductor (SC), the introduction is mainly focused on the corresponding theoretical models that describe superconductivity both microscopically and macroscopically for a low- T_C SC. Intentionally, the introduction does not deepen into superconductivity, but it provides the sufficient theoretical background necessary for understanding and interpreting the results in this dissertation. For more details in the phenomenon of superconductivity the reader is advised to study the following books that are alphabetically arranged, J. B. Ketterson ^[1], T. Matsushita ^[2], V. V. Schmidt ^[3], M. Tinkham ^[4] and M. Pissas ^[5].

i. General properties of a low- T_C superconductor

The discovery of superconductivity coincides with the liquefaction of Helium (^4He) that was achieved in 1908 by H. K. Onnes ^[6]. The cryogenic realization due to the availability of liquid Helium, made possible the study of the material properties as a function of temperature for temperatures down to below 4.2 K (which is the boiling temperature of liquid Helium at the pressure of 1 atm). Until then, the most prevailing idea regarding to the temperature dependence of the electric resistance was that it decreases gradually with decreasing temperature, while at low temperatures the scientists of that period believed that the electric resistance saturates to a plateau. The saturation value of the electric resistance had been ascribed to the imperfection in the crystal lattice of the elemental metallic materials. To exclude the influence of crystal imperfections in the values of electric resistance, in 1911 H. K. Onnes ^[7] studied the variation of the electrical resistance of Hg as a function of temperature, since Hg can be prepared easily in high purity. Surprisingly, instead of reaching to a plateau in the values of resistance at low temperatures, he observed that at 4.2 K the measured resistance of Hg dropped to zero. So, he assumed that below a specific temperature called critical temperature (T_C) the material is in a different state acting as a *perfect conductor* and thus he called this state superconductivity.

Apart from the *perfect conductivity*, the SCs exhibit *perfect diamagnetism*, when cooled down to temperatures below T_C . This phenomenon, known as Meissner effect, was discovered in 1933 by W. Meissner and R. Ochsenfeld ^[8]. It should be stressed that the physical origins of *perfect diamagnetism* in a SC differ from those of a normal diamagnetic material. Specifically, considering a *perfect conductor* (such as a SC below T_C) the Faraday law fails to describe the diamagnetic transition (at $T=T_C$) when a SC is placed inside a steady magnetic field. Thus, the Meissner effect is an independent feature of superconductivity that cannot be interpreted in terms of *perfect conductivity* in a SC. According to Meissner effect, if a SC is placed in a weak external magnetic field, \mathbf{H}_{ex} , and cooled below T_C , then the \mathbf{H}_{ex} is expelled from its interior by generating screening currents that flow through the surface and cancels the magnetic flux density within, as shown in figure (1.1). The feature of *perfect diamagnetism* in a SC highlights that the SC behaves as an ideal diamagnetic material with magnetic susceptibility $\chi_m=-1$ and zero magnetic induction ($\mathbf{B}=0$) inside the SC. However, the \mathbf{H}_{ex} is not entirely expelled from the bulk of the SC but it penetrates in a very small distance from its surfaces and it exponentially decays to zero within the interior of the SC. This distance is called London penetration depth (denoted as λ or as λ_L later in this chapter), in the name of brothers F. and H.

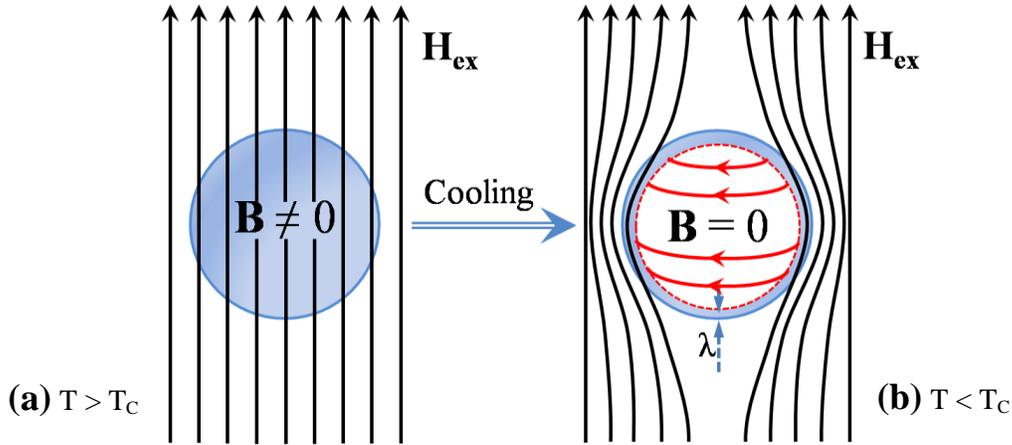


Figure 1.1: Schematic representation of Meissner effect considering a superconducting sphere that is placed in a weak external magnetic field, H_{ex} . (a) For $T > T_C$ the superconductor behaves as a normal and paramagnetic metal $B \neq 0$. (b) After cooling at $T < T_C$ the magnetic field is expelled from its interior by generating screening currents (red-solid lines), except from a thin surface layer that is penetrated by the H_{ex} in a depth equal to λ . Apart from this thin outer layer, the sphere behaves as an ideal diamagnetic material with $B = 0$.

London^[9], who in 1935 proposed two equations to describe the electrodynamic properties of a SC that acts both as a *perfect conductor* and as a *perfect diamagnetic* material.

The *perfect diamagnetism* in a SC cannot be sustained at relatively high magnetic fields. Specifically, at constant temperature below T_C , if the applied H_{ex} to a SC is greater than a defined value, then the SC will make a transition from the superconducting to its normal state and the magnetic flux penetrates entirely into the SC. This value of magnetic field constitutes another critical parameter of superconductivity that is called critical field (H_C). The H_C values of a SC depend on temperature T ($T < T_C$), $H_C(T)$, and similarly with the T_C is a material-dependent parameter. Another critical parameter of superconductivity is the critical current density (J_C), which characterizes the maximum lossless current that the SC is able to maintain without resistance. The J_C depends on both T and H , $J_C(T, H)$, while similarly to the others critical parameters the J_C vary among different materials. Despite the great effort that has been made during the last decades to increase the T_C in new chemical compounds, it should be noted that the J_C is the most important characteristic of SCs from the viewpoint of practical applications. For example, a conventional resistive conductor, such as Copper (Cu) wires, can carry a maximum current density on the order of 5 A/mm^2 at room temperature ($T = 300 \text{ K}$), while a superconducting wire made of the intermetallic compound of Nb and Sn, Nb_3Sn , can carry a J_C on the

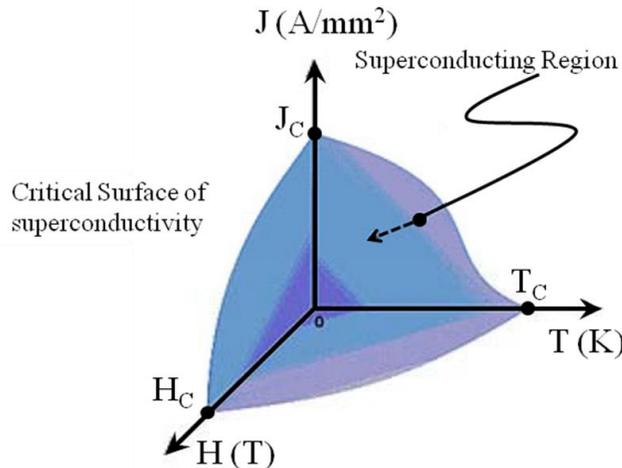


Figure 1.2: The phase diagram of the superconducting state is visualized by considering the dependence between the critical parameters (T_C , H_C and J_C) of a SC. The designed surface among the critical values is characterized as the critical surface of superconductivity, where the areas below this surface represent the superconducting state and the areas above it represent the normal state in a SC.

order of $5 \cdot 10^3 \text{ A/mm}^2$ (at $T=4.2 \text{ K}$ and $H_{\text{ex}}=5 \text{ T}$)^[2]. This significant property of the SCs sets them as candidate materials to replace common resistive conductors in several applications.

The critical parameters of superconductivity (T_C , H_C and J_C) will be discussed in details below in this paragraph by interpreting their origins and by showing their interdependence. Figure (1.2) visualizes qualitatively, in a three-dimensional rendering, the dependence between T_C , H_C and J_C . The interdependence of these critical parameters defines a critical surface of superconductivity, in a generic phase diagram of the superconducting state. From this surface and moving toward the origin, the material becomes superconducting, while for regions outside this surface the material is in its normal state that is expressed either as a paramagnetic state or as a resistive state of the material.

ii. Theory of low- T_C superconductivity

In this section the basic principles of superconductivity are presented under the perspective of the theories that describe superconductivity for low- T_C SCs. These theories are divided into two categories regarding the origins of superconductivity. A microscopic theory describes superconductivity in terms of interaction between electrons and lattice ions and a phenomenological theory describes accurately the macroscopic behavior of a SC based on general thermodynamic arguments.

a. Microscopic theory of low- T_C superconductivity

After the discovery of superconductivity an immense challenge had been emerged for theoretical physicists since the basic principles lying behind the phenomenon of superconductivity were remained unknown. The first evidence for considering the microscopic origins of superconductivity came from the isotope effect on T_C that is expressed by the relationship, $T_C M^\alpha = \text{const}$, where α is equal to 0.5. Independent experiments that were conducted in isotopes of Hg (^{202}Hg and ^{108}Hg)^[10,11] showed the strong dependence T_C on the mass of the nucleus of the atoms (M). The validity of isotope effect in many metallic and superconducting materials indicates that the lattice of ions in a metal is an active participant in creating the superconducting state. From the relationship of isotope effect it can be concluded that T_C is inversely proportional to the $M^{1/2}$ that reminiscent the dependence of the frequency (ω) on the mass of a typical oscillator M . In the microscopic analysis of superconductivity, this frequency is related to the vibrating frequency of the crystal lattice that is the Debye frequency (ω_D) and is the characteristic frequency of the quasiparticles called phonons.

In 1957, J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer^[12] published an extended theoretical work, known as BCS theory, which succeeded to explain the microscopic origins of superconductivity, for the so-called conventional superconductors. The BCS theory was based initially on a published work of Fröhlich^[13], who in 1950 proposed that an additional interaction between electrons can be indirectly attractive in a metal. Based on this assumption, the BCS theory demonstrates that when this indirect attractive interaction overcomes the direct Coulomb repulsion, the electrons interact pairwise and they form pairs of electrons, known as Cooper pairs. The formation of Cooper pairs of electrons through this indirect attractive interaction among them facilitates the superconducting state. Considering that a SC above T_C behaves as a metal, the microscopic picture of the SC in the superconducting state is drastically differed of its normal state, as it is schematically illustrated in figures (1.3.a-b). In the normal state the electrons move independently, as shown in figure (1.3.a), while in the superconducting state the electrons are bounded into Cooper pairs by an indirect attraction, as shown in figure (1.3.b). Specifically, in the superconducting state when an electron is travelling through the lattice of positive ions then it slightly distorts the surrounding lattice by pulling on the adjacent positive ions and causing phonons to be emitted. The motion of an electron leaves a continuous tail of deformed lattice and its trajectory is recognized from another electron as a region of increased positive charge and is attracted towards it. Hence, the attractive interaction between two electrons is mediated by phonons,

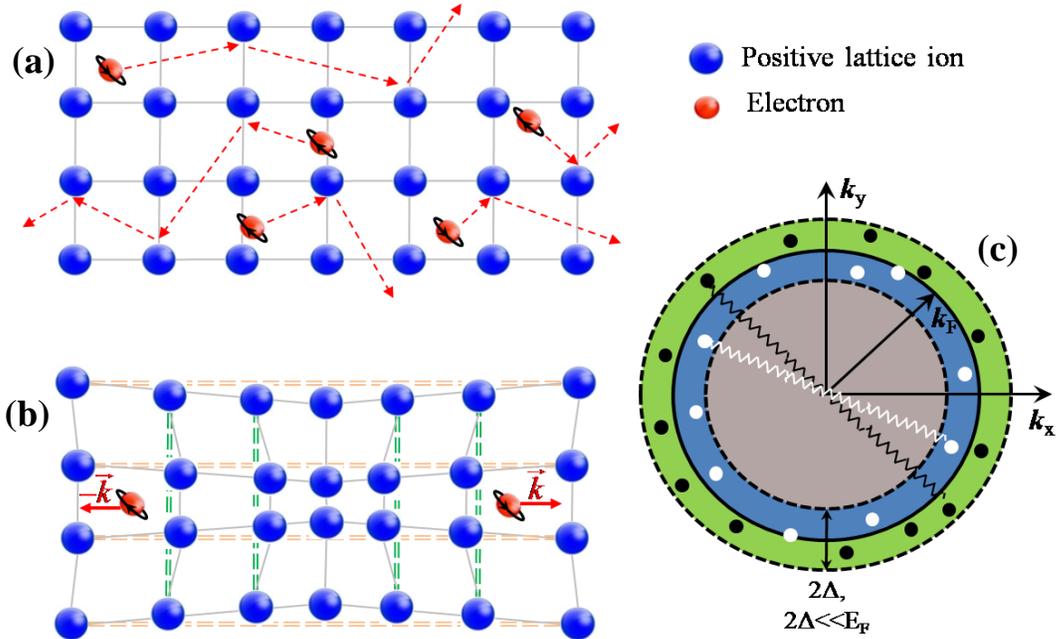


Figure 1.3: (a) A SC in its normal state ($T > T_C$) behave as a typical metallic element, where the electrons move independently through consecutive collisions with the lattice ions. (b) In the superconducting state ($T < T_C$) the move of an electron, (\mathbf{k}, \uparrow) , distorts the lattice and another electron with opposite momentum and opposite spin, $(-\mathbf{k}, \downarrow)$, is attracted towards it. (c) A cross-section of Fermi sphere in \mathbf{k} -space of the excited (paired) states in a SC. The black/white dots represent electron/hole excitations, while the wiggled lines represent the paired states among them. The wave vector \mathbf{k}_F at Fermi surface is much larger than the thickness of Fermi shell with thickness 2Δ around \mathbf{k}_F .

since the emitted phonons from one electron are subsequently absorbed from another electron. In order to sustain stronger the attractive interaction than the Coulomb repulsion, this indirect attraction between electrons takes place among electrons that are far apart (usually over hundreds of lattice spacing).

According to BCS theory, the indirect attractive interaction of electrons modifies the ground state of a SC that is located below the normal ground state of the metal, since the contribution of the attractive potential (denoted here as V) is negative and the total energy of the system is reduced. This reduction of the total energy means that the Cooper pairs have lower energy than the free electrons, while the maximum reduction is achieved when Cooper pairs are consisted of electrons with equal and opposite momentum (and opposite spin), described as (\mathbf{k}, \uparrow) and $(-\mathbf{k}, \downarrow)$. In a \mathbf{k} -space representation, as shown in figure (1.3.c), the excited states of Cooper pairs are placed in the vicinity of Fermi surface. In particular, an energy gap (Δ) opens around the Fermi energy (E_F) in order to separate the initial occupied states at Fermi surface (solid-line circle) from the excited states (dashed-line circles) with $E = E_F \pm \Delta$. For $E > E_F$ (green region for $|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|$) the excitation is electron-like in its behavior (black dots), while for $E < E_F$ (blue region for $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_F|$) the excitation is hole-like (white dots). The total energy of the excited states of electrons is minimized when the Fermi surface is spread into a spherical shell with thickness 2Δ around the initial Fermi surface, while 2Δ is much smaller than E_F itself ($2\Delta \ll E_F$). The magnitude of the energy gap Δ is on the order of the binding energy of a single Cooper pair and only electrons that occupy the states within a spherical shell of thickness 2Δ , are able to experience the attractive interaction. Since the attractive interaction comes from the exchange of phonons between the electrons, the maximum energy that can be exchanged is $\sim \hbar\omega_D$. Accordingly, the energy gap $\Delta(0)$ (at $T=0$ K) as calculated from the BCS theory is given by the following expression,

$$\Delta(0) = \hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0) \cdot V}\right] \quad (1.1)$$

where $N(0) \cdot V$ represents the interaction potential that is considered to be mainly attractive in BCS theory ($\lambda \equiv N(0) \cdot V$), with $N(0)$ the normal density of states at Fermi surface and $V \equiv V_{\text{el-ph}}$ the attractive potential due to electron-phonon interaction. For $N(0) \cdot V \ll 1$, the energy gap at $T=0$ K is $2\Delta(0) \approx 3.5k_B T_C$, while the energy gap Δ is decreased progressively to zero ($\Delta \rightarrow 0$) as temperature reaches T_C ($T \rightarrow T_C$) and Cooper pairs are broken through thermal processes. Finally, the expression of T_C according to BCS theory is given by,

$$k_B T_C = 1.14 \hbar \omega_D \exp \left[-\frac{1}{N(0) \cdot V} \right] \quad (1.2)$$

The superconducting electrons that form Cooper pairs behave coherently and there is a characteristic distance over which their density is changed, known as the intrinsic coherence length ξ_0 ($\xi_0 = \hbar u_F / \pi \Delta$, where u_F is Fermi velocity) as it was initially introduced by Pippard ^[14]. After the proposition of BCS theory, several experimental attempts were designed to test the predictions of this theory. Specifically, the Little-Park ^[15] experiment proved indirectly the formation of Cooper pair in a SC by studying the periodic variation of resistance when a H_{ex} is applied parallel to a thin walled superconducting cylinder. The energy gap in SCs was proved by Giaever in 1960 ^[16] through tunneling experiments (I-V characteristics) in structures consisting of two SC layers with an intermediate insulating layer, while experiments in the microwave absorption of a SC that were conducted by Townsend and Sutton ^[17], showed the temperature dependence of the energy gap.

b. Phenomenological theory of low- T_C superconductivity

The Ginzburg-Landau (GL) theory ^[18] provides a quantitatively description of superconductivity without the knowledge of the underlying microscopic mechanism. Based on general thermodynamic arguments and on the variational principle of quantum mechanics, the GL theory allowed the calculation of macroscopic quantities of a SC in the superconducting state. The GL theory is the first quantum theory of superconductivity and it is more physically transparent theory than the BCS theory. Despite the fact that the GL theory had been developed before BCS theory, it did not receive any remarked attention until 1959 when Gor'kov ^[19] showed that the GL theory can be derived from BCS theory and thus they are not two separate approaches. Specifically, Gor'kov showed that in some limiting cases the order parameter in the GL theory is proportional to the energy gap (Δ) of a SC in the BCS theory, proving that both theories are directly related to each other. Moreover, under certain conditions the GL macroscopic theory can be reduced to London theory.

The great success of GL theory is that it describes the macroscopic behavior of SCs and it provides the theoretical framework to understand the quantum properties on a macroscopic scale. For the mathematical formulation of GL theory, it was considered that the transition from one state (for instance, the superconducting state) to the other (that is now the normal state) is a second order phase transition. The GL theory has been developed in close analogy to Landau theory ^[20] for a ferromagnetic material, where the free energy around the Curie temperature is expressed as an expansion in powers of magnetization, \mathbf{M} . For the case of a SC, the order parameter of the superconducting state is described by a complex scalar quantity that is the macroscopic quantum wavefunction $\Psi = |\Psi(\mathbf{r})| e^{i\theta}$. The amplitude $|\Psi(\mathbf{r})|$ is assumed to be zero at the normal state (above T_C), while below and in the vicinity of T_C ($T_C - T \ll T_C$) the $|\Psi(\mathbf{r})|$ is small. Near T_C the Helmholtz free energy, F , of a SC can be written as a Taylor series of Ψ ,

$$F_S = F_N + a |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \dots \quad (1.3)$$

where the subscripts S and N refer to the superconducting and normal state, respectively. The terms that appear in equation (1.3), are restricted by the fact that F_S should be real-valued and thus $|\Psi|^2$ is the product of Ψ with Ψ^* ($|\Psi|^2 \equiv \Psi^* \Psi$), while also $|\Psi|^2$ is equal to the density of paired electrons in a SC ($|\Psi|^2 = n_s^* = n_s/2$).

The most important feature in GL theory is that it specifies correctly how a magnetic field is coupled to a SC. Specifically, in the presence of a magnetic field the free energy of the SC is expressed in terms of the

order parameter and its spatial variation. So, in the limit of $T \approx T_C$ (but below T_C) and in the presence of an external magnetic field (\mathbf{H}) the Gibbs free energy, G , of a SC can be written as,

$$G = F - \int d^3r \mathbf{H} \cdot \mathbf{B},$$

$$G_S = G_N + \int d^3r \left[a|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} | -i\hbar\nabla\Psi - e^*\mathbf{A}\Psi |^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \right] \quad (1.4)$$

where the third term in the square brackets of interval refer to the density of the kinetic energy for a particle with mass $m^*=2m$ and charge $e^*=2e$ in a magnetic field $\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}$, while the last two terms express the energy of the magnetic field. Aiming to find the functions of the order parameter $\Psi(\mathbf{r})$ and of the magnetic field $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ that minimize the free energy, two distinct cases should be considered. At the first case, it is assumed that both the Ψ and \mathbf{A} are constant. Now, requesting the minimization of Gibbs energy in respect to Ψ^* ($\partial G_S/\partial\Psi^*=0$) gives the first GL equation and the boundary condition for Ψ that are expressed as follows,

$$a\Psi + \beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m}(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2\Psi = 0 \quad \text{and} \quad (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2\Psi \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (1.5.a-b)$$

where \mathbf{n} is the vector normal to the surface of the SC. It is worth noting that if the variation of the Gibbs energy was taken with respect to Ψ then it will result in complex equations conjugate with the equations (1.5.a-b). At the second case where \mathbf{A} is considered to be variable, requesting the minimization of Gibbs free energy in respect to \mathbf{A} ($\partial G_S/\partial\mathbf{A}=0$) leads to the second GL equation that is expressed as,

$$\frac{\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}}{\mu_0} = -\frac{i\hbar e}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{2e^2}{m}|\Psi|^2\mathbf{A} \quad (1.6)$$

The GL equations are coupled differential equations and must be solved self consistently. According to the Ampere law the first order in equation (1.6) represents a current density, which in the case of a SC is mentioned as the supercurrent density that originates from Cooper pairs. Thus, the equation (1.6) can be re-written as,

$$\mathbf{J}_S = -\frac{e\hbar}{m}|\Psi|^2 \left(\nabla\theta + \frac{2\pi}{\Phi_0}\mathbf{A} \right) \quad (1.7)$$

where $\Phi_0=hc/2|e|$ is the quantum magnetic flux and θ is the phase of the wavefunction Ψ . Now, the boundary condition expressed in equation (1.5.b) can be understood as $\mathbf{n}\cdot\mathbf{J}_S=0$ and it means that the normal coordinate of \mathbf{J}_S is zero. This boundary condition is applicable only when a SC is in contact with an insulator (or with vacuum) and assures that there is no current flow through the interfaces of a SC.

Moreover, the GL theory enables the determination of the critical magnetic field (H_C) over which the superconductivity is totally suppressed. In the regime of weak magnetic field (lower than the critical magnetic field) the \mathbf{B} , deep inside the bulk of the SC, is equal to zero due to the Meissner effect. Thus, the difference between the free energy of a SC in a finite magnetic field ($G_{S,H}$) with a SC in zero magnetic field ($G_{S,0}=F_S$) should be equal to the stored energy by the field source. Namely,

$$G_{S,H} - G_{S,0} = \frac{H^2}{8\pi} \quad (1.8)$$

At $H=H_C$ the SC is in its normal state and hence the free energy $G_{S,H}$ reaches the free energy of the normal state, $G_{S,H}=G_N$ (that is equal to F_N in the absence of magnetic field). Consequently, the equation (1.8) becomes equal to,

$$G_N - G_{S,0} = F_N - F_S = \frac{H_C^2}{8\pi} \quad (1.9)$$

The solution of the equation (1.9) refers to the case of a homogeneous SC without external magnetic field, where the Ψ is not depend on \mathbf{r} and the expansion of F_S is expressed by the equation (1.3). From the requirement of minimum F_S it is found that the difference $F_N - F_S$ has the following solution,

$$F_N - F_S = \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (1.10)$$

Thus, from the (1.9) and (1.10) it becomes that,

$$H_C^2 = \frac{4\pi\alpha^2}{2\beta} \quad (1.11)$$

where α , β are the GL parameters that appear as the multiplying parameters of $|\Psi|^2$ and $|\Psi|^4$, respectively, in the initial expressions of free energy. The field H_C is often called the thermodynamic critical field and it can be characterized as the measure extent in which the superconducting state is preferred thermodynamically from the normal state.

iii. Elemental bulk low- T_C superconductors

Apart from the fundamental properties of low- T_C SCs that are described by the theoretical models, there are two important parameters that define their magnitude of values. These parameters are the coherence length (ξ) and the penetration depth (λ), which are called characteristic length scales. The ratio of these length scales (λ/ξ) is further used for the classification of low- T_C SCs into two principal categories with different macroscopic properties.

a. Characteristic length scales of low- T_C superconductors

Early studies of London brothers^[9] in the so-called local electrodynamics of SCs clarified the significance of λ (or λ_L owing to London brothers), while afterwards Pippard^[14] proposed a modification of the London equations in a non-local description by including the ξ_0 in his study. The results of these theories are not fulfilled for all low- T_C SCs, e.g. the Pb is described well by the London brothers' theory, while the Al is characterized as a Pippard SC. However, the GL theory provides a more accurate estimation of the characteristic length scales of a SC that is verified in the most cases of the low- T_C SCs. In the regime of GL theory, the ξ and λ are given as a function of the GL parameters a and β by the followings,

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4m|a|}} \quad \text{and} \quad \lambda = \sqrt{\frac{mc^2\beta}{8\pi|a|e^2}} \quad (1.12.a-b)$$

The comparative advantage of GL theory in respect to the theories of London and Pippard, is that both the ξ and the λ can be expressed as a function of temperature, due to the temperature dependence of the GL parameters $\alpha=a(T)$ and $\beta=\beta(T)$. Particularly, for T close to T_C ($T < T_C$) where the GL theory is valid and the parameter β is almost constant ($\beta=\beta(T) \approx \text{const}$), the temperature dependence of the characteristic lengths is, $\xi^2 \propto (1-T/T_C)$ and $\lambda^2 \propto (1-(T/T_C)^4)$.

Each characteristic length scale (ξ and λ) expresses the minimum distance over which the respective superconductive parameter can be spatially varied. Specifically, the physical meaning of ξ_{GL} is associated with the order parameter $\Psi(\mathbf{r})$ and it represents the length scale over which $\Psi(\mathbf{r})$ rises to its bulk magnitude, Ψ_0 . By considering the simplified case of a SC in one-dimension with the boundary condition $|\Psi(x=0)|=0$, then it can be easily concluded that the spatial variation of $\Psi(x)$ is proportional to $(1-e^{-\sqrt{2}x/\xi})$ which shows that in a distance equal to $\xi/\sqrt{2}$ inside the SC the $\Psi(x)$ approaches Ψ_0 , as shown in figure (1.4.a). The physical meaning of λ (or λ_L) is associated with the vector potential-magnetic field $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ and it represents the distance over which the magnetic induction ($\mathbf{B}=\nabla \times \mathbf{A}$) and the supercurrent ($\mathbf{J}_S=\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}$) are exponentially decayed

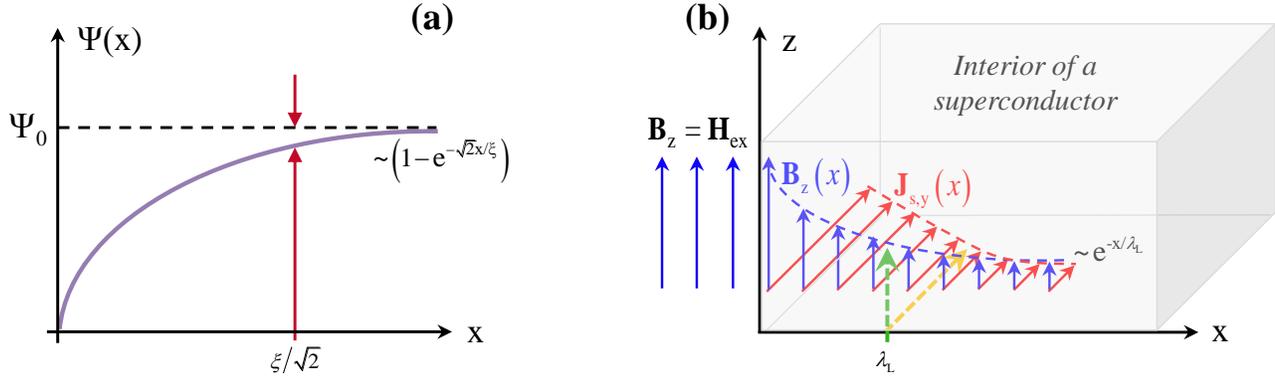


Figure 1.4: Schematic representation of the characteristic length scales of a SC. (a) Considering the boundary condition $\Psi(x=0)=0$, in an one-dimension problem, the order parameter rises to its bulk magnitude, Ψ_0 , in a distance equal to $\xi/\sqrt{2}$. (b) The magnetic induction $\mathbf{B}_z(x)$ and the supercurrent $\mathbf{J}_{s,y}(x)$ have a decay length equal to λ_L (or λ), while outside the SC the \mathbf{B}_z is equal to \mathbf{H}_{ex} and the \mathbf{J}_s is zero, as it is stated from the boundary condition of GL equations.

inside a SC, as shown in figure (1.4.b). Table (1.1) summarizes the values of intrinsic ξ_0 and of λ_L at $T=0$ K (extrapolated values) for some selected bulk low- T_C SCs.

The dependence of H_C on the characteristic length scales is unveiled by solving the (1.12.a-b) in respect to α and β and by including them to (1.11). Finally, the expression of H_C is given as follows,

$$\sqrt{2} H_C = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi \cdot \lambda} \quad (1.13)$$

Table 1.1: Characteristic length scales for selected bulk low- T_C SCs ^[21].

	Al	Cd	Sn	Pb	Nb
Penetration depth, $\lambda_L(T=0$ K), (nm)	16	110	34	37	36
Intrinsic coherence length, ξ_0 , (nm)	1600	760	230	83	38

b. Type I and Type II low- T_C superconductors

The characteristic length scales can be used to divide the SCs into two principal categories, known as Type I and Type II. The classification of the SCs is obtained by calculating the value of the dimensionless and almost temperature independent GL-parameter κ , which is defined as the ratio of the characteristic length scales, $\kappa = \lambda/\xi$. Around a critical value of κ that is $\kappa = 1/\sqrt{2}$ the surface energy of a SC is changed from positive when $\kappa < 1/\sqrt{2}$ to negative when $\kappa > 1/\sqrt{2}$. A SC with $\kappa < 1/\sqrt{2}$ (which means that $\lambda < \xi$) is characterized as Type I, while for $\kappa > 1/\sqrt{2}$ (which means that $\lambda > \xi$) a SC is characterized as Type II. Almost all bulk low- T_C SCs are Type I.

The two types of SCs behave similarly in their zero-resistance state ($R=0$) and in Meissner state ($\mathbf{B}=0$) as long as the magnitude of \mathbf{H}_{ex} (H_{ex}) is low. The difference between the two types of SCs lies in their magnetic response when the H_{ex} exceeds the H_C . For a Type I SC, when $H_{ex} > H_C$ the superconductivity is suppressed and the SC is in the normal state, as shown in the phase diagram of figure (1.5.a). However, in a Type II SC and for $H_{ex} > H_C$, the magnetic flux is penetrated partially to its interior and creates regions of normal state inside the SC. It was found that is energetically favorable for a Type II SC, to form a mixed state, where both normal and superconducting regions coexist above the H_C that is now called lower critical field and is denoted as H_{C1} . The mixed state appears for H_{ex} between the H_{C1} and the upper critical field (H_{C2}), which signifies that the SC is completely to its normal state, as shown in the phase diagram of figure (1.5.b).

The theoretical study of Abrikosov ^[22] in the mixed state of a SC, predicted that the magnetic flux penetrates to SC into a form of cylinders with their axis along the \mathbf{H}_{ex} , while each cylinder carries a quantum of magnetic flux, Φ_0 . These cylinders are called vortices. In each vortex the center is in normal state and

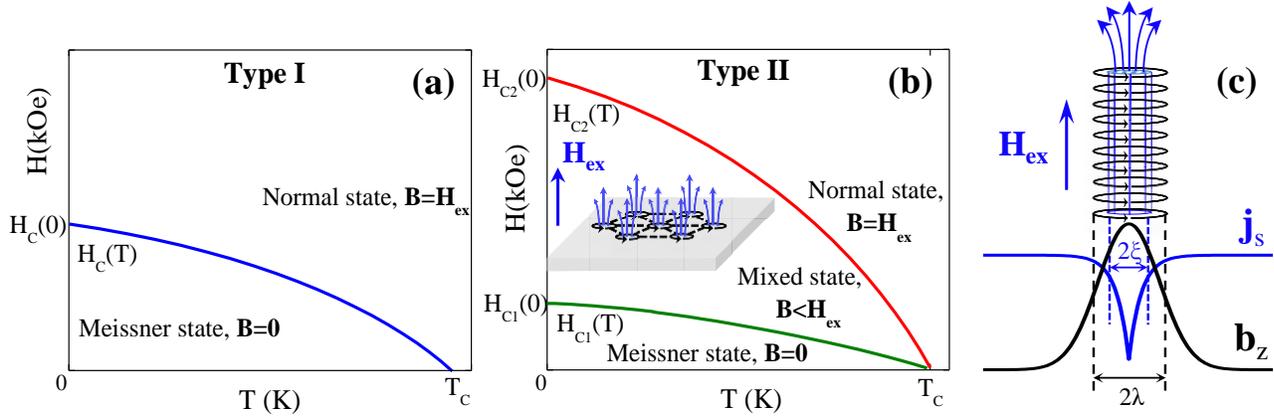


Figure 1.5: The phase diagrams of Type I and Type II SC are presented in (a) and (b), respectively. The inset of (b) illustrates schematically the formation of hexagonal pattern of vortices in the mixed state of a Type II SC. (c) The structure of an isolated vortex with respect to the characteristic length scales. The solid curves represent the spatial variation of j_s and b_z .

shielding currents circulate on the outside surface of it. The radius of a vortex is equal to ξ , while the flux quantum Φ_0 is restricted inside a radius equal to λ . A schematic drawing of an isolated vortex consisting of a normal core encircled by superconducting screening currents is given in figure (1.5.c). The sketches of figure (1.5.c) show the radial distribution of the *local* current density j_s (blue solid line), which is proportional to the n_s , and of the *local* magnetic induction b_z (black solid line).

In a Type II SC, as the H_{ex} increases above H_{C1} , the vortices will move deeper into the SC while simultaneously new vortices will penetrate the SC. When the density of vortices is high enough they will form a hexagonal pattern, which is depicted as inset in the phase diagram of figure (1.5.b). Eventually, when the H_{ex} reaches the H_{C2} , the density of the vortices is so high that the cores start to overlap and superconductivity is totally suppressed. The mixed state of a Type II SC is delimited by the H_{C1} and H_{C2} and their magnitude of value is dependent on the characteristic length scales of the SC. The magnitude of H_{C1} (that expresses the first penetration field) can be excluded easily from the GL theory by considering neglect interaction between the vortices, since at $H_{ex}=H_{C1}$ vortices enter abruptly to the SC. Finally, the expression of H_{C1} is given by,

$$H_{C1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{\lambda_L}{\xi}\right) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda(0)} \cdot \ln(\kappa) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (1.14)$$

As H_{ex} rises well above H_{C1} , the density of vortices is gradually increased and when $H_{ex}=H_{C2}$ the distance between vortices becomes less than ξ . Close to H_{C2} (slightly below H_{C2}) the order parameter is small and the linearized GL equations give accurately the expression of H_{C2} .

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(0)} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-1/2} \quad (1.15)$$

iv. Elemental thin films low- T_C superconductors

The study of elemental SCs in the form of thin films is of fundamental interest because there is a noticeable change in their superconducting properties when compared with the respective properties of their parent SCs in bulk form. This modification in the superconducting properties is revealed when one of the dimensions in a SC is lowered and it becomes comparable to the characteristic length scales of superconductivity. For the case of SCs in the form of thin films, this dimension is expressed by their thickness, d_{SC} .

Generally, when one studies thin films it should take into consideration the electron-mean free path (ℓ) which is another length scale and is related to the static disorder (such as point/correlated-like impurities)

and to lattice imperfections (such as dislocations) in the interior of thin films. For the case of SCs in thin film form there is a strong indirect influence of ℓ on the superconducting properties. In particular, at low values of d_{SC} , the increased disorder of thin films affects the amount of scattering and thereby contributes to the reduction of ℓ , which in turn causes peculiarities in the electron-electron^[23] and the electron-phonon^[24] interactions. Moreover, the shortening of ℓ with the reduction of d_{SC} both enhances λ and reduces ξ ^[25-26]. These simultaneous changes of the characteristic length scales upon thickness reduction increase the value of GL-parameter κ and hence it is reasonable to consider that SCs in thin film form behave as Type-II SCs. Since the nature of the superconducting state is strongly related to the magnitude of the characteristic length scales, their modification changes effectively the superconducting properties and eventually leads to the complete suppression of superconductivity below a value of d_{SC} .

The relationship between the length scales in elemental low- T_C thin films can be used to classify the SCs into well separated categories with different superconductive properties. In SC thin films of finite thickness ($d_{SC}=\text{constant}$), two distinct regimes can be considered in terms of intrinsic ξ_0 and ℓ depending on film disorder, the superconducting "clean" limit ($\ell \gg \xi_0$) and "dirty" limit ($\ell \ll \xi_0$). In the "dirty" regime both $\xi(T)$ and $\lambda(T) \equiv \lambda_{\text{eff}}(T)$ become dependent on ℓ and near T_C their expressions are^[4],

$$\xi(T) = 0.855 \sqrt{\frac{\xi_0 \ell}{1 - (T/T_C)}} \quad \text{and} \quad \lambda_{\text{eff}}(T) = \lambda(0) \sqrt{\frac{\xi_0 / 1.33 \ell}{1 - (T/T_C)^4}} \quad (1.16.a-b)$$

where the coefficients 0.855 and 1.33 were determined by the results coming from BCS theory at $T \approx T_C$. It should be noted that the penetration depth, λ , is replaced here by the effective penetration depth, λ_{eff} , due to the equivalence of a thin film SC to that of a *local* SC and there is no need for using the *non-local* approximation of Pippard. Moreover, the equations (1.16.a-b) show that in "dirty" limit the increased disorder (expressed by the reduction of ℓ) enhances the λ_{eff} and reduces the ξ . Finally, the dimensionless GL-parameter κ becomes different in the "clean" and "dirty" limit and the respective expressions of κ are given by the followings^[4],

$$\kappa|_{\text{"clean" limit}} = 0.96 \frac{\lambda(0)}{\xi_0} \quad \text{and} \quad \kappa|_{\text{"dirty" limit}} = 0.715 \frac{\lambda(0)}{\ell} \quad (1.17.a-b)$$

showing approximately that in the "dirty" limit the role of the coherence length is played by the ℓ . Since $\lambda(0) \gg \ell$, it becomes apparent that $\kappa|_{\text{"dirty" limit}} \gg 1$, which proves that SCs in thin film form are Type II SCs independently to their Type when they are in bulk form.

Another classification of SCs can be considered when d_{SC} is on the order of $\xi(T)$, since there is an interesting modification in the dimensional behavior of superconductivity. Specifically, the behavior of a SC film is referred as three-dimensional (3D) for $d_{SC} > \xi(T)$ and as two-dimensional (2D) for $d_{SC} < \xi(T)$. The dimensional crossover from 3D to 2D can be altered as the d_{SC} becomes equal to $\xi(T)$. This can be observed between individuals SCs with different d_{SC} , or for constant d_{SC} due to divergence of $\xi(T)$ near T_C . The dimensionality of a SC film is determined under the influence of a magnetic field, since a dimensional crossover is accompanied with a significant modification of the $H_{C2}(T)$ line. Generally, the 2D behavior of a SC is expressed from a power law in the temperature dependence of $H_{C2}(T)$ line, while the 3D behavior is expressed by a respective linear law in the $H_{C2}(T)$ line. There are several expressions that describe the $H_{C2}(T)$ line of a 2D SC in a parallel applied H_{ex} , depending on the film morphology (percolative structure, granular films) that originates strong modification in $\xi(T)$ ^[26-30]. For the general case of a "dirty" but homogeneous film (where the morphological contributor is excluded) the Ketterson expressions for the 3D and the 2D behavior of a SC in a parallel applied H_{ex} are the followings^[1,27],

$$H_{C2}^{3D}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0} \cdot \frac{1}{\xi^2(T)} \quad \text{and} \quad H_{C2}^{2D}(T) = \frac{\sqrt{12}\Phi_0}{2\pi\mu_0} \cdot \frac{1}{d_{SC}\xi(T)} \quad (1.18.a-b)$$

The modification of the $H_{C2}^{2D}(T)$ is based on substituting the $\xi^2(T)$ with the product $\xi_{//}(T) \cdot \xi_{\perp}(T)$, where $\xi_{\perp}(T)$ is replaced by the factor, $d_{SC}/\sqrt{12}$ for the 2D behavior of the SC.

Apart from the basic research in SCs in thin film form, there are a lot of applications based on elemental SC thin films. Elemental SCs in thin film form have been grown by a variety of deposition methods, like evaporation [31,32], sputtering [33-34], molecular beam epitaxy [35] and quench condensation [36,37]. Among all the elemental low- T_C SCs the Nb films are the most studied superconducting element, since it possesses the highest T_C ($T_C^{Nb}=9.25$ K). The robustness of superconductivity in thin films of Nb is utilized for a number of widely used applications such as hot-electron bolometer mixer [38], superconducting nanowire single-photon detector [39], rapid single flux quantum logic [40] and other fluxonic devices [41].

v. Critical temperature of low- T_C superconductors for weak and strong coupling

The superconducting state of low- T_C SCs is governed microscopically by the electron-phonon interaction, the strength of which is reflected directly on the values of the electron-phonon attractive potential λ (defined as $\lambda \equiv N(0) \cdot V_{el-ph}$). The value range of λ characterizes the SCs as, weak-coupled for $\lambda \ll 1$, intermediate-coupled for $\lambda \sim 1$ and strong-coupled for $\lambda \gg 1$. In each coupling regime the overall interaction potential $N(0) \cdot V$ is properly modified in order to include the contribution of Coulomb repulsive potential μ (defined as $\mu \equiv N(0) \cdot V_{el-el}$). Based on the BCS theory, where T_C depends exponentially on the reciprocal of $N(0) \cdot V$, several theoretical studies [42-45] achieved to estimate accurately the T_C in each coupling regime. These theoretical studies are summarized in the first part of this paragraph. However, when one studies SCs in thin film form the $N(0) \cdot V$ is further modified. Independent to coupling regime of the bulk material, the T_C expressions for thin films should include parameters that reflect secondary effects presented in thin films. A convenient way to reveal the influence of secondary effects in the T_C values of thin films is to study the T_C variation as a function of d_{SC} , known as size effect. This will be discussed in the second part of this paragraph.

Weak and strong coupling low- T_C bulk superconductors

The BCS theory is valid in the weak coupling regime ($\lambda \ll 1$), which means that the E_F is the dominant energy and the binding energy $\Delta(0)$ (the energy gap at $T=0$ K) between the electrons of a Cooper pair is much smaller than E_F (approximately $k_B T_C \approx 10^{-4} \cdot E_F$). Note that the T_C expression (1.2) in BCS theory results after considering that the dimensionless thermodynamic ratio $2\Delta(0)/k_B T_C$ becomes approximately equal to 3.53, which interprets that $\Delta(0)$ is comparable to $k_B T_C$. The numerical factor 3.53 has been verified experimentally ($\Delta(0)$ estimated by tunneling experiments) as the most met value among the low- T_C SCs. Moreover, this ratio can be used as the experimental parameter that defines the coupling strength, instead of using the numerical estimated parameter λ . The Table 1.2 summarizes the value of the dimensionless coupling strength $2\Delta(0)/k_B T_C$ with the respective T_C values for some selected low- T_C SCs.

Table 1.2: *The dimensionless ratio of coupling strength and the T_C for selected low- T_C SCs [21].*

	Al	Sn	In	Nb	Pb
$2\Delta(0)/k_B T_C$ (dimensionless coupling strength)	3.30	3.50	3.60	3.80	4.38
T_C (K)	1.14	3.72	3.40	9.20	7.19

Initially, the BCS theory considers the ratio $2\Delta(0)/k_B T_C$ as a universal constant that is stated to be independent on the involved material. The validity of BCS theory is delimited in the value range of coupling strength $(2\Delta(0)/k_B T_C) < 3.6$. However, the BCS theory fails to predict accurately the T_C for some elemental SCs, such as Pb and Nb, e.g. the experimental value for Nb is $T_C^{\text{exp}} = 9.50$ K while the expected theoretical value (for $\lambda = 1.18$) is $T_C^{\text{BCS}} \sim 134$ K^[5]. This is due to some simplifications made in BCS theory and should be overcome when considering the strong coupling regime. Specifically, BCS theory neglects the Coulomb repulsive interaction between electrons, while around the cutoff energy given by the ω_D (ω_D , Debye energy) the energy gap becomes equal to zero for $\omega \geq \omega_D$ and equal to $\Delta(0)$ for $\omega < \omega_D$.

In 1960 Eliashberg^[42] proposed a theory that goes beyond the BCS theory by considering that superconductivity results from the competition of opposite effects that are the attractive electron-phonon interaction and the repulsive electron-electron Coulomb interaction. However, the Coulomb interaction cannot be introduced easily, since it has a large energy scale and a correspondingly short interaction time scale. Thus, the Coulomb potential μ is replaced by the Coulomb pseudo-potential μ^* due to retardation effects, which is expressed as,

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \cdot \ln(E_F / \hbar \omega_D)} \quad (1.19)$$

The differences between the time scales $\hbar/E_F \approx 2\pi/\omega_p$ (ω_p the plasma frequency of electrons at E_F) and $2\pi/\omega_D$ gives rise to retardation effects. In particular, the retarding time of electron-phonon interaction $\Delta t = 2\pi/\omega_D$ is greater than the retarding time of electron-electron interaction $\Delta t' = 2\pi/\omega_p$ ^[46]. This means that the retarded attraction (mediated by phonons) between two electrons acts well after the two electrons meet each other. This time delay is sufficient for the two electrons to be separated by a distance at which the Coulomb repulsion is small enough. It was concluded that for this case, the μ^* values should range below 0.2 ($\mu^* \leq 0.2$), for elemental low- T_C SCs. Apart from the contribution of Coulomb repulsive interaction, Eliashberg considers that the energy gap for $\omega < \omega_D$ becomes frequency-dependent, $\Delta(\omega)$ (actually it was considered as $\Delta(\mathbf{k}, \omega)$), which originates from the phonon dispersion relation.

Based on Eliashberg theory, McMillan^[43] has constructed an empirical equation of T_C by generalizing the BCS result (by following the exponential dependence of T_C on the interaction potential) in a modified interaction potential $N(0) \cdot V$. According to BCS theory, the increase of T_C is attributed to the respective increase of phonon frequency that is expressed by the pre-exponential factor of equation (1.2). Since BCS theory fails to describe accurately the increased T_C values of some SCs (such as Nb), McMillan suggested an alternative mechanism that can lead to the increase in the values of T_C . This mechanism is the phonon-softening mechanism and it attributes the increased values of T_C to the decrease of the effective phonon frequency. Thus, he proposed a modification in the interaction potential of a SC, which is given as $N(0) \cdot V = (\lambda - \mu^*) / (1 + \lambda)$. In this expression, the difference $(\lambda - \mu^*)$ corresponds to the opposite effects regarding the electrons interactions, while the $1/(1 + \lambda)$ is a renormalized factor comes from the included electron-phonon effects. Finally, the T_C expression according to McMillan generalization is given by,

$$k_B T_C = \frac{\hbar \omega_{\text{in}}}{1.2} \cdot \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (1.20)$$

where ω_{in} is the weighted average of phonon frequencies and is given by the following relationship,

$$\omega_{\text{in}} = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{a^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega \right) \quad (1.21)$$

while the electron-phonon coupling parameter λ is given here as,

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1.22)$$

where $\alpha^2 \cdot F(\omega)$ is the electron-phonon spectral density with α^2 the mean effective parameter of the electron-phonon coupling at Fermi surface. Notably, the $\alpha^2 \cdot F(\omega)$ plays an important role for characterizing the retardation effects in the electron-phonon coupling strength and hence in superconductivity. The prefactor $\hbar\omega_{\text{in}}/k_{\text{B}}1.2$ (or $\omega_{\text{in}}/1.2$ when consider that $\hbar=k_{\text{B}}=1$) in the expression (1.20) is approximately equal to $\Theta_{\text{D}}/1.45$ and sets the validity of McMillan expression for metals with phonon density of states similar to Nb. Thus, the McMillan expression provides a rather good description for intermediate-coupled low- T_{C} SCs, with $\lambda \leq 2$. It is worth noting that in McMillan expression the T_{C} is changed respectively on how fast the λ changes in comparison to the μ^* . Therefore, if λ changes faster than μ^* the T_{C} is increased, else it is decreased.

Later, Allen and Dynes^[44] reanalyze the Eliashberg theory in the limit of strong coupling regime ($\lambda \gg 1$) and they recommended that the energy gap is linear proportional to λ . Eventually, they proposed that the expression (1.20) can be reduced to the,

$$T_{\text{C}} \approx 0.18 \cdot \left(\lambda \langle \omega^2 \rangle \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

where $\langle \omega^2 \rangle$ is the mean-square average phonon energy. This expression indicates that the T_{C} can be increased either with the continuously increase of λ (in contrast to McMillan's prediction of a maximum $\lambda \approx 2$), or when high-frequency of phonons exists in the strong-coupling regime.

Critical temperature for low- T_{C} thin films SCs – T_{C} size effect

In a bulk low- T_{C} SC the existing theories, in respect to its coupling regime, predict accurately T_{C} . However, independent to the coupling regime, the growth of low- T_{C} thin films SCs discloses some additional effects (such are surface effects and increased disorder) that modify the values of T_{C} of the SC. To reveal what are these additional effects and how they affect the T_{C} values in low- T_{C} thin films SCs, it is necessary to study the evolution of T_{C} values with the d_{SC} reduction, known as the T_{C} size effect. Next, the theories that explain the T_{C} size effect are summarized below briefly for the case of Nb films.

It has been proved experimentally that in Nb films the T_{C} is decreased monotonously with the reduction of d_{SC} ^[31,47-51]. However, the T_{C} suppression is a longstanding theoretical issue, regarding the involved mechanisms when the thickness is reduced. The theoretical models that explain the T_{C} suppression can be classified into distinct categories by considering different physical origins, such are the localized effects^[52,53], and the proximity effect with the surrounding materials^[54,55].

Referring to the localized effects the increased disorder is the main parameter that leads to the suppression of the superconducting state. According to the Edisawa-Maekawa-Fukuyama (EMF) theory^[52] the increased disorder (as d_{SC} is decreased) reduces the Coulomb screening which in turn reinforces the pair-breaking through the enhanced Coulomb repulsive interaction. The Finkelstein model^[53] enriches the EMF theory by considering the combined action of both the Coulomb interaction and the spin interaction of electrons. In both models, the T_{C} is correlated indirectly to the film thickness, since the disorder modifies initially the sheet resistance (R_{\square}) which is subsequently expressed as a function of film thickness. Many experiments have been performed to validate these models in homogeneously disordered thin Nb films, but the experimental results showed some consistency with the theory. The EMF theory has been verified experimentally by Quaterman^[31], while in most of the experimental studies the EMF theory implies non-realistic results^[48-50]. The main reason for the inconsistency is due to the difficulty to obtain the same quality of Nb films in terms of disorder, since Nb films are extremely sensitive on deposition conditions.

Referring to the proximity effect, it is assumed that a layer of normal metal (NM) is formed on top of the SC layer resulting to the degradation of the superconducting properties. In general, when a SC is in intimate contact with a NM layer some degree of phase coherence develops in the NM, while also there is a

pair-breaking effect in the SC at the length scale of the coherence length. This causes the reduction of the interaction potential $N(0) \cdot V$ in the SC and the effective interaction potential $N(0) \cdot V|_{\text{eff}}$ can be expressed as,

$$N(0) \cdot V|_{\text{eff}} = \frac{N_{\text{NM}}(0)^2 V \cdot d_{\text{NM}} + N_{\text{SC}}(0)^2 V \cdot d_{\text{SC}}}{N_{\text{NM}}(0) \cdot d_{\text{NM}} + N_{\text{SC}}(0) \cdot d_{\text{SC}}} \quad (1.24)$$

where the notations NM, SC referred to the normal and to superconductive layer respectively. It was shown by Cooper^[54] and later by deGennes^[55] that in the limit where d_{NM} and d_{SC} are less than the coherence length ($d_{\text{SC}}, d_{\text{NM}} \ll \xi_0$, known as ‘‘Cooper’’ limit) T_C is reduced. Exactly this approximation (the proximity effect in ‘‘Cooper’’ limit) is the one that is implemented for the case of elemental thin films of low- T_C SCs, in order to interpret the variation of T_C with the reduction of d_{SC} (T_C size effect). For the case of elemental thin films, the NM layer is not another element that is deposited on top of the SC, but is a conductive oxide layer that is formed on top the surface of the SC. This model is based on a more realistic scenario compared with other models, since the elemental low- T_C SCs suffer from oxidation when exposed in ambient conditions and their oxides are not superconductive. Based on the modified McMillan model for T_C ^[43] that is applied at the ‘‘Cooper’’ limit, the final expression of T_C as a function of d_{SC} can be written in the following form,

$$T_C = T_{C0} \cdot \exp\left(\frac{\ell - 2d_{\text{NM}}}{N(0)V \cdot (d_{\text{SC}} - 2d_{\text{NM}})}\right) \quad (1.25)$$

where T_{C0} is the value of T_C of the elemental low- T_C SC in bulk form.

Besides the above mentioned models, Simonin proposed an alternative explanation for the T_C suppression based on the reduction of the order parameter near the superconductive surfaces^[56]. Specifically, he modified the boundary conditions in the superconductive GL free energy by including a surface term. Finally, the T_C suppression due to d_{SC} reduction is given by the following,

$$T_C = T_{C0} \cdot \left[1 - \frac{2C\xi^2(0)}{d_{\text{SC}}}\right] \quad (1.26)$$

where C is a constant whose microscopic origin is related to the electron-phonon coupling strength and density of states in the bulk SC. The product of the terms C and $\xi^2(0)$ is defined as the critical thickness, $d_m \equiv 2C\xi^2(0)$, at which superconductivity is totally suppressed. Despite the generality of the expression (1.28) as a product of the GL theory, it should be mentioned that C parameter oversimplifies all the included mechanisms which subsequently may lead to an over/under-estimated parameters, as stated in^[57].

v. Critical state model: critical current and thermo-magnetic instabilities

Up to now, the equilibrium properties of a SC (T_C and H_C) have been briefly discussed, in terms of the respective theoretical models that describe them. Another critical parameter of superconductivity that is met only in Type II SCs is the critical current density, J_C . The J_C is manifested by the irreversible magnetization behavior (magnetic hysteresis) of a Type II SC and is usually related to the non-equilibrium properties of the SC. To understand the origin of J_C some details about the mixed state should be taken into consideration.

In the mixed state, although a SC has zero electric resistance it does not behave as a *perfect diamagnetic* material, since the magnetic flux penetrates inside the SC in the form of magnetic flux-lines (vortices). In the case of an ideal and homogeneous SC the interaction between vortices is repulsive and leads to a stable state where vortices are distributed uniformly in a hexagonal-like lattice of vortices. If an electric current density, J , is applied to a SC in its mixed state, then the induced Lorentz force ($F_L = J \times B(H_{\text{ex}})$) between the magnetic vortices and J , causes their movement. Since the core of vortices is in normal state, their motion is associated with the energy losses in a SC. These energy losses in a SC, due to flux motion, are evidenced as a finite value of resistivity in the SC, called flux-flow resistivity.

The presence of defects (structural irregularities) in the interior of a SC changes the interaction between vortices, since the defects act as pinning sites that prevent their motion. These defects are classified into point-like defects (like impurities), columnar-like defects (dislocations) and planar-like defects (grain boundaries, voids, spatial inhomogeneities). As long as the force of a pinning site (F_P) is stronger than F_L , the vortices will be trapped and the current density J flows without causing flux motion (zero electric resistance). Thus, the stronger the F_P , the greater value of J is required to overcome the F_P and hence to cause the depinning of vortices. The maximum value of J that maintains the vortices pinned, is referred as the critical current density J_C and the state of the SC where the F_L is balanced by F_P is referred as critical state. For $J > J_C$ the SC does not go abruptly to its normal state but it passes through an intermediate resistive state due to the motion of vortices. The critical state of a SC is characterized as a meta-stable non-equilibrium state since vortices are not reaching their equilibrium position because of their interactions with the defects in the SC.

Critical state model

The critical state model provides a phenomenological description for the magnetic hysteresis loop of a Type II SC where the pinning sites have equal strength (in terms of F_P) and they are distributed uniformly in the interior of SC. Specifically, in a SC under the influence of a changing H_{ex} , electric currents are induced to flow in a way that shields the interior of the SC from the changing H_{ex} . The distribution and the magnitude of these currents are well described by the critical state model. In terms of magnetization as H_{ex} increases (up to H_{C2}) vortices move towards to the center of the SC, while new vortices are entered by the edges of the SC. Thus, the vortices are re-arranged into another meta-stable state where all vortices are pinned in a new position and by this way the critical state is re-established in the SC for each H_{ex} . Eventually, the vortices will form a flux density gradient with a maximum at the edge of the SC and a minimum at a certain distance from the edges, as it is schematically presented in figure (1.6.a). Within the depth of this flux front the B and the J have certain values, while outside of this depth and inside the SC they are both equal to zero.

The first model that elaborates on such a critical state has been proposed by C. Bean^[58-60] and his pioneered work attracted the attention of theoretical scientists who studied the Bean model in several geometries of a SC^[58-66]. The most suitable geometry, which serves the purposes of this introduction, is this of an infinite superconducting slab at y direction (like a thin film), with width $2W$ at the x direction and with thickness d_{SC} , as shown in figure (1.6.a). Considering that the external magnetic field is applied parallel to the z direction, $H_{ex,z}$, the spatial variation of the magnetic field induction, B_z , (figure (1.6.b)) gives rise to supercurrents in the SC that are along the y direction, J_y (figure (1.6.c)) The progressive increase of $H_{ex,z}$ leads to extended regions of $\pm J_C$ (as depicted by the arrows) into the film until they reach the center of the SC. By further reducing $H_{ex,z}$ (that is below H_{C2}) the supercurrents will progressively change direction starting from the slab surface while the magnetic field distribution will remain unchanged until the original current is completely wiped out. Notably in the limiting case of a thin film, where the thickness of the superconducting slab d_{SC} is much smaller than its width W ($d_{SC} \ll W$), there is a modification in the direction of the $H_{ex,z}$ that should be taken into account. Specifically, the $H_{ex,z}$ wraps around the superconducting thin film and has a tangential component at the x direction ($H_{ex,x}$) of opposite signs on the top and bottom of the film. It is worth noting, that because of demagnetization effects, the field at the edges of the film ($B_{edge,z}$) is much larger than the applied field, ($B_{edge,z} \cong (2W/d_{SC})B_{ex,z}$)^[65], as shown in figure (1.6.b).

Generally, in Bean model the J_C is independent on the $H_{ex,z}=B_z$ and is proportional to the magnetization width, Δm , ($J_C \propto \Delta m$; $\Delta m \equiv |m_{(-)} - m_{(+)}|$) between the ascending ($m_{(+)}$) and the descending ($m_{(-)}$) branches of a magnetization loop. Finally, the expression of J_C for a rectangular shaped SC (such as a thin film) is given as follows^[66],

$$J_C = \frac{20 \cdot \Delta m}{a(1 - (a/3b))} \quad (1.27)$$

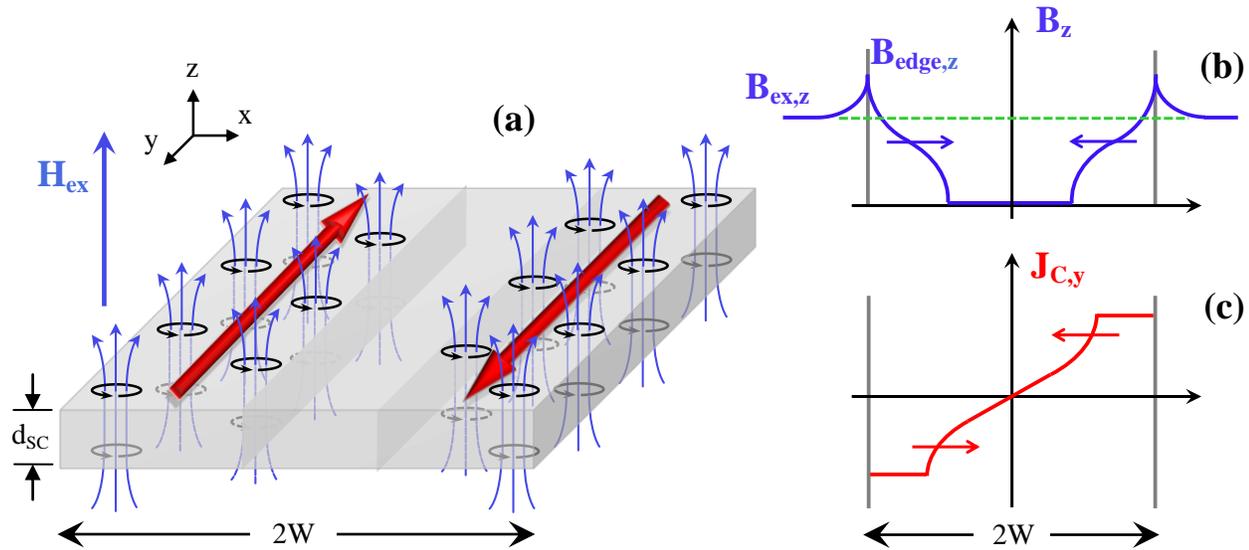


Figure 1.6: (a) Schematic representation of the mixed state of a Type II SC, where the flux-lines (vortices) are entered from the edges by forming a flux gradient with a maximum at the edge of the superconductor and a minimum (no vortices) at a certain distance from the edges. The red solid arrows show the direction of the induced critical current density $\pm J_c = J_C$. The origin of the coordinate system is at the center of the slab (film). The magnetic field induction inside the SC and the current density profiles for a film are shown in (b) and (c). The arrows indicate the progression of the profiles as the H_{ex} increases.

where a and b denote the length and the width of the rectangular shaped SC. The Bean model encloses essential simplifications such as (i) the equality $|J|=J_C$ that is considered to be constant and exactly the same in the penetrated regions while $|J|=0$ in the non-penetrated regions, (ii) the independency of J_C on the local flux density, (iii) the assumption that surfaces do not constitute barriers (which is crucial when one studies SC thin films) and (iv) the consideration of the critical state as a quasistatic state of a SC. Several modifications of the Bean's critical state model have been proposed to deal with a more realistic situation in a Type II SC like the Kim model^[68], the fixed pinning model^[69,70] and the generalized model^[71].

Thermo-Magnetic Instabilities

As discussed above, the critical state (as expressed by the Bean model) can be characterized as a self-organized state of a SC, since a small variation of the applied H_{ex} will cause the redistribution of the pinned vortices in order to maintain constant J_C everywhere in the SC. However, the critical state is not always a stable state in a SC and it may collapse when transient disturbances can propagate to the interior of the SC^[72].

The transient disturbances are caused by the respective transient release of energy in the SC, while the critical state in a SC collapses when the amount of the release energy is slightly higher from a threshold value of energy. The threshold value of energy in the critical state is associated with the interplay between three energy scales, the interaction energy between the flux-lines related to the F_L that drives them towards the center, the pinning energy related to the F_P that holds them in a stationary position and the thermal disorder energy which describes local heat dissipation (joule effect) due to the flux-lines motion. Disturbances that may cause the collapse of critical state through releasing energy in the interior of a SC are the thermo-magnetic instabilities (TMIs). The composite name of these instabilities outlines the origins of these transient disturbances in a SC. In particular, the TMIs describe instabilities that are triggered by the local heating that is generated by the variation of the magnetic field, H_{ex} .

The creating mechanism of TMIs follows a repetitive process of positive feedback and thus a small and local perturbation at the beginning can quickly evolve to a widespread perturbation without any other external stimulus. One can describe the development of TMIs as a loop of interconnected processes starting from a small perturbation, such as the variation of H_{ex} . In particular, the variation of the H_{ex} induces local

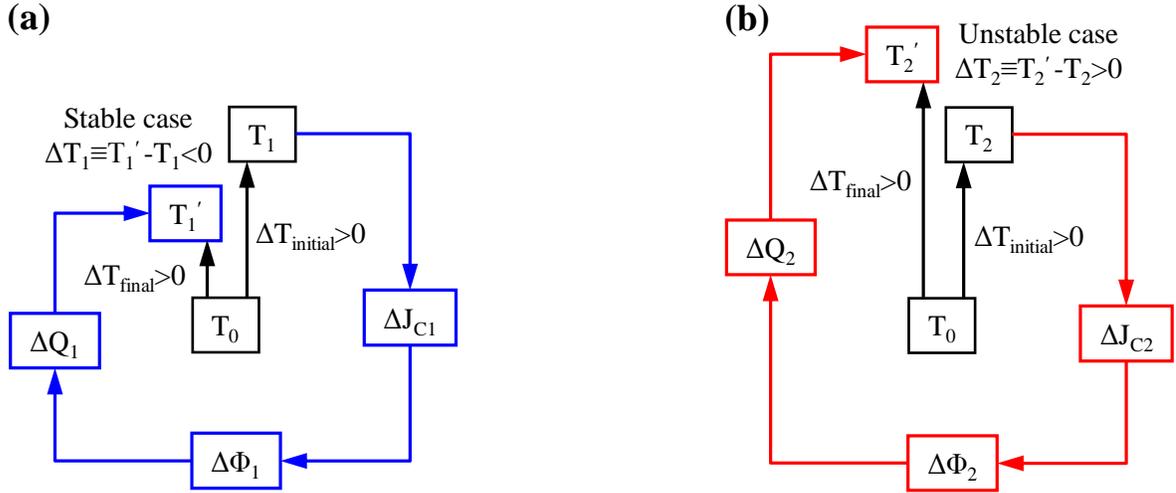


Figure 1.7: Schematic representation of the interconnected feedback processes that are intrinsic to a SC for (a) the stable case ($\Delta T_1 < 0$) of critical state where the TMIs are not being developed and (b) the unstable case ($\Delta T_2 > 0$) where the critical state collapses and the TMIs are being developed in the SC.

heating owing to the motion of vortices. The local heating ($\Delta T_{\text{initial}} > 0$) changes the value of J_C that is adjusted to a new and lower value $J_C' < J_C$ ($\Delta J_C = J_C' - J_C < 0$) relevant to the altered temperature. This subsequently reduces the strength of pinning forces making easier for vortices to overcome the pinning barriers and allows more vortices to penetrate into the SC. Thus, the magnetic flux inside the SC is increased ($\Delta \Phi > 0$). Finally, the energy dissipation produced when vortices move (ohmic losses) causes the release of additional heat ($\Delta Q > 0$) that leads to the local increase of temperature ($\Delta T_{\text{final}} > 0$). Depending on the relation between $\Delta T_{\text{initial}}$ and ΔT_{final} the critical state can either remain stable (figure (1.7.a)) under these perturbations or become unstable (figure (1.7.b)). In the unstable case, the initial vortex motion gives rise to a vortex avalanche (or else flux jump) that sweeps along the motion of several others vortices and propagates towards the center of the SC.

In principle, the development of TMIs in a SC is favored when a thermal fluctuation is able to destabilize the critical state of the SC. To study the stability of critical state, one should consider how the vortex lattice reacts in local heating. To do so, the contribution of heat dispersion against the magnetic diffusion is examined under two distinct conditions that represent different processes of heat transfer inside a SC in the flux-flow regime [72]. According to the adiabatic approximation of local heating that corresponds to materials with low thermal conductivity (such are the high- T_C SCs; $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ for textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1.8}$ ceramics), when a flux jump occurs there is no heat-exchange with surrounding environment and the heat transfer due to the motion of vortices is negligible. Under these conditions, the TMIs are developed only when the magnetic diffusion process is faster than the thermal dispersion inside the SC. This approximation correlates directly the appearance of TMIs with the sweeping rate of the magnetic field and the relaxation time. Thus, fast H_{ex} rates that are accompanied with short relaxation time promote the appearance of flux jumps in the SC. Oppositely, according to the dynamic approximation of local heating that corresponds to materials with high thermal conductivity (such are the elemental low- T_C SCs; $54 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ for bulk Nb), the heat transfer with surrounds is allowed and the TMIs are developed when the thermal dispersion process is faster than the magnetic diffusion process. For both the adiabatic and the dynamic approximation, the stability of critical state can be preserved when the following condition is satisfied,

$$\frac{s^2}{\varepsilon} \left| J_C \frac{dJ_C}{dT} \right| < 1, \quad (1.28)$$

where s is the characteristic sample dimension and ε is either equal to C/μ_0 for the adiabatic approximation (C is heat capacity) or equal to κ/ρ for the dynamic approximation (κ is the heat conductivity and ρ is the resistivity) [72]. The expression (1.28) shows that the appearance of TMIs is related directly to the J_C values

and to its temperature dependence through the derivative dJ_C/dT , while is related indirectly to the heat capacity, the thermal conductivity and the electrical conductivity of the SC.

The TMIs are observed usually for small H_{ex} around the first penetration field ($H_{ex} > H_{C1}$) and at low temperatures ($T \ll T_C$), while they disappear progressively with the increase of H_{ex} and for temperatures close to T_C owing to the respective reduction of J_C (where the heat capacity exhibit a peak of maximum heat capacity at T_C). The TMIs can be recognized experimentally through the magnetization jumps that appear in dc magnetization curves $m(H)$ (abrupt drops of magnetization to zero) [73-77]. Direct observations of TMIs can be obtained through real-time magneto-optical imaging techniques, where features of TMIs such as the size of flux avalanches and their pattern of propagation can be revealed [78-80]. Finally, it should be noted that the presence of TMIs in a SC is of particular technological interest since it limits significantly the current-carrying ability of a SC and thus is a parameter that should be taken into account for the design and the optimum operation of a SC.

1.2 Fundamentals of piezoelectricity

In this paragraph a qualitative description of the phenomenon of piezoelectricity is given briefly. This introduction starts with presenting the general properties of all piezoelectric (PE) materials and continues with the study of piezoelectricity in a sub-class of PEs that is the ferroelectrics (FEs). More specific topics in the phenomenon of piezoelectricity that are useful for interpreting the results in this PhD dissertation, are described only for a special class of FEs that are the “*relaxor*”-ferroelectrics (RFEs) and mainly of those belonging to the compound family of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT). More details about the phenomenon of piezoelectricity can be found in the books of B. Jaffe *et. al.* [81], O. E. Mattiat [82], M. E. Lines, A. M. Glass [83], T. Ikeda [84] and Y. H. Xu [85], while more specific issues can be found in the handbook edited by Z. G. Ye [86].

i. General properties of piezoelectricity

Piezoelectricity was discovered by Curie brothers (Pierre and Jacques Curie) in 1880 [87] when they studied a number of crystal structures, such as tourmaline, quartz, topaz, cane sugar and Rochelle salt. Specifically, they reported that surface charges (that manifests the electric polarization) are induced when materials with these structures are stressed mechanically. This electromechanical behavior that is reflected by the coupling between the electric polarization and the mechanical stress (force per surface area of the applied force, $\sigma = F/A$) is attributed as the main property of the PE materials and is characterized as the direct piezoelectric effect. One year later, G. Lippman [88] predicted theoretically the converse piezoelectric effect, according of which the PE materials are deformed or strained macroscopically (strain expresses the change in the length per the original length of the material, $S = \Delta l/l$) when an electric field, E_{ex} , is applied to them. The converse piezoelectric effect was confirmed experimentally by Curie brothers.

The microscopic origin of the piezoelectric effect is related to the lack of a center of symmetry in the crystallographic unit cell of the PE materials. This non-centrosymmetric crystal symmetry can support the existence of spontaneous polarization in a unit cell, which means that the polarization along this unique polar axis exists even at a zero applied field (electric and mechanical). Accordingly, in a non-centrosymmetric unit cell, the relative displacement of the ions under the influence of mechanical stress (compressive or tensile strain) leads to the generation of electric polarization, or conversely the application of an E_{ex} causes its deformation. Among the 32 point groups only 20 are non-centrosymmetric and exhibit piezoelectricity [81-85], while only 10 of them possess spontaneous polarization (that are the polar groups). The materials that belong in these 10 polar groups are called pyroelectrics and they exhibit a change in their spontaneous polarization

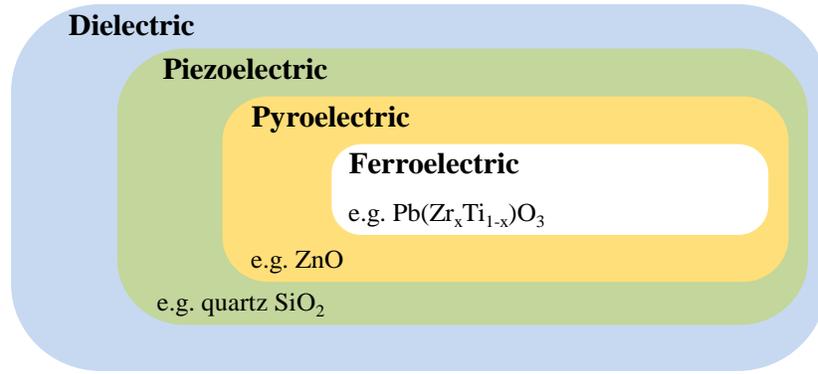


Figure 1.8: Schematic illustration of the subdivisions of dielectric materials. In each sub-class of the piezoelectric materials, a representative example of a material is given.

when temperature changes. The pyroelectric materials include a sub-class of material in which an applied E_{ex} can reorient the spontaneous polarization between the crystallographically equivalent states ^[82]. These materials are referred as ferroelectric (FE) materials and they are only artificial (man-made) PE materials, e.g. ceramics $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), in contrary to the natural-made PE materials, e.g. quartz SiO_2 that are not characterized as FE materials. Figure (1.8) summarizes all the above mentioned categories as subdivisions of the general category of dielectric materials. Moreover, as it is shown in figure (1.8), all the FE materials are PEs but not all PEs are FEs.

For the study of piezoelectricity several parameters can be used to express the properties of the PE materials and also to discriminate the piezoelectric ability among different PE materials. Such parameters are the relative dielectric permittivity (ϵ_r), the piezoelectric strain coefficients (d), the piezoelectric voltage coefficients (g), the elastic compliance (s), the elastic stiffness (h) and the electromechanical coupling factor (k). Since these parameters include vector quantities in their definition, their symbols appear with the subscript notation (ij) that indicates the directions of these vectors. From the above mentioned parameters only the first one (that is the $\epsilon_r \equiv \epsilon_{r(ij)}$) is related to dielectric properties of the PE materials, while all the others referred to the piezoelectric properties of them. Specifically, the ϵ_r is a dimensionless parameter of the materials and is included in the definition of the electric displacement D as,

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{r(ij)} \cdot E_{ex,k} \quad (1.29)$$

where $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m is the constant dielectric permittivity of vacuum. The $\epsilon_{r(ij)}$ is a complex number and its imaginary component reflects the dielectric losses ($\epsilon_r'' = \epsilon_r' \cdot \tan \delta$). The first subscript, i, of $\epsilon_{r(ij)}$ indicates the direction of D and the second, k, the direction of the applied E_{ex} . The $\epsilon_{r(ij)}$ is a material dependent parameter the values of which may vary from hundreds up to tens of thousands among different FE materials.

For the mathematical formulation of the parameters that characterize the piezoelectric properties it is necessary to distinguish the cases of the direct and of the converse piezoelectric effect by choosing properly the independent variable. Since the piezoelectric effect is a coupling effect between the mechanical stress and the electric polarization, the discrimination of the direct and the converse piezoelectric effect is based on separating the cause from the result. Specifically, in the direct piezoelectric effect a voltage is produced when the material is mechanically stressed, while in the converse piezoelectric effect the deformation of the material is resulted from the application of E_{ex} . The direct and the converse piezoelectric effect are illustrated schematically in figures (1.9.a-b), respectively. By choosing as the independent variable either the mechanical stress (σ_i) that ascribes the direct piezoelectric effect or the electric field ($E_{ex,k}$) that ascribes the converse piezoelectric effect, the piezoelectric strain coefficients d_{ik} can be given by the following expressions,

$$d_{ik} = \left(\frac{\partial D_k}{\partial \sigma_i} \right)_{E_{ex}} \quad \text{and} \quad d_{ik} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_{ex,k}} \right)_{\sigma} \quad (1.30.a-b)$$

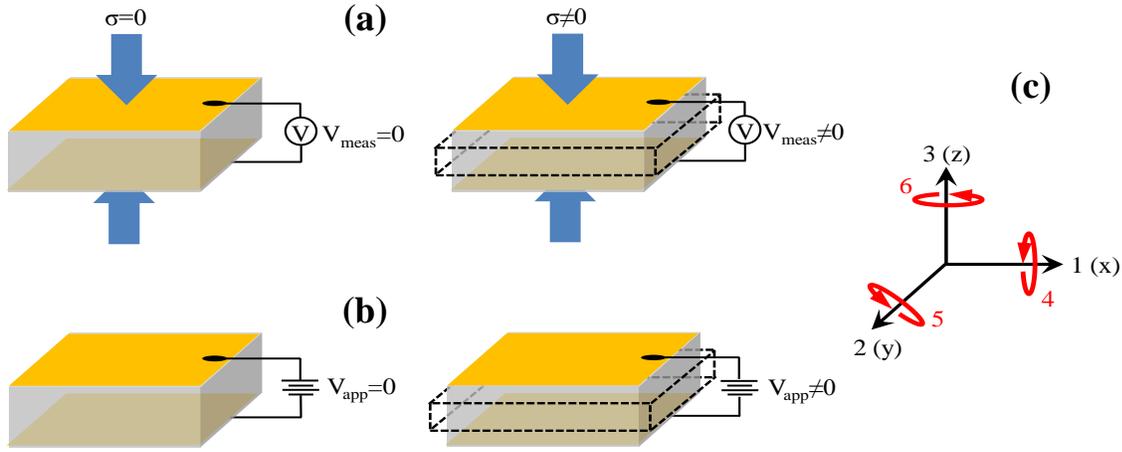


Figure 1.9: Schematic illustration of (a) the direct and (b) the converse piezoelectric effect. (a) An applied external stress induces polarization that is measured as voltage (V_{meas}) in an attached voltmeter. (b) The application of an external voltage (V_{app}) results to a deformation of the PE material. (c) A Cartesian coordinate system that describes the direction of the piezoelectric response at any cause. The notations 4, 5 and 6 represent the shear mode of deformation around the respective orthogonal axes.

The d_{ik} coefficient of (1.30.a) is given in units of pC/N and expresses the generated polarization (through electrical displacement) per unit of applied σ_i , while the d_{ik} coefficient of (1.30.b) is given in units of pm/V and expresses the strain S_i of the PE material per unit of the applied $E_{ex,k}$. The strain piezoelectric coefficient d_{ik} and especially that of the converse piezoelectric effect (expression (1.30.b)) is used mainly for the appropriate selection of a PE material in actuator applications^[81]. By keeping the electrical displacement D_i , and the stress σ_i as the independent variables the resulting piezoelectric voltage coefficients g_{ik} for the inverse and the converse piezoelectric effect are given as,

$$g_{ik} = \left(-\frac{\partial E_{ex,k}}{\partial \sigma_i} \right)_D \quad \text{and} \quad g_{ik} = \left(-\frac{\partial S_k}{\partial D_i} \right)_\sigma \quad (1.31.a-b)$$

The g_{ik} coefficient of (1.31.a) is given in units of V·m/N and signifies the development of $E_{ex,k}$ per unit of the applied σ_i , while the g_{ik} coefficient of (1.31.b) is given in units of m²/C and expresses the strain S_k of the PE material per unit of the applied D_i . The voltage piezoelectric coefficient g_{ik} and especially that of the direct piezoelectric effect (expression (1.31.a)) is important for assessing a material's suitability for sensor applications (e.t.c microphones and vibration pickups)^[81]. In both coefficients (d_{ik} and g_{ik}) the first subscript, i , represents the direction of the applied field (electric field or mechanical stress field), while the second subscript, k , represents the direction of the generated quantity, which for the case of strain may lying not only along the 1, 2 and 3 directions but also along the 4, 5 and 6 directions, as shown in figure (1.9.c).

In addition to the piezoelectric coefficients of strain and voltage (d_{ik} and g_{ik}), the study of the piezoelectric ability in a PE material requires the knowledge of some other parameters such are the elastic coefficients of compliance s_{ik} and stiffness h_{ik} . The elastic compliance s_{ik} is the produced strain in a PE material per unit of the applied stress ($s_{ik}=S_k/\sigma_i$) and is the reciprocal of the Young's modulus that represents the degree of elasticity in a PE material. The elastic stiffness h_{ik} expresses the mechanical resistance showing a PE material in response to an applied force ($h_{ik}=F_k/\Delta l_i$) and is strongly related to a degree of freedom in a clamped PE material. Apart from above mentioned piezoelectric coefficients there is another dimensionless coefficient that is used to determine the efficiency of the piezoelectric effect (either the direct or the converse piezoelectric effect), the piezoelectric coupling coefficient (k_{ik}). This coefficient is related to the conversion of energy between the mechanical and electrical energy and is an indicator of the effectiveness with which a PE material converts energy. The k_{ik} is defined as the ratio of the useable converted energy to the total energy taken up by the PE material and it is expressed as,

$$k_{ik} = \sqrt{\frac{\text{mechanical (electrical) energy converted to electrical (mechanical) energy}}{\text{input mechanical (electrical) energy}}} \quad (1.32)$$

High k_{ik} values imply low energy loss and low heat generation, which are essential for piezoelectric transducers and actuators^[81]. Notably, a well-designed PE system can exhibit efficiencies that exceed 90%. It should be noted that in the k_{ik} values given by the expression (1.32) the dielectric and mechanical losses are not taken into account.

ii. Piezoelectric and ferroelectric materials

The most studied sub-class of PE materials is the FEs due to their extensive utilization in numerous applications. The FEs are oxides with the chemical type ABO_3 (or more generally $A(B^I B^{II})O_3$) and exhibit perovskite structure. The unit cell in a perovskite structure can be viewed as a cubic arrangement of ions, where the A ions (which is a monovalent A^+ or a bivalent A^{2+} ion) are placed at the edges, the oxygen ions O^{2-} are at the face centers and finally the B ion (which is a tetravalent B^{4+} or a pentavalent B^{5+} ion) fills the cubic center. This cubic phase is observed only at high temperatures, while owing to the centrosymmetric structure of the cubic phase the $A(B^I B^{II})O_3$ is also characterized as paraelectric phase. The paraelectric behavior of FEs justifies the fact that due to the high symmetry of the cubic structure, there is not any preferred direction along of which the spontaneous polarization can be developed. However, the FEs undergo a structural phase transition upon cooling and ferroelectricity is observed only below a characteristic temperature that is called Curie temperature (T_{Curie}) of the material. Figures (1.10.a-b) illustrate schematically the unit cell of a ferroelectric material with the general type $A(B^I B^{II})O_3$ under the perspective of a phase transition. At $T > T_{Curie}$ the cubic structure ($a=b=c$) is related to the paraelectric phase (figure (1.10.a)), while at $T < T_{Curie}$ the tetragonal structure ($a=b \neq c$) is related to the ferroelectric phase that is associated with the appearance of spontaneous polarization (figure (1.10.b)). The direction of spontaneous polarization among the equivalent polarization directions enables the relative displacement of the central ion, B^I or B^{II} as shown in figure (1.10.b), which is associated with the appearance of piezoelectricity in FEs.

In typical FE materials, the spontaneous polarization is decreased when increasing temperature and it finally disappears either continuously or discontinuously at $T=T_{Curie}$. The way of which the spontaneous polarization disappears at $T=T_{Curie}$ reflects the order of the phase transition. For instance, if the spontaneous polarization goes to zero in a continuous way at $T=T_{Curie}$ the phase transition is characterized as 2nd order, otherwise an abrupt and discontinuous reduction to zero of the spontaneous polarization characterizes a 1st

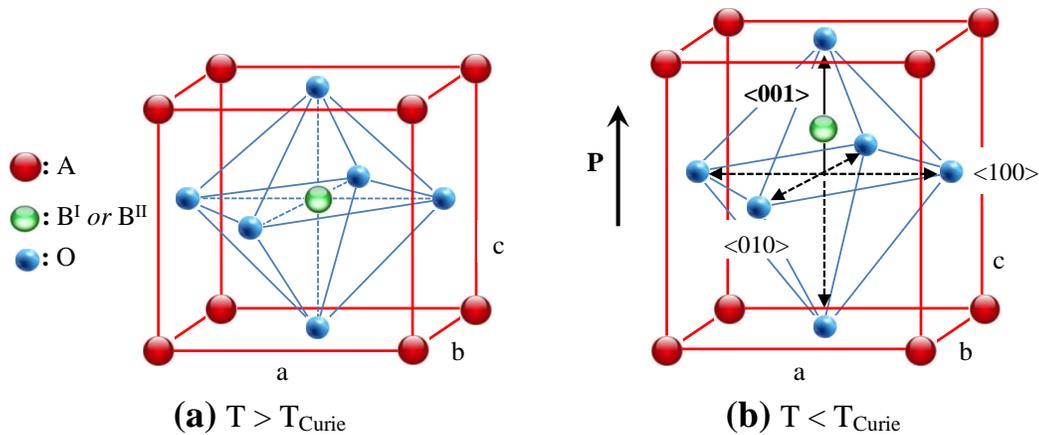


Figure 1.10: Schematic representation of the unit cell of the perovskite structure in a ferroelectric oxide with the general type $A(B^I, B^{II})O_3$. (a) The cubic phase ($a=b=c$) at $T > T_{Curie}$ and (b) the tetragonal phase ($a=b \neq c$) at $T < T_{Curie}$. The solid arrow in (b) along the crystallographic direction $\langle 001 \rangle$ shows the displacement of the central ion (B^I or B^{II}), which is proportional to polarization direction (P). The other dashed arrows indicate the equivalent 5 polarization directions in a tetragonal phase structure.

order phase transition. Despite the spontaneous polarization, the order of phase transition can be described by the temperature dependence of the relative dielectric constant. Accordingly, the continuous or discontinuous change of $1/\epsilon_r(T)$ of the Curie-Weiss law above T_{Curie} is ascribed to a 2nd or a 1st order phase transition, respectively. Different FE materials exhibit different order of phase transition around T_{Curie} . However, apart from the ferroelectric phase transition at T_{Curie} , several other structural transitions in the ferroelectric phase are observed either by decreasing temperature or by modifying the stoichiometry (that is the compositional analogy of B^I and B^{II} ions in $A(B^I B^{II})O_3$) and eventually a very interesting phase diagram (T vs composition- x) for FEs is created. In some FEs, the thorough study of this phase diagram revealed a surprising feature that is strongly related to their enhanced piezoelectric activity. Specifically, in the boundary between two different structural phases there is a narrow range of stoichiometry where both structural phases coexist. This boundary is called morphotropic phase boundary (MPB) and is a temperature independent boundary [81-86]. The coexistence of two or more phases at the MPB enables multiple directions of spontaneous polarization, which facilitates its reorientation during electric field variation. The increased availability among different polarization orientations improves the electromechanical coupling and thus the piezoelectric properties are enhanced. More details about the MPB are examined below for particular FE materials.

The most common feature of all FEs that distinguishes them from the class of pyroelectric materials and also justifies their name comes up when one studies the changes in polarization due to the progressive changes of the applied E_{ex} at constant temperature below T_{Curie} . The variation of polarization upon changing the E_{ex} traces a typical hysteresis loop, which reminiscent of the ferromagnetic hysteresis loop of magnetization, as shown in figure (1.11.a). Owing to the hysteresis behavior of P - E_{ex} loop, the polarization reversal process is ascribed to the thermodynamic processes of nucleation, growth and coalescence of ferroelectric domains. Thus, in the virgin state of the FE material and at relatively weak E_{ex} the polarization varies linearly with the increase of E_{ex} , since the application of E_{ex} causes the formation of domain nuclei. By the further increase of E_{ex} the nuclei are grown, the ferroelectric domain walls are moved irreversibly and the polarization increases non-linearly with E_{ex} . In relatively high values of E_{ex} the FE material becomes poled (obtaining a mono-domain state) and the polarization tends to saturate in the value P_s , which is the equilibrium polarization that corresponds to the spontaneous polarization. When E_{ex} reduces gradually to zero the polarization is progressively decreased, while at $E_{ex}=0$ the polarization, P_r , is non-zero and remains in this remanent state until the E_{ex} is further increased at higher negative values. Upon reversal of E_{ex} the polarization continues to decrease but its direction is not reversed. The reversal of polarization is achieved when the E_{ex} exceeds at a certain value of field called coercive field E_C ($|E_{ex}| > |E_C|$). At $E_{ex} = -E_C$ the polarization is zero and by increasing the magnitude of E_{ex} above E_C the saturation of the reversed polarization is reached.

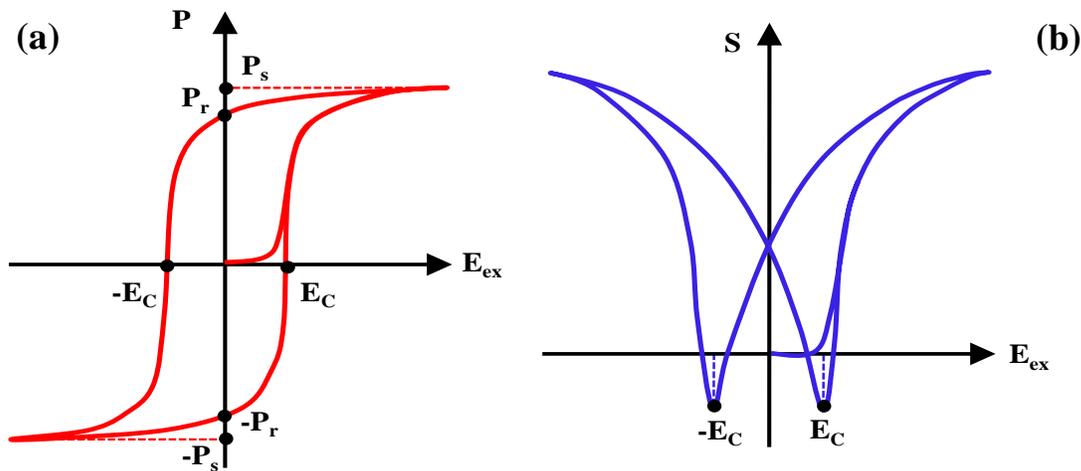


Figure 1.11: Qualitative presentation of (a) P - E_{ex} hysteresis loop and (b) S - E_{ex} butterfly hysteresis loop for a typical ferroelectric and piezoelectric material.

In addition to the P- E_{ex} hysteresis loop, the polarization switching by E_{ex} in FEs leads to the strain-electric field (S- E_{ex}) hysteresis, as shown in figure (1.11.b). The S- E_{ex} hysteresis loop (called also as butterfly loop) is due to three types of effects. One is the typical converse piezoelectric strain effect of the lattice structure, and the other two are due to switching and movement of non-180° domain walls, whose contribution on the piezoelectric properties depends on the structural symmetry of FE materials [89]. The two peaks in the S- E_{ex} loop signify the changes in the character of strain (from compressive to tensile strain and vice versa), while the respective electric field values along the S- E_{ex} loop coincide with the E_C values along the P- E_{ex} loop. However, in contrary to the remanent polarization state of the P- E_{ex} loops, the remanent strain state of the S- E_{ex} loops is placed in the center of the butterfly loop. This fact gives rise to the so-called linear piezoelectric effect. Specifically, in the remanent strain state the application of an E_{ex} that is less than the E_C , results to an almost linear variation of strain, which takes positive values (tensile strain) for $E_{ex}>0$ and negative values (compressive strain) for $E_{ex}<0$. It should be noted that the linear piezoelectric effect does not involve any domain switching mechanism.

Regarding the piezoelectric properties, the FE materials with perovskite structure can be classified into two main categories, the normal-FEs and the “*relaxor*”-FES (RFEs). The characteristics of these two main types are examined separately below for two representative examples. The lead zirconate titanate ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ or else PZT) is examined as a typical normal-FE material and the lead magnesium niobate-lead titanate solid solution ($(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ or else PMN-xPT) is examined as a typical RFE material. The PMN-xPT will be discussed in more details, since this PE material is used as the PE substrate in the artificial structures studied in this PhD Thesis.

a. Normal-ferroelectric materials (PZT)

A typical example of a normal-FE material is PZT, which is continuously studied due to its extensive utilization in several commercial applications, such as electromechanical actuators, sensors and transducers [81,90,91]. The ferroelectric properties of PZT do not differ from those mentioned above as general properties of FEs. Accordingly, the dielectric susceptibility ($\epsilon'(T)$) follows the Curie-Weiss law with a sharp transition to zero at T_{Curie} and the P- E_{ex} , S- E_{ex} loops are similar to the respective ones presented in figures (1.11.a-b).

The piezoelectric properties of PZT ceramics are strongly dependent on their composition, which for the case of pure PZT ceramics is reflected directly to the stoichiometry x . Aiming to improve the piezoelectric properties of pure PZT ceramics several compositional modifications have been proposed [81-85,91-96]. These modifications in the composition of pure PZT ceramics are based on the element substitution of the B-sites (B^I - or B^{II} -sites) of unit cell with metallic dopants and the modified PZT ceramics are simply called as doped PZT ceramics. The piezoelectric properties in doped PZT ceramics can be tuned properly by using donor or acceptor dopants. Donor dopants (such as Nb^{5+} , Sb^{5+} on Ti^{4+} sites or La^{3+} on Pb^{2+} sites) give rise to the “soft” behavior, while acceptor dopants (such as Fe^{3+} and $Mn^{3+,2+}$ on Ti^{4+} sites) lead to “hard” behavior of PZT. Accordingly, “soft” (“hard”) PZT shows low (high) E_C and increased (decreased) ϵ_r . Among “soft” and “hard” PZT ceramics, the first one exhibits better piezoelectric ability. The enhanced piezoelectric properties in “soft” PZT ceramics is attributed to the increased domain wall mobility.

More details about the properties of normal-FEs are given for the simple case of pure (undoped) PZT ceramics and their properties will compare with the respective ones of pure RFEs. Pure PZT ceramics has the typical perovskite structure, as it is depicted in figure (1.9.a-b), where the B^I - and B^{II} -sites are occupied by the isovalent Zr^{4+} and Ti^{4+} cations, respectively. Among all compositions, the stoichiometry near the MPB (that is for $x \approx 0.52$) is the one that ensures the optimization of the piezoelectric properties [97-102]. Here, the MPB has been identified as a phase boundary that separates the tetragonal phase (Ti-rich phase) for $x < 0.52$, from the rhombohedral phase (Zr-rich phase) for $x > 0.53$, while the two phases coexist in the intermediate regime of x . Recent structural studies in a certain group of pure PZT ceramics, reported the presence of a monoclinic phase

in the narrow range of the MPB ^[100-102]. Figure (1.12.a) shows a representative phase diagram of pure PZT ceramics, while table 1.3 summarizes the values of some piezoelectric coefficients for a PZT with composition at the MPB.

Table 1.3: Piezoelectric coefficients for PZT ^[91] and PMN-xPT ^[116,117] materials that are composed at MPB.

	d_{33} (pm/V)	g_{33} (10^{-3} Vm/N)	s_{33} (10^{-12} m ² /N)	k_{33}
Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ , with $x \approx 0.52$	600	25	16.5	0.75
(1-x)Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ - xPbTiO ₃ , with $x \approx 0.30$	2500	32	57.5	0.94

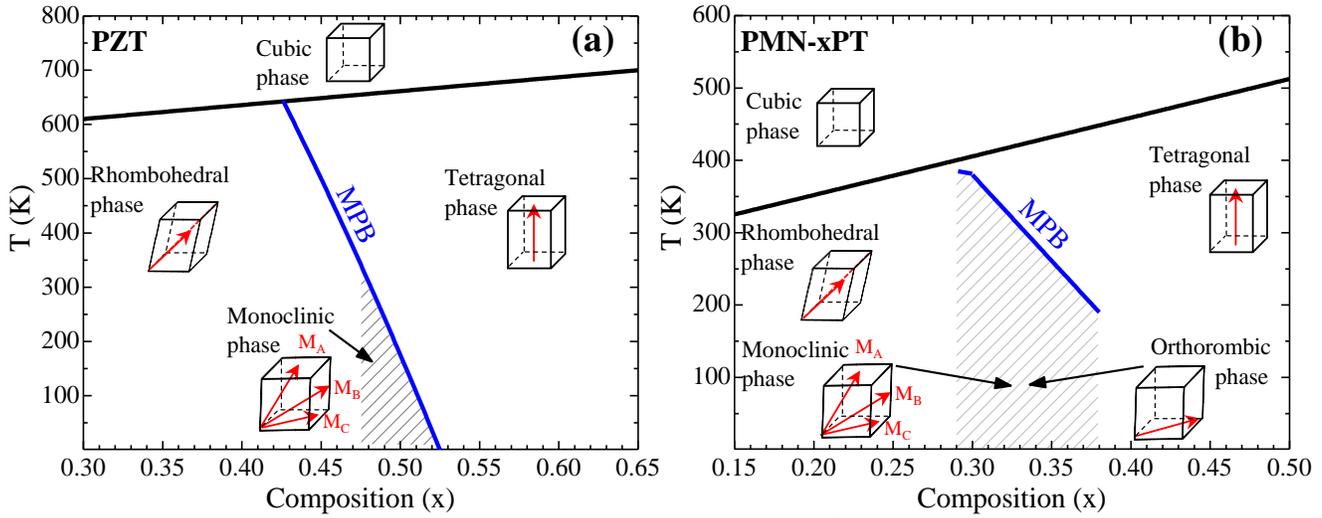


Figure 1.12: Phase diagram of (a) Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ normal-FE material ^[96] and (b) (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ a typical RFE material ^[117,122].

b. Relaxor-ferroelectric materials (PMN-xPT)

The RFEs have been intensively studied during the last decades due to the ultrahigh values of the piezoelectric coefficients and the optimized electromechanical coupling. The normal-FEs and the RFEs materials can be distinguished by qualitative differences in their physical properties. Particularly, in normal-FEs the real part of dielectric susceptibility, $\epsilon'(T)$, follows the Curie-Weiss law with a sharp transition at T_{Curie} , whereas in RFEs the $\epsilon'(T)$ shows a diffusive transition in a range of T_{Curie} that does not mark a typical ferroelectric-paraelectric phase transition ^[103,104]. The sharp drop at T_{Curie} in normal-FEs, is replaced by a broad and rounded peak of maximum ϵ' at a characteristic temperature T_m in RFEs (T_m can be given by the empirical expression, $T_m = 5 \cdot x \cdot 10$, where x represents the PT content). This rounded peak at T_m marks a glass like transition ^[105] and sets the RFEs as the electric analogous of spin-glasses. Moreover, the RFEs exhibit strong frequency dispersion in the peak position of $\epsilon'(T)$ at T_m and in the magnitude of $\epsilon'(T)$ below T_m . Specifically, the T_m moves to higher temperatures with increasing frequency indicating dielectric relaxation processes in RFEs. Finally, the polarization in normal FEs goes to zero at $T = T_{Curie}$, while in RFEs the polarization extends beyond the T_m ^[106]. The combination of two main properties, the dispersive dielectric response and the diffusive phase transition around the T_m ^[103,104,106,107] justifies their name as “relaxors”.

The solid solution consisting of a “*relaxor*” part (such as PMN) and of a normal-FE part (such as PbTiO_3 or simply PT), forms the complex perovskite structure that is called RFE with the chemical formula PMN-xPT. Microscopically, the RFE PMN-xPT is structured as a B-site substituted perovskite with the general type $\text{A}(\text{B}^{\text{I}}, \text{B}^{\text{II}})\text{O}_3$ (there are other RFEs that are structured as A-site substituted perovskites like lead lanthanum zirconate titanate, PLZT). More specifically, the B-sites are randomly occupied either by B^{I} ion or B^{II} ion, while the total stoichiometry of the “*relaxor*” part is kept constant in the ratio of 1:2. For the case of PMN-xPT, the B^{I} ion is a low valence cation like Mg^{2+} and B^{II} ion is high valence cation like Nb^{5+} . Finally, the PMN is doped by a x stoichiometric amount of the normal-FE compound PT, where the Ti^{4+} predominantly occupies the B-sites of the overall structural formula of PMN-xPT. Notably, the “*relaxor*” behavior of the overall solid solution PMN-xPT becomes weaker with the increase of the PT content. The disorder in the arrangement of non-isovalent ions (such as Mg^{2+} and Nb^{5+}) on the crystallographically equivalent B-sites is a common feature of all “*relaxors*” [108]. It is important to notice that because of the random distribution of cations of different radius at the B-site and also because of local electrostrictive effects [109,110] the resulting strain due to converse piezoelectric effect may varied randomly at local level. The local variation of the strain values due to chemical inhomogeneities has been experimentally confirmed by *local*-based techniques for the piezoelectric characterization of PMN-xPT in [111].

Depending on stoichiometry and on temperature, the overall solid solution of PMN-xPT undergoes structural and phase transitions. At $T > T_{\text{Curie}}$ the PMN-xPT is characterized by a cubic symmetry and exhibit paraelectric behavior. At $T = 300 \text{ K}$ the increasing x causes a structural transition from a rhombohedral to a tetragonal phase, as it can be shown in figure (1.11.b). In the case of PMN-xPT, the MPB is located in the range of x values that are varied between $0.30 < x < 0.37$. Some investigators consider MPB as a region in the phase diagram rather than a line boundary between distinct phases. This seems to be reasonable since technical peculiarities during the synthesis procedure resulted to wider MPB [112-117]. Structural studies in PMN-xPT revealed that in the MPB region there is not only the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases, but there are also other phases such as the monoclinic phases M_C , M_B , M_A and the orthorhombic phase. It should be stressed that these secondary phases does not exist as single phases [112] and they serve as the intermediate phases that are the “structural bridge” between the tetragonal and the rhombohedral phase. An intuitive explanation for this can be based on the fact that all these phases are energetically close and the transition between the tetragonal and the rhombohedral phase becomes more favorable when there is a region (such as the MPB) where the adaptive phases (M_C , M_B , M_A and O) coexist. A typical sequence of the structural phases transitions that occur by increasing x is the following, rhombohedral, monoclinic M_C , monoclinic M_B (and possible monoclinic M_A), orthorhombic and eventually tetragonal. Note that PMN-xPT samples poled along different crystallographic directions show a different sequence of the secondary phases that are included below the MPB [118-121].

The existence of these phases at the MPB plays crucial role in the appearance of the ultrahigh piezoelectric properties in the PMN-xPT system. Specifically, outside the MPB the direction of the vector polarization in all FEs (normal-FEs and RFEs) with tetragonal or rhombohedral symmetry is fixed along the [001] or [111] direction, respectively, as it is depicted by the red-solid arrows in the insets of figures (1.11.a-b). Inside the MPB, the vector of polarization can continuously rotate in more than the two planes that were mentioned before, due to the coexistence of all phases in this region. The multiple paths for the rotation of polarization give rise to their high piezoelectric performance [122]. However, from the values included in table 1.3 it can be seen that even for the optimum composition of PZT and PMN-xPT at MPB, there are still significant differences in their piezoelectric properties. Additionally, it should be noted that the ultra-high piezoelectric coefficients and the high electromechanical coupling that are shown in table 1.3, have been reported for a PMN-0.30PT that is poled along to a non-spontaneous direction (nonpolar direction). This indicates the unexpected high performance of PMN-xPT, since in PZT the maximum piezoelectric

coefficients originate from the enhanced domain wall mobility when poling direction is along the spontaneous polarization directions. Several approaches have been proposed to explain the mechanism of this unexpected high piezoelectric performance of PMN-xPT. At first, it was considered that this behavior is associated with the electric field-induced rhombohedral-tetragonal phase transition at relatively high applied E_{ex} [123-125], which has been later confirmed by *in situ* XRD measurements [126]. Afterwards, the ultra-high piezoelectric coefficients were examined under the contribution of either extrinsic parameters such as the domain walls [127-129], or intrinsic mechanisms like the easiness of the polarization rotation [130,131] and the high piezoelectric anisotropy in lattice scale [132-134]. Several other concepts that explain the high piezoelectric coefficients, in terms of their physical origins, in PMN-xPT have been reviewed in details by S. Zhang [117]. It is worth noting that the extremely high value of the electromechanical coupling has not been fully understood, since its study is more complicated than the piezoelectric coefficients [135].

Regarding to the ferroelectric properties, the PMN-xPT show certain differences when compared with PZT. While PZT has a typical hysteresis loop that at zero field retains large polarization (P_r), the RFEs exhibit the so-called slim loop with little hysteresis (or even without any hysteresis) and the respective P_r is significantly smaller. The small value of P_r in RFEs evidences the appearance of nanodomains (polar regions) that re-acquire their random orientation when removing the E_{ex} . Moreover, unlike PZT the saturation polarization P_s is not vanished abruptly at T_{Curie} , but instead it decreases smoothly and retains finite values at $T > T_m$. The hysteresis, the fracture and the fatigue become the main reliability issues that deteriorate the piezoelectric performance of PMN-xPT. Finally, it should be noted that the electrostrictive has a great impact in RFEs and thus in many cases the S - E_{ex} loops differ from the respective ones obtained from normal-FEs.

iii. Constitutive model for relaxor-ferroelectrics

In this section, the electromechanical properties of RFEs are examined in terms of the constitutive model of piezoelectricity. To serve the purpose of this PhD study, the mathematical analysis that is developed here is referred only to the converse piezoelectric effect.

According to IEEE standards of piezoelectricity [136], the general constitutive equations for a linear PE continuum can be given in four different sets of equations, where each set involves two from the four variables (that are the electric field E_{ex} , the electric displacement D , the strain S and the stress σ) as independent variables. Each pair of equations expresses both the direct and the converse piezoelectric effect, while each set is valid only under certain boundary conditions. Among the four sets of equations, the most preferred form of the constitutive model of piezoelectricity is given by the one that contains the electric field E and the stress σ as independent variables, since it can be correlated directly to experimental measurements. Thus, under a tensorial representation the constitutive model is expressed by the following equations,

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E \cdot \sigma_{kl} + d_{ijk} \cdot E_{ex,k} \quad \text{and} \quad D_i = d_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} + \varepsilon_{ik}^\sigma \cdot E_{ex,k} \quad (1.33.a-b)$$

where S_{ij} is strain, s_{ijkl} is the elastic compliance coefficient, σ_{kl} is the applied stress, d_{ijk} expresses the piezoelectric strain coefficients, ε_{ik} is the dielectric permittivity of the media, D_i is a component of the electric displacement vector and $E_{ex,k}$ is the component of the electric field vector. The superscripts E and σ denote that the particular coefficients are evaluated at constant values of the respective independent variable, while also they indicate the boundary conditions that were employed in the PE material. In the particular set of equations due to the electro-mechanical coupling of PE materials, the elastic coefficients s_{ijkl} are dependent on electric boundary conditions (such as the open- and short-circuit conditions) and the dielectric coefficients ε_{ik} are dependent on mechanical boundary conditions (such as the mechanical conditions of clamping).

The equations (1.33.a-b) express the converse and the direct piezoelectric effect, respectively. Despite the fact that these equations refer to the case of a bounded PE material, they allow the elimination of some stress components depending on sample's geometry and of some electric field components depending on the

placement of the electrodes on the sample. Thus, for a rectangular shaped PE material where the E_{ex} is applied across its thickness (as shown in figure (1.9.b)), the constitutive model that ascribes the converse piezoelectric effect considering a generalized uniaxial system of coordinates, can be given simply as,

$$S=A_0+A_1 \cdot E_{ex} \quad (1.34)$$

where A_0 is a dimensionless pre-strain term that contains the stress components and it can be either excluded as a negligible parameter or included as a pre-factor of strain with low magnitude, depending on bounding conditions of the sample. The term A_1 expresses exclusively the piezoelectric coefficients d_{ij} . From now on equation (1.34) will be referred as the *linear* constitutive expression of $S(E_{ex})$.

In the general category of dielectrics, in which the PE materials belong, the application of E_{ex} induces strain due to the so-called electrostrictive effect. The electrostriction is mainly caused to dielectrics due to the displacement of ions when applying an E_{ex} . Specifically, positively charged ions will be displaced along the direction of the applied E_{ex} , while negatively charged ions will be displaced in the opposite direction. Such separation between the ions in the interior of a dielectric material, results always to a slightly elongation of the material (positive strain) along the direction of E_{ex} whether it takes positive or negative values. Hence, in electrostrictive effect the induced strain is proportional to the square of E_{ex} , in contrast to the respective linear proportionality in converse piezoelectric effect ^[81]. Since electrostriction is a common property of all dielectrics, the induced strain is expressed in terms of polarization as the following,

$$S'_{ij}=Q_{ijkl}P_{tot,k} \cdot P_{tot,l} \quad (1.35)$$

where Q_{ijkl} is the electrostrictive coefficient, which practically does not depend on temperature and typically varies between 0.05 and 0.1 m^4/C^2 for different materials and the $P_{tot,k}$, $P_{tot,l}$ are the respective k, l components of total polarization vector, P_{tot} . In FEs and hence in RFEs, the P_{tot} is the sum of the induced polarization (P_{ind}) with the spontaneous polarization (P_s). Due to the large values of relative permittivity ϵ_r in RFEs, the P_{ind} is approximately equal to $P_{ind,i} \approx \epsilon_0 \epsilon_{r(ik)} E_{ex,k}$, while in most of the cases the P_s is replaced by the remanent polarization (P_r) in order to taken into account the multidomain structure in a crystal. Therefore, each component of P_{tot} in (1.35) is equal to, $P_{tot,i} = \epsilon_0 \epsilon_{r(ik)} E_{ex,k} + P_{r,i}$ and thus the S'_{ij} becomes equal to,

$$S'_{ij}=Q_{ijkl}P_{r,i} \cdot P_{r,l} + \left(Q_{ijkl} \epsilon_0 \epsilon_{r(ik)} P_{r,i} + Q_{ijkl} \epsilon_0 \epsilon_{r(ik)} P_{r,l} \right) \cdot E_{ex,k} + Q_{ijkl} \epsilon_0 \epsilon_{r(ik)} E_{ex,k}^2 \quad (1.36)$$

where the first term expresses a constant pre-electrostrictive parameter, the parenthesis gives the piezoelectric strain coefficients $d_{kij} = \partial S'_{ij} / \partial E_{ex,k}$ and the last term includes the electrostrictive coefficient $M_{ijkl} = Q_{ijkl} \epsilon_0 \epsilon_{r(ik)}$.

It is worth noting that due to the high electrostrictive performance of RFEs and in particular of PMN-xPT samples ^[137], it would be appropriate to include the contribution of the electrostrictive effect with the converse piezoelectric effect, in generalized expression of $S(E_{ex})$. Thus, in a uniaxial system of coordinates the $S(E_{ex})$ can be given as a linear combination of both effects and accordingly it is expressed as,

$$S=A_0+A_1 \cdot E_{ex} + A_2 \cdot E_{ex}^2 \quad (1.37)$$

where A_0 is a constant and includes the sum of pre-strain parameter with the pre-electrostrictive parameter ($A_0 = s^E \cdot \sigma + Q \cdot P_r^2$), A_1 represents the total piezoelectric strain coefficient ($A_1 = d + 2M$) and A_2 expresses directly the electrostrictive coefficient, M . The equation (1.37) will be referred from now on as the *quadratic* constitutive expression of $S(E_{ex})$. It is worth noting that none of the constitutive models reproduce the hysteresis behavior of S - E_{ex} curves and thus they are used only to simulate experimental results along either the ascending or the descending branch of E_{ex} .

iv. Temperature-dependence of piezoelectric properties for relaxor-ferroelectrics

In the present PhD Thesis, the PMN-xPT samples will be used as substrates for the depositions of SC low- T_C thin films (namely, Nb films) in order to examine their strain-dependent superconducting properties. Since the

operating temperature of these artificial structures (Nb/PMN-xPT/Nb) is close to the T_C of the deposited Nb films, the knowledge of the piezoelectric properties of PMN-xPT at cryogenic conditions is needed. Although it is generally accepted that the piezoelectric properties of PMN-xPT samples are degraded at cryogenic conditions, there are not enough reports that study their evolution to low temperature. Due to the limited number of works in literature in this subject, this paragraph is more a review of the published articles rather than an introduction to a theory that explains the behavior of PMN-xPT samples at low temperatures.

Early studies on the low temperature properties of PMN-xPT samples were focused mainly on the dielectric behavior of them at cryogenic conditions. These works revealed a dielectric relaxation at cryogenic temperatures ($T \leq 150$ K) ^[138-140]. For a poled PMN-xPT with $x=0.32$, this cryogenic dielectric relaxation was attributed to the presence of structural irregularities in to the multiphase region of MPB ^[138], while for a poled PMN-xPT with $x=0.38$ that is slightly above the MPB region, the cryogenic dielectric relaxation was ascribed to the abnormal tetragonal-to-rhombohedral ferroelectric phase transition ^[139]. Oppositely to these studies, another study ^[140] revealed remarkable dielectric anomalies with frequency dispersion at cryogenic temperatures for all compositions x that are below ($x=0.10$), inside ($x=0.35$), above ($x=0.40$) MPB for both poled and unpoled PMN-xPT samples and hence it signifies the difficulty into finding a unique mechanism that explains the cryogenic dielectric relaxation. None of these works ^[138-140] stated the exact impact of cryogenic conditions in the piezoelectric properties of PMN-xPT samples (either poled or unpoled) and only qualitative and indirect conclusions can be extracted from them.

Following up these works ^[138-140], a more comprehensive study ^[141] combines the low temperature data (down to 70 K) of the dielectric measurements with structural and piezoelectric measurements that were obtained for unpoled and poled PMN-xPT samples with $x=0.28$ and with three different crystallographic orientations (that are [001], [110] and [111]). The structural XRD results at $T=100$ K showed that the case of phase transition induced dielectric relaxation should be excluded as a possible mechanism. Hence, the unusual cryogenic relaxation at $T < 120$ K, which appeared to be more pronounced for poled samples than in the unpoled ones, was ascribed to the collective pinning of randomly distributed point defects to ferroelectric macro-domain walls. This pinning mechanism seems to have a “stiffening” effect on PMN-xPT samples, which subsequently influences the piezoelectric activity of them at low temperature. The piezoelectric measurements in a poled [110]-oriented PMN-xPT sample with $x=0.28$, showed that the values of both transversal piezoelectric strain coefficient, d_{31} , and elastic compliance coefficient, s_{11}^E , are decreased by the temperature reduction and by following the same trend. In particular, the room temperature value of $d_{31}=2000$ pC/N ($s_{11}=9.5$ pm²/N) is decreased almost linearly down to $T=220$ K and after reaching a plateau in its values between $T=220$ K and $T=120$ K, is further decreased to the value of $d_{31}=800$ pC/N ($s_{11}=5$ pm²/N) at $T=70$ K, which is the 40% (53%) of the room temperature value.

Another study that is dedicated to the evolution of the piezoelectric properties with temperature, examines two poled PMN-xPT samples, one with $x=0.28$ and another with $x=0.33$, in the whole temperature range between 300 K and 5 K ^[142]. This study reports that the dielectric constant, the elastic compliance s_{33}^E and the piezoelectric strain coefficients d_{33} , d_{31} are decreased monotonously with the reduction of temperature for both composition cases and by following almost the same trend of decrease. From the decreasing trend of the above mentioned parameters, two inflection points of temperature (that are placed between 220 K and 150 K) show changes in the slope and underline three distinguished temperature ranges for their study. Particularly, in the highest temperature regime (that is above 220 K) and in the lowest temperature regime (that is below 150 K) the piezoelectric properties are decreased abruptly with the reduction of temperature, while in the intermediate temperature range (that is between 220 K and 150 K) almost a plateau in their values is observed. This behavior is similar to one reported in ^[141]. Qualitatively these temperature regimes are existed independently to their stoichiometry, but quantitatively there are differences between the two compositions. In the whole range of temperature (between 300 K and 5 K) the dielectric

constant and the elastic compliance of the PMN-xPT with $x=0.33$ possess higher values than the other with $x=0.28$. Most importantly, the piezoelectric strain coefficient d_{33} (d_{31}) exhibits a significant degradation with the temperature reduction, since the initial value of 1400 pm/V (1100 pm/V) at 300 K becomes approximately equal to 150 pm/V (100 pm/V) at 5 K, indicating a reduction at the 90% (91%) of the room temperature value. These results were interpreted by two main mechanisms, the presence of charges within the ferroelectric domain walls and the easiness/hardness of the polarization rotation induced by phase instability.

The low temperature behavior of PMN-xPT samples has been also presented as a supplementary investigation in other studies that use PMN-xPT samples as active PE substrates of an artificial structure. These supplementary investigations examined the temperature evolution of only the transversal piezoelectric coefficient d_{31} , since this coefficient is most related parameter with the magnitude of strain that is experienced by the deposited films on top of PE substrates. To obtain low temperature data of the d_{31} coefficient, two different approaches have been adopted. The first method that estimates the magnitude of the in-plane strain at low temperature is based on measuring the relative changes in the resistivity of a thin meander-shaped platinum wire that is deposited on top of the PMN-xPT sample^[143]. The biaxial deformation of the PMN-xPT sample upon the application of an E_{ex} causes a change in the wire geometry, which subsequently resulted to the respective variation of resistivity of the wire. The results of this method revealed that the value of the biaxial strain was just the 55% of the room temperature value at 90 K and less than 20% at 20 K^[143]. The second method is based on measuring the changes of the macroscopic dimensions of a PMN-xPT sample through a microscope of 50x magnification^[144]. For a PMN-xPT with $x=0.28$ and under the application of $E_{ex}=30$ kV/cm, the in-plane strain value at $T=90$ K was decreased at the 50% of the room temperature value, while at $T=10$ K the respective value was dropped distinctly to the 25% of the room temperature value^[144].

Another parameter that is affected by the temperature reduction and is also related to the piezoelectric strain coefficients, is the modification of lattice parameters and its electric-field response at low temperatures. This mechanism can be revealed only for the case of unpoled PMN-xPT samples, since the influence of domains configuration is minimized and thus it can be ignored. To study the temperature evolution of the piezoelectric strain coefficients through the modification of lattice parameters, detailed XRD measurements have been performed in a [001]-oriented PMN-xPT sample with $x=0.28$ where electric fields of strength $E_{ex}=0$ and 10 kV/cm were applied at 300 K and at 90 K^[144]. By following an electric-field cooling protocol, the piezoelectric coefficient d_{33} was estimated through changes in the peak profile of (001) peak. Comparing the electric-field induced change in the c lattice parameter under the application of $E_{ex}=10$ kV/cm recorded at 300 K and at 90 K, a reduction of strain on the order of 30% has been estimated at 90 K.

The large reduction of the piezoelectric strain coefficient d_{31} sets the PMN-xPT samples as the only candidate PE substrate for studying the effect of strain in low- T_C SCs, since all other PE materials (such as PZT) exhibit lower d_{31} values and thus they will have almost negligible influence at low temperatures.

References

- [1] J. B. Ketterson and S. N. Song, *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [2] T. Matsushita, *Flux Pinning in Superconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [3] V. V. Schmidt, *The Physics of Superconductors*, P Muller and A. V. Ustinov Ed., Springer (1997).
- [4] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd Ed., Dover publications, New York (1996).
- [5] M. Pissas, *Introduction to Superconductivity*, Greek Ed., Hellenic Open University, Patra (2005).
- [6] H. K. Onnes, *Leiden Comm.* **11**, 168 (1908).
- [7] H. K. Onnes, *Leiden Comm.* **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [8] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [9] F. London and H. London, *Proc. Royal Soc. of London, Ser. A, Math. Phys. Sci.* **149**, 71 (1935).

- [10] E. Maxwell, *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
- [11] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright and L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **78**, 487 (1950).
- [12] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [13] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **79** (5), 845 (1950).
- [14] A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216**, 547 (1953).
- [15] W. A. Little and R. D. Parks, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 9 (1962).
- [16] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960).
- [17] P. Townsend and J. Sutton, *Phys. Rev.* **128**, 591 (1962).
- [18] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh Eksperim. I Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [19] L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **36** (9), 1364 (1959).
- [20] L. Landau and E. Lifshits, *Phys. Zeitsch. der Sow.* **8**, 153 (1935).
- [21] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., John Wiley & Sons, New York (1996).
- [22] A. A. Abrikosov, *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 199 (1957); A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1174 (1957).
- [23] B. Altshuler, A. Aronov and D. Khmel'nitsky, *J. Phys. C* **15**, 7367 (1982).
- [24] A. Schmid, *Z. Phys.* **A259**, 421 (1973).
- [25] J. J. Hauser and H. C. Theuerer, *Phys. Rev.* **134A**, 198 (1964).
- [26] B. Abeles, R. W. Cohen and W. R. Stowell, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 902 (1967).
- [27] B. Y. Jin and J. B. Ketterson, *Adv. Phys.* **38**, 189 (1989).
- [28] E. A. Snaoival, *Sov. Phys. JETP* **22**, 647 (1966).
- [29] G. Deutcher, O. E.-Wohlman and Y. Shapira, *Phys. Rev. B* **22**, 4264 (1980).
- [30] J. Cuppens, C. P. Romero, P. Lievens and M. J. Van Bael, *Phys. Rev. B* **81**, 064517 (2010).
- [31] S. I. Park and T.H.Geballe, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 901(1986).
- [32] J. H. Quateman, *Phys. Rev. B* **34**, 1948 (1986).
- [33] J. Schmidt, M. Levy and A.H. Hebard, *Phys. Rev. B* **43**, 505 (1991).
- [34] A. V. Pronin, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 14416 (1998).
- [35] K. Yoshii, H. Yamamoto, K. Saiki and A. Koma, *Phys. Rev. B* **52**, 13570 (1995).
- [36] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, B. G. Orr and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **40**, 182 (1989).
- [37] R. P. Barber, Jr, L. M. Merchant, A. La Porta and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **49**, 3409 (1994).
- [38] A. D. Semenov, *et. al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 1051 (2006).
- [39] A. Engel, A. D. Semenov, H.-W. Hübers, K. Il'in and M. Siegel, *Physica C* **444**, 12 (2006).
- [40] K. Likharev, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1**, 3 (1991).
- [41] V. Moshchalkov, *Nanoscience and Engineering in Superconductivity*, Springer-Verlag, Berlin (2010).
- [42] G. M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960); G. M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1000 (1961).
- [43] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1967).
- [44] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [45] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1028 (1990).
- [46] Charles P. Poole, Jr, *Handbook of Superconductivity*, Academic Press, U.S.A (2000).
- [47] S. A. Wolf, J. J. Kennedy and M. Nisenoff, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 145 (1976).
- [48] M. S. M. Minhaj, S. Meepagala, J. T. Chen and L. E. Wenger, *Phys. Rev. B* **49**, 15235 (1994).
- [49] C. Delacour, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 144504 (2011).
- [50] K. S. Il'in, S. A. Vitusevich, B. B. Jin, A. I. Gubin, N. Klein and M. Siegel, *Physica C* **408**, 700 (2004).
- [51] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Vasa and P. Ayyub, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 147003 (2005).
- [52] H. Ebisawa, H. Fukuyama and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2257 (1985).
- [53] A. Finkel' Stein, *Phys. B: Condens. Matter* **197**, 636 (1994).
- [54] L. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 901 (1961).
- [55] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [56] J. Simonin, *Phys. Rev. B* **33**, 7830 (1986).
- [57] I. Vilfan, M. Henzler, O. Pfennigstorf and H. Pfnür, *Phys. Rev. B* **66**, 241306 (2002).
- [58] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962).
- [59] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
- [60] C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **41**, 2482 (1970).
- [61] D. J. Frankel, *J. Appl. Phys.* **50**, 5402 (1979).
- [62] M. Daumling and D. C. Larbalestier, *Phys. Rev. B* **40**, 9350 (1989).

- [63] Y. Yokoyama, *et. al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L714 (1991).
- [64] H. Theuss, A. Forkl and H. Kronmuller, *Physica C* **190**, 345 (1992).
- [65] E. Zeldov, J. R. Clem, M. McElfresh and M. Darwin, *Phys. Rev. B* **49**, 9802 (1994).
- [66] A. M. Campbell and J. E. Events, *Adv. Phys.* **21**, 199 (1997).
- [67] M. Benkraouda and J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **53**, 5716 (1996).
- [68] Y. B Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strand, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 306 (1962); Y. B Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strand, *Phys. Rev.* **129**, 528 (1963).
- [69] L. Ji, R. H. Sohn, G. C. Spalding, C. J. Lobb and M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **40**, 10936 (1989).
- [70] D. LeBlanc and M. A. R. LeBlanc, *Phys. Rev. B* **45**, 5443 (1992).
- [71] M. Xu, D. Shi and R. F. Fox, *Phys. Rev. B* **42**, 10773 (1990).
- [72] R. G. Mints and A. L. Rakhmanov, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 55 (1981).
- [73] P. Esquinazi, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 12454 (1999).
- [74] V. V. Chabanenko, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **88**, 5875 (2000).
- [75] T. H. Johansen, *et. al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 726 (2001).
- [76] D. Stamopoulos, A. Speliotis and D. Niarchos, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1261-1274 (2004); D. Stamopoulos and D. Niarchos, *Physica C* **417**, 69-76 (2004).
- [77] A. V. Silhanek, S. Raedts and V. V. Moschnalkov, *Phys. Rev. B* **70**, 144504 (2004).
- [78] P. Leiderer, J. Boneberg, P. Brull, V. Bujok and S. Herminghaus, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2646 (1993).
- [79] C. A. Duran, P. L. Gammel, R. E. Miller and D. J. Bishop, *Phys. Rev. B* **52**, 75 (1995).
- [80] E. Ashulter and T. H. Johansen, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 471 (2004).
- [81] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London, U.K., (1971).
- [82] O. E. Mattiat, *Piezoelectric crystals and ceramics, in Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics*, Plenum, London, (1971).
- [83] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford, U.K. (1977).
- [84] T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*, Oxford University Press, New York, (1990).
- [85] Y. H. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier, New York, (1991).
- [86] Z. G. Ye, *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials – Synthesis, Characterization and Applications*, Woodhead, Cambridge, England, (2008).
- [87] J. Curie Jacques and P. Curie, *Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces*, Bulletin de la Societe de Minerologique de France 3, 90, (1880).
- [88] G. Lippman, *Principal of the conservation of electricity*, Ann. de Chemie et de Physique 24, 145, (1881).
- [89] M. E. Caspari and W. J. Merz, *Phys. Rev.* **80**, 1082 (1950).
- [90] L. E. Cross, *Mater. Chem. Phys.* **43**, 108 (1996).
- [91] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [92] R. Gerson, *J. Appl. Phys.* **31**, 188 (1960).
- [93] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross and W. A. Schulze, *J. Mater. Sci.* **18**, 968 (1983).
- [94] L. Wu, C.-Ch. Wei, T.-Sh. Wu and H.-Ch. Liu, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 2813 (1983).
- [95] T. Yamamoto, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71** (6), 978 (1992).
- [96] S. Singh, O. P. Thakur, C. Prakash and K. K. Raina, *Phase Transitions* **78**, 655 (2005).
- [97] A. P. Singh, S. K. Mishra, R. Lal and D. Pandey, *Ferroelectrics* **163**, 103 (1995).
- [98] S. K. Mishra, D. Pandey and A. P. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1707 (1996).
- [99] S. K. Mishra, A. P. Singh and D. Pandey, *Philos. Mag. B* **76** (2), 213 (1997).
- [100] B. Noheda, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **74** (14), 2059 (1999).
- [101] B. Noheda, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84** (23), 5423 (2000).
- [102] R. Ragini, R. Ranjan, S.K. Mishra and D. Pahdey, *J. App. Phys.* **92**, 3266 (2002).
- [103] J. H. Park, B. K. Kim, K. H. Song and S. J. Park, *Mater. Res. Bull.* **30**, 435 (1995).
- [104] G. Singh, V. S. Trivari, A. Kumar and V. K. Wadhavan, *J. Mater. Res.* **18**, 531 (2003).
- [105] G. Sumara, *J. Phys. Conds. Matter.* **15**, R367 (2003).
- [106] L.E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [107] G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl.)* **28**, 26 (1970).
- [108] A. A. Bokov and Z. G. Ye, *J. Mat. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [109] D. Viehland, M. Wuttig and L. E. Cross, *Ferroelectrics* **120**, 71 (1991).

- [110] Z. Xu, S.M. Gupta, D. Viehland, Y. Yan and S.J. Pennycook, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 181 (2000).
- [111] D. Stamopoulos and S. Zhang, *J. Alloys Comp.* **612**, 34 (2014).
- [112] B. Noheba, D. E Cox, G. Shirane, J. Cao and Z. G. Ye, *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).
- [113] Y. Guo, H. Luo, D. Ling, H. Xu, T. He and Z. Yin, *J. Phys.:Condens. Mat.* **15**, L177 (2003).
- [114] G. Xu, D. Viehland, J. F. Li, P. M. Gehring and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **68**, 212410 (2003).
- [115] A. K. Singh and D. Pandey, *J. Phys. Condens. Mat.* **13**, L931 (2001).
- [116] S. Zhang, S. M. Lee, D. H. Kim, H. Y. Lee and T. R. Shrout, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 683 (2008).
- [117] S. Zhang, F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- [118] Y. Lu, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3109 (2001).
- [119] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **64**,184114 (2001).
- [120] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehland, P. Gehring, G. Xu and G. Shirane, *J. Appl. Phys.* **96**, 1620 (2004).
- [121] H. Cao, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **97**, 094101 (2005).
- [122] R. Holland and E. P. EerNisse, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **SU-16**, 173 (1969).
- [123] S. E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [124] S. E. Park and T. R. Shrout, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* **44**, 1140 (1997).
- [125] S. E. Park and T. R. Shrout, *Mater. Res. Innovations* **1**, 20 (1997).
- [126] B. Noheda, Z. Zhong, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park and P. Rehrig, *Phys. Rev. B* **65**, 224101 (2002).
- [127] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **75**, 454 (1994).
- [128] H. Dammak, *et. al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **42**, 6477 (2003).
- [129] R. G. Sabat, B. K. Mukherjee, W. Ren and G. Yang, *J. Appl. Phys.* **101**, 064111 (2007).
- [130] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys* **108**, 034106 (2010).
- [131] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei and T. R. Shrout, *Adv. Funct. Mater* **21**, 2118 (2011).
- [132] D. Damjanovic, M. Budimir, M. Davis and N. Setter, *J. Mater. Sci.* **41**, 65 (2006).
- [133] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo and T. R. Shrout, *Appl. Phys. Lett.* **96**,1929030 (2010).
- [134] S. Zhang, G. Liu, W. Jiang, J. Luo, W. Cao and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **110**, 064108 (2011).
- [135] D. Damjanovic, *Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research.* Annales de Chimie Science des Materiaux 26, 99 (2001).
- [136] ANSI/IEEE Standard No. 176 (1987), IEEE Standard on Piezoelectricity, IEEE, New York (1987).
- [137] F. Li, L. Jin, Z. Xu, D. Wang and S. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 152910 (2013).
- [138] S. Priya, D. Viehland and K. Uchino, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4217 (2002).
- [139] X. Wan, R. K. Zheng, H. L. W. Chan, C. L. Choy, X. Zhao and H. Luo, *J. Appl. Phys.* **96**, 6574 (2004).
- [140] M. H. Lente, *et. al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 982 (2004).
- [141] F. Wang, S. W. Or, X. Zhao and H. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 182001 (2009).
- [142] F. Martin, H. J. M. ter Brake, L. Lebrun, S. Zhang and T. Shrout, *J. Appl. Phys.* **111**, 104108 (2012).
- [143] S. Trommler, *et. al.*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [144] A. Herklotz, *et. al.*, *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).

Chapter 2

Review in the effect of strain to the superconducting properties

During the last decades, several studies have been focused on the influence of strain on the properties of thin films that are extremely sensitive to structural changes. A typical example of such thin films is the manganite films ($R_{1-x}A_xMnO_3$: R and A stand for trivalent rare-earth and divalent alkaline-earth ions, respectively), where the electrical, magnetic and structural properties of them are affected strongly by strain. In the first experimental attempts the strain was imposed to manganite films through the lattice mismatch between the film and the substrate (called epitaxial strain) ^[1-3]. However, the magnitude of epitaxial strain is small and thereby it affects only the first layers of the deposited films. In order to increase the magnitude and the penetration depth of strain in manganite thin films, recent studies use PE materials as substrates since these substrates allow the dynamic variation of strain due to the converse PE effect ^[4-13]. Furthermore, the use of PE materials as substrates has been employed in other types of artificial structures such as the hybrids composed of ferromagnetic (FM) films. These hybrids (PE/FM) provide an alternative way to explore the magnetoelastic effect via the accurate control of interfaces ^[14-23] and the exchange bias mechanism ^[24-29].

Despite the plethora of investigations that study the effect of strain (epitaxial and piezoelectric strain) in magnetic films, the SC films have not studied so thoroughly. Until now, there are only a few publications that study the effect of epitaxial and piezoelectric strain in SC films and these investigations are focused on high- T_C SCs. These publications are summarized in paragraph 2.2 of this chapter. The lack of investigations in low- T_C thin films is counterbalanced from numerous investigations that study the effect of mechanical strain (that is neither epitaxial nor piezoelectric strain) in the superconducting properties of the inter-metallic compound Nb_3Sn that belongs to the family of low- T_C and conventional (phonon-mediated) SCs. In general by including strain as an experimental variable, one can disclose the physical mechanisms that are involved in the complicated microscopic nature of superconductivity. This triggered the interest of theoretical scientists and several theoretical models have been proposed to explain the effect of strain in the properties of a SC. These theoretical models are summarized below.

2.1 Theoretical studies in the effect of strain to the superconducting properties

The theoretical studies in the effect of strain to the superconducting properties can be discriminated into two categories. The first category include the studies that propose purely theoretical models in order to involve the effect of strain in the superconducting properties, while the second category include the studies that suggest theoretical model for the interpretation of the experimental results coming from strain experiments in SCs.

In the first category of pure theoretical studies the models were based on a modified expression of the GL theory, since the general assumptions of this phenomenological theory allow the introduction of new terms that can describe a deformed SC. Considering a homogeneous SC that experiences a uniform and elastic deformation with small magnitude, Dr. Shu-Ang Zhou ^[30,31] introduced in the terms of free energy (see equation (1.4)) a continuum model that describes an elastic SC. Specifically, he proposed that for the case of a deformed SC, the coefficients $a(T)$, $b(T)$ become strain-dependent coefficients $a(T,\epsilon)=a_0(\epsilon)\cdot a'(T)$, $b(T,\epsilon)=b_0(\epsilon)\cdot b'(T)$ (ϵ is the dimensionless magnitude of strain), while in order to simplify his mathematical formulation he assumed that the mass m^* is independent of strain. Regarding the terms $a_0(\epsilon)$ and $b_0(\epsilon)$, he considered that they can be expressed either as first-order or as second-order approximation of the elastic strain $\epsilon\equiv\epsilon_{ij}$. In particular, for a small deformation of the elastic SC, the first-order approximation (namely,

$a_0(\varepsilon)=a_0+a_{ij}\cdot\varepsilon_{ij}$) is employed in the simple case of a uniaxial deformation that is the compression or the elongation ($\varepsilon_{ij}=\Delta V/V$, where V is the volume of the SC), while the second-order approximation (namely, $a_0(\varepsilon)=a_0+a_{ij}\cdot\varepsilon_{ij}+1/2\cdot a_{ijkl}\cdot\varepsilon_{ij}\cdot\varepsilon_{kl}$) is employed in more complicated shape changes of the SC, such as the shear mode of deformation. After carrying out the variation procedure with respect to both the wavefunction, Ψ , and the magnetic vector potential, \mathbf{A} , the resulted set of GL equations provide the strain-dependent expressions for T_C , H_C (thermodynamic critical field), H_{C2} , λ , ξ and GL-parameter (κ). From his analysis and by using the second-order approximation of strain, it was proved that the $T_C(\varepsilon)$ expression can be given as,

$$T_C(\varepsilon) = T_{C0} \cdot \left(1 + \Delta_{ij}\varepsilon_{ij} + \frac{1}{2}\Xi_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \right) \quad (2.1)$$

where T_{C0} refers to the T_C value of the strain free state of the SC and Δ_{ij} , Ξ_{ijkl} are dimensionless material dependent constants. Specifically, the constant Δ_{ij} may take either positive values (e.g. in conventional low- T_C SCs) or negative values (e.g. in high- T_C SCs such as cuprates). The positive values of Δ_{ij} imply that T_C decreases with the increase of strain, while the opposite is observed for $\Delta_{ij}<0$. In addition to the above mentioned properties, Dr. Shu-Ang Zhou studied also the mixed-state of a Type-II SC that is elastically deformed^[32]. It becomes apparent that the proposed theoretical model can serve as a suitable model for interpreting the results of any deformed SC, since the mathematic formulation of it can be as general as the GL theory is for superconductivity.

Recently and within the framework of GL theory, Dr. Youhe Zhou *et. al.* specified a simple material model to study the effect of strain on the properties of a SC, such are Ψ , ξ , H_{C1} , H_{C2} and the depairing current density (J_{dep})^[33-37]. His investigations differ from previous related studies, since he claimed that in a deformed SC the elastic energy of deformation, F_{ela} , and the interaction energy (between superconducting condensation and crystal's lattice deformation), F_{int} , contribute to the total free energy of a SC as independent components. Accordingly, he proposed that the total free energy of a deformed SC is expressed as a sum of the above mentioned terms,

$$F = F_S + F_{ela} + F_{int},$$

$$F_{ela} = \frac{1}{2}C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \quad (2.2)$$

$$F_{int} = -\alpha\theta|\Psi|^2 - \frac{1}{2}\beta\theta|\Psi|^4$$

where F_S is the free energy of a SC given by the equation (1.4), C_{ijkl} is known as the modulus of elasticity of the SC, ε_{ij} (or ε_{kl}) is the strain expressed as a second-rank tensor, $\theta=\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz}$ is the invariant of strain that characterizes the volume change and α , β are coupling parameters. After applying the Lagrange variational method in respect to both Ψ and \mathbf{A} , the modified GL equations have been obtained under certain assumptions. Specifically, he ignored the influence of the crystal lattice deformation on the coefficients a , b and m^* that are included in the term F_S , while he considered that deformation is restricted in a value range (limited to be less than 1%) where a linear elastic deformation can be applicable for an isotropic SC. Moreover and regarding the coupling parameters α , β , Dr. Youhe Zhou *et. al.* assumed that they may be either constant and independent of deformation (referred as simple case) or dependent on deformation (referred as general case). Under these assumptions, the effect of strain on the superconducting properties has been investigated for bulk SCs (brittle ceramic) and for SCs in thin film form (with thickness, $d_{SC}\ll\lambda$). It should be noted that in some published works of Dr. Youhe Zhou *et. al.*, the strain is stated by the term of pre-strain which represents the strain that is applied in advanced to the SC and is sustained in a constant value.

Since strain is an appreciable parameter that affects intrinsically a SC, it is expected that the wavefunction Ψ should be modified. In the simple case (where α , β are constant and independent to the applied strain) the analytical solutions of (2.2) for both types of a SC (Type-I and Type-II) showed that Ψ

decreases (increases) when a tensile (compressive) strain is experienced by the SC. In the general case (where α , β are dependent on deformation) the results showed that strain exerts different influence on superconductivity for a Type-I and a Type-II SC. Moreover, for the case of SCs in the form of thin films with $d_{SC} < 6 \mu\text{m}$ the strain imposes changes on the order parameter n ($n = \Psi/\Psi_0$) that becomes more significant for $d_{SC} < 2 \mu\text{m}$, while the strain contribution is vanished progressively as d_{SC} increases above $6 \mu\text{m}$. So, they concluded that is of great importance to take into account the strain when determining the wavefunction (or the order parameter) of a deformed SC ^[34]. Despite of the importance of this finding, the strain dependence of the wavefunction Ψ can be exploited only theoretically and it is not offered as a quantity that can be directly related to experimental evidences. To overcome this incompatibility between theory and experiment, Dr. Youhe Zhou *et. al.* ^[34] studied the strain dependence of ξ , since the theoretically calculated values of ξ (that include the boundary conditions in the modified expression of Ψ) can be compared with the experimental estimated values of it. The theoretical results of their study showed that ξ decreases with the increase of volume change θ (that corresponds to a tensile strain), while the opposite observed when θ decreases (that corresponds to a compressive strain).

Continuing with the parameters of superconductivity that allow the qualitative comparison between theoretical predictions and experimental results, Dr. Youhe Zhou *et. al.* studied the effect of strain on H_{C1} , H_{C2} and J_{dep} ^[35-37]. They reported that H_{C1} increases by the increase in the absolute value of θ and thus the $H_{C1}(\theta)$ function is given as a concave parabolic curve. The enhancement of the H_{C1} values in respect to the applied strain (that is either compressive or tensile) indicates the enlargement of the Meissner state in a deformed Type-II SC. Similarly to H_{C1} , the H_{C2} showed a parabolic variation upon the increase of strain (either compressive or tensile) and is worth noting that this behavior of H_{C2} has been reported experimentally in literature ^[38-40]. Regarding the strain dependence of J_{dep} , Dr. Youhe Zhou *et. al.* ^[35,36] studied the ideal case of a thin film SC with thickness $d_{SC} \ll \lambda$ and with approximated uniform superconducting electron density n_s , while also they assumed that a current density can flow in the entire volume of the SC thin film. It was found that both compressive and tensile strain lead to the decrease of J_{dep} values, giving a parabolic function for $J_{dep}(\theta)$ ^[35], which is similar to the expression used to fit experimental data in ^[41]. Afterwards, they studied the J_{dep} modifications in a more complex deformation of a SC, where not only the volume of the SC is changed but also its shape (shear mode of deformation) ^[36]. For this case of deformation, it was found that the shear deformation dominates over the uniaxial deformation and thus leading to the further decrease of J_{dep} . These results are in nice agreement with the experimental results regarding the strain dependence of J_C . However, the underlying physical mechanisms that explain the J_{dep} and the J_C (hence their strain dependence) are totally different. It is generally accepted that the reduction of J_C with the absolute increase of strain is related to the modification in the flux pinning mechanisms, which are not appeared explicitly in the proposed model of $J_{dep}(\theta)$ (J_{dep} is the thermodynamic limit of current density).

Although the above mentioned theoretical models provide evidences for the strain sensitive parameters of superconductivity, their results cannot be compared quantitatively with experimental results. However, other theoretical models have been proposed for the interpretation and the reproduction of the experimental results coming from strain experiments. Detailed strain experiments have been performed in wires of the inter-metallic superconducting compounds Nb_3Sn ^[42-46] due to their use in magnet technology. These experiments showed that T_C , H_{C2} and J_C are strain sensitive parameters of superconductivity for Nb_3Sn and they follow a reversible parabolic like behavior upon the progressive variation of the applied strain.

The reversible behavior of T_C , H_{C2} and J_C upon the progressive variation of strain indicates that the impact of strain in the properties of a Nb_3Sn wire has microscopic origins. Under this perspective, the BCS theory and the Allen-Dynes model have been re-examined by Dr. L. R. Testardi ^[47,48] and Dr. D. O Welch ^[49], respectively, in order to include the effect of strain in the values of T_C . According to these works the strain

dependence of T_C can be described by the combined modifications of both the electron-phonon interaction spectrum (λ) and the density of states ($N(E_F)$). Finally, the expression of $T_C(\varepsilon)$ is given as follows,

$$T_C(\varepsilon) = T_{C,m} \cdot s(\varepsilon)^{1/\varpi} \quad (2.3)$$

where $T_{C,m}$ is the maximum value of T_C obtained when applying strain and ϖ is a dimensionless constant that depicts the influence of strain on both $N(E_F)$, λ and ranges from 1.8 to 3.8^[50]. Continuing with H_{C2} , Dr. L. W. Ekin^[44] proposed an expression for $H_{C2}(T, \varepsilon)$ by taking into account the strain dependence of both $N(E_F)$ and λ . This expression, $H_{C2}(T, \varepsilon)$, is given as follows,

$$H_{C2}(T, \varepsilon) = H_{C2,m}(0) \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^n\right) \cdot s(\varepsilon)^{1/\varpi} \quad (2.4)$$

where $H_{C2,m}(0)$ corresponds to the maximum value of H_{C2} (at $T=0$ K) obtained when applying strain and n is a constant that usually takes the value of 1.52 for the Nb_3Sn wires. It is reasonable to expect that any lattice distortion in strained SCs changes the grain structure of the SC, which subsequently modifies the interaction between flux-lines and pinning centers. Though changes in J_C can be ascribed by the relative strain-induced changes of T_C and H_{C2} , Dr. L. W. Ekin^[44] claimed that the influence of strain on pinning forces should be taken into account in order to explain the experimental data. The final expression of the strain dependent J_C is,

$$J_C(H, T, \varepsilon) = \sqrt{2} \cdot C \cdot \mu_0 \cdot H_C(0) \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_C(\varepsilon)}\right)^2\right) \cdot \left(\frac{H}{H_{C2}(T, \varepsilon)}\right)^{p-1} \cdot \left(1 - \left(\frac{H}{H_{C2}(T, \varepsilon)}\right)\right)^q \quad (2.5)$$

where C , p and q are fitting parameters.

As it is evident from the equation (2.3)-(2.5), the final expressions of T_C , H_{C2} and J_C in respect to ε are generated after adopting an expression for the invariant strain function, $s(\varepsilon)$. There are four models in literature that give the expressions of $s(\varepsilon)$. The first model is a power-law model^[44] that does not account the three-dimensional nature of strain and it can be used safely over a limited strain values. The second model is the so-called deviatoric model^[51,52] that also does not account the three-dimensional nature of strain, but it gives a more accurate description of a compressive strain. The third model is an empirical fit that originates from axial deformations in wires and is expressed as a fourth-order polynomial^[53]. Apart from the accurate fitting of the experimental data, the third model lacks of any connection to the underlying physics. Under this perspective two other models have been proposed, the extended power-law model^[54] and the polynomial model^[40]. Finally, the fourth model proposed by Dr. W. D. Markiewicz^[55-57] is the so-called full invariant strain model. This model uses the three dimensional description of strain, while it correlates the $T_C(\varepsilon)$ with the induced changes in phonon modes of crystal lattice. Despite its complexity, the full invariant strain model is able to describe accurately the behavior of $T_C(\varepsilon)$. Summarizing these models and regarding to the strain dependence of T_C it becomes obvious that, the first invariant describes the linear reduction of T_C , the second invariant describes the parabolic-like dependence of T_C while the third and fourth invariant introduces an asymmetry that explains any upturn in the values of T_C (that appeared as a non-monotonic variation of T_C) for large values of strain.

2.2 Experimental studies in the effect of piezoelectric strain to the superconducting properties of high- T_C compounds

The first experimental studies that investigated the effect of strain in the superconducting properties of high- T_C compounds in thin film form have been performed through the so-called epitaxial strain. Specifically, if one uses substrates with larger (smaller) in-plane lattice constants than the lattice constants of the deposited SC film then the SC film experiences a compressive (tensile) strain. Since the in-plane component (ε_{ab}) and the out-of-plane component (ε_c) of the induced epitaxial strain have opposite signs, their co-action in the

microstructure of thin films is anticipated to affect strongly the T_C of the deposited SC. In particular, an induced tensile (compressive) epitaxial strain expands (shrinks) the in-plane lattice constant a , while simultaneously the out-of-plane lattice constant c shrinks (expands) and eventually both of them contribute to the changes in T_C . Numerous published works ^[58-64] to name a few of them, reported significant changes in the T_C values of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) thin films when these films are deposited on various substrates. Such substrates for the case of LSCO films that have $a=3.777$ Å are the SrTiO_3 (STO) with $a=3.905$ Å and the LaSrAlO_4 (LSAO) with $a=3.755$ Å. In each case of substrate the imposed epitaxial strain decreases and increases, respectively, the T_C of LSCO films. Similar to the cuprates, recent studies on iron-based SCs such as the $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ (BFCA or Ba-122) and the $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (FST or Fe-155) revealed that a compressive epitaxial strain in ab-plane enhances their T_C values ^[65,66]. However, in these studies additional effects have a substantial role in the observed variation of T_C . For instance in cuprates, the oxygen content at the interface or even the oxygen arrangement in the interior of the film may lead to significant T_C differences from sample to sample even when the thickness and the substrate are the same.

To isolate the influence of strain on T_C and to exclude any other microstructure parameters that may also be affected, the safest way is to obtain the strain dependent T_C for one sample in a time. To do so, a SC thin film of thickness, d_{SC} , is deposited under certain growth conditions at a time on a PE substrate. So, with fixed oxygen content in the SC film and with given lattice mismatch between the substrate and the SC film, one can study dynamically the influence of strain on the T_C values by simple changing the applied voltage across the PE substrate. Usually, the PE materials that are used as substrates in these artificial structures are the RFEs PMN-xPT, owing to their excellent piezoelectric activity. Introductory studies in the microstructure and the superconducting properties of high- T_C oxides (like $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) and LSCO) deposited on PMN-xPT substrates showed that due to the large lattice mismatch between the substrate and the film, a buffer layer is required in order to reduce the lattice mismatch and to obtain c -axis oriented films ^[67,68].

There are limited experimental investigations that examine the strain-dependent superconducting properties of high- T_C thin films utilizing a PE substrate for the dynamic variation of strain ^[69-72,78]. The high- T_C compounds in thin film form that are studied in ^[69-72] are the following, optimally doped YBCO films with thicknesses 200, 300 nm and under-doped YBCO films (oxygen deficiency $\delta \approx 0.5$), LSCO films ($x=0.15$), BFCA films with thicknesses 300 nm, while all the above mentioned films were deposited on poled PMN-xPT ($x=0.28$) substrates cut along the [001] crystallographic orientation. The physical properties of these artificial structures PE/SC was estimated from zero magnetic field resistive curves, $R(T)$, where the T_C was determined at the onset of the normal-state resistance (R_N). In the artificial structure consisting of optimally doped YBCO films with thickness 200 nm a buffer inter-layer of SrRuO_3 of 100 nm has been deposited in order to reduce the large lattice mismatch. In this case the application of an $E_{\text{ex}} \leq +10$ kV/cm to the PE substrate causes a reversible shift of T_C with a maximum shift of 100 mK when the induced strain was on the order of 0.05% ^[69]. In the artificial structures consisting of YBCO films with thickness 300 nm the depositions have been performed directly on top of PMN-xPT substrates (without any inter-layer). In this case strain sensitivity of T_C showed different behavior for the optimally doped and the under-doped YBCO films ^[71]. Specifically, at $E_{\text{ex}} = +10$ kV/cm where the maximum compressive strain is obtained, the shift of T_C in the optimally doped YBCO film is 45 mK, while for the under-doped YBCO film the respective shift is 230 mK. This significant difference in the shift of T_C between optimally doped and under-doped YBCO films is attributed to the oxygen ordering inside the YBCO. Independent uniaxial (and biaxial) pressure experiments on YBCO crystals revealed the opposite influence on T_C when a crystal is compressed along the a - and b -axis ^[73]. Since the imposed strain does not show a preferred direction between a - and b -axis, it is expected that for the optimally doped YBCO films the equal but opposite influence of stain along them ($|\varepsilon_a| = |\varepsilon_b|$) resulted to minor shifts in T_C , while for the under-doped case the respective shift is more significant. In both cases, the R_N exhibit a very good reversibility for a cycle of applied E_{ex} varied between -10 kV/cm and +10 kV/cm,

which underlines the linear behavior of the induced compressive and tensile strain in films. In LSCO films of 300 nm deposited on CaTiO₃-buffered PMN-xPT substrates a reduction of 400 mK in the values of T_C was obtained under the application of E_{ex}=+10 kV/cm, while this shift was reversible under the variation of E_{ex} between +10 kV/cm (compressive strain) and -10 kV/cm (tensile strain) ^[70]. Finally, in BFCA films of 300 nm deposited on SrTiO₃-buffered PMN-xPT substrates, a reversible shift of T_C on the order of 200 mK were observed at E_{ex}=+10 kV/cm ^[70,72]. From these studies ^[69-72] one can easily conclude that a piezoelectric strain changes the T_C and the magnitude of this change is strongly dependent on the high-T_C compound and its microstructure sensitivity into strain.

Lately, the iron-based SCs have attracted much attention, since there are a lot of open questions in respect to their superconducting properties, such are the transition behavior ^[73] and the dimensionality of superconductivity ^[74]. Motivated from these fundamental issues and from earlier studies that reported a T_C enhancement up to 36.7 K in FeSe under a pressure of 8.9 GPa ^[75] or even higher enhancement up to 65 K in single-layered FeSe deposited on STO substrates ^[76,77], Dr. Z. Lin *et.al.* ^[78] studied the superconducting properties of FST films (in particular Fe-137) with different thicknesses grown on PMN-xPT substrates. The superconducting properties of FST films with thickness that varied among 15 nm and 400 nm were explored by electrical transport measurements. Prior the specific experiments where an E_{ex} is applied to the artificial structures, the FST films were characterized thoroughly. The characterization showed that at small thicknesses (that is below 20 nm) the R-T curves exhibit an insulating behavior, while at thicker films superconductivity is appeared with increasing T_C and decreasing ΔT_C as thickness increases. Moreover, the analysis of the V-I curves that were obtained around T_C, indicate a Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition behavior and the analysis of the R-T curves revealed 2D superconductivity in the FST films. Now, upon applying E_{ex} to the artificial structures, the T_C values of FST films are shifted to higher temperatures with increasing the E_{ex}. This increase of T_C was attributed to the reduction of the tensile epitaxial strain in FST films by the imposed compressive piezoelectric strain. However, the maximum percentage variation of T_C in FST films showed unexpected changes with respect to film thickness. Specifically, the FST film with thickness 100 nm exhibit an increase in T_C on the order of 5%, while at the thickness of 200 nm the T_C shows its largest change that is close to 15%. Notably, even for the highest thickness of FST films that is 400 nm, the maximum variation of T_C is on the order of 10%, which is still higher than one obtained from the FST film with thickness 100 nm. This unexpected behavior of the T_C variation with respect to film thickness was ascribed to the different degree of influence of the compressive piezoelectric strain that mainly overcomes the epitaxial tensile strain in FST films. It is reported that the epitaxial strain is fully relaxed for FST films with thickness above 200 nm and hence the influence of the induced compressive piezoelectric strain in the T_C values become more pronounced in the thickness range above 200 nm.

References

- [1] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S. W. Cheong, and R. B. van Dover, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 140 (1997).
- [2] H. L. Ju, K. M. Krishnan and D. Lederman, *J. Appl. Phys.* **83**, 7073 (1998).
- [3] Q. Can, R. A. Cao, C. B. Eom, J. L. Garrett and M. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 978 (1998).
- [4] X. J. Chen, S. Soltan, H. Zhang and H.-U. Habermeier, *Phys. Rev. B* **65**, 174402 (2002).
- [5] C. Thiele, K. Dorr, L. Schultz, E. Beyreuther and W.-M. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 162512 (2005).
- [6] R. K. Zheng, *et. al*, *Phys. Rev. B* **74**, 094427 (2006).
- [7] R. K. Zheng, *et. al*, *J. Appl. Phys.* **99**, 123714 (2006).
- [8] R. K. Zheng, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy and H. S. Luo, *Phys. Rev. B* **75**, 212102 (2007).
- [9] C. Thiele, K. Dorr, O. Bilani, J. Rodel and L. Schultz, *Phys. Rev. B* **75**, 054408 (2007).
- [10] R. K. Zheng, H.-U. Habermeier, H. L. Chan, C. L. Choy and H. S. Luo, *Phys. Rev. B* **80**, 104433 (2009).

- [11] R. R. Jia, *et. al*, *Phys. Rev. B* **82**, 104418 (2010).
- [12] S. Y. Wang and J. Cao, *EPL* **95**, 57001 (2011).
- [13] F. A. Cullar, *et. al*, *Nat. Comm.* **5215** (2014).
- [14] E. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott and N. D. Mathur, *Nat. Mater.* **6**, 348 (2007).
- [15] S. Sahoo, *et. al*, *Phys. Rev. B* **76**, 092108 (2007).
- [16] N. Moutis, D. Suarez-Sandoval and D. Niarchos, *J. Magn. and Magn. Mat.* **320**, 1050 (2008).
- [17] S. Geprägs, *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 142509 (2010).
- [18] J.-H. Kim, K.-S. Ryu, J.-W. Jeong and S.-C. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 252508 (2010).
- [19] N. Lei, *et. al*, *Phys. Rev B* **84**, 012404 (2011).
- [20] S. Brivio, D. Petti, R. Bertacco and J. C. Cezar, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 092505 (2011).
- [21] T. Wu, *et. al*, *J. Appl. Phys.* **109**, 07D732 (2011).
- [22] T. Wu, *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 262504 (2011).
- [23] T. H. E. Lahtinen, K. J. A. Franke and S. van Dijken, *Scientific Reports* **2**, 258 (2012).
- [24] Ch. Binek, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications, Chapter 6*, Springer Science and Business Media, Dordrecht Heidelberg, London, New York (2009).
- [25] S. Polisetty, W. Echtenkamp, K. Jones, X. He, S. Sahoo and Ch. Binek, *Phys. Rev. B* **82**, 134419 (2010).
- [26] M. Liu, J. Lou, S. Li and N. X. Sun, *Adv. Fun. Mater.* **21**, 2593 (2011).
- [27] S. Rizwan, *et. al*, *J. Appl. Phys.* **114**, 104108 (2013).
- [28] R. Moubah, *et. al*, *AIP Adv.* **3**, 022113 (2013).
- [29] Y. T. Yang, *et. al*, *J. Alloys Comp.* **619**, 1 (2015).
- [30] Shu-ang Zhou, *Electrodynamics Theory of Superconductors*, IEE Electromagnetic waves, Series 34, Peter Peregrinus Ltd, England (1991).
- [31] Shu-ang Zhou, *Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity*, John Wiley and Sons Inc, (1999).
- [32] S. A. Zhou, *Phys. Rev. B* **50**, 354 (1994).
- [33] H. Yong, F. Liu and Y. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162505 (2010).
- [34] H. Yong, F. Xue and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **108**, 103917 (2010).
- [35] H. Yong, F. Xue and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **110**, 033905 (2011).
- [36] H. Yong and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **111**, 053929 (2012).
- [37] A. He, H. Yong, C. Xue and Y. Zhou, *J. Appl. Phys.* **112**, 053913 (2012).
- [38] S. A. Keys, N. Koizumi and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 991 (2002).
- [39] W. D. Markiewicz, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 054004 (2008).
- [40] X. F. Lu, D. M. J. Taylor, and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 105016 (2008).
- [41] M. Sugano, K. Shikimachi, N. Hirano and S. Nagaya, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 085013 (2010).
- [42] C. B. Muller and E. Saur, *Adv. Cryog. Eng.* **8**, 574 (1963).
- [43] J. W. Ekin, *IEEE Trans. Magn.* **13**, 127 (1977).
- [44] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [45] J. W. Ekin, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 658 (1981).
- [46] J. W. Ekin, *Adv. Cryog. Eng. (Materials)* **30**, 823 (1984).
- [47] L.R. Testardi, *Phys. Rev.* **3B**, 95 (1971).
- [48] L.R. Testardi, *Phys. Rev.* **5B**, 4342 (1972).
- [49] D.O. Welch, *Adv. Cryo. Eng. (Materials)* **26**, 48 (1980).
- [50] D. M. J. Taylor and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, S241-245 (2005).
- [51] B. ten Haken, A. Godeke and H. H. J. ten Kate, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 1909 (1995).
- [52] B. ten Haken, A. Godeke and H. H. J. ten Kate, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 2739 (1996).
- [53] S. A. Keys and D. P. Hampshire, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 1097 (2003).
- [54] J. W. Ekin, *Experimental techniques for low-temperature measurements*, Oxford University Press, New York (2006).
- [55] W. D. Markiewicz, *Cryogenics* **44**, 767 (2004).
- [56] W. D. Markiewicz, *Cryogenics* **44**, 895 (2004).
- [57] W. D. Markiewicz, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15**, 3368 (2005).
- [58] H. L. Kao, J. Kwo, R. M. Fleming, M. Hong, and J. P. Mannaerts, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2748 (1991).
- [59] H. Sato and M. Naito, *Physica (Amsterdam)* **274C**, 221 (1997).

- [60] H. Sato, M. Naito and H. Yamamoto, *Physica (Amsterdam)* **280C**, 178 (1997).
- [61] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine and E. Machler, *Nature (London)* **394**, 453 (1998).
- [62] W. D. Si, H.-C. Li and X. X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2839 (1999).
- [63] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **61**, 12447 (2000).
- [64] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov and I. Sveklo, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107001 (2002).
- [65] E. Bellingeri, *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 102512 (2010).
- [66] K. Iida, *et. al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 192501 (2009).
- [67] S. Trommler, *et. al*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **234**, 012045 (2010).
- [68] Y. Yu, X. Zhang, J. W. Wang and Y. G. Zhao, *J. Crys. Gro.* **354**, 98 (2012).
- [69] R. Huhne, *et. al*, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 075020 (2008).
- [70] S. Trommler, *et. al*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [71] P. Pahlke, S. Trommer, B. Holtzapfel, L. Schultz and R. Huhne, *J. Appl. Phys.* **113**, 123907 (2013).
- [72] S. Trommler, *et. al*, *J. Phys.: Conf. Series* **507**, 012049 (2014).
- [73] R. Scheider, *et. al*, *J. Phys. Condens. Matter.* **26**, 455701 (2014).
- [74] R. I. Rey, *et. al*, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, 075001 (2014).
- [75] S. Medvedev, *et. al*, *Nat. Mater.* **8**, 630 (2009).
- [76] Q. Y. Wang, *et. al*, *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [77] J. F. Ge, Z. L. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu and J. F. Jia, *Nat. Mater.* **14**, 285 (2015).
- [78] Z. Lin, *et. al*, *Sci. Rep.* **5**, 14133 (2015).

Chapter 3

Experimental techniques and protocols

This chapter describes the basic operating principles of the experimental techniques that have been used in this PhD Thesis for the preparation and the characterization of the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb. Particular emphasis is paid to the description of a rigorous deposition protocol of Nb films that ensures their optimum superconducting quality and of a new method employed here for the piezoelectric characterization of PMN-xPT samples. The last paragraph of this chapter provides information about the technical realization of the magnetic measurements upon electric field application on the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb at cryogenic conditions and furthermore it summarizes the measurement protocols that were used to investigate the modification of their superconducting properties upon the application of an electric field.

3.1 Preparation techniques and protocols

Two totally different techniques have been used for the preparation of the artificial structures and they are described below. At this point I would like to thank Prof. S. J Zhang from the PennState University of U.S.A for the preparation of high quality PMN-xPT crystals.

i. Preparation of the PMN-xPT piezoelectric substrates

The PMN-xPT single crystals have been prepared by the seeded Bridgman technique^[1]. This method is based on heating a mixture of oxides above their melting point and subsequently on cooling them slowly from one end of the container to the other. At the first cooling end of the container a seed crystal of specific crystallographic orientation is placed and as the cooling process progressively spreads to the other end of the container, a single crystal of the same crystallographic orientation is grown. To do so, usually the Bridgman technique utilizes a temperature gradient and a moving crucible.

The oxides Pb_3O_4 , $MgNb_2O_6$ and TiO_2 in powder form have been used as the starting materials. The mixture of the powder oxides with stoichiometric compositions were vibratory milled, dried and calcined. Eventually, the synthesized compound were mixed with PbO flux additions and single crystals of $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ were used as the seed crystal for the process. Special attention has been paid to avoid the evaporation of PbO at elevated temperatures by using double crucibles with a Pb source inside in order to maintain a homogeneous perovskite structure.

For the purposes of this PhD Thesis two groups of PMN-xPT single crystals have been prepared, the first group contains PMN-xPT crystals with $x=0.27$ and the second group contains PMN-xPT crystals with $x=0.31$. In particular, the PMN-xPT crystals, with $x=0.27$ and 0.31 , ~ 100 mm in diameter and >150 mm in length, were grown along the [010] crystallographic direction. Single crystals PMN-xPT with $x=0.27$ ($x=0.31$) and with rectangular shape were oriented along the [001] ([011]) direction by real-time Laue X-ray, following IEEE standards, where the large face (that is the z-direction) is [001] ([011]), while the length direction (that is y-direction) is [010] ([100]) and the width direction (that is the x-direction) is [100] ($[0\bar{1}1]$). More details regarding the preparation of PMN-xPT single crystals can be found in the review article of Prof. S. J. Zhang^[2]. After preparation the PMN-xPT single crystals were left unpoled and were finally cut to the desired dimensions $(x,y,z)=(6x5x0.4-0.8\text{ mm}^3)$.

ii. Preparation of superconducting elemental thin films of low- T_C Nb

Thin films of Nb were prepared by means of a DC magnetron sputtering technique the basic principles of which are summarized in this paragraph. Additionally, this paragraph presents the preparation protocol of Nb films where a homemade cryotrap method has been employed in order to optimize the vacuum conditions.

a. DC magnetron sputtering

The DC magnetron sputtering technique is a physical vapor method (PVD) for the deposition of thin films and it combines the general principles of sputtering deposition that are further improved by using magnetic field. The comparative advantage of sputtering among the other PVD techniques is that the deposited films have excellent uniformity. Another advantage of sputtering technique is that all the metallic materials used as targets for the depositions are not decomposed after several deposition runs.

The sputtering takes place in an evacuate chamber where the substrate and the target of the material to be sputtered are placed inside. The substrate is grounded and is placed on top of the chamber, while it is vertically aligned with the target that is maintained in high negative potential (acting as a cathode). To initiate the sputtering a chemically inactive and neutral gas (non-reactive with the substrate and the metallic target) of high purity, such as the Ar-gas, is introduced in the evacuated chamber. The free electrons in chamber are accelerated away from the negatively charged target (cathode) and they approach the electrons of the outer shell of the neutral Ar atoms. This causes the removal of the outer electrons from the Ar atoms, which now become positively charged ions and they are accelerated attractively towards to the target. If the kinetic energy of the Ar ions is higher than the surface energy of the atoms in the target, then the neutral atoms will be ejected from the target^[3] and they can ballistically fly to the anode, which is either the grounded substrate on top or the grounded inner part of the vacuum chamber. At the same time, the free electrons in chamber fill the empty position in the outer shell of the Ar ions and thereby Ar ions become again neutral atoms. Due to the energy conservation law, the gained energy by the Ar atoms is released by the same amount of energy that appears as emitted photons. This procedure justifies the appearance of plasma in chamber during sputtering.

The simple sputtering technique has two major disadvantages. The first is the low deposition rate and the second is the overheating of the substrates due to the extensive bombardment with electrons that may cause also structural damages. Both of these disadvantages can be solved by placing magnets behind the target. Due to the simultaneous presence of an electric field with the magnetic field, a Lorentz force ($\mathbf{F}_L = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$) is acting to the free electrons in chamber. Since the electric field and the magnetic field are perpendicular to each other, the \mathbf{F}_L compels the electrons to follow a helical trajectory along the magnetic field lines above the target. This trajectory of the free electrons increases the probability of ionizing neutral Ar atoms and hence the deposition rate is enhanced by an order of magnitude when compared with the simple sputtering deposition. Additionally, the bombardment of the substrate with electrons that do not follow a circulated path around magnetic field lines is minimized. Therefore, the overheating and the structural damages in the substrates are avoided. Finally, the DC indication refers to the operating voltage signal that is required to accelerate the ions with the proper kinetic energy. For metallic targets the operating signal is a constant voltage (DC), while for insulating targets (where the conduction bands do not allow free charge movement) an alternating current (RF) is used with frequency above 50 kHz, in order to avoid space-charge between the target and the substrate. Figure (3.1.b) shows schematically the basic principles of a DC magnetron sputtering system. More information about the sputtering technique can be found in^[3-6].

The sputtering unit that was used during this PhD Thesis is an Edward 306A coating unit (Edwards, Sanborn, NY, USA), as shown in figure (3.1.a), equipped with a water-cooled turbo molecular pump (Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Germany) supported by a mechanical pump (Edwards High Vacuum Pump, BOC L.t.d., England). Two pressure gauges, i.e. a low and a high vacuum pressure gauge (Edwards Active Gauges, USA), are attached to the deposition chamber, in order to monitor the vacuum pressure inside

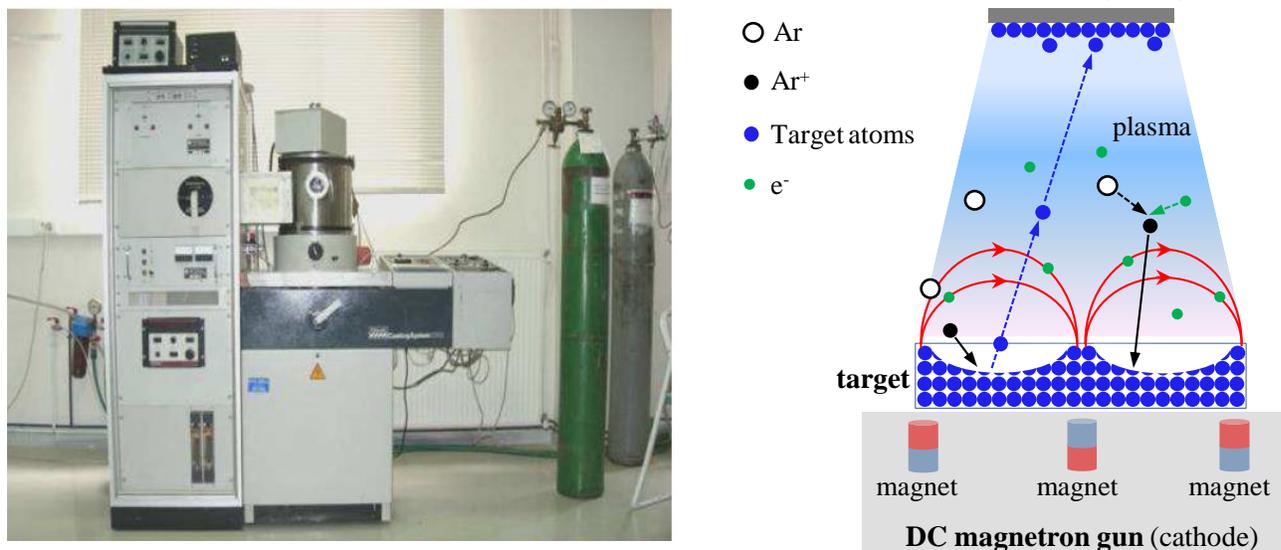


Figure 3.1: (a) Photo of the sputtering unit (Edward 306A, coating unit) used for the preparation of thin films. (b) Schematic representation of the side view of a DC magnetron sputtering inside the chamber. The target is connected to the negative DC magnetron gun and the substrate is grounded and acts as the anode.

the chamber. The first and high vacuum pressure gauge operates at the pressure regime between the atmospheric pressure ($7.5 \cdot 10^{+2}$ Torr) down to 10^{-5} Torr, while the second and low vacuum pressure gauge operates in the pressure range below 10^{-5} Torr. Inside the sputtering chamber two magnetron guns are available, one biased with a DC power supply and the other biased with a RF power supply. Each magnetron gun contains 13 magnets of 5 kOe. The 12 magnets are placed anti-diametrically around the periphery of the target with the south pole facing up, while the last magnet is placed at the center of the target with the opposite pole (north pole) facing up. This configuration of the magnets restricts the magnetic field lines within the coverage area of the target. In order to avoid the bombardment of the surrounding material of gun (that is not covered under the target's area) and to achieve only the bombardment of the target's material, the gun is grounded by an aluminum hollow cylinder. Specifically, this cylinder grounds only the outer part of the gun and is not in contact with the target. Thus, the target remains in negative potential and the ejected atoms belong only to the target material. The high voltage applied between the target and the grounded surrounding causes the electrical breakdown of Ar-gas environment and purple-colored plasma is created. It should be noted that the turbo molecular pump, the magnetron gun (DC and RF) and the chamber's opening part (where the substrates are placed) are connected to a water-cooling system.

In the particular sputtering unit, the substrates are placed at a height of 16 cm above the target. For the depositions of Nb films, high purity Nb targets (99.90%-99.98%) with diameter 2 inches (Materion, OH, USA and Yixing Kexing Alloy Material Co., L.t.d., Jiangsu, China) have been used. The depositions were performed in Ar atmosphere (purity 99.999%) with pressure $3 \cdot 10^{-3}$ Torr. A moderate deposition rate of 0.18 nm/s (or 1.8 Å/s) is achieved with a DC power of 46 W applied to the DC magnetron gun. Details about the pressure conditions during deposition will be discussed in the following section where a specific protocol for the preparation of high quality Nb films is described.

b. Sample preparation protocol using a homemade cryotrap method

The required condition for the preparation of elemental low- T_C SCs in the form of thin films is to avoid their oxidation. The formation of any oxide layer downgrades the superconducting properties of elemental low- T_C SCs, since the oxides of the parent material are mainly metallic and not superconductive. Therefore, for the depositions of Nb films any residual oxygen in sputtering chamber should be minimized as much as possible.

Exploratory experiments showed that Nb films of high superconducting quality can be prepared after optimizing two pressure parameters, the base pressure (P_0) and the deposition pressure (P_{dep}). The P_0 refers to the initial pressure of the chamber after an overnight pumping, while the P_{dep} refers to the pressure of chamber after an extended pre-sputtering and before starting the deposition. The term pre-sputtering is used to describe a pre-deposition process, in which the sputtering unit operates under the deposition conditions (that are the Ar-gas pressure and the DC power) but with closed shutters. The pre-sputtering before each deposition has a twofold action. First, it removes the outer oxide layer of Nb target and thus when deposition starts only pure Nb atoms will be deposited on substrates. Second and by taking advantage of the easy oxidation of Nb, an extended pre-sputtering (3-4 hours) will reduce significantly the amount of the residual oxygen in the chamber, since Nb acts as an oxygen getter. It is worth noting that for estimating the optimization of the pressure conditions in the chamber both pressure parameters (P_0 and P_{dep}) should be taken into account.

The values of base pressure, P_0 , depend on the duration of the overnight pumping. At the first days of deposition the possible contamination of the chamber with other materials deposited on the inner side of chamber affects strongly the P_0 value of the next day. Therefore, during the first days of depositions, the inner wall of chamber is covered with an ultra-high vacuum aluminum foil (All Foils Inc, Strongsville, USA) and the chamber is pumped usually for 20 hours. Moreover, the inner walls of chamber was coated with Nb after extended depositions (2-3 hours) with open shutter and without substrates, called as “dummy” depositions. After 4 days of “dummy” depositions, the contamination of chamber with other deposited materials is minimized and the chamber constitutes a clean environment for the depositions of Nb films. To give an example on how “dummy” depositions optimize the P_0 values, noted that P_0 at the first day is equal to $9.5 \cdot 10^{-7}$ Torr and is reduced to $5 \cdot 10^{-7}$ Torr after 4 days of “dummy” depositions. Although the optimization of P_0 does not seem to be significant, it delivers the proper pressure condition that is further improved by pre-sputtering.

Particular attention was paid to optimize the P_{dep} . To do so, any residual gases, mainly the oxygen, should be eliminated from the environment of the chamber. Thus, the extended pre-sputtering process (3-4 hours) has been performed under the external cooling of chamber (cryo-cooling) with a homemade cryotrap of liquid nitrogen. The cryotrap was implemented by using a copper tube that is wrapped around the outer wall of the chamber in a way that can support the continuous flow of nitrogen within tube and also by avoiding the contact with vacuum flanges, vacuum rubber rings and electronics. One end of the copper tube is connected with a nitrogen-dewar that contains 20 lt of liquid nitrogen, while the other open-end is placed far away from the chamber and inside to another empty dewar. Once liquid nitrogen starts flowing through the copper tube, it cools the outer part of the chamber. Figures (3.2.a-b) show two photos of the outer surface area of chamber before cryo-cooling and after 3-4 hours of cryo-cooling, respectively. It should be noticed that the concentration of ice, at the contact points of copper tube with the chamber, appears within the first 30 minutes of nitrogen flow and it spreads quite fast over the whole outer surface of the chamber during the next 30

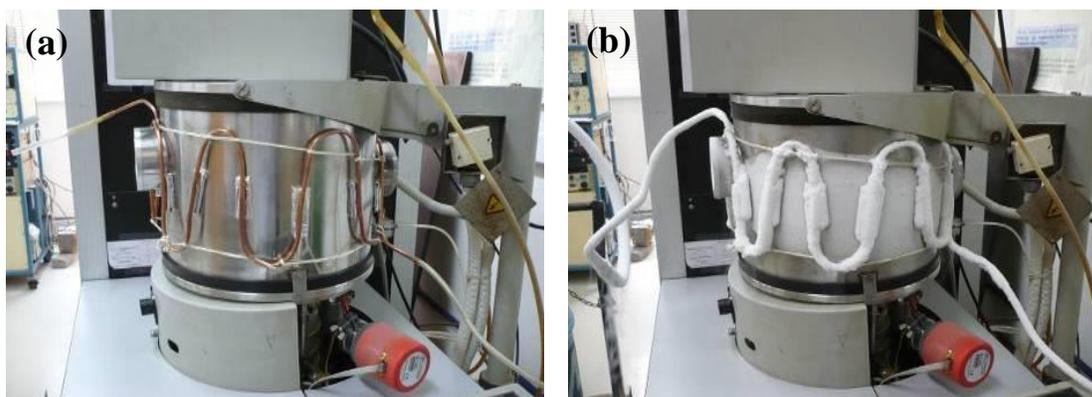


Figure 3.2: Photos of the sputtering unit show the outer surface of the chamber (a) before cryo-cooling and (b) after 3-4 hours of cryo-cooling.

minutes. Thus, during the rest of pre-sputtering upon cooling great attention was paid to maintain the iced area at the center of the outer surface of chamber, in order to avoid the spread of ice in the rubber ring of the removal part of the chamber. Now inside the chamber and during pre-sputtering upon cooling, gaseous and vapours are trapped by the inner cold surface of the chamber and the pressure is drastically reduced, justifying the name of this process as cryotrapping process. Actually, when molecules impinge to a cold surface they lose the most of their kinetic energy and after an extended period of time they are pumped out of the chamber.

Apart from the pre-sputtering protocol upon cryo-cooling many other diagnostic tests were carried out during pre-sputtering (the pressure in every hour of pre-sputtering, the temperature of turbo pump, the temperature of the outer cold surface of chamber, e.t.c.) in order to maintain the same conditions between the depositions. On one hand the continuous check of all these parameters during depositions constitutes a very strict deposition protocol, but on the other hand this protocol ensures the high superconducting quality of Nb films. The influence of cryotrapping on the superconducting properties of Nb films will be discussed in detail in the paragraph 5.2.ii of chapter 5.

3.2 Characterization techniques and protocols

i. Crystallographic characterization – X-Ray Diffraction (XRD)

The X-ray diffraction (XRD) technique is a useful tool for the crystallographic characterization of materials that ascribes the arrangement of the atoms in a crystal. The XRD measurements, in this PhD Thesis, were carried out by a diffractometer that is settled in the Institute of Nanoscience & Nanotechnology in N.C.S.R “Demokritos”, figure (3.3.a).

It is well known that solid materials are organized as arranged planes of atoms that are extend over the entire of the material. This overall arrangement is called crystal structure and is a unique property of a material. In the ideal case of a single crystal, the material is built by the periodically arranged planes of atoms that are spaced with distance, d . To probe information about the crystallization of the material, the wavelength of X-rays should be comparable with the interatomic distance (that is on the order of Angstrom). The incident X-rays in a material are partially diffracted, while also another part of their initial intensity is transmitted, absorbed and scattered by the sample. The diffraction of X-rays from different planes of the material may interfere either constructively or destructively, when certain conditions are met. For a certain periodic arrangement of the atomic planes, the diffracted waves will exhibit peaks (evidence of the constructive interference) in close analogy to the distribution of atoms in a plane. Thus, the XRD technique can be used to give information about the distribution of atoms in a material.

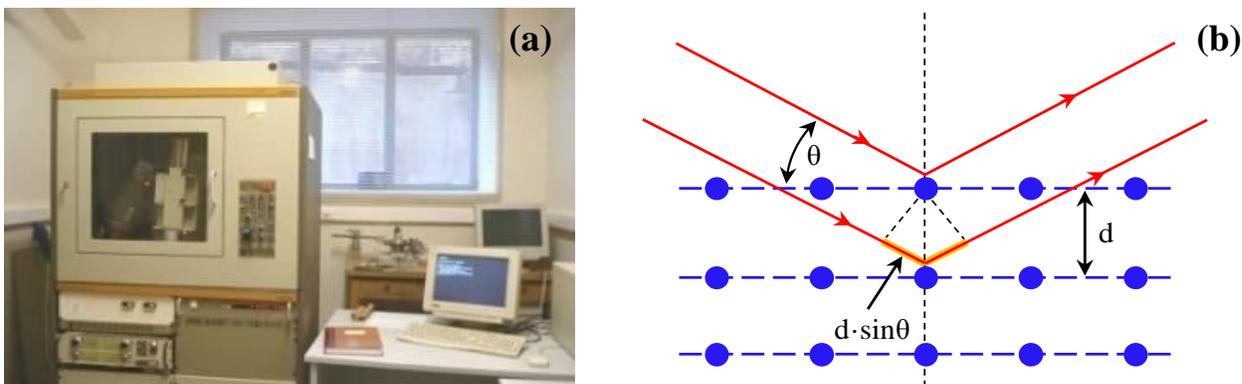


Figure 3.3: (a) Photo of the X-ray diffractometer (D500, Siemens) in the Institute of Nanoscience & Nanotechnology hosted in N.C.S.R. “Demokritos”. (b) Schematic representation of the constructive interference of diffraction by parallel planes of atoms in a crystal. The incident X-ray makes an angle θ with the parallel planes of crystal that are separated by a distance equal to d .

In two parallel planes of atoms, the interference of two X-rays is constructive only when the path difference between them is an integer multiple of the wavelength, as shown in figure (3.3.b). This is known as the Bragg's law and is given by the following expression,

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

where λ is the wavelength, d is the interatomic spacing, θ is the incident angle and n is an integer representing the order of the diffraction peak. It should be noted that the right side of the expression (3.1) represents the path difference between two X-rays that are incident on parallel planes of atoms. When the incidence angle θ is varying, diffraction peaks of various intensities appear at the angular positions where the Bragg law is satisfied and the diffraction pattern of the sample is revealed. The diffraction pattern is the structural identity of a sample and when compared with the reference diffraction database ICDD (International Centre for Diffraction Data) it provides information about the composition and the structure of the studied material. More details about the XRD technique could be found in [7].

The X-ray diffractometer (D500, Siemens) that was used during this PhD research, was equipped with a $\text{CuK}\alpha$ radiation source (wavelength $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) and settled in a Bragg-Brentano geometry to employ θ - 2θ scans. The voltage and current conditions of the radiation source were 40 kV and 35 mA, respectively.

ii. Morphological surface characterization – Atomic Force Microscopy (AFM)

The atomic force microscopy (AFM) is a powerful technique for the morphological characterization of specimens. The AFM measurements, during this PhD research, were conducted by means a scanning probe microscope Solver PRO (NT-MDT Co, Moscow, Russia) having a $100 \times 100 \times 5 \text{ \mu m}^3$ xyz-scanner hosted on an active vibration isolation table MOD-1M Plus (Halcyonics GmbH, Goettingen, Germany) and it installed in the Institute of Nanoscience & Nanotechnology in N.C.S.R. "Demokritos", figure (3.4.a).

The operation principle of AFM is based on the detection of the position of a cantilever with a sharp tip at its end, which is interacting with the surface of the sample with Van der Waals forces. When the tip scans a surface, the variation of the forces acting on the tip causes the deflection of the sample stage in a way that preserves constant the distance between the tip and the surface of the sample. This is realized through a feedback loop that contains as an active element the interaction tip–surface and regulates the position of the sample stage after reading the position of tip. The vertical position of tip is read using a laser beam, which is reflected by the end of the cantilever and detected using an optical converter of four-quadrant diodes, as shown in figure (3.4.b). The overall scanning of a surface is realized under the form of parallel horizontal (both on x- and y-axis) scan lines and by keeping constant the distance tip–surface.

There are two main modes of AFM operation which are determined by the type of interaction between the tip and the surface, the *static* mode and the *dynamic* mode. In the *static* mode (known also as

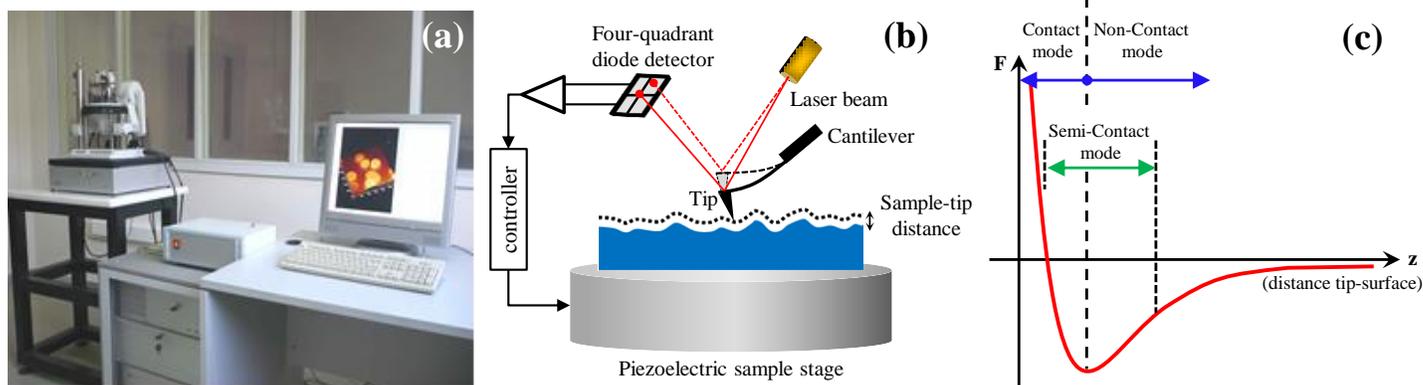


Figure 3.4: (a) Photo of the AFM apparatus installed in the Institute of Nanoscience & Nanotechnology hosted in N.C.S.R. "Demokritos". (b) Schematic representation of the operation principle of AFM. (c) Force as a function of the tip-surface distance.

contact mode) the tip is in contact continuously with the surface and senses short-ranged repulsive forces exerted by the surface. In the *dynamic* mode the tip is oscillating continuously at certain height from the surface and with constant amplitude. Moreover, the *dynamic* mode incorporates two distinct modes regarding the minimum approaching distance of the tip on the surface during an oscillation cycle, the semi-contact mode and the non-contact mode. In the semi-contact mode the tip approaches the surface at the lowest position of the oscillation cycle, while in the non-contact mode the tip never approaches the surface and the interaction between tip-surface is characterized by long-ranged attractive forces. Figure (3.4.c) presents qualitatively the variation of a Van der Waal force as a function of distance that is the distance tip-surface and includes also the respective modes of AFM operation.-More details about the AFM technique can be found in [8].

The comparative advantage of the AFM technique in respect to other techniques of microscopy is the quantitative and the precise estimation of the height (along z-axis) morphological landscape of a surface. However, it suffers from low accuracy in the xy-plane, since the finite lateral size of tip senses the sidewalls of an object, before the sharp end of tip perceive the presence of it and after scan of it. As a result of this, the planar dimensions of a scanned object are mainly overestimated. Other disadvantages of AFM are, the low scanning speed, the relatively small size of the maximum scanning area ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$), the image artifacts that can be induced due to the presence of additional forces (such as electrostatic forces), the hysteresis of the piezoelectric stage and the cross-talks in the feedback loop between the channels of the detector. All the AFM measurements in this PhD study were performed at the non-contact scanning mode with NCHR probes that end to silicon nitride tips (Nano and More GmbH, Wetzlar, Germany) having the nominal parameters, tip radius below 12 nm, spring constant= 42 Nm^{-1} and resonance frequency= 320 kHz . The optimum imaging results were obtained when the scanning parameters ranged within the following conditions: area-scanning-size= 0.5×0.5 - $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, lines-per-image= 256 - 512 and frequency-of-line-scanning= 1.5 - 2.5 Hz .

iii. Magnetic characterization – Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)

A standard superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer has been used for the magnetic characterization of the samples. The SQUID magnetometer that has been used in this PhD research, is a MPMS 5.5 T unit (Quantum Design, San Diego, CA, USA) and is settled in the Institute of Nanoscience & Nanotechnology in N.C.S.R “Demokritos”, figure (3.5.a).

The SQUID magnetometer is consisted of four main parts, as shown in figure (3.5.b); (i) the superconducting magnet, (ii) the SQUID sensor, (iii) the superconducting detection coils and (iv) the sample tube that hosts the sample holder rod. All these parts of SQUID are enclosed in a vacuum-shielded chamber (thermal isolation, adiabatic walls), where liquid helium (He^4) ensures the proper temperature conditions for the operation of the superconducting magnet and the superconducting detection coil. Moreover, the liquid helium is managed properly to control and to maintain constant temperature in an area around the sample. Thus, it provides the opportunity of low temperature measurements, required for the superconducting characterization of low- T_C elements, such as Nb. The operation temperature range in SQUID magnetometer is 1.8-400 K, while its temperance accuracy is on the order of 0.01 K (10 mK).

The superconducting magnet is made of NbSn_3 superconducting wire that can produce a magnetic field of 5.5 T with accuracy on the order of 0.1 mT and is placed outside the sample chamber. The SQUID sensors consists the *heart* of the SQUID magnetometer system, since they convert the magnetic flux Φ into voltage with high resolution. There are two main types of SQUID sensors, the dc-SQUID sensor and the rf-SQUID-sensor. Their design is based on Josephson junctions (superconductor/insulator/superconductor), while different configurations result into the two distinct types of SQUID sensors. Accordingly, the dc-SQUID sensor is made of a superconducting ring with two Josephson junctions connected parallel, while the rf-SQUID sensor is made of a superconducting ring with a single Josephson junction. In general principle, the

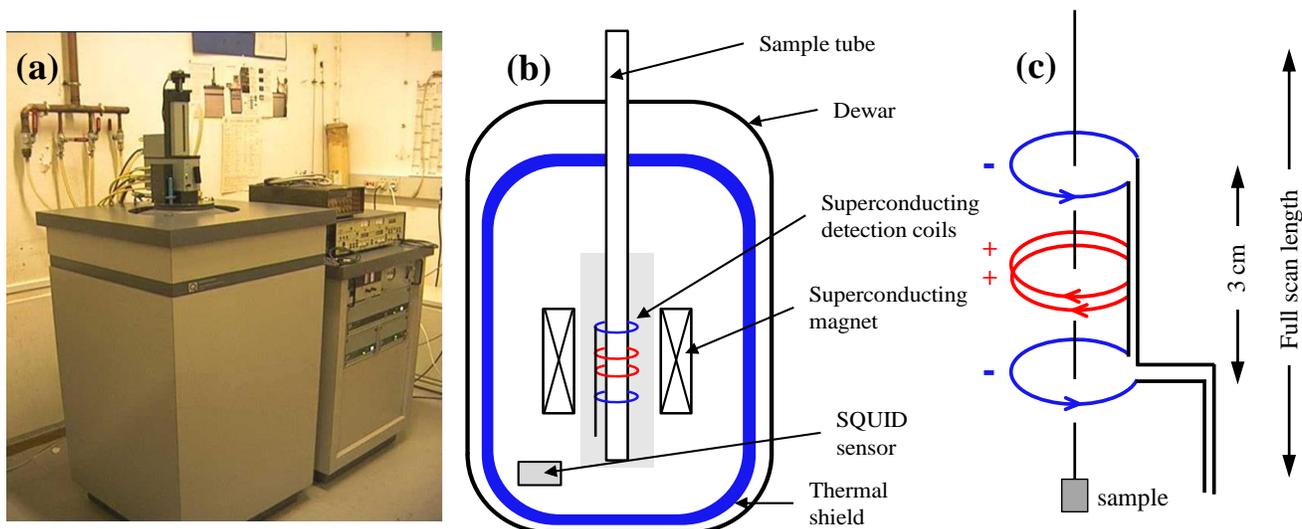


Figure 3.5: (a) Photo of the SQUID magnetometer MPMS 5.5 T unit settled in INN, NCSR “Demokritos”. (b) A schematic illustration of the separate parts that consist the SQUID magnetometer. (c) The configuration of the superconducting detection coils as a second-order gradiometer.

Josephson effect correlates the tunneling of a supercurrent through a weak junction between two SCs with the phase difference ($\Delta\phi$) of the two superconducting wave functions. Accordingly, changes of the supercurrent due to changes of the magnetic flux Φ , induce changes in $\Delta\phi$ that is converted into voltage. For the precise and accurate detection of small changes in the magnetic induction, the surface area of the ring is sufficiently small. Technically, it is crucial to isolate magnetically the operation of SQUID sensors, since the input signal to SQUID sensors is coming from local changes in the magnetic flux density produced by the sample’s movement through the superconducting detection coils. The superconducting detection coil system is built as a second-order gradiometer and is constructed from a single length superconducting wire. The design of a second-order gradiometer comprises a coil at center and two other coils placed 7 cm above and 7 cm below it. The center coil is wound clockwise with two turns, while the upper and lower coils are wound anti-clockwise with one turn, as shown in figure (3.5.c). The configuration of a second-order (that is mainly second-derivative) gradiometer enables the rejection of any noise caused by fluctuations of the large magnetic field of the superconducting magnet, and also reduces noise from nearby magnetic objects in the surrounding environment. The superconducting detection coil system, the SQUID sensors and a transformer form a closed superconducting loop that is able to measure directly the overall magnetic moment (volumetric magnetic moment) of a sample with absolute units.

For dc magnetization measurements, the sample is attached to a specific metallic rod and is moved through the detection (pick-up) coils at constant speed. Before performing special measurements, the sample should be centered in the center of the detection coils. This is achieved after repeated moves of the sample into a distance of 12 cm within the detection coils. The peak in the response of the centering process signifies the position of the sample and it is used to locate the sample in the center of the detection coils and hence in the center of the superconducting magnet, as shown in figure (3.5.c). During the dc magnetization measurements, the sample is moved in a distance of 3 cm, which is an adequately short distance to ensure that the sample experiences a uniform magnetic field. Finally, it should be noted that the SQUID magnetometer can provide isofield measurements that refer to measurements at constant applied magnetic field with varied temperature ($m(T)$) and isothermal measurements that refer to measurements at constant temperature with varied magnetic field ($m(H)$). More information about SQUID can be found in the technical manuals of quantum design ^[9] and on several relevant books for magnetic measurements ^[10-12].

iv. Piezoelectric characterization – Utilizing conventional optical microscope

To serve the purposes of this PhD research, a new method for the piezoelectric characterization has been developed. This method utilizes a conventional optical microscope (OM) for the *local* observation of deformation under voltage application. For the voltage application a home-made platform has been designed properly as to minimize the degree of clamping of the attached samples. Apart of some technical details regarding the platform's design, this paragraph summarizes the required analysis of data in order to obtain the overall piezoelectric characterization of the samples.

Up to now several techniques have been proposed for the piezoelectric characterization. These techniques are categorized into three main methods of measuring the piezoelectric strain coefficients, the static, the quasi-static and the dynamic methods [13-16]. The distinction between these methods is due to the measuring conditions imposed to the PE sample. In static methods the PE sample is in its stationary state, while in dynamic methods the sample is in a vibrating state with frequency near its resonance (antiresonance) frequency. The quasi-static methods meet the conditions of both the static and the dynamic methods. In particular, the vibrating state is driven by a very low frequency (below 100 Hz) so the material's state can approach the conditions of its stationary state. The static and the quasi-static methods can employ both the direct and the converse piezoelectric effect for estimating the piezoelectric strain coefficients d_{ij} . However, in the quasi-static methods the estimation of d_{ij} is obtained after comparing the results with the respective d_{ij} of a reference sample. Figure (3.6) shows a box-diagram that is developed in accordance with the employed methods for the piezoelectric characterization. It should be stressed that the d_{ij} values obtained from a static (or quasi-static) method are usually different from those obtained by a dynamical method. Several others techniques have been proposed to measure indirectly the piezoelectric coefficients of a sample, e.g. XRD measurements by studying the influence of converse piezoelectric effect in the distortion of crystal lattice and Piezoresponse Force Microscopy measurements that utilizes the direct piezoelectric effect.

Independent to the measuring conditions that are introduced from the employed method, the sample mounting is an important restriction that should be taken into account since it affects the measurements to a great extent (especially in the methods that utilizes the converse piezoelectric effect). There are three main methods of sample mounting gluing, soldering and clamping. The technique that is proposed here aims to minimize the influence of mounting in measurements and enables to study of converse piezoelectric effect in almost non-clamped samples.

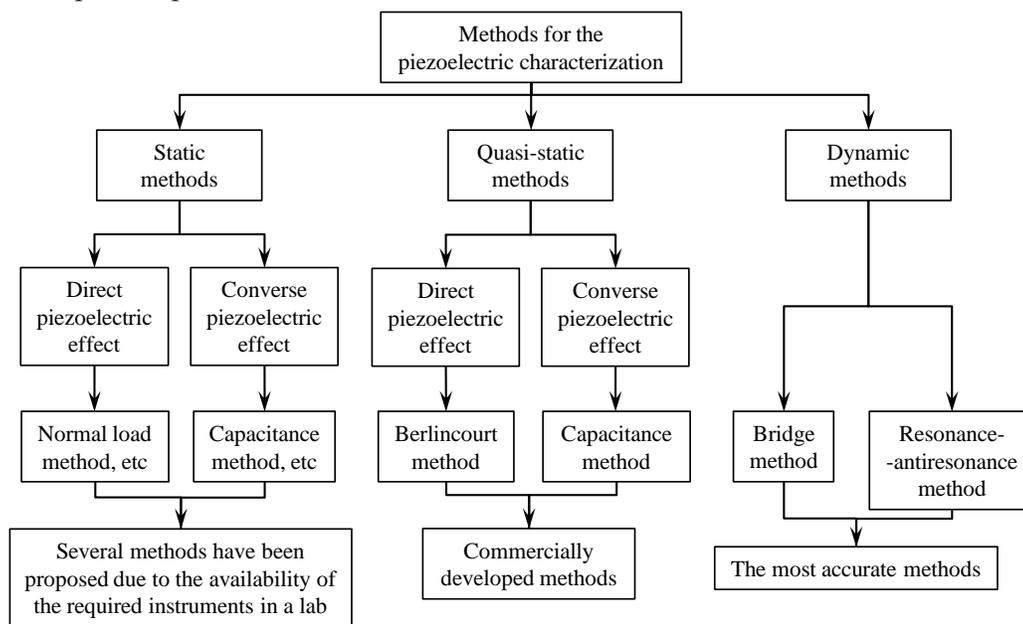


Figure 3.6: Categorization of the methods used for the piezoelectric characterization.

Home-made platform for voltage application

The design of the home-made platform was motivated by earlier work of Prof. D. Stamopoulos and Prof. S. J. Zhang ^[17,18] and utilizes a conventional optical microscope (OM) for observing the *local* deformation under voltage application. The external voltage was applied using a Healthkit voltage supplier (model IP-32, Healthkit Co, USA) and is delivered to the surfaces of the PE sample by employing a point-to-point configuration through metallic pins that serve as electrodes. Additionally, these pin electrodes are thick enough (in radial dimension) in order to hold the PE sample in a horizontal position, as depicted in figure (3.7.a). So, the introduced technique can be categorized as a static and *local* method.

The platform is comprised of an aluminum base and a thick sheet of plexiglass that is mounted to the aluminum base by two screws, as shown in figure (3.7.a-b). The dimensions of the aluminum base are 25x25x14 mm³, while at the center of the base a pin with diameter 2 mm and height 1 mm was materialized from the bulk of aluminum and serves as the lower-pin electrode for the voltage application. The sheet of plexiglass carries the second electrode (upper-pin electrode) that is vertically aligned with the pin of the aluminum base. The use of plexiglass is twofold, since it combines the optical transparency (requirement for the observation by OM) with the electrical insulation between the electrodes (open-circuit requirement for voltage application). It should be noted that the area covered under the upper-pin electrode is smaller than the 5% of the overall surface in the samples studied here (the dimensions of the PE samples is 5x6 mm²), thus the main surface is free for exploitation with the OM, as shown in figure (3.7.b). Moreover, the platform is equipped by a heating resistance (5 Watt, 100 Ω) and a thermocouple that enable the study of deformation as a function of temperature, figure (3.7.b).

The platform is attached to a linear xy translation stage, with micrometer resolution for precise and controllable movement on the OM. The OM data were obtained by means of a LEICA DMRXP (Leica, Wetzlar, Germany) and an ORTHOLUX (Leitz, Wetzlar, Germany) in the reflection mode, using a light emitting diode (LED) as a light source. The magnification used was x100 (objective lens x10) and thus the captured images refer to an area of 300x230 μm². It should be stressed that the use of an objective lens with low magnification, such as the x10, was imposed by the available working distance of the platform's dimensions due to the height of the upper-pin electrode.

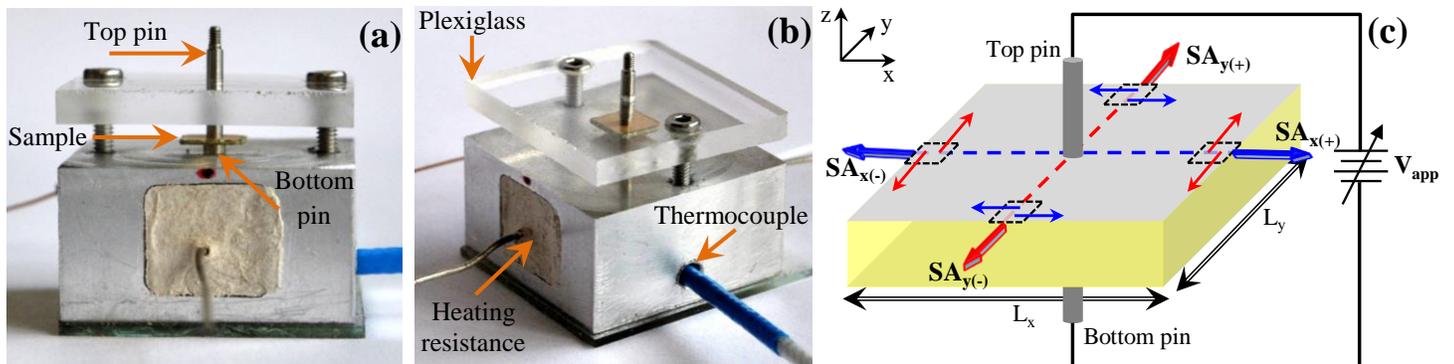


Figure 3.7: (a), (b) Photos of the home-made platform for the observation of local deformation by means of OM under the external application of voltage. (c) Schematic illustration of the method introduced here for the estimation of the transverse piezoelectric coefficients. The plexiglass and the aluminum base are excluded from the cartoon and only the top and the bottom pins are included.

Method

The basic principles of this technique is to record the deformation through the direct comparison of images that are taken consecutively upon the variation of dc voltage (that is an external electric field, E_{ex}). The E_{ex} is applied along sample's thickness (that is along the z-axis, $E_{ex,z}$), while the deformation of the PE sample that

is recorded by an OM, lies along the xy -plane of the sample. This configuration enables only the estimation of the transverse piezoelectric coefficients d_{zx} (or else d_{31}) and d_{zy} (or else d_{32}) and not of the longitudinal piezoelectric coefficient d_{zz} (or else d_{33}). Due to the *local* character of the employed technique, the overall piezoelectric characterization of PE samples can be accomplished only when specific areas on the surface of the samples are examined. Thus, prior to the comparative treatment of the captured OM images, particular emphasis is given to specify the areas of interest on the surface of the samples. These areas are chosen by following some symmetric strain assumption in respect to the PE sample geometry.

To facilitate the study of the symmetric nature of deformation (strain) in PE samples, a Cartesian coordinate system has been adopted where the axes have been adjusted suitably with the geometry of the samples. By placing the origin O of the Cartesian coordinate system at the geometric center of the sample, the x , y axes are lying along the bisector lines of the sides. A representative example of the Cartesian coordinate system is depicted schematically in figure (3.7.c), where the origin O is placed below the pin-electrode and the axes x , y are shown by the blue-dashed, red-dashed lines, respectively. It should be stressed that the positive (negative) direction of axes is at the direction to the right (left) side and to the upper (down) side of the sample, as it denoted in figure (3.7.c) by the respective symbols $+$, $-$ that accompany x , y .

In the ideal case of an isotropic rectangular-shaped PE sample, the application of an $E_{ex,z}$ causes the PE sample to be deformed equally at any direction. For simplicity reasons, only the case of an expanded deformation is examined in the present analysis, but the results can be generalized for any case of deformation. So, when an E_{ex} induces tensile strain the PE sample will be expanded equally and simultaneously at the positive and at the negative direction of x -axis (blue arrows) and of y -axis (red arrows), in respect to the coordinate system. Though each axis exhibits an expansive deformation, the direction of expansion is opposite for areas along the same axis but in opposite directions, as it is shown by the thick arrows in figure (3.7.c). However, areas that equidistant around the geometric center of the sample (that is the origin O of the coordinate system) exhibit opposite direction of expansion but with the same magnitude of expansion. The magnitude of expansion depends on the coordinates of the area, since they reflect the distance of the area from the center of the sample and it takes higher values near the side ends of the sample. Hence, it becomes obvious that the deformation (strain) in areas that are located equidistantly along opposite directions of an axis is proportional in magnitude and direction to the coordinate system. This indicates the symmetric nature of deformation (strain) in the PE samples. To give an example about the symmetric nature of strain in a PE material, the deformation (strain) is examined in four areas that are placed along the x -axis and the y -axis, as they are illustrated by the dot-marked areas in figure (3.7.c). As it is shown in figure (3.7.c) an area lying along the positive x -axis will be deformed along the same direction (x -axis), since the normal components of deformation along the positive and negative y -axis will be equal in magnitude and anti-parallel in direction so their net contribution will be zero. The same strain behavior is followed from every area lying along x - or y -axis. Since the direction of both axes (x - and y -axis) reflects the direction of strain along them, from now on these axes will be referred as the symmetric axes of strain (SAs) and they are distinguished into SA along x -axis (SA_x) and SA along y -axis (SA_y).

Intuitively, one can conclude that the deformation at the center of each sample is negligible owing to the symmetric nature of deformation around it. Thus, the geometric center in every rectangular-shaped PE sample can be considered also as a point of zero strain. Taking advantage of this, the restrictive parameter of the mounting of the sample can be minimized by adjusting simply the mounting point of the sample in its geometric center. Accordingly, the boundary condition of zero deformation at the mounting point coincides with the point of negligible deformation (that is the geometrical center) and hence it is reasonable to assume that the platform accommodates almost non-clamped sample that are free to deform at any direction.

Due to the *local* character of the employed method, it is required to specify particular areas on the surface of the PE samples so that when they are explored by the OM the overall piezoelectric characterization

of the samples can be obtained. A suitable guide on choosing these areas is the SAs of the sample. Specifically, the candidate areas should be placed along the SAs where the direction of strain is known *a priori*, while they should be located outwardly and near the side ends of the sample in order to capture the maximum magnitude of strain from the OM. When these conditions are met, then the overall piezoelectric characterization can be easily accomplished. The four candidate areas where the optical frame of an OM can be centered are presented in figure (3.7.c) by the dot-marked areas.

It should be stressed that the study of one sample side characterizes partially the PE sample due to the *local* character of the employed technique. The overall piezoelectric characterization is accomplished after obtaining the d_{zi} values from several areas and by considering the contribution of each area to the total deformation. Accordingly, the total d_{zi} values ($d_{zi,tot}$) can be estimated after taken into consideration the contribution between areas that lie along the same SA but in opposite direction. The general expression is given by the following simple superposition of the individual d_{zi} values,

$$d_{zi,tot} = d_{zi(+)} + d_{zi(-)}, \quad (3.2)$$

where $d_{zi(+)}$ and $d_{zi(-)}$ are the piezoelectric coefficients estimated from areas lying along $SA_{i(+)}$ and $SA_{i(-)}$, respectively. Another and simple expression that enables the calculation of the $d_{zi,tot}$ coefficients is given as,

$$d_{zi,tot} = dS_{i,tot} / dE_{ex,z}, \quad (3.3)$$

where $S_{i,tot}$ is the total strain that obtained along the SA_i and it may be either equal to the summation of the individual $S_{i(+)}$ and $S_{i(-)}$ or equal to double of one S_i , $S_{i,tot} = 2 \cdot S_i$. More details about the employed method will be discussed in the paragraph 5.1.iii of chapter 5, where two PMN-xPT samples with different composition x and crystallographic orientation are examined in respect to their piezoelectric properties. It should be noted that the introduced method has been used for the piezoelectric characterization of PZT ceramics that have been prepared by solid-state reaction with a systematical variation of the sintering temperature and the results have been published in a peer-reviewed journal [19].

3.3 Magnetization measurements upon electric field application

To conduct the magnetization measurements in the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb, a specifically modified rod is required. This rod should not only carry the sample, but also it should allow the voltage application on sample surface in cryogenic conditions ($T < 10$ K). All the magnetic measurements upon the application of an electric field were performed by following standard protocols that are also discussed below.

i. Sample-rod modification for the magnetic measurements upon electric field application

In order to perform the magnetic measurements of the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb upon the application of an external voltage (that is an electric field) at cryogenic conditions a specially designed sample-rod should be constructed. There are a few technical details that should be considered in the design of this sample-rod. Firstly, it is important to use a rod that is made of a material that does not contribute magnetically to the background signal during SQUID measurements. Secondly, the rod should maintain the temperature stability in the cryostat for the whole temperature range and specifically for T close to 2 K. The standard Quantum Design rod meets both requirements. Regarding the background magnetic signal, the standard Quantum Design rod is made of two materials that are firmly connected and they exhibit low magnetic susceptibility. These materials are the aluminum and an alloy of copper (brass). Regarding the temperature stability, the standard Quantum Design rod is designed as a hollow cylinder in order to minimize the mass that is inserted in the SQUID chamber, while adapters are closing the ends of cylinder. The typical dimensions of a standard Quantum Design rod are the following, length 120 cm, outer diameter 3 mm and

wall thickness 0.25 mm. The aluminum part has length 100 cm and is the upper part of the sample-rod with its end outside the SQUID chamber, while the brass part has length only 20 cm and is the lower part of the sample-rod with its end inside the SQUID chamber.

The typical Quantum Design sample-rod is modified properly in order to allow the performance of magnetic measurements upon voltage application to a mounted sample at cryogenic conditions. Specifically, two copper wires should link the sample surfaces with a voltage supplier. Therefore, both ends of the sample-rod have been cut and the adaptors that close the ends of cylinder have been removed. The total length that has been removed from the sample-rod was 2 cm (1 cm from each end) without affecting the required length of the sample-rod to transport the sample at the center of the superconducting magnet. Two coated copper wires with a polyurethane insulating paste (enameled paint) are twisted along the entire length of sample-rod in order to avoid the transfer of noise (e.g. electromagnetic noise) from outside the cryostat to its chamber, where the magnetization signal is recorded. Afterwards, an epoxy adhesive has been used to close both ends of sample-rod and to avoid the thermal transfer from the upper end (that is in ambient conditions) to the lower end (that is maintained at cryogenic conditions). Another crucial parameter for temperature stabilization in cryogenic environment is the amount of the inserted mass of copper wires to SQUID chamber. After several attempts it was found that copper wires with diameter equal to 0.08 mm (generally for diameters ≤ 0.1 mm) ensure the temperature stability for temperatures below 10 K. It should be stressed that the length of the two twisted copper wires is 180 cm and in purposely overcomes the length of sample-rod. This is pursued since the sample-rod should move freely for a distance of 12 cm during the centering of the sample and 3 cm during the magnetic measurements. Moreover, the spare length of the wires is enough in length in order to replace any possible damages at the ends of wires after extensive use. Figure (3.8.a) presents schematically the modified sample-rod, while figures (3.8.b-c) show a photo of the upper part of sample-rod that is in ambient conditions and a photo of the lower part of sample-rod that is in cryogenic conditions, respectively.

The ends of copper wires are stripped from their coated insulating material over a length of 5-8 mm at the outer part and over a length of 2-3 mm at the inner part and therefore the short-circuited ends of each wire are checked. The two ends of wires that are outside the SQUID chamber are connected to the voltage supplier (model IP-32, Heathkit, Heath Co., MI, USA), while the other two ends are attached to sample surfaces by

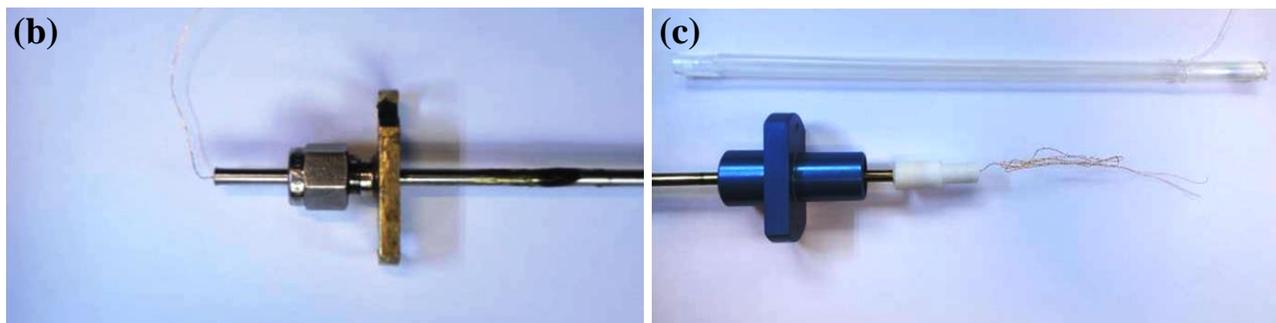
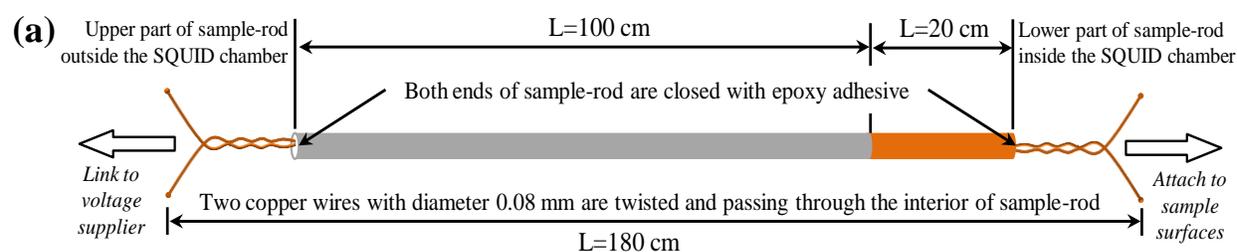


Figure 3.8: (a) A schematic representation of the sample-rod that has been modified for the purposes of this PhD Thesis. Two photos show (b) the upper part and (c) the lower part of the modified sample-rod. In addition, (c) shows a plastic straw that is used to mount the sample to the rod.

using a small amount of silver paste. By using the smallest possible amount of silver paste that is a non-responsive material to the externally applied magnetic and electric fields, it is ensured that the magnetic signal recorded by the sensor of SQUID originates exclusively from the superconducting constituent of the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb. Finally, the sample (Nb/PMN-xPT/Nb) should be mounted rigidly to the sample-rod, avoiding any extraneous sample motion during the magnetic measurement. To do so, the sample is tied carefully within a plastic straw that is connected with the lower part of the sample-rod. It should be stressed that the spare length of wires inside the SQUID chamber is placed inside the plastic straw in order to avoid the contact with the superconducting magnet.

Special attention was paid to define the appropriate range of external voltages that can be applied to the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb. Exploratory experiments regarding the temperature stability at $T=2$ K when an external voltage is applied to an artificial structure Nb/PMN-xPT/Nb showed that the temperature can be stable for voltages that do not exceed 300 Volts (this corresponds to an electric field of approximately 6 kV/cm). Since both the He atmosphere in SQUID chamber and the insulating behavior of PMN-xPT samples at low temperatures remain unknown for DC-voltage application, an amperometer with current sensitivity $0.1 \mu\text{A}$ (digital multimeter MY-67, V&A, Shanghai, China) is used to record leakage DC-currents. The use of this amperometer has a twofold preventive action. First, is used in order to protect the experimental set up from an uncontrolled insulation breakdown that may happen either in the surrounding environment of the SQUID chamber or in the PMN-xPT samples. Note that when a leakage DC electric current on the order of $1-5 \mu\text{A}$ was recorded, the measurements were immediately abandoned. Second, is used in order to ensure the superconducting thin films will not be subjected to an undesired DC electric current. This DC electric current may exceed the critical/depairing current of the SC (whether flux lines exist or not, depending on the applied magnetic field) or may cause joule overheating of the SC ^[20,21]. In both cases the SC constituent of an artificial structure would mistakenly exhibit suppression of their superconducting properties.

ii. Measurement protocols

The measurements protocols employed for the study of the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb upon voltage application are divided into two major groups. These groups are distinguished by the parameter of superconductivity that is the subject of investigation and these parameters are the T_C and the J_C . Before the performance of the detailed measurements upon voltage application, an isofield $m(T)$ curve is obtained at $V_{\text{app}}=0$ Volts (or equivalently $E_{\text{ex}}=0$ kV/cm) for the determination of T_C .

Starting with the first parameters that is the T_C , detailed $m(T)$ measurements were performed upon voltage application at low magnetic fields (H) varied between 1 to 50 Oe. Based on the experimentally determined T_C , the detailed $m(T)$ measurements are performed with a small temperature step on the order of 20 mK in a temperature range of 1 K around T_C , namely ± 0.5 K above and below T_C . This dense step of temperature is progressively increased outside this temperature range and the temperature step becomes equal to 50 mK and eventually to 100 mK at lower temperatures. The detailed $m(T)$ measurements are recorded twice at $E_{\text{ex}}=0$ kV/cm to check their repeatability and to determine the exact value of T_C for each H . Exactly the same $m(T)$ measurements, which means for the same H with the same steps in temperature, are followed for the detailed measurements at various E_{ex} . The measurement protocol of the isofield $m(T)$ curves is as follows: starting from $T=10$ K (that is above T_C) with zero H , an E_{ex} is applied and the sample is cooling down to 2 K (electric-field cooling process). After measuring the $m(T)$ curves at constant E_{ex} , the sample is heating to a temperature above T_C (mainly at $T=10$ K) and by applying the next E_{ex} the same process is repeated. The values of E_{ex} are progressively increased up to its maximum positive value, subsequently is decreased down to 0 kV/cm and eventually in some cases it takes progressively its maximum negative value.

To study the modulation of J_C upon voltage application, detailed $m(H)$ measurements were performed for temperatures that are placed deep inside the superconducting state ($T \ll T_C$: $T = T_C - 2$ K, $T_C - 1.5$ K and $T_C - 1$ K) and for temperatures that are close to T_C ($T \sim T_C$: $T = T_C - 0.5$ K and $T_C - 0.3$ K when a sharp superconducting transition was obtained). The application of an E_{ex} in these measurements follows the same electric-field cooling process, as it was described above. After electric-field cooling with $H = 0$ Oe, the H is varied gradually from 0 Oe to a high positive value (that is above H_{C2}) and then gradually decreases to negative values of H . In some cases, entire $m(H)$ loops have been obtained. Similarly to the $m(T)$ measurements, the E_{ex} is increased progressively up to its maximum positive value and eventually is decreased to 0 Volts. With this measurement protocol, the modulation of J_C was investigated through the changes in Δm that are induced by the increase of E_{ex} . Note that Δm is the width of an $m(H)$ loop at constant H between the ascending and the descending branches of H ($\Delta m = |m_{(+)} - m_{(-)}|$), which is proportional to J_C .

References

- [1] P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts and Sc.* **60**, 305 (1925).
- [2] S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- [3] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, 2nd Edition, Academic press, California (2002).
- [4] J. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ (2000).
- [5] K. Seshan (editor), *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Technologies*, 3rd Edition, Elsevier, Great Britain (2012).
- [6] E. Manios, *Preparation and characterization of materials for use in the new generation magnetic recording media*, PhD Thesis, National Technical University of Athens, School of Applied Mathematics and Physical Sciences, Department of Physics, Greece (2011).
- [7] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York (1962).
- [8] A. Schirmeisen, B. Anczykowski, H. Holscher and H. Fuchs, *Dynamic Modes in Atomic Force Microscopy*, Chapter 26 in *Handbook of Nanotechnology* by B. Bhushan (Ed.), 3rd Edition, Springer (2010).
- [9] Detailed Service Notes and Application Notes regarding the operation of the SQUID magnetometer MPMS 5.5 T unit can be found in: <http://www.qdusa.com/techsupport/index.html>
- [10] M. A. Plonus, *Applied Electromagnetics*, McGraw-Hill College, Reno, NV, USA (1978).
- [11] V. V. Schmidt, *The Physics of Superconductors*, P. Muller and A. V. Ustinov Ed., Springer (1997).
- [12] F. Fiorillo, *Metrologia* **47**, S114 (2010).
- [13] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE* **37**, 1378 (1949).
- [14] IRE Standards on Piezoelectric Crystals-the piezoelectric vibrator: definitions and methods of measurements, *Proc. IRE* **45**, 353 (1957).
- [15] IRE Standards on Piezoelectric Crystals Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants from the Electromech. Coupling Factor, *Proc. IRE* **46**, 764 (1958).
- [16] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherland (1991).
- [17] D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *EPJ web of Conf.* **75**, 09006, (2014).
- [18] D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *J. Alloys Comp.* **612**, 34-41, (2014).
- [19] M. Zeibekis, G. Vertsioti and D. Stamopoulos, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 105304 (2016).
- [20] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd Ed., Dover publications, New York (1996).
- [21] A. VI. Gurevich and R. G. Mints, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 941 (1987).

Chapter 4

Exploratory studies on the piezoelectric modulation of the magnetic properties in piezoelectric/ferromagnetic artificial structures

This chapter summarizes introductory and exploratory studies regarding the piezoelectric modulation of the magnetic properties of artificial structures that consist of a PMN-xPT substrate (that is a PE substrate) and two ferromagnetic (FM) films of Co that are deposited on both surfaces of PMN-xPT. This planar topology, noted here simply as Co/PMN-xPT/Co, is designed to be similar with the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb that are the subject of this PhD Thesis. The motivation for these exploratory studies is discussed in the first paragraph. The experimental results of these exploratory investigations are presented in the second paragraph of this chapter and these results have been published in peer-reviewed journals ^[1,2].

4.1 Motivation

During the last decade, numerous investigations have been focused on the study of artificial structures where different order parameters can be coupled directly to each other, leading to a controllable tuning of their properties. In general, two classes of such artificial structures can be distinguished, the PE/FM and the PE/SC. The first class (i.e. PE/FM) has been studied thoroughly during the last decade due their utilization in the several spintronic applications. The second class (i.e. PE/SC) has attracted only minor attention in the literature, since there are not any possible applications (known up to now) that could trigger their study. This is due to the SC ingredient of the artificial structure that limits strictly the operation of any possible application at cryogenic conditions. Additionally to the limited number of publications in these artificial structures, there are certain open issues regarding the electro-mechanical ability of the PE substrates at low temperatures, which is critical for their utilization in cryogenic devices.

The motivation for the study of the artificial structures Co/PMN-xPT/Co was to acquire knowledge regarding the piezoelectric effectiveness of the PMN-xPT substrates at low temperatures ($T=10$ K). These artificial structures serve as a suitable system that allows the comparative study of the piezoelectrically modulated magnetic properties at various temperatures. Specifically, starting at $T=300$ K (where the piezoelectric properties of PMN-xPT are well known) one can study the piezoelectric modulation of the magnetic properties of the Co/PMN-xPT/Co and then to compare them with the respective ones obtained at $T=10$ K. The magnetic properties of Co/PMN-xPT/Co structures that can probe the low temperature piezoelectric ability of PMN-xPT are the coercive field (H_C), the saturation magnetization (m_{sat}) and the remanent magnetization (m_{rem}). To investigate these properties two artificial structures FM/PE/FM were constructed consisting of Co films with thickness $d_{Co}=30$ nm deposited on two different PMN-xPT substrates. The results of these exploratory studies showed significant changes in the magnetic properties of Co films upon the application of E_{ex} at $T=10$ K, proving experimentally the effectiveness of the induced piezoelectric strain in these artificial structures at low temperatures. Finally, the study of Co/PMN-xPT/Co provides technical information regarding their operation at low temperatures. Specifically, it was found that at $T=10$ K the maximum voltage that can withstand the artificial structure in the cryogenic conditions of SQUID without recording any leakage current is $V_{app}=300$ Volts.

4.2 Experimental results

In the present study two different PMN-xPT substrates are used, one with $x=0.29$ and another with $x=0.31$. Since the *as-received* PMN-xPT crystals exhibit extremely rough surfaces, both crystals were subjected to a thorough polishing process in order to reduce their surface roughness prior to the depositions of Co films. Details about the polishing process will be discussed in paragraph 5.2 of chapter 5. In each artificial structure, the Co films have been deposited on both surfaces of the PMN-xPT substrate act not only as the FM constituent of the artificial structures but also as electrodes for voltage application. For that reason particular attention has been paid to prevent the deposition of Co on the lateral sides of the PMN-xPT crystal in order to ensure that the top and bottom Co films are open-circuited. Regarding the growth conditions of Co films, the base pressure in sputtering chamber prior depositions was in the range 10^{-6} - 10^{-7} Torr and the growth of Co films has been performed under 30 Watt and at pressure $3 \cdot 10^{-3}$ Torr of Ar gas.

The thickness of the deposited Co thin films in both artificial structures studied here is $d_{Co}=30$ nm. This thickness has been chosen properly in order to satisfy three certain conditions regarding the effectiveness of the artificial structures in the forthcoming experiments. At first, the d_{Co} should be thick enough to ensure that the *polished* surfaces of PMN-xPT substrates are covered with a homogeneous layer of Co. This is of great importance for optimizing the performance of PMN-xPT substrates, since the Co films except from their ferromagnetic behavior they act as electrodes for delivering the externally applied voltage to the PE substrate. Secondly, the d_{Co} should be thin enough in order to be entirely affected by the imposed strain from the PMN-xPT substrates. Intuitively, one can conclude that as d_{Co} increases the strain affects increasingly less part of the entire volume of Co films and thus the modulated magnetic properties can be hardly recognized in thicker films. Thirdly, in Co films the thickness is an extrinsic parameter that determines the magnetic anisotropy of shape origin. Specifically, for $d_{Co}<30$ -50 nm the in-plane magnetic anisotropy dominates, while for thicker films $d_{Co}>30$ -50 nm out-of-plane magnetic anisotropy is established [3-5]. Accordingly, by choosing $d_{Co}=30$ nm any changes in the magnetic anisotropy of shape origin that are caused by the application of E_{ex} in the artificial structure, will be reflected directly to the magnetic properties of Co films.

The two artificial structures studied here are described as Co(30 nm)/PMN-xPT(0.5 mm)/Co(30 nm), where $x=0.29$ for the first artificial structure (sample #1) and $x=0.31$ for the second artificial structure (sample #2). Both PMN-xPT substrates were remained un-poled before the detailed magnetization measurements upon voltage application. The maximum applied voltage to each artificial structure is ± 300 Volts corresponds to an effective electric field of $E_{ex}=\pm 6.0$ kV/cm. The magnetization measurements have been performed in a commercial SQUID magnetometer by using the homemade sample-rod for the voltage application to the artificial structure. It should be noted here that in both artificial structures the magnetic field (H) is applied parallel to the structure's surface (ab-plane), while the electric field (E_{ex}) is applied normal to the respective surfaces (c-axis). The results of the piezoelectric modulation of the magnetic properties in the artificial structures Co(30 nm)/PMN-xPT(*Polished*)/Co(30 nm) are presented separately for each artificial structure. This presentation of results is due to the fact that each artificial structure (sample #1 and sample #2) has been used to investigate different magnetic properties of Co films. The first sample is used to study the variation of coercive field (H_C) and of saturation magnetization (m_{sat}) upon applying E_{ex} and the second sample is used to study the variation of the remanent magnetization (m_{rem}) upon applying E_{ex} .

Sample #1: Co(30 nm)/PMN-0.29PT(Polished)/Co(30 nm)

The first artificial structure Co(30 nm)/PMN-0.29PT(*Polished*)/Co(30 nm) has been used to investigate the modulation of H_C and m_{sat} upon the application of E_{ex} at three representative temperatures, $T=300$, 150 and 10 K. The measuring protocol of the isothermal $m(H)$ loops is the following. Starting from $T=300$ K with

$H=0$ Oe the E_{ex} is applied to the artificial structure. Subsequently, the sample was cooled down to the desired temperature (electric-field cooled process). Then the $m(H)$ loops were recorded at constant T and for every E_{ex} . From the $m(H)$ loops the m_{sat} is defined as the value of magnetization at the highest applied H and the H_C is defined as the mean value between the decreasing and the increasing branches of H ($H_C=(H_{C(+)}+|H_{C(-)}|)/2$).

Figure (4.1) summarizes the $m(H)$ loops obtained at $E_{ex}=0.0$ kV/cm (black symbols), $+4.0$ kV/cm (red symbols), $+6.0$ kV/cm (blue symbols) and at $T=300$ K (figures (4.1.a.i-ii)), 150 K ((figures (4.1.b.i-ii))), 10 K (figures (4.1.c.i-ii)). Focusing on the insets of figures (4.1.a-c.i), it becomes apparent that m_{sat} is modulated slightly upon the variation of E_{ex} at $T=300$ K, while its modulation is more pronounced as temperature decreases down to $T=10$ K. Regarding the H_C , in order to reveal its piezoelectric modification the $m(H)$ loops

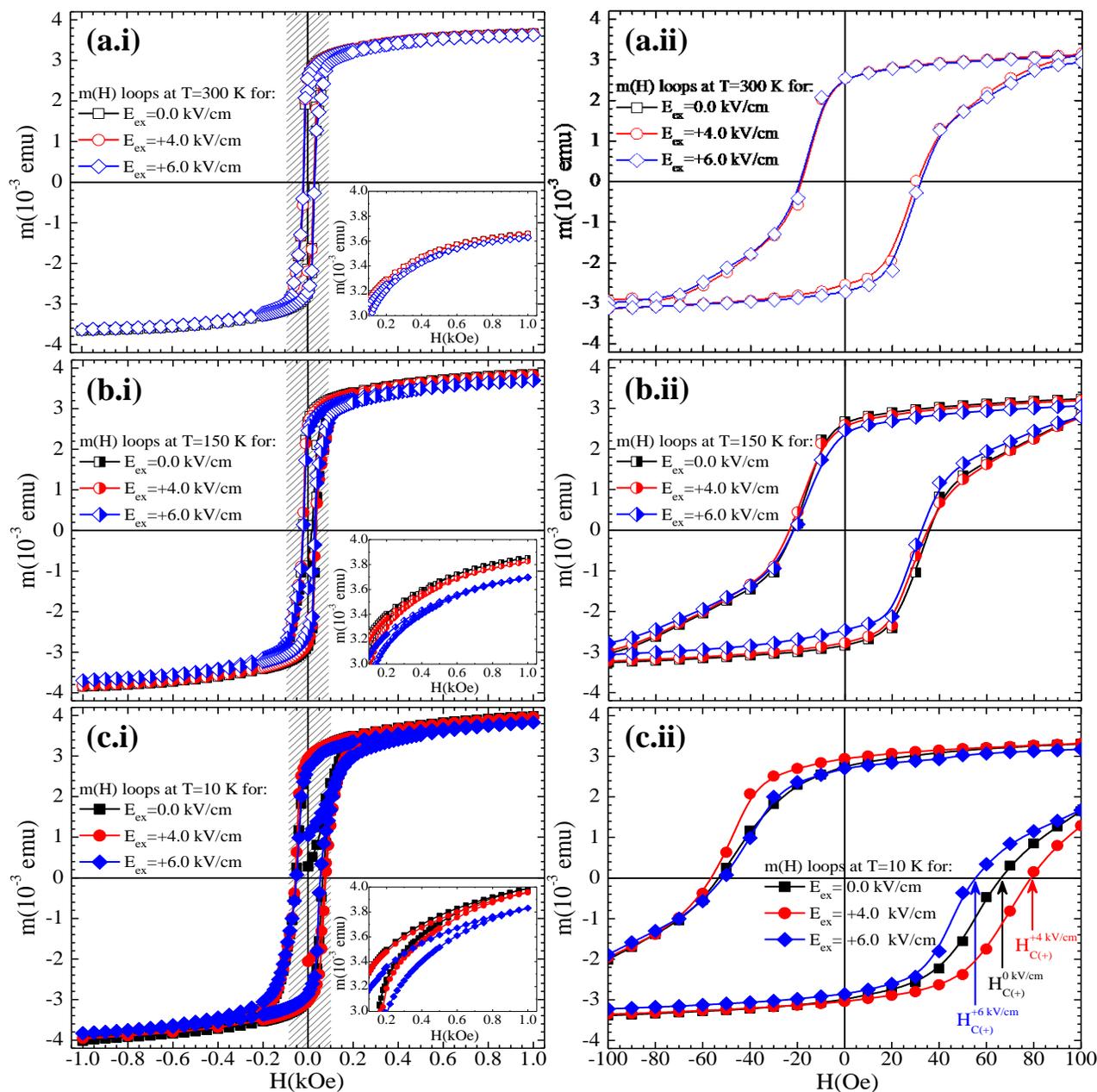


Figure 4.1: Isothermal $m(H)$ loops obtained at $E_{ex}=0.0$, $+4.0$ and $+6.0$ kV/cm and at (a.i)-(a.ii) $T=300$ K (open symbols), (b.i)-(b.ii) $T=150$ K (semi filled symbols) and (c.i)-(c.ii) $T=10$ K (filled symbols). The (i) shows $m(H)$ loops at extended magnetic field range, while (ii) focuses in the low magnetic field regime. The insets in (a.i)-(c.i) focuses on m_{sat} at each temperature. The arrows in (c.ii) indicate the coercive field at the positive increasing branch of H ($H_{C(+)}$) in the $m(H)$ loops obtained at $T=10$ K.

Exploratory studies on the piezoelectric modulation of the magnetic properties in ferromagnetic/piezoelectric artificial structures

are focused on the low values of magnetic field ranging between +100 Oe and -100 Oe. The respective focused $m(H)$ loops are given in the right column of figure (4.1). Similar to the modulation of m_{sat} , the H_C remains unaffected upon the application of E_{ex} at 300 K, while the decrease of temperature down to 10 K reveals the modulation of H_C upon changing E_{ex} .

To facilitate the study of the piezoelectrically modified magnetic properties in Co films, two terms are specified that correspond to the E_{ex} modulation of H_C and m_{sat} . These terms are the relative difference in the obtained values of H_C and m_{sat} at $E_{\text{ex}}=0.0$ kV/cm and at $E_{\text{ex}}\neq 0.0$ kV/cm and their respective expressions are, $\Delta H_C = H_C(E_{\text{ex}}\neq 0) - H_C(E_{\text{ex}}=0)$ (Oe) and $\Delta m_{\text{sat}} = m_{\text{sat}}(E_{\text{ex}}\neq 0) - m_{\text{sat}}(E_{\text{ex}}=0)$ (emu). Figures (4.2.a.i-iii) exhibit the variation of ΔH_C (black-filled symbols) and Δm_{sat} (red-open symbols) as a function of E_{ex} , for $T=300$ K, 150 K and 10 K, respectively. For comparison reasons, equivalent value range in the vertical axis has been used in figures (4.2.a.i-iii). This presentation confirms that the stronger E_{ex} modulation of H_C and m_{sat} is obtained at low temperatures. More significantly the data of figures (4.2.a.i-iii) reveal a non-monotonic reduction of ΔH_C which at $T=10$ K reaches a noticeable reduction on the order of -27.0% between $E_{\text{ex}}=+4.0$ and +6.0 kV/cm. This non-monotonic behavior of ΔH_C in respect to E_{ex} can be attributed to the alteration of strain behavior of PMN-xPT substrates from a compressive strain to a tensile strain or vice versa around the so-called electric coercive field (E_C). This is reasonable if one considers that the expected range of E_C values for the particular PMN-0.29PT crystal is below 4 kV/cm and around 2 kV/cm. Figure (4.2.b) shows the percentage modulation of ΔH_C ($[\Delta H_C / H_C(E_{\text{ex}}=0 \text{ kV/cm})] \cdot 100\%$) and Δm_{sat} ($[\Delta m_{\text{sat}} / m_{\text{sat}}(E_{\text{ex}}=0 \text{ kV/cm})] \cdot 100\%$) as a function of temperature between the strain free state at $E_{\text{ex}}=0$ kV/cm and the strain state at the maximum applied $E_{\text{ex}}=+6.0$

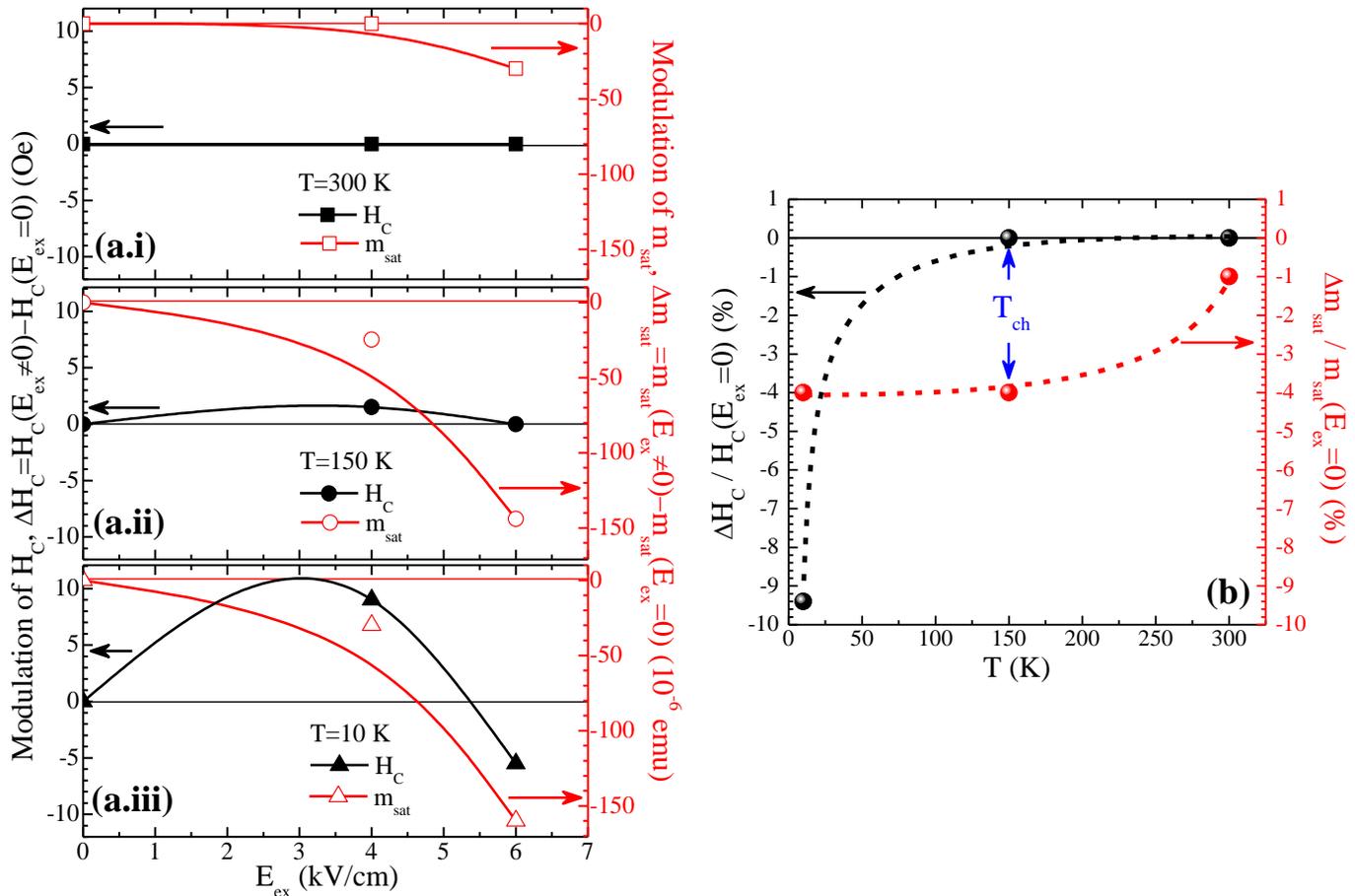


Figure 4.2: The modulation of ΔH_C (black-solid symbols) and Δm_{sat} (red-open symbols) upon the application of various E_{ex} are shown in (a.i-a.iii) at $T=300$, 150 and 10 K, respectively. (b) The percentage modulation of ΔH_C (black spheres) and Δm_{sat} (red spheres) between the initial strain-free state at $E_{\text{ex}}=0.0$ kV/cm and the strain state obtained at the maximum applied $E_{\text{ex}}=+6.0$ kV/cm. In all cases the lines are guides to the eye.

kV/cm of the artificial structure. As it is clearly observed the H_C is affected strongly by the E_{ex} only at low temperatures ($T=10$ K) reaching a reduction on the order of -9.4%, while the m_{sat} is affected slightly by the E_{ex} reaching a reduction on the order of -4.0% but in a wider temperature range, $T \leq 150$ K. Combining both dependences on temperature, a characteristic temperature (T_{ch}) can be recognized at 150 K. This $T_{ch}=150$ K represents the lower bound of the unaffected H_C and simultaneously the upper bound of the maximum modification of m_{sat} upon the application of the maximum E_{ex} . The T_{ch} signifies the impact of thermal energy in the modulation of the magnetic properties.

Several candidate mechanisms have been examined for the interpretation of the results. These mechanisms are presented separately for the E_{ex} modification of H_C and of m_{sat} . Referring to the observed modulation of H_C , two candidate mechanisms can justify its behavior. The first mechanism is related to the modulation of the size of magnetic domains. Specifically, if one considers that for the case of Co films the magnetic domain size (w) can be expressed as $w \sim d_{Co}^{1/2}$ then it is easy to conclude that any changes in d_{Co} (due to the induced deformation of Co films when E_{ex} is applied) may cause the modulation of magnetic domain size accompanied with the modulation in the population of domain walls [3-5]. The second mechanism is related to the modification of the pinning forces of magnetic domains in Co films due to the induced strain. In particular, the pinning of existing domains can be enhanced either by the surface/interface roughness or by the “bulk” static disorder that are motivated by the introduced strain to Co films when E_{ex} increases [6-9]. Referring to the m_{sat} , the recorded modulation can be ascribed to changes of the magnetic anisotropy due to the change of shape anisotropy. As mentioned before, in Co films there is a critical thickness d_{Co}^{crit} at 30-50 nm around of which the magnetic configuration of films changes from in-plane ($d_{Co} < d_{Co}^{crit}$) to out-of-plane ($d_{Co} > d_{Co}^{crit}$). Thus, by choosing $d_{Co}=30$ nm such as in the artificial structure studied here, any effect of strain in the thickness of Co films may modify the shape origins of magnetic anisotropy. Any modulation in the magnetic anisotropy of Co films will result in changes in the m_{sat} that is measured along the direction of the applied H. It should be stressed that despite the different influence of strain on the parameters H_C and m_{sat} , they are both deteriorated progressively by the increase of temperature. This similarity signifies that there is a common origin regarding to their temperature dependence and subsequently reveals the crucial role of the thermal energy $k_B T$ in these artificial structures. Specifically, the $k_B T$ counterbalances progressively and ultimately dominates all the other relative energy scales (e.g., the pinning energy of domain walls) as temperature increases and hence the degree of influence of strain fades upon the increase of temperature [1].

Sample #2: Co(30 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Co(30 nm)

Continuing with the investigation of the piezoelectric modulation of the magnetic properties in Co films a similar artificial structure has been prepared. The particular artificial structure is composed of a PMN-xPT substrate with $x=0.31$. Detailed $m(H)$ measurements at $T=300$ K and 10 K are presented in figures (4.3.a-b), respectively. These data document clearly the modulation of H_C upon application of E_{ex} at $T=10$ K, as shown in the inset of figure (4.3.b). Similar to sample #1, the sample #2 exhibits a non-monotonic reduction of H_C at the positive increasing branch of E_{ex} with almost equal percentage modulation that is -34% between +2.5 kV/cm and the maximum positive value +5.0 kV/cm. However, the purpose of the present study is not to verify the results of sample #1, but to investigate the evolution of the remanent ferromagnetic state, m_{rem} , of the Co films upon application of E_{ex} to the PMN-0.31PT substrate in the temperature range from 300 K down to 10 K. To do so, a specific measuring protocol is employed in order to attain the remanent ferromagnetic state in Co films. In particular, starting at $T=300$ K where no E_{ex} is applied to the artificial structure, the $m(H)$ curve is recorded until reaching the positive saturation state and then H decreases progressively to zero field. Eventually, the Co films are in their remanent ferromagnetic state. A representative example of the above described process is given in figure (4.4.a). Afterwards, the desired E_{ex} is applied to the structure and the

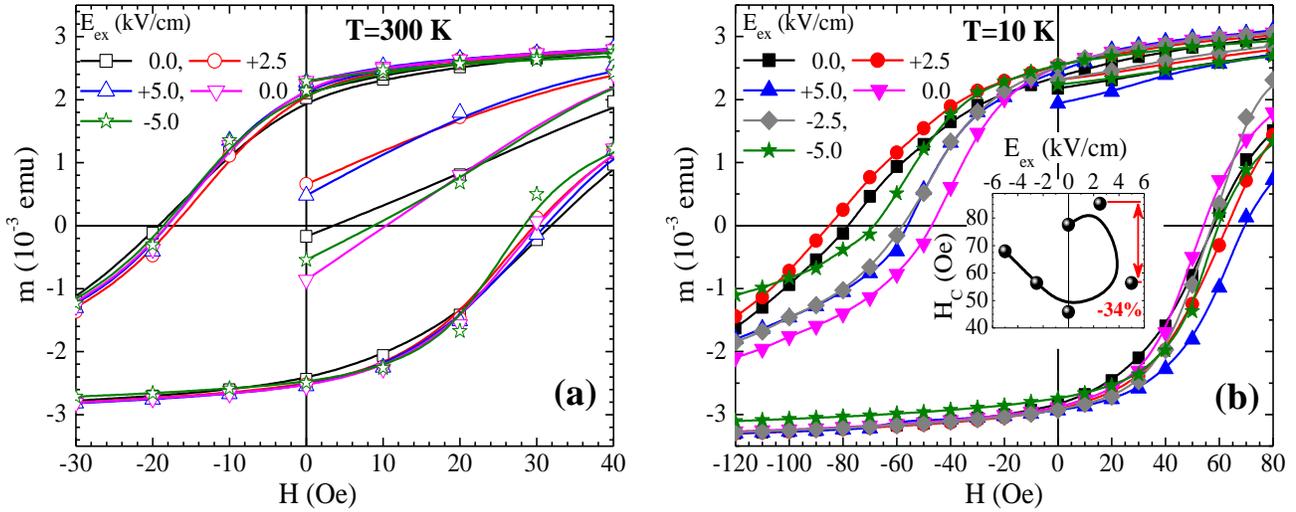


Figure 4.3: Isothermal $m(H)$ loops obtained at various applied E_{ex} at (a) $T=300$ K (open symbols) and (b) $T=10$ K (solid symbols). In both cases, the $m(H)$ loops are focused in the low-field regime. The inset of (a) depicts the modulation of H_C upon the variation of E_{ex} at $T=10$ K.

temperature decreases from 300 K down to 10 K at $H=0$ Oe, while recording the evolution of m_{rem} as a function of temperature, $m_{rem}(T)$ curves.

Figures (4.4.b.i-iii) show $m_{rem}(T)$ isofield curves at $H=0$ Oe for $E_{ex}=0.0$ kV/cm, ± 2.5 kV/cm and ± 5.0 kV/cm, respectively. From these data it becomes apparent that in both cases of $E_{ex}=0.0$ kV/cm (figure (4.4.b.i)) that are the initial strain free state (referred as $E_{ex}=0.0$ kV/cm (1st)) and the return to 0.0 kV/cm after increasing E_{ex} up to +5.0 kV/cm (referred as $E_{ex}=0.0$ kV/cm (2nd)), the recorded $m_{rem}(T)$ curves exhibit a smooth and gradual increase of the magnetic moment as temperature decreases. On contrary, the application of $E_{ex} \neq 0.0$ kV/cm causes abrupt changes in the obtained $m_{rem}(T)$ at the regime of high temperatures. These changes are documented by distinct suppression events in the values of m_{rem} , as shown in the shaded areas of figures (4.4.b.i-ii), while it seems that the smooth behavior is recovered below a certain temperature that depends on the magnitude of E_{ex} . The degradation of m_{rem} values is ascribed to the appearance of the so-called magnetic instabilities (MIs), but since the particular observed MIs are exclusively caused by the externally applied E_{ex} they can be re-named here as electric field-induced MIs (EMIs). The EMIs affect the values of m_{rem} proportional to the magnitude of the applied E_{ex} that induces respectively low or high values of the experienced strain by Co films. For instance, at $E_{ex}=+2.5$ kV/cm (figure (4.4.b.ii)) an intense EMI at $T=200$ K causes a percentage degradation of m_{rem} on the order of 2.5%, while at $E_{ex}=+5.0$ kV/cm (figure (4.4.b.iii)) the cumulative action of many EMIs at $T=170$ K produces a much higher percentage degradation on the order of 16.4%. Although the percentage degradation of m_{rem} possesses lower values for the respective negative values of E_{ex} (that are -2.5 kV/cm and -5.0 kV/cm), the characteristic temperatures that signify the cessation of EMIs in Co films are independent on this change ($T=200$ K for $E_{ex}=\pm 2.5$ kV/cm and $T=170$ K for $E_{ex}=\pm 5.0$ kV/cm). Hence, the characteristic temperature of 170 K can be ascribed as the temperature of the complete cessation of EMIs in Co films, since it correspond to the maximum applied E_{ex} . For that reason from now on this characteristic temperature will be noted as T_{ces} ($T_{ces}=170$ K).

For the interpretation of these results both the origins of MIs and the temperature dependence of the piezoelectric properties of the PMN-xPT substrates will be discussed. The observation of MIs as distinct jumps in the recorded magnetic moment is related to the Brackhausen effect [10] that is mainly occurred during the reversal of the magnetization, due to the interaction between magnetic domains and magnetic domain walls with the disorder of the system. The general term of disorder can be discriminated into two categories in respect to its physical origins, the quench disorder and the thermal disorder. The quench disorder

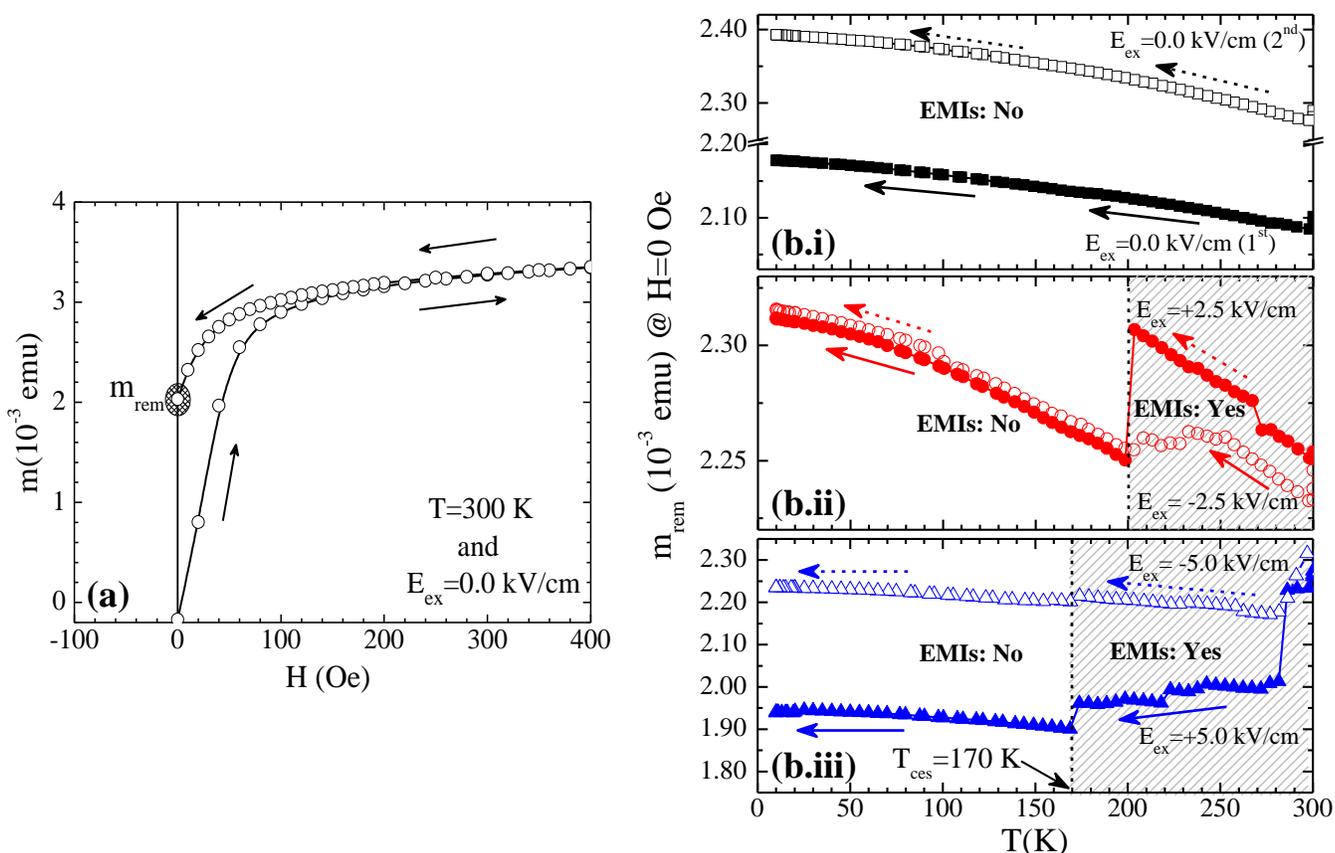


Figure 4.4: (a) The remanent ferromagnetic state, m_{rem} of the artificial structure $Co(30\text{ nm})/PMN-0.31PT/Co(30\text{ nm})$. The arrows indicate the path of the applied magnetic field, initial increase until positive saturation and then subsequent decrease to zero H , in order to attain the remanent ferromagnetic state. (b) The temperature evolution of m_{rem} starting from 300 K down to 10 K for (b.i) $E_{ex}=0.0\text{ kV/cm}$, (b.ii) $E_{ex}=\pm 2.5\text{ kV/cm}$ and (b.iii) $E_{ex}=\pm 5.0\text{ kV/cm}$.

describes the structural disorder in thin films (that are the point-like disorder such as atomic vacancies or the correlated disorder such as dislocations) and the thermal disorder is reflected directly by the thermal energy. The competition between quench and thermal disorder in remanent ferromagnetic state of Co films during the electric field cooling process can result in nucleation/reversal of magnetic domains and depinning of magnetic domains walls that are free to move [11-14]. Since the MIs in this artificial structure are induced by the application of E_{ex} on the PMN-xPT substrate, the appearance of the EMIs should be correlated with the temperature dependence of the piezoelectric properties. Recent investigations on the temperature dependence of the piezoelectric properties of PMN-xPT from 300 K down to 10 K [15-17] have evidenced a bimodal behavior between the high and low temperature regimes with an inflection point at the temperature $T_{inf}\sim 170\text{ K}$ [17]. Around T_{inf} , a plateau in the values of the transversal piezoelectric coefficients (d_{31}) in PMN-xPT samples is observed and it separates two distinct temperature intervals where d_{31} decreases abruptly with the decrease of temperature [17]. The reduction of d_{31} in these temperature intervals (above and below T_{inf}) is associated with different mechanisms regarding to the ferroelectric (FE) domain wall motion and thus T_{inf} is a characteristic temperature that signifies the crossover among these mechanisms. In particular, at $T>T_{inf}$ the dominant role of thermal disorder in PMN-xPT favors the motion of the FE domain walls, while at $T<T_{inf}$ their motion becomes unfavored due to the intense collective pinning of FE domains by structural disorder that prohibits their motion.

The identification of T_{ces} (that refers to Co films) with the T_{inf} (that refers to the PMN-xPT substrate) evidences a coupling behavior in the artificial structure. Specifically, the FE domains of the PMN-xPT

substrate are coupled indirectly to the FM domains of the Co films through the mediated strain that is induced when E_{ex} is applied. Under this point of view, where the FE domains are coupled to FM domains two distinct regimes in temperature can be recognized (above and below $T_{inf} \sim T_{ces}$) where different processes take places. Specifically, at $T > T_{inf}$ ($\sim T_{ces}$) the thermal disorder dominates against the quench disorder which means that in Co films the FM domain walls can be easily depinned, while in PMN-0.31PT the FE domains can be easily reconfigured (e.g., via partial rotation and/or motion) upon the application of E_{ex} . Thus, the reconfiguration of FE domains is able to trigger intense EMIs that are proportional to the strength of the applied E_{ex} . On the other hand, at $T < T_{inf}$ ($\sim T_{ces}$) in PMN-xPT the structural disorder dominates over the thermal disorder, which means that the reconfiguration of FE domains is energetically unfavoured for the supplied energy in the system. Hence, the EMIs are not recorded and a rather smooth and gradual increase of $m_{rem}(T)$ is obtained as temperature decreases down to 10 K. The indirect coupling between FE domains with FM domains has been reported in other magneto-electric heterostructures in literature ^[18,19].

Combining the obtained results from both of the artificial structures studied here (sample #1 and sample #2) it can be confirmed that the cessation at EMIs at $T_{inf} \sim 170$ K in sample #2 coincides with the $T_{ch} = 150$ K in sample #1. Considering that both structures are consisted of $d_{Co} = 30$ nm, but with slightly different x-composition in their PE compound and with different strength of the maximum applied E_{ex} (that are +6 kV/cm for sample #1 and ± 5 kV/cm for sample #2), it can be reasonably assumed that T_{ces} coincides with the T_{ch} , $T_{ces} \sim T_{ch}$. This assumption interprets nicely the experimental data of both samples. Specifically, at $T > T_{ces} \sim T_{ch}$ where the thermal energy dominates over the other energy scales, the magnetization relaxes rapidly to a state and both of H_C and m_{sat} are unaffected by the application of E_{ex} . On contrary, at $T < T_{ces} \sim T_{ch}$ the thermal activation processes weakens in comparison to the raised impact of quench disorder that prohibits the domain motion and hence both H_C and m_{sat} are strongly dependent on E_{ex} . This interpretation agrees nicely with the arguments reported in ^[16,17] regarding the dielectric relaxation processes of PMN-xPT at cryogenic and room temperature conditions.

References

- [1] D. Stamopoulos, M. Zeibekis and S. J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **114**, 134309 (2013).
- [2] D. Stamopoulos, M. Zeibekis, G. Vertsioti and S. J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **116**, 084304 (2014).
- [3] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* **54**, 3428 (1996).
- [4] S. P. Li, A. Samad, W. S. Lew, Y. B. Xu and J. A. C. Bland, *Phys. Rev. B* **61**, 6871 (2000).
- [5] J. Brandenburg, R. Huhne, L. Schultz and V. Neu, *Phys. Rev. B* **79**, 054429 (2009).
- [6] E. Arzt, *Acta Mater.* **46**, 5611 (1998).
- [7] M. Li, G. C. Wang, and H. G. Min, *J. Appl. Phys.* **83**, 5313 (1998).
- [8] M. Li, Y. P. Zhao, G. C. Wang, and H. G. Min, *J. Appl. Phys.* **83**, 6287 (1998).
- [9] Y. P. Zhao, *et. al*, *J. Appl. Phys.* **89**, 1325 (2001).
- [10] H. Barkhausen, *Z. Phys.* **20**, 401 (1919).
- [11] G. Durin and S. Zapperi, *The Science of Hysteresis*, Vol. II, Academic, New York, 2006.
- [12] S. Zapperi, P. Cizeau, G. Durin, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. B* **58**, 6353 (1998).
- [13] D.-H. Kim, S.-B. Choe, and S.-C. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 087203 (2003).
- [14] A. Benassi and S. Zapperi, *Phys. Rev. B* **84**, 214441 (2011).
- [15] F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luo, and T. Shroud, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 192903 (2010).
- [16] F. Wang, W. Shi, S. W. Or, X. Zhao, and H. Luo, *Mater. Chem. Phys.* **125**, 718 (2011).
- [17] F. Martin, H. J. M. ter Brake, L. Lebrun, S. J. Zhang, and T. Shroud, *J. Appl. Phys.* **111**, 104108 (2012).
- [18] C. Thiele, K. Dorr, O. Bilani, J. Rodel, and L. Schultz, *Phys. Rev. B* **75**, 054408 (2007).
- [19] N. Lei, *et. al*, *Nat. Commun.* **4**, 1378 (2013).

Chapter 5

Characterization of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures

This chapter presents detailed experimental results regarding the characterization of the artificial structure Nb/PMN-xPT/Nb. In particular, this chapter starts with the structural, morphological and piezoelectric characterization of the PMN-xPT samples, continues with the structural and superconducting characterization of Nb films deposited on reference Si-substrates and ends with the superconducting characterization of the final artificial structures, Nb/PMN-xPT/Nb.

5.1 Characterization of PMN-xPT piezoelectric substrates

The PMN-xPT samples used in the present PhD Thesis as piezoelectric substrates can be categorized into two groups in respect to their composition x , one with $x=0.31$ (PMN-0.31PT; with $\epsilon_r \approx 6100$ at 300 K and $\epsilon_r \approx 420$ at 4.2 K [1]) and one with $x=0.27$ (PMN-0.27PT; with $\epsilon_r \approx 4400$ at 300 K and $\epsilon_r \approx 430$ at 4.2 K [1]). The composition x marks their position in the phase diagram and in respect to the MPB (see paragraph 1.2.ii.b) that is strongly related to their piezoelectric properties. In particular, the group of PMN-0.31PT (inside the MPB) is characterized as the group of PE samples with optimized piezoelectric properties, while the group of PMN-0.27PT (outside the MPB) contains PE samples of lower piezoelectric ability.

Apart from the categorization of PMN-xPT samples in respect to their electro-mechanical properties, the sample can be also categorized regarding their surface roughness (Sa). The PMN-xPT samples in their pristine form exhibit rough surfaces with Sa on the order of submicrons. This is an extremely high surface roughness if one considers that the thickness of the deposited Nb films will not exceed the 100 nm. To include roughness as another experimental variable, some of the PMN-0.31PT samples were remained in their pristine and rough form, while all the rest of PMN-0.31PT and all the PMN-0.27PT samples were subjected to a mild polishing process that reduces adequately their roughness. Consequently, the available PMN-xPT samples are divided into the following groups: (a) PMN-0.31PT of high piezoelectric ability with (a.i) *polished*, (a.ii) *non-polished* surfaces and (b) PMN-0.27PT of low piezoelectric ability with *polished* surfaces.

i. Crystallographic characterization

The PMN-xPT samples were characterized crystallographically by means of XRD. The XRD measurements were performed at room temperature in the interval of angles between 15 and 85 degrees with a 2θ step of 0.03 degrees. Figure (5.1.a) shows the XRD patterns of two representative PMN-xPT samples, one with $x=0.31$ (blue line) and one with $x=0.27$ (red line). As shown clearly in figure (5.1.a), the PMN-xPT samples were cut along different crystallographic orientations. Specifically, the PMN-0.31PT sample was cut along the [110] crystallographic direction, while the PMN-0.27PT along the [001] crystallographic direction. Hence, the main peaks that appear in the XRD patterns of these samples are, the peaks (110), (220) in the case of PMN-0.31PT and the peaks (001), (002), (003) in the case of PMN-0.27PT. Moreover, some secondary peaks of low intensity (less than the 1% of the intensity of the main peak) appear in the XRD pattern of these samples. Specifically, in the XRD pattern of PMN-0.31PT (blue line in figure (5.1.a)) these secondary peaks have been assigned as the peaks (001), (002), (120), (121) of an orthorhombic PMN-xPT, while for the PMN-0.27PT (red line in figure (5.1.a)) the respective secondary peaks has been assigned as the (110), (220) of a rhombohedral PMN-xPT. In order to confirm the orthorhombic phase of PMN-0.31PT and the rhombohedral

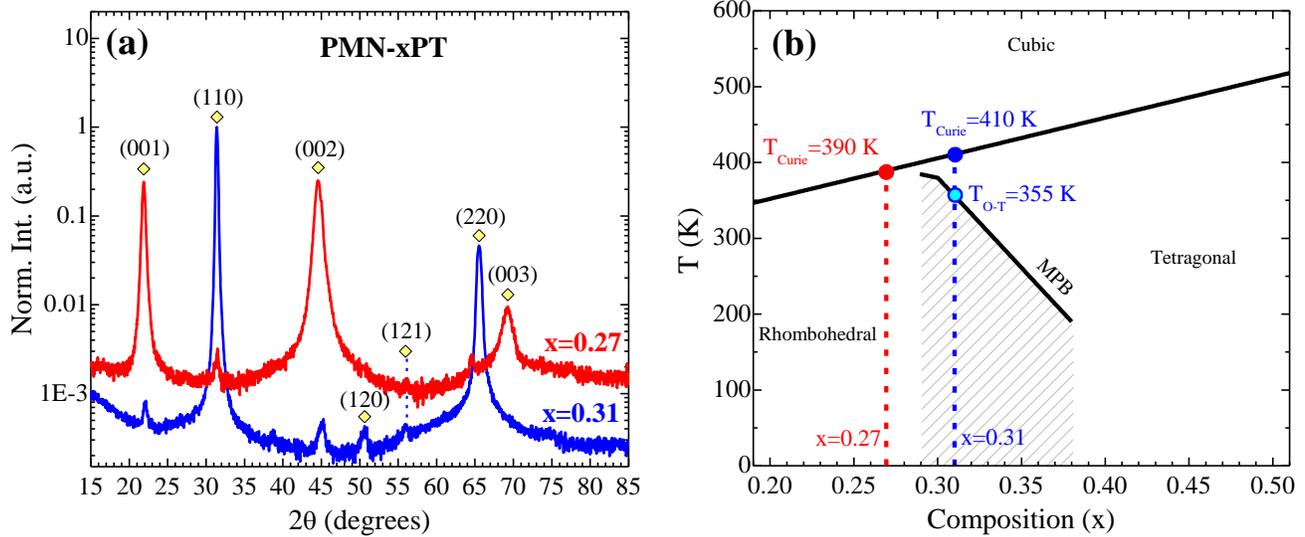


Figure 5.1: (a) The XRD patterns of PMN-xPT with $x=0.31$ (blue line) and $x=0.27$ (red line). (b) A typical phase diagram of PMN-xPT samples wherein the studied samples are placed in respect to their composition x . The vertical dashed lines in panel (b) depict the characteristic phase transition temperatures for each sample.

phase of PMN-0.27PT one can examine the phase diagram (T - x ; temperature-composition) of these materials. Figure (5.1.b) shows a typical phase diagram of PMN-xPT materials (qualitative reprint of the proposed phase diagram presented in [2,3]) and as evidenced the PMN-0.31PT is located inside the MPB (including orthorhombic and monoclinic phases), while the PMN-0.27PT is located outside the MPB and towards to the rhombohedral side. Finally, the vertical lines in figure (5.1.b) depict the characteristic phase transition temperatures for both PMN-xPT samples. Specifically, the PMN-0.27PT sample (red dashed line) has a T_{Curie} at 390 K, while the PMN-0.31PT sample (blue dashed line) exhibits two characteristic temperatures, the T_{Curie} at 410 K and another that signifies an orthorhombic to tetragonal ($T_{\text{O-T}}$) phase transition at 355 K.

ii. Morphological surface characterization

As mentioned in the introduction of the paragraph 5.1, the as-received PMN-xPT samples exhibit rough surfaces. Apart from some PMN-0.31PT samples that were remained in their pristine form, all the other samples were subjected to a mild polishing process in order to reduce their surface roughness. Due to the limited number of the available PMN-xPT samples, the polishing process has been tested initially to *tracer* samples similar to PMN-xPT ($\rho_{\text{PMN-0.31PT}}=7.7 \text{ g/cm}^3$), such as bulk PZT samples ($\rho_{\text{PZT}}=7.6 \text{ g/cm}^3$). The macroscopic dimensions (length, width and thickness) of these *tracer* samples were similar to the dimensions of the PMN-xPT samples. Particular attention was given to obtain the same thickness since it reflects, in a sense, the fragility of the samples during polishing. It was found that 10 minutes of mild polishing by using fine silicon-carbide sandpapers (P2500; with median particle diameter $6.5 \mu\text{m}$ and mean roughness $\langle Sa \rangle \sim 25 \text{ nm}$) resulted to a significant reduction of the surface roughness of the *tracer* PZT samples. Accordingly, this successive polishing process is followed to the PMN-xPT samples. It should be noted that after polishing process and in order to remove any residues that were remained on the surfaces, each PMN-xPT sample was cleaned in an ultrasonic ethanol bath for 5 minutes.

In order to include the surface roughness as an experimental variable, some of the PMN-0.31PT samples were not subjected to the polishing process (termed as *non-polished*), while all the rest of PMN-0.31PT and all the PMN-0.27PT samples were subjected to the mild polishing process (termed as *polished*). The morphological surface characterization of *non-polished* and *polished* PMN-xPT samples was realized by means of AFM. Figure (5.2) shows representative AFM images of scanning areas $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and

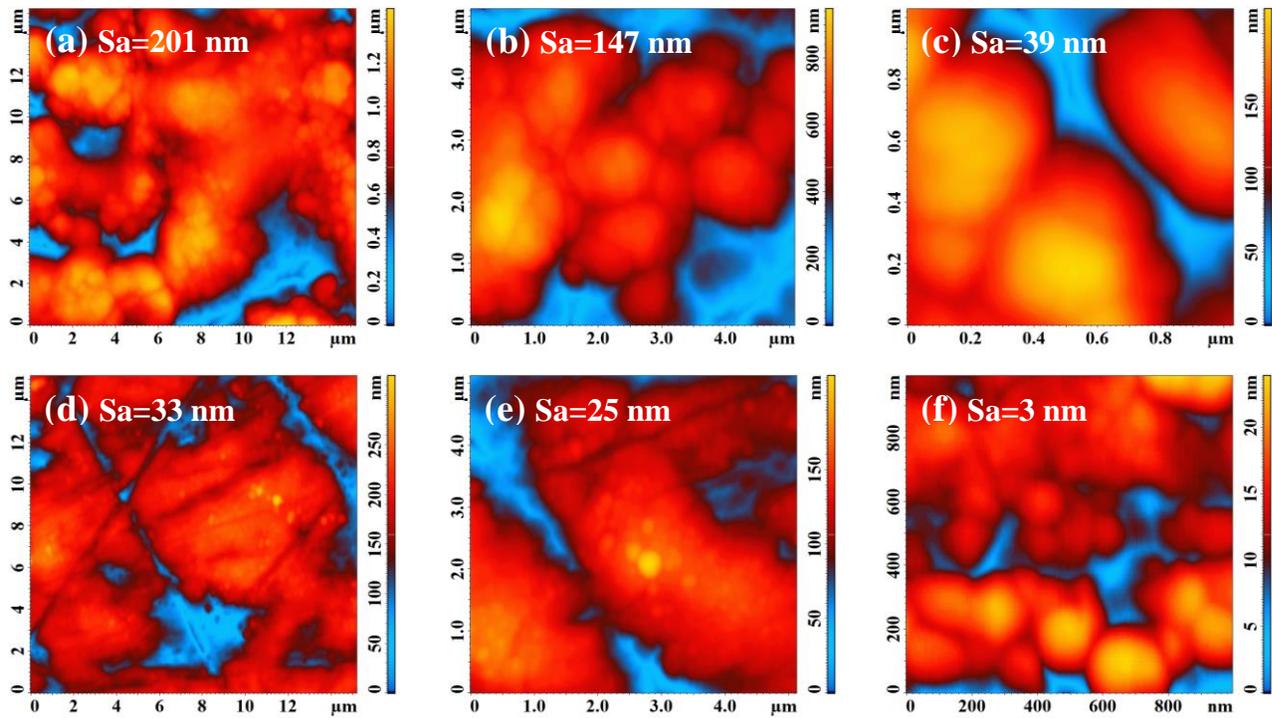


Figure 5.2: Representative AFM images of PMN-xPT samples with (a)-(c) non-polished and (d)-(f) polished surfaces, for scanning areas $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, respectively. Each AFM image is accompanied with the corresponding S_a value of the surface. The vertical arrangement of the AFM images facilitates the comparison between non-polished and polished surfaces of the same scanning area. Notice the different scale in the z values that is shown in the height color bar that accompanies each image.

$1 \times 1 \mu\text{m}^2$ for non-polished (panels (a)-(c) of figure (5.2)) and polished PMN-xPT samples (panels (d)-(f) of figure (5.2)). Aiming to collect adequate statistical data for estimating the mean surface roughness ($\langle S_a \rangle$) detailed AFM measurements were performed in several areas around the surface of each sample. Table 5.1 summarizes the values $\langle S_a \rangle$ obtained for non-polished and polished PMN-xPT sample and it becomes apparent that the polishing process succeeded to reduce significantly the S_a of the PMN-xPT samples.

Table 5.1: Values of $\langle S_a \rangle$ obtained from three different scanning areas ($15 \times 15 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) and for non-polished and polished PMN-xPT.

	$\langle S_a \rangle_{15 \times 15}$ (nm)	$\langle S_a \rangle_{5 \times 5}$ (nm)	$\langle S_a \rangle_{1 \times 1}$ (nm)
Non-polished PMN-xPT	291 ± 74	167 ± 50	32 ± 20
Polished PMN-xPT	44 ± 16	24 ± 12	5 ± 3

* Each S_a was calculated by the software package NOVA 1.0.26 RC1 as $S_a = \langle |z - \langle z \rangle| \rangle$.

iii. Piezoelectric characterization

During this PhD study, a new technique has been developed for the piezoelectric characterization of PE materials. This technique utilizes a conventional OM for the *local* observation of the induced deformation of a PE material upon the application of an external voltage (V_{app}). The operational principles of this technique have been discussed in detail in the paragraph 3.2.iv.

Here, this *local* technique has been employed for the piezoelectric characterization of two representative PMN-xPT samples, one with $x=0.31$ and one with $x=0.27$. Below, a description of the employed *local* technique is given in detail. Finally, in order to check the accuracy of the so-called *local*

technique the results of piezoelectric characterization will be compared directly with the respective results coming from another technique that is commonly used for the piezoelectric characterization.

Sample's alignment

The efficiency of this *local* method that utilizes a conventional OM, is ensured only when specific areas on sample's surface are studied (for more details see paragraph 3.2.iv). The position of these areas is specified by sample's geometry. For the case of a rectangular-shape sample (which is the case of the PMN-xPT samples studied here) these areas should be placed along the perpendicular-bisector line of each side. These perpendicular-bisector lines coincide with the so-called symmetric axes of strain (SAs; that are the SA_x along the x-axis of the sample and the SA_y along the y-axis of the sample).

The study of areas that are lying along the SAs requires the accurate positioning of the optical frame of OM in each SA. This can be satisfied only when the sample's sides are aligned parallel to the optical frame sides. To check this alignment one side of the sample is traversed through its whole length with the help of a linear xy translation stage and any misalignment was corrected by rotating properly the table of OM. Figures (5.3.a-c) show three images that were captured consecutively starting from the left corner and ending to the right corner of the upper-side of a sample.

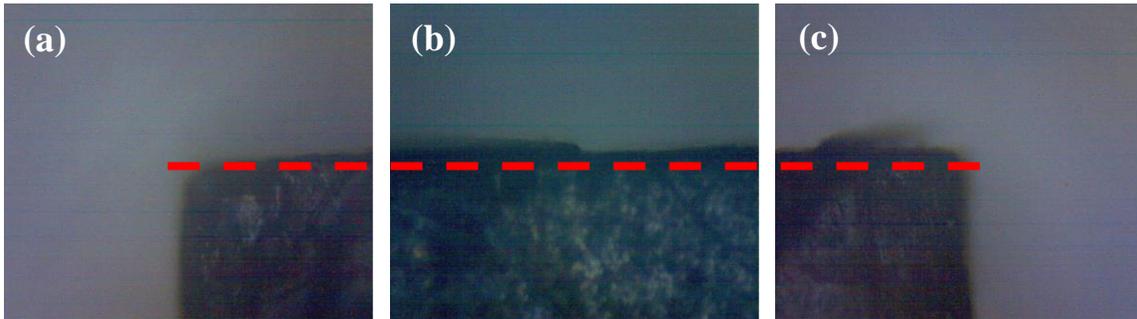


Figure 5.3: Three consecutive images that were taken (a) at the upper-left corner, (b), in the middle of the upper side and (c) at the upper-right corner of the sample, show the alignment of the sample. The red-dashed line is placed as a horizontal-guideline for the eye.

Measurement procedure of strain hysteresis loop – $S_i(E_{ex,z})$

The method employed here for the piezoelectric characterization is based on the direct comparison of images captured from the OM upon the application of V_{app} . The V_{app} is not varied continuously but is divided into distinct steps and in each step of the V_{app} one image is captured. Starting from 0 Volts, the V_{app} is increased until its positive maximum value ($V_{max}=+420$ Volts) and subsequently it returns back to 0 volts, while the same steps of V_{app} have been followed for the respective negative values of V_{app} . After this systematic variation of V_{app} , the captured images enable the direct visualization of deformation of PE samples.

The objective lens magnification used is x10 and the images captured by OM refer to an area of $300 \times 230 \mu m^2$ on sample surface, as shown in figure (5.4.a). This area is large enough if one considers that the maximum deformation of PMN-xPT samples will not exceed $10 \mu m$. To enable the tracing of deformations in such an order of magnitude, an area within the captured image is chosen (orange-dotted region in figure (5.4.a)) and is magnified in a more suitable length scale, as depicted in figure (5.4.b). This focused area has been chosen at $V_{app}=0$ Volts and the same area is obtained among all images. After editing similarly all images a new set of focused images arises and this set is used to estimate the deformation of the PMN-xPT sample. The analysis that allows the quantification of deformation is described below.

The induced deformation of a PMN-xPT sample upon the application of V_{app} can be visualized by choosing a characteristic point (CP) in the edited images and by studying its shift at the consecutive steps of

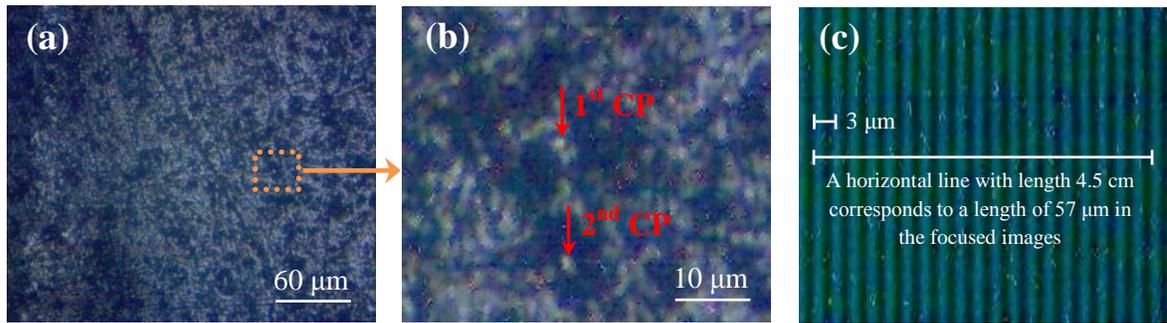


Figure 5.4: (a) A representative OM image that was captured from an objective lens with magnification $\times 10$. (b) The focused area on the surface that is marked with the orange-dotted region in (a). The vertical red arrows indicate two CPs on the surface, whose displacement upon voltage application is used to quantify the deformation. (c) A focused image of the sample TGZ3 used for the calibration of length scales. The short white line depicts the characteristic step size of the calibration sample TGZ3, while the long white line gives an example of the length scale calibration.

V_{app} . The red vertical arrows in figure (5.4.b) indicate two bright CPs that serve the purposes of a comparative analysis among images allowing the direct visualization and the quantitative estimation of deformation. Specifically, by taking as the origin $O(x=0, y=0)$ the coordinates of a CP at $V_{app}=0$ Volts, the relative shift along the x axis, Δx , (and/or along the y axis, Δy) upon the variation of V_{app} ascribes quantitatively the respective *local* deformation of the sample. However, to correlate the displacement of a CP directly to the *local* deformation of the sample (that is Δl_i where $i=x, y$), the length scale of displacement should be normalized to the respective length scale of the focused area. To do so, a standard grating test TGZ3 (NT-MDT Co, Moscow, Russia) with known distance of the periodic geometry ($3 \mu\text{m}$ for the particular TGZ3) is used. Specifically, a snapshot of the calibration sample was captured by the same objective lens used in the experiments of piezoelectric characterization and hence it enables the accurate conversion of the length scales of captured images. Figure (5.4.c) shows a snapshot of the calibration sample that has been focused in an equivalent surface area with that shown in figure (5.4.b). To minimize the reading error that is significant when a single step of $3 \mu\text{m}$ is taken into account a long straight line that encloses the maximum number of steps is used for the length scale normalization, as shown by the white lines in figure (5.4.c).

A representative example of the employed method used here for the estimation of deformation is given in figure (5.5). Figure (5.5.a) illustrates schematically the position of the studied area that lies along the SA_x (black dotted line) on the surface of a PMN-0.31PT sample, while the dark grey region marks the captured area from the OM. The black arrows in figure (5.5.a) indicate the directions of deformation along the SA_x that can be either an extended (noted as $S_{x(+)}$ in terms of strain) or a compressive deformation (noted as $S_{x(-)}$ in terms of strain). Figures (5.5.b.i-ii) show two edited images that were captured at $V_{app}=0$ Volts and $+400$ Volts and from their comparison a compressive deformation at x-axis (Δl_x) on the order of $3 \mu\text{m}$ is recorded through the respective displacement of the chosen CP (the CP is circled from a red circle). It should be stressed that the figures (5.5.b.i-ii) are placed vertically for presentation reasons, since the deformation is expected to be along the x-axis (that is along the SA_x).

Finally, for the construction of the strain hysteresis loop $S_i(E_{ex,z})$ of the PMN-xPT sample two unit conversions are required. The conversion of V_{app} into terms of $E_{ex,z}$ and the conversion of deformation into terms of dimensionless strain, S_i . The first conversion is accomplished through the relationship, $E_{ex,z}=V_{app}/d$ where d is the thickness of the PMN-xPT sample and the second one through the relationship, $S_i=\Delta l_i/l_i$, where Δl_i and l_i are the displacement (due to the induced deformation) and the length size of the i -side of the sample ($i=x, y$). The values of $E_{ex,z}$ estimated by the relationship $E_{ex,z}=V_{app}/d$ refer to the electric fields generated by the free charge carriers between the opposite plates of a capacitor, without considering the presence of a dielectric/ferroelectric medium, such as the PMN-xPT. This means that the $E_{ex,z}$ should be corrected to its effective value experienced by the dielectric media, through the general relationship $E_{eff,z}=E_{ex,z}/\epsilon_{r(zz)}$, where

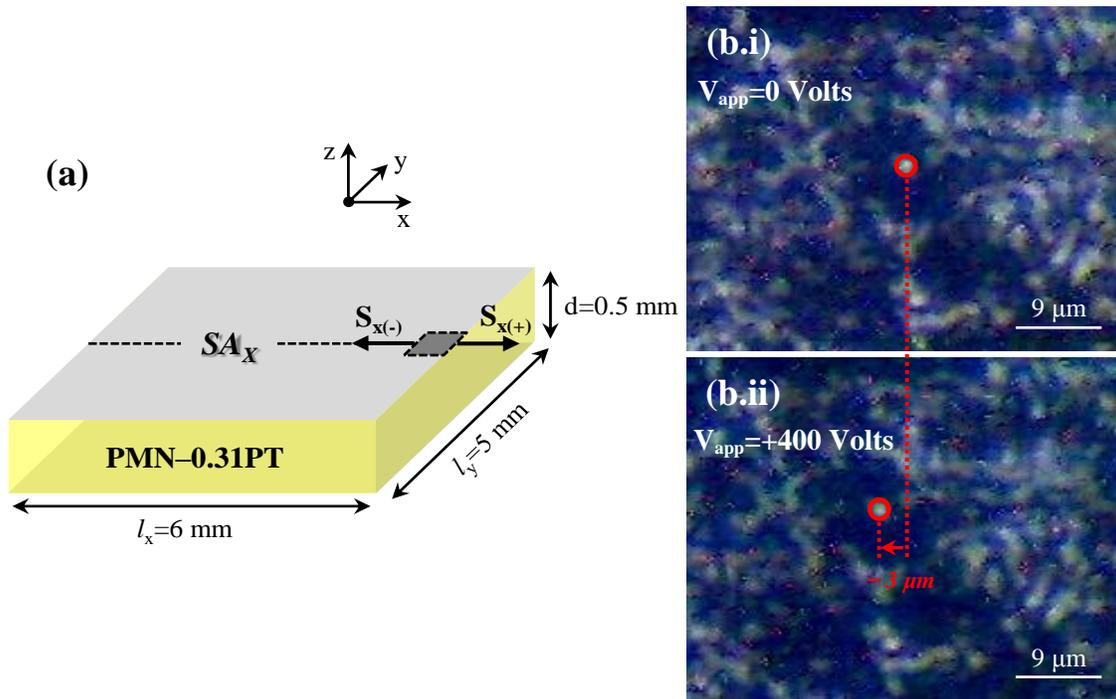


Figure 5.5: (a) A schematic illustration of a PMN-0.31PT sample where the captured area from the OM is marked by a dark grey region that lies along the SA_x (black dotted line). The photos (b.i) and (b.ii) were captured at $V_{app}=0$ and $+400$ Volts, respectively. The compressive deformation of the sample on the order of $3 \mu\text{m}$ was recorded through the respective displacement of a CP (red circles).

$\varepsilon_{r(zz)}$ is the relative dielectric permittivity of the material. However, for compatibility reasons and also for the direct comparison of strain hysteresis loop $S_i(E_{ex,z})$ with the respective loops in literature we have used the $E_{ex,z}$ as the independent variable and not the $E_{eff,z}$. It should be noted here that the employed method is able to quantify only the transversal response of a PE sample. The longitudinal deformation (that is along z-axis) has been evidenced qualitatively in some cases, where the images seem to be defocused upon the increase of V_{app} and to be focused again by the reduction of V_{app} .

Results

Having described the method to estimate quantitatively the deformation, this paragraph presents the results of the piezoelectric characterization for two representatives PMN-xPT samples. The first sample belongs to the group of PMN-0.31PT and the second one to the group of PMN-0.27PT.

For the piezoelectric characterization of both PMN-xPT samples, detailed strain hysteresis loops $S_i(E_{ex,z})$ were constructed from the comparative analysis of images that were obtained upon the systematic variation of V_{app} (that is the electric field $E_{ex,z}$). To check the self-consistency of the applied *local* method and to obtain adequate statistics for the $S_i(E_{ex,z})$ hysteresis loops, three different CPs have been studied in every area. Due to the *local* character of the employed method, the recorded $S_i(E_{ex,z})$ loops refer to a particular area of the surface and thus do not describe the overall piezoelectric behavior of the sample. To ascribe a unified piezoelectric behavior in each PMN-xPT sample specific areas on the surface should be investigated, since the recorded $S_i(E_{ex,z})$ loop reflects only a part of the total strain that is developed in the sample. By taking into consideration that the opposite sides of a PMN-xPT sample will be deformed equally (either by compression or by expansion) under the application of $E_{ex,z}$, the total magnitude of strain can be captured if one focuses the OM on the two areas lying along the same SA but in opposite directions. An example of the position of those two areas is presented schematically by the dark grey regions in figure (5.6.a), while the black arrows indicate the direction of strain for a compressive (tensile) deformation and noted as $S_{x(-)}$ ($S_{x(+)}$). Note that similarly to

these areas, two other areas lying along the SA_y can be also used. This study presents the results of the piezoelectric characterization from areas lying along the SA_x . The results obtained from SA_y were not ignored but due to their convergence with those obtained along the SA_x are not presented here for simplicity reasons.

In each PMN-xPT sample two areas lying along the SA_x but in opposite direction, are studied. The results showed a uniform behavior of strain upon the application of the consecutive steps of $E_{ex,z}$. In particular, it was observed that both $S_x(E_{ex,z})$ loops exhibit the same magnitude of compressive (tensile) strain at the distinct steps of the applied $E_{ex,z}$. Accordingly, the total strain hysteresis loop, $S_{x,tot}(E_{ex,z})$, that characterize the overall strain behavior of each sample, can be given as the sum of the individual $S_x(E_{ex,z})$ loops. The $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ loops for a PMN-0.31PT and a PMN-0.27PT are shown in figures (5.6.b.i-ii), respectively. Each loop includes the values of the coercive electric field (E_{Cx}) and of the piezoelectric coefficients ($|d_{zx,tot}|$). The $|d_{zx,tot}|$ values were calculated as the slope $|d_{zx,tot}| = |dS_{x,tot}/dE_{ex,z}|$, of the approximately linear parts of the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ loops, in the $E_{ex,z}$ field interval between the $E_{C,x}$ (black vertical arrows) and the constant E_{max} (inclined black dashed lines in figures (5.6.b.i-ii)). Thus, these values refer to the maximum $|d_{zx,tot}|$ coefficients that can be obtained from the respective $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ loops. It should be mentioned here that the estimated piezoelectric coefficients $|d_{zx,tot}|$ are in perfect accordance with the reported values in literature for PMN-xPT samples with composition around MPB.

From a qualitative comparison of the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves between the two samples one can easily see that both samples exhibit compressive strain in the regime of high $E_{ex,z}$ (that is for $E_{ex,z} > E_{Cx}$). However, certain differences can be discerned regarding to the hysteresis of the obtained loops and to their magnitude of compressive strain. Referring to the hysteresis behavior of the samples, the PMN-0.31PT exhibits low hysteretic behavior with an almost linear variation of strain upon increasing $E_{ex,z}$ above E_{Cx} , while the PMN-0.27PT exhibits a more pronounced hysteretic behavior with a quadratic variation of strain upon increasing

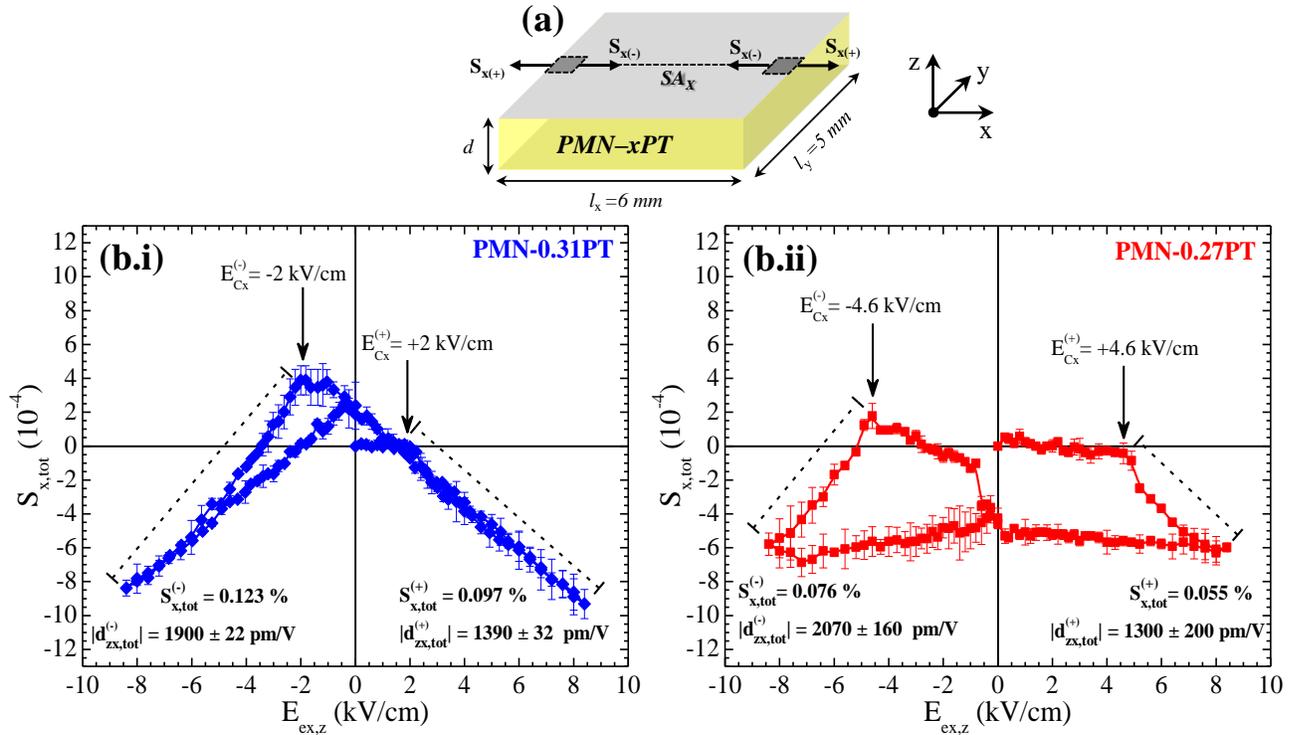


Figure 5.6: (a) A schematic representation of the surface of a sample, where two areas lying along the SA_x (marked as black-dotted areas) indicate the focusing areas with the OM. (b) The results of the piezoelectric characterization are given separately for (b.i) a PMN-0.31PT and (b.ii) a PMN-0.27PT sample. For comparison reasons, the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ loops of the samples are presented in the same scale of magnitude for both $E_{ex,z}$ and $S_{x,tot}$.

$E_{ex,z}$ above the respective E_{C_x} . The almost quadratic variation of strain in the PMN-0.27PT is ascribed to the contribution of electrostrictive effect in addition to the linear piezoelectric effect. Moreover, it should be point out here that the more pronounced hysteretic behavior of the PMN-0.27PT is accompanied by the increased values of E_{C_x} . Notice that due to the unpoled state of both PMN-xPT samples, the E_{C_x} is defined as the highest field of the strain-free state (the state of zero strain) in the increasing branch of positive $E_{ex,z}$, while in the increasing branch of negative $E_{ex,z}$ is manifested by a peak of positive strain in the respective loops. Referring to the magnitude of the compressive strain, a reduction on the order of 40% in the maximum value of strain is observed in the PMN-0.27PT. This reduction is attributed mainly to their composition difference, since the lower PT-content places the PMN-0.27PT outside the MPB, while the PMN-0.31PT is placed well inside the MPB, which signifies the optimization of the piezoelectric properties.

For the direct comparison between the PMN-xPT samples, the mean values of E_{C_x} ($\langle E_{C_x} \rangle = (|E_{C_x}^{(+)} - E_{C_x}^{(-)}|/2)$), the mean values of the maximum $S_{x,tot}$ ($\langle S_{x,tot} \rangle = (|S_{x,tot}^{(+)}| + |S_{x,tot}^{(-)}|)/2$) and the mean values of the $|d_{zx,tot}|$ coefficients ($\langle |d_{zx,tot}| \rangle = (|d_{zx,tot}^{(+)}| + |d_{zx,tot}^{(-)}|)/2$) are combined and listed in Table 5.2. It appears that despite the differences in $\langle S_{x,tot} \rangle$ and $\langle E_{C_x} \rangle$ among the samples, the $\langle |d_{zx,tot}| \rangle$ are almost equal. However, one should be careful when attributes the $\langle |d_{zx,tot}| \rangle$ as a comparative factor among different samples, since they are not always as high as the magnitude of strain is. Specifically, the different values of the E_{C_x} among the PMN-xPT samples change respectively the range in the domain values of the $E_{ex,z}$ in the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ loops involved in the slope calculation $|d_{zx,tot}| = |dS_{x,tot}/dE_{ex,z}|$. For this reason, the discrimination of the PMN-xPT samples is based on the values of $\langle S_{x,tot} \rangle$ and $\langle E_{C_x} \rangle$. Eventually, the PMN-0.31PT samples are characterized by high strain values with low E_{C_x} and the PMN-0.27PT samples are characterized by low strain values with high E_{C_x} .

Table 5.2: Mean values of E_{C_x} , $S_{x,tot}$ and $|d_{zx,tot}|$ for both a PMN-0.31PT and a PMN-0.27PT.

	$\langle E_{C_x} \rangle$ (kV/cm)	$\langle S_{x,tot} \rangle$ (%)	$\langle d_{zx,tot} \rangle$ (pm/V)
PMN-0.31PT	2.00±0.00	0.11±0.02	1645±18
PMN-0.27PT	4.60±0.00	0.06±0.01	1685±128

Comparison with global techniques

The more reliable way to check the accuracy of the employed method is to compare the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves of the above described *local* technique, with the respective curves obtained from well-established and commonly used techniques^[3]. These techniques are called here as *global* techniques, since they are able to measure the overall magnitude of strain along a direction of the sample (that are x(1), y(2) and z(3)). Two standard *global* techniques were employed for the estimation of the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves of a PMN-0.31PT and a PMN-0.27PT. In particular, for measurements in the regime of low $E_{ex,z}$, the resonance and antiresonance frequencies were measured using a HP4194A Impedance Analyzer [Palo Alto, CA, USA]. On the other hand, for high $E_{ex,z}$, the displacement was measured along the x-axis by a homemade Linear Variable Differential Transducer technique. I should mention that the *global* $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ measurements were performed by Prof. S. J. Zhang from PennState University of USA.

For comparison reasons, the same PMN-xPT samples (composition and crystallographic orientation) have been studied under the same conditions (unpoled PMN-xPT samples, the $E_{ex,z}$ was applied along their thickness and the measurements were performed at room temperature) by both techniques (*local* and *global*). Figures (5.7.a-b) show the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves along the positive increasing branch of $E_{ex,z}$ for a PMN-0.31PT and a PMN-0.27PT, respectively, and each panel comprises the results obtained from the *local* (solid symbols) and the *global* (open circles) technique. In both cases of composition x, the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ results from

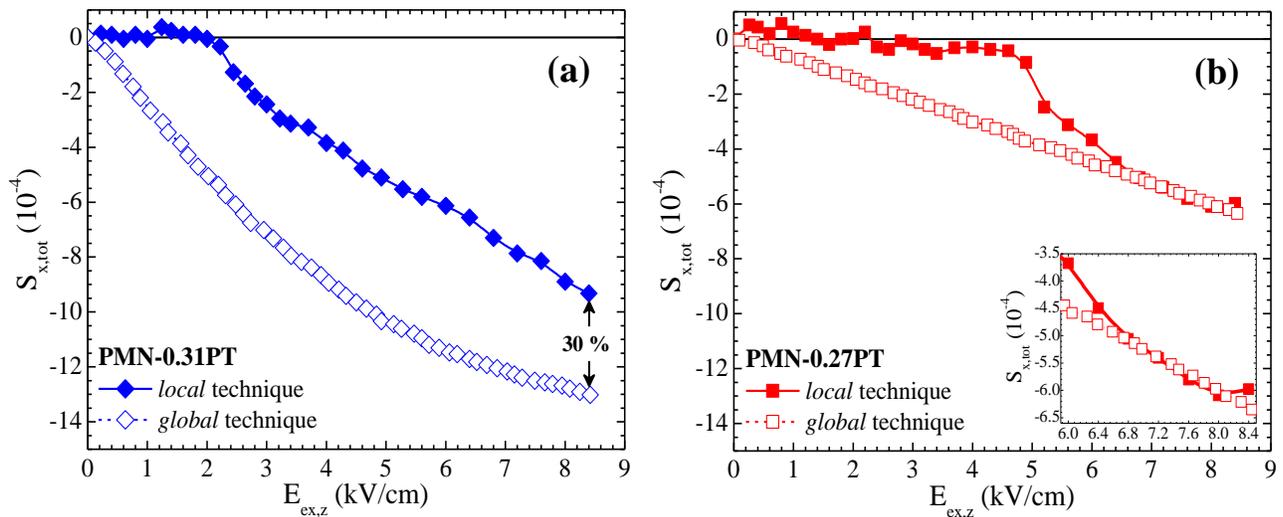


Figure 5.7: Comparison between the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves along the positive increasing branch of $E_{ex,z}$ that were obtained from a local (solid symbols) and from a global (open symbols) technique for (a) PMN-0.31PT and (b) PMN-0.27PT. The inset of (b) focuses in the $E_{ex,z}$ regime where both techniques recorded the same values of strain.

global techniques confirm qualitatively and quantitatively the respective results obtained from the local technique. Qualitatively, it is confirmed that the increase of $E_{ex,z}$ induces a compressive strain to samples. Quantitatively, the same order of magnitude in the values of the compressive strain proves the consistency of the employed local technique for the accurate estimation of deformation in the PMN-xPT samples.

Noticeable differences can be recognized between the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves of both samples that were recorded by the local and global techniques. Specifically, in both samples and in the regime of low $E_{ex,z}$ the local technique does not record strain ($S_{x,tot} \sim 0$), while the global technique records strain of finite values ($S_{x,tot} \neq 0$). However, in the regime of high $E_{ex,z}$ the different values of strain between the two employed techniques converge progressively, leading to a relative difference on the order of 30% for the PMN-0.31PT sample (figure (5.7.a)) and to identical strain values for the PMN-0.27PT sample (as shown in the inset of figure (5.7.b)). This difference of the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves obtained from those techniques in the regime of low $E_{ex,z}$ (that is up to 2 kV/cm for the PMN-0.31PT and up to 4 kV/cm for the PMN-0.27PT) is probably motivated by an electric-field induced rhombohedral to orthorhombic phase transition and is strongly related to the ability of each technique to record the particular piezoelectric activity. It is known that the PMN-xPT solid solution suffers from compositional inhomogeneity that is mainly attributed to the Ti segregation (or else PT content) [4,5]. Accordingly, a small $E_{ex,z}$ can induce large strain in specific areas of each sample that exhibit higher PT content, since these areas are closer to the rhombohedral/orthorhombic MPB where the free energy of the two ferroelectric phases is very small and thus a relatively small $E_{ex,z}$ is able to induce this phase transition. Hence, the local variation of PT content motivates inhomogeneous processes that alter the piezoelectric activity of the PMN-xPT samples. This piezoelectric activity of the PMN-xPT samples due to inhomogeneous processes can be distinguished or not depending on the employed technique. In particular, the global technique records the average piezoelectric response over the entire sample surface and provides smooth $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves, since the electric-field induced phase transition of areas with higher PT content is obscured from unresponsive areas of relatively lower PT content. On the other hand the local technique that captures the partial activity of a specific area on sample's surface investigated each time, is able to reveal this piezoelectric activity with drastic changes in the slope of $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves. This basic difference between the two techniques employed here for the piezoelectric characterization justifies fully the observed differences in the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves obtained by these techniques for both the PMN-0.31PT and the PMN-0.27PT.

Constitutive models of $S_{x,tot}(E_{ex,z})$

Here, the efficiency of the constitutive models of piezoelectricity (discussed in paragraph 1.2.iii) is examined by using the experimental results of the *global* piezoelectric characterization. This is of great importance in this PhD study, since the fitting parameters of the constitutive models will be introduced later to another model that aims to describe the piezoelectric modification of the superconducting properties in the artificial structures, Nb/PMN-xPT/Nb. Since the parameters in the constitutive models should link the results of independent experiments, it has been chosen intentionally to fit the experimental data of the *global* piezoelectric technique for compatibility reasons with the experimental data of SQUID that can be characterized as a *global* technique of magnetization.

Given the fact that the constitutive models fail to reproduce any hysteretic behavior, only the increasing and positive branch of $E_{ex,z}$ is studied. Additionally, this study is focused on the values of $E_{ex,z}$ below the +6 kV/cm which is maximum $E_{ex,z}$ applied to the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb at low temperatures. Figures (5.8.a-b) show the fitting coverage results of a linear constitutive (black-dashed lines) and of a quadratic constitutive (black-solid lines) model referring to a PMN-0.31PT and to a PMN-0.27PT sample, respectively. The mathematical description of the employed models is recalled here for presentation reasons. The linear and the quadratic cases of the constitutive model are expressed respectively as,

$$S_{x,tot}(E_{ex,z})=A_0+A_1 \cdot E_{ex,z} \quad \text{and} \quad S_{x,tot}(E_{ex,z})=A_0+A_1 \cdot E_{ex,z}+A_2 \cdot E_{ex,z}^2 \quad (5.1.a-b)$$

where A_0 is a dimensionless strain parameter, A_1 is proportional to the respective transversal piezoelectric coefficient d_{zx} and A_2 is proportional to the respective electrostrictive coefficient μ_{zx} . It should be noted here that polynomials with higher order than the quadratic can be also used, but the purpose of this analysis is to check the reproducibility of the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curves with the minimum quantity of parameters and to avoid introducing parameters without any physical meaning.

For the PMN-0.31PT sample, only the quadratic case of constitutive models can reproduce fairly the experimental data, since their curvature indicates the great impact of electrostrictive effect in the sample, as it depicted in figure (5.8.a). On the contrary, the $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ curve of the PMN-0.27PT sample can be reproduced nicely only by using a linear constitutive model, while a quadratic constitutive model doesn't show any drastic improvement in the coverage of experimental data points. The fitting parameters of the employed models and for each studied sample are summarized in Table 5.3. Note that the parameter A_0 were kept three

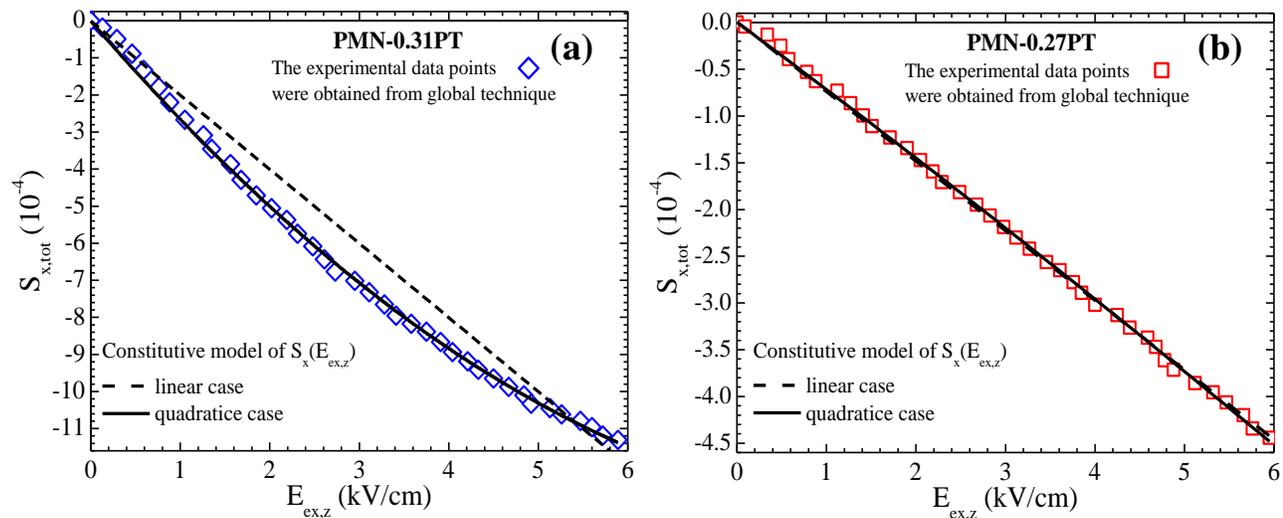


Figure 5.8: Constitutive models of $S_{x,tot}(E_{ex,z})$ that describe the experimental data coming from the global technique of characterization and for the interval of $E_{ex,z}$ between 0 and 6 kV/cm, for (a) PMN-0.31PT and (b) PMN-0.27PT. The dashed (solid) black lines refer to the linear (quadratic) case of constitutive models.

orders of magnitude lower than A_1 in order to take into account any possible offset of the initial and strain free state of samples, but also not to contribute significantly to the estimated values of the other parameters.

It should be stressed that the values of A_1 and A_2 shown in Table 5.3, are coming from strain measurements performed at room temperature. At reduced temperatures, it is expected that the piezoelectric properties are degraded and in particular the values of $S_{x,tot}$ are lowered by almost an order of magnitude. This means that the values of A_1 and A_2 that are included in Table 5.3, cannot be overcome when one studies the piezoelectric properties at low temperatures. This is a key condition for the implementation of the model that will be discussed in 6th chapter, in order to maintain the physical meaning of interrelated parameters.

Table 5.3: Fitting parameters used to reproduce the data of $S_{x,tot}(E_{e,x,z})$ shown in figure (5.8.a-b).

		A_0	A_1 (d_{zx} at pm/V)	A_2 (μ_{zx} at pm^2/V^2)
PMN-0.31PT	Linear case	$-5.0 \cdot 10^{-7}$	$-2.0 \cdot 10^{-4}$ (-2000)	###
	Quadratic case	$-5.0 \cdot 10^{-7}$	$-2.8 \cdot 10^{-4}$ (-2800)	$-1.5 \cdot 10^{-5}$ ($-1.5 \cdot 10^{-9}$)
PMN-0.27PT	Linear case	$-5.0 \cdot 10^{-7}$	$-7.4 \cdot 10^{-5}$ (-740)	###
	Quadratic case	$-5.0 \cdot 10^{-7}$	$-7.1 \cdot 10^{-5}$ (-710)	$-6.8 \cdot 10^{-7}$ ($-6.8 \cdot 10^{-11}$)

5.2 Characterization of Nb thin films

Niobium (Nb) has been the subject of many investigations in the field of thin films superconductivity, since it possesses the highest T_C among the other elemental low- T_C superconductors. In our research group, Nb films are investigated continuously for more than 10 years and their properties have been studied by using Nb films either as a stand-alone unit (film) [6,7], or as an intermediate layer in hybrid trilayers structures consisting of two ferromagnetic thin films [8-13]. In this PhD Thesis, Nb films will be used as the SC compound in a new class of hybrids consisting of two Nb thin films deposited on both sides of a PMN-xPT substrate. As mentioned in the previous paragraph and in particularly in the morphological characterization of the PMN-xPT samples, some of them were remained in their pristine form and hence exhibiting an extremely rough surface landscape. Thus, prior to the final depositions of Nb films on top of these “inhospitable” and rough substrates, detailed Nb depositions have been performed on atomically flat Si-substrate ($\langle Sa \rangle \sim 0.1$ nm; Si wafers made by Montco Silicon Technologies, Inc) in order to study their superconducting properties when the influence of Sa is excluded. In particular, we have used the Si/Nb(nm) structures as reference structures aiming to examine the influence of the extrinsic parameter Sa on the superconducting properties of Nb thin films in the final Nb/PMN-xPT/Nb structures.

Specific attention has been paid to achieve the best superconducting quality of Nb films by employing a rigorous deposition protocol. This protocol optimizes the vacuum conditions in the chamber before starting depositions and is based on the external cryo-cooling of the chamber (referred simply as cryotrap protocol). The cryotrap protocol has been described in detail in the paragraph 3.1.ii.b and its influence in the superconducting properties of Nb films will be discussed in this paragraph. To serve the purposes of this exploratory study regarding the superconducting characterization of Nb films, a sample series of Si/Nb(nm) with the systematic variation of Nb thickness (d_{Nb}) has been prepared under the optimum chamber conditions. X-ray reflectivity measurements were performed for the thickness calibration of Nb films in earlier and

comprehensive depositions conducted in the same sputtering unit by Prof. D. Stamopoulos and Dr. E. Manios. Considering that d_{Nb} films is linearly related to the duration of deposition, the systematic sample series of Si/Nb(nm) was fabricated by varying the duration of deposition. Consequently, this paragraph summarizes the detailed characterization of Nb thin films deposited on Si substrates and the results will be used as reference for the respective results of characterization of Nb thin films deposited on PMN-xPT substrates.

i. Crystallographic characterization

For the crystallographic characterization of Nb films deposited on Si substrates, XRD measurements were performed in the interval of angles between 30 and 90 degrees with a 2θ step of 0.03 degrees. Figure (5.9.a) shows representative θ - 2θ XRD scans of Nb films with d_{Nb} varied in the range from 10 to 100 nm. In all XRD patterns the peak of maximum intensity at 68.9 degrees belongs to the Si substrate (100), while the primary peak of Nb films is found at 38.32 degrees and is assigned as the (110) peak of a typical body-centered cubic (bcc) structure. The increased d_{Nb} above 40 nm ($d_{\text{Nb}} \geq 40\text{nm}$) is accompanied with the progressive appearance of a second peak at 81.7 degrees, which is identified as the (220) peak of the bcc Nb.

Focusing on the primary peak of Nb (110), two significant inferences can be extracted. The first conclusion refers to the progressive increased intensity of the primary (110) peak of Nb as d_{Nb} increases, which is due to the increased amount of Nb in thicker films. This increasing trend of the (110) peak of Nb is shown in figure (5.9.b), where the ratio $I_{\text{Nb}}^{(110)}/I_{\text{Si}}^{(100)}$ is plotted as a function of d_{Nb} . It should be noted that the use of this ratio is needed in a comparative study among different Nb films, since it normalizes the recorded counts per second that may vary significantly between independent XRD measurements (owing to the radiation source conditions). The second conclusion refers to the crystalline quality of Nb films. From a closer look in the main (110) peak of Nb films, it was found that the peak does not shift with the increase of d_{Nb} . Specifically, the maximum recorded shift is 0.09 degrees which lies within the accuracy of the XRD measurements (the 2θ step is 0.03 degrees). This un-shifted behavior of the primary Nb peak indicates that the growth of thicker films is not accompanied with any size-induced expansion (or compression) of the unit cell. Moreover, it is worth noting that there are no indications of any impurity phases, e.g. Niobium oxides, in the XRD pattern of Nb films down to $d_{\text{Nb}}=10$ nm. However, it is reasonable to assume that a very thin layer of

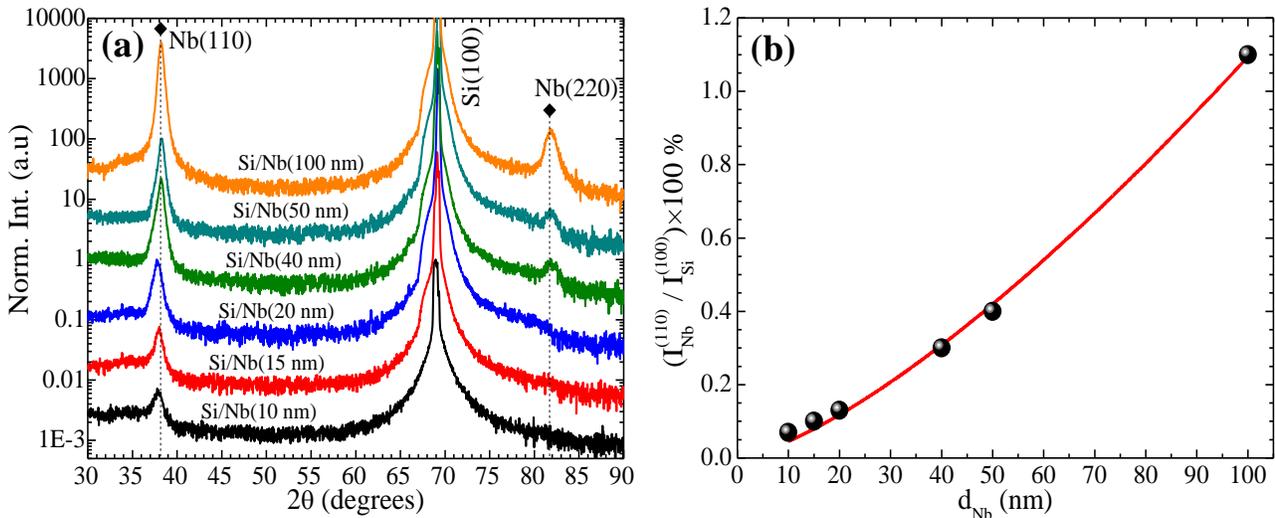


Figure 5.9: (a) XRD patterns of Si/Nb(nm) samples. The vertical offset of the XRD patterns allows the direct comparison of them in respect to d_{Nb} that is varied between 10 nm to 100 nm. (b) The relative intensity of the (110) peak of Nb is plotted as a function of d_{Nb} . The red line is a guide to the eye.

amorphous oxide (with thickness ≤ 2 nm) is formed on top of the deposited Nb films when they are exposed into ambient conditions, but it cannot be revealed from the particular XRD measurements.

ii. Superconducting characterization of low- T_C Nb films deposited on Si-substrates

The superconducting properties of Nb films deposited on Si substrates have been studied extensively, since they provide important information for the forthcoming depositions of Nb on PMN-xPT substrates. The main purpose of this study is to acquire insights for the superconducting properties of Nb films when the side effects that could arise from the substrate, such as the surface roughness, are excluded. This study is of fundamental interest, since it enables the comparative study of the superconducting properties of Nb films that have been deposited on different substrates. Moreover, the structure Si/Nb(nm) constitutes a suitable system for the theoretical exploitation of the results and enables the estimation of the microscopic parameters of superconductivity in Nb films.

For the comprehensive study of the superconducting properties, a sample series of Si/Nb(nm) have been prepared by varying systematically the d_{Nb} from 3 to 100 nm in order to cover a wide thickness range. Prior to the detailed investigation of the superconducting properties of Nb films, great attention was paid to obtain the best superconducting quality of Nb films by optimizing the growth conditions.

Superconducting quality of Nb films in respect to the growth conditions

The superconducting properties of Nb films are extremely sensitive to growth conditions [14-16], such are the temperature of the substrate (T_{sub}), the pressure of the Ar-gas during deposition (P_{Ar}), the deposition rate (R_{dep}) and the vacuum of the chamber before starting the deposition (P_{dep}). Since the depositions of Nb films on Si substrates are considered as exploratory depositions, the growth conditions have been adapted properly as to be implemented in the forthcoming depositions on PMN-xPT substrates. Hence, in all cases the T_{sub} was kept constant at room temperature during depositions, since in the case of PMN-xPT substrates the increased T_{sub} may degrade their piezoelectric properties. Additionally, the growth parameters P_{Ar} and R_{dep} were kept constant at the values $3 \cdot 10^{-3}$ Torr and 0.17 nm/sec (when applying a dc power of 46 Watt), respectively. These conditions ensure a uniform deposition of Nb on a surface area that is almost four times greater than the covered area of each PMN-xPT substrate (with a surface area equal to 30 mm^2).

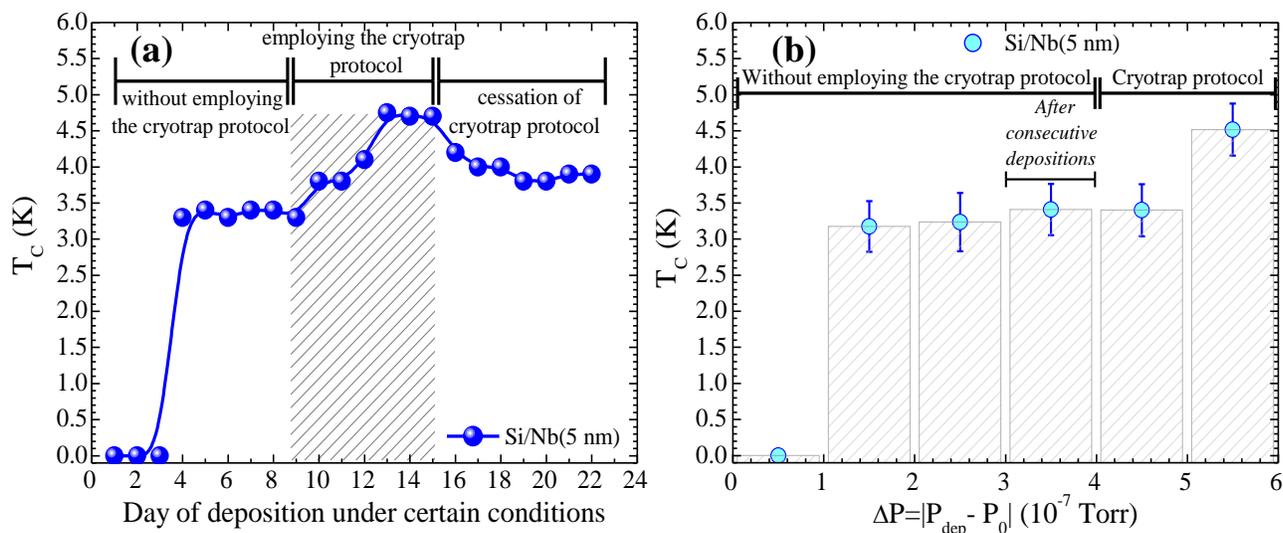


Figure 5.10: (a) Daily evolution of the T_C values for Nb films with $d_{Nb} = 5$ nm that were deposited on Si substrates and by employing different protocols. (b) The variation of the T_C values of Nb films with $d_{Nb} = 5$ nm in respect to the vacuum improvement ($\Delta P = |P_{dep} - P_0|$) of the sputtering chamber.

In the present study, the optimization in the superconducting quality of Nb films is examined in respect to the parameter P_{dep} , while all the other growth parameters (T_{sub} , P_{Ar} , R_{dep}) were remained constant in all depositions. As mentioned in the paragraph 3.1.ii.b, the P_{dep} can be significantly improved by employing the cryotrap protocol during the depositions. To reveal the influence of P_{dep} on the superconductive quality of Nb films, a detailed sample series of Nb films with constant d_{Nb} was prepared by performing or not of the cryotrap protocol. Considering that T_C is a reliable experimental parameter that indicates the superconducting quality of Nb films, the variation of T_C is investigated in respect to the values of P_{dep} . Obviously, the T_C is not the only parameter of superconductivity that reflects the quality of Nb films, since the modified length scales of superconductivity in thin films affect also other macroscopic properties such are H_{C2} and J_C . However, Nb films with constant d_{Nb} in the limit where superconductivity is suppressed (between 3 and 5 nm) constitute a suitable system to ascribe the values of T_C directly to their superconducting quality, since in this thickness regime the T_C values exhibit abrupt changes. Thus, a simple criterion can be employed to characterize the superconducting quality of Nb films regarding the T_C values. This criterion states that the optimum superconducting quality corresponds to Nb films with the highest T_C values. For that reason repetitive depositions of Nb films with $d_{\text{Nb}}=5$ nm have been performed under different conditions and their T_C values are correlated directly to the deposition conditions.

To study the influence of P_{dep} on the superconducting quality of Nb films, repeated depositions of $d_{\text{Nb}}=5$ nm have been performed by following two different pre-deposition protocols. The first protocol is a simple pre-sputtering protocol (without the cryocooling of chamber) that lasts 3 hours, while the second one employs the cryotrap protocol during the 3-hours of pre-sputtering. These two protocols have been employed sequentially over the period of one month for the deposition of Nb films with $d_{\text{Nb}}=5$ nm and the daily evolution of T_C values is shown in figure (5.10.a). Starting without applying the cryotrap protocol it can be seen that the first three days of deposition resulted in Nb films without T_C , while during the next 6 days the T_C reaches a plateau at $T_C=3.4$ K. The application of the cryotrap protocol causes the rapid increase of T_C at 4.7 K, while its cessation causes a progressive decrease of T_C at 4 K. It should be noted that the values of T_C after the cessation of the cryotrap protocol are lower than the T_C values obtained when the cryotrap protocol was employed, but still is higher than the T_C obtained at the first days of depositions. This suggests that the vacuum in sputtering chamber is improved after some days of consecutive depositions.

The degree of vacuum improvement can be quantified by calculating the absolute difference $\Delta P=|P_{\text{dep}}-P_0|$, where P_0 is the base pressure after pumping of 18 hours in daily depositions. The vacuum in chamber tends to be improved when a pre-sputtering protocol is employed. Specifically, when a simple pre-sputtering protocol is employed the P_0 is decreased slightly, while when the cryotrap protocol is employed the P_0 is decreased abruptly. Figure (5.10.b) shows the variation of the mean T_C values as they are grouped at quantized ΔP on the order of $1 \cdot 10^{-7}$ Torr. It is worth noting that the ΔP values are dependent not only to the achieved P_{dep} after each pre-sputtering protocol, but also to the P_0 . Commonly, the P_0 was ranging from $1.5 \cdot 10^{-7}$ Torr to $3 \cdot 10^{-7}$ Torr, while significant improved of P_0 was recorded after many days of depositions. In the histogram of figure (5.10.b) three distinct and successive regions can be distinguished in respect to the degree of ΔP improvement. These regions are called as regions of low, moderate and high ΔP improvement and correspond to the following ranges of ΔP values $(0-1) \cdot 10^{-7}$, $(1-5) \cdot 10^{-7}$ and $(5-6) \cdot 10^{-7}$ Torr, respectively. Here, it should be stressed that the range of ΔP $(4-6) \cdot 10^{-7}$ Torr is achieved exclusively only when the cryotrap protocol is employed, while the range of ΔP $(3-4) \cdot 10^{-7}$ Torr can be achieved after consecutive days of deposition. This implies that Nb films can be prepared in optimized quality when the sputtering chamber is dedicated to the depositions of Nb. This is reasonable if one considers that after many days of consecutive depositions the degassing rate of the surrounding materials inside the chamber is significantly decreased.

Conclusively, to obtain the optimal superconducting quality of Nb films the deposition were performed after some days of the so-called “dummy” depositions that reduce the degassing rate of chamber

and only when P_{dep} varied inside the order of 10^{-8} Torr (or when ΔP varied in the range $(5-6) \cdot 10^{-7}$ Torr), which is achieved by applying the cryotrap protocol. This procedure is followed in the forthcoming depositions of Nb films on PMN-xPT substrates and ensures the optimum properties of the Nb films even when they are deposited on rough-substrates. This will be discussed in paragraph 5.3.

Size effect of T_C in Nb films

The lowering of T_C with the thickness reduction in Nb films has been studied in depth both experimentally [17-31] and theoretically [32-36] in the literature. As discussed in the paragraph 1.1.v, several theoretical approaches have been proposed to explain the size effect of T_C . These approaches differ from each other in respect to the involved physical mechanisms that are emerged upon thickness reduction such are the localized effects [32,33], the modification of superconducting order parameter [34] and the proximity effect [35,36].

To investigate the size effect of T_C in Nb films, a sample series of Si/Nb(d_{Nb}) have been prepared under the optimum growth conditions, where d_{Nb} is varied systematically between 3 and 100 nm. The T_C values for all Si/Nb(d_{Nb}) samples have been determined inductively from dc magnetization measurements that were obtained from a SQUID magnetometer and for a parallel applied magnetic field H of low magnitude (typically between 2 to 50 Oe). In particular, the T_C was defined as the temperature that signifies the onset of the paramagnetic response along the zero field branch (ZFC) in the $m(T)$ curves. Since the magnetic method for determining the T_C does not give any information regarding the sheet resistance (R_{\square}) of Nb films, the theoretical models that interpret the size effect of T_C in terms of the modified R_{\square} are excluded from the present study. Hence, the size effect of T_C in Nb films is investigated here in respect to both the Simonin model [34] and the modified McMillan model (Cooper expression) [35,36]. The mathematical expressions of the Simonin model and the modified McMillan model are recalled here for consistency of presentation and they are given by the following expressions, respectively,

$$T_C = T_{C0} \cdot \left[1 - \frac{2C\xi^2(0)}{d_{\text{Nb}}} \right] \quad \text{and} \quad T_C = T_{C0} \cdot \exp\left(\frac{\ell - 2d_{\text{NM}}}{N(0)V \cdot (d_{\text{Nb}} - 2d_{\text{NM}})} \right) \quad (5.2.a-b)$$

where in both expressions the T_{C0} is the bulk value of T_C in Nb. In the expression (5.2.a) C is a constant whose microscopic origin is related to the electron-phonon coupling strength and density of states in the bulk

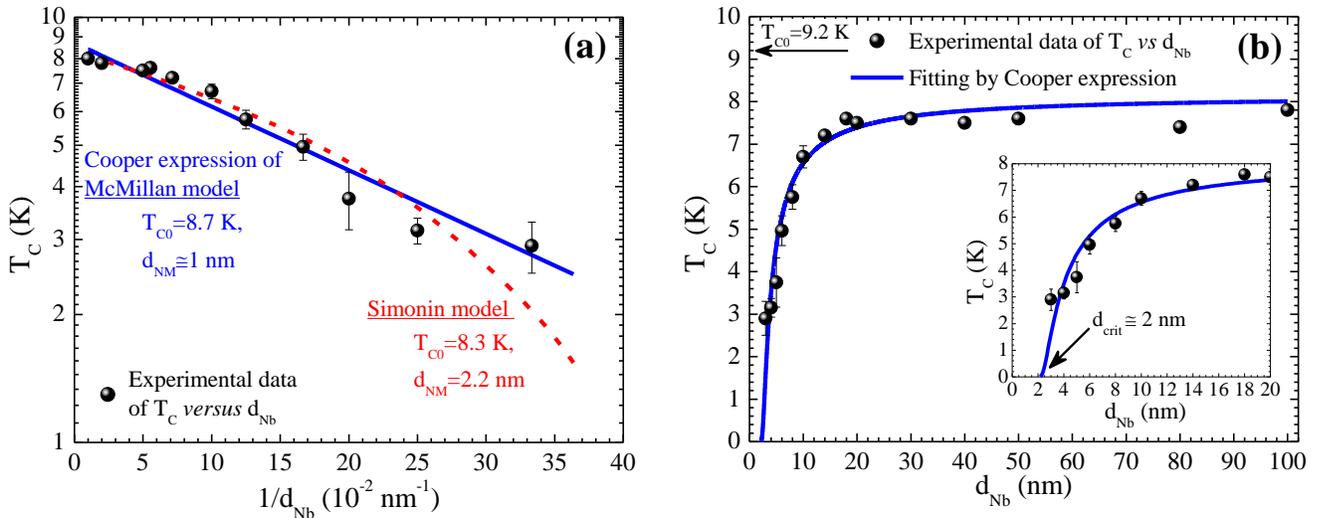


Figure 5.11: Variation of T_C (black-solid spheres) (a) as a function of $1/d_{\text{Nb}}$ in semi-logarithmic scale and (b) as a function of d_{Nb} in linear scale. (a) The data are fitted by using the Simonin model (red-dashed line) and the Cooper expression of the McMillan model (blue-solid line), where T_{C0} and the thickness terms d_m , d_{NM} are left free to vary. (b) The experimental data are fitted by the Cooper expression and the inset focuses in the thickness range where superconductivity is suppressed.

Nb, while the product of C and $\xi^2(0)$ is defined as the critical thickness, $d_m \equiv 2C\xi^2(0)$, at which the superconductivity is totally suppressed. In the expression (5.2.b) ℓ is the mean-free electron path, $N(0)V$ is the interaction potential of the SC which is equal to 0.32 for the case of Nb and d_{NM} the thickness of the formed normal metal (NM) layer on top of Nb film.

The experimental results show that T_C is almost constant at 7.8 K for $d_{Nb} \geq 20$ nm, while an abrupt drop in the T_C values is observed as d_{Nb} decreases below 15 nm. Given the fact that even for ultra-thin Nb films of $d_{Nb} = 3$ nm a superconducting transition has been detected at $T_C = 2.9$ K, the two theoretical models are assessed in respect to their fitting coverage in the thickness range below 15 nm. Thus, in figure (5.11.a) the T_C values are plotted purposely in a semi-logarithmic scale and as a function of the reciprocal space, which is given by $1/d_{Nb}$. By varying the parameters, T_{C0} and d_m in expression (5.2.a), and d_{NM} in expression (5.2.b) free to vary, the experimental data have been fitted according to the Simonin model (red-dashed line) and to the Cooper expression (blue-solid line). Under the condition of optimal fitting, these parameters are equal to $T_{C0} = 8.3$ K, $d_m = 2.2$ nm for the case of Simonin model and to $T_{C0} = 8.7$ K, $d_{NM} \cong 1$ nm for the case of Cooper expression. From figure (5.11.a) it becomes apparent that the Simonin model fails to reproduce the experimental data of T_C in the regime of thinner Nb films, while the Cooper expression shows a higher level of confidence into reproducing the experimental data of T_C for all thicknesses. Since Cooper expression is the best fitting function, the experimental data of T_C vs d_{Nb} are presented in linear scale in figure (5.11.b). From this linear representation it can be seen that the T_C values of relatively thick films ($d_{Nb} \geq 40$ nm) never reach the bulk value T_{C0} . This degradation of T_C in thick films is interpreted by the proximity effect that is the physical origin of the Cooper expression of McMillan model. The inset of figure (5.11.b) focuses in the range of low d_{Nb} ($d_{Nb} \leq 20$ nm) and shows that superconductivity is suppressed totally at the critical thickness $d_{crit} \cong 2$ nm. Please note that the $d_{crit} \cong 2$ nm, found here for our Nb thin films, coincides with the respective value reported in literature for Nb thin films [26-31].

According to the McMillan model (applied at the ‘‘Cooper’’ limit), the physical origin of the size effect of T_C is attributed to the proximity effect and its contribution becomes more significant as film thickness reduces. When one studies the proximity effect, it is required to refer to a specific structure that is consisting of a superconducting layer which is in contact with a normal metal (non-superconducting) layer. This scenario seems not to befit with the single-layer depositions of Nb films on Si substrates. However, this scenario becomes reasonable if one considers that a thin layer of niobium oxide (that is non-superconducting) is formed either at the interface between the Nb film with the Si substrate or on the outer layer of Nb when films are exposed in ambient conditions. It should be stressed here that Si substrates were not treated properly prior the depositions in order to eliminate their thin layer of SiO_2 . Thus, at the interface of Si with Nb an inter-diffusion oxidized layer could have been created, where the oxygen atoms migrates from the Si substrate to the first wetting layers of Nb. Consequently, the deposition of a single layer of Nb on Si substrates can be considered as the following structure $\text{Si}/\text{NM}(d_{NM})/\text{SC}(d_{Nb})/\text{NM}(d_{NM})$.

The fitting results indicate that d_{NM} is approximately equal to 1 nm. This is a reasonable value, since it falls well inside the thickness range of the studied Nb films. Moreover, it is in nice agreement with the XRD data of Nb films, where there is not any indication of an oxide layer. Eventually, it is reasonable to assume that proximity effect is the responsible mechanism that interprets the lowering of T_C in Nb thin films.

Size effect of H_{C2} in Nb films

In this paragraph the dependence of H_{C2} on thickness d_{Nb} will be investigated. Prior to the study regarding the size effect of H_{C2} , it should be determined whether the Nb films are Type-I or Type-II SCs. Ordinarily, bulk Nb is a typical Type-I SC, but when Nb is studied in the form of thin film the crossover from Type-I to Type-II superconducting behavior is fundamental and occurs due to the significant modification of the characteristic length scales of superconductivity. This alteration in the superconductive behavior of thin films has been

predicted theoretically [37-39] and confirmed experimentally [40,41] for typical Type-I materials, such as Pb, Sn and In. The Nb films studied here are quite thin with thicknesses $d_{\text{Nb}} \leq 100$ nm and they behave as Type-II SCs. Therefore, the variation of T_C in $m(T)$ curves obtained at various H describes the $H_{C2}(T)$ line.

Analytical $m(T)$ measurements at various H (applied parallel to film's surface) were performed for Nb films with thicknesses, $d_{\text{Nb}}=10, 15, 20, 30, 50$ and 100 nm. As expected, in every case of d_{Nb} , the T_C shifts towards to lower temperatures when increasing the magnitude of H . By collecting the values of T_C upon increasing H , the $H_{C2}(T)$ line is obtained for each Nb film. Due to the different T_C values among Nb films with different d_{Nb} , the obtained $H_{C2}(T)$ lines are presented in reduced temperatures (T/T_C) and hence all the Nb films can be included in the same graph, as it is shown in figure (5.12.a). Furthermore, the experimental data of H_{C2} in each d_{Nb} have been fitted by the general expression of the upper-critical field line $H_{C2}(T)$ that is $H_{C2}(T)=H_{C2}(0) \cdot (1-T/T_C)^p$, as shown in figure (5.12.a) by the dotted lines. From figure (5.12.a) two conclusions emerge regarding the $H_{C2}(T)$ lines. The first is that the $H_{C2}(T)$ lines are shifted downwardly when increasing the d_{Nb} and the second is that the curvature of the $H_{C2}(T)$ lines changes progressively from the standard square-root law $\propto(1-T/T_C)^{0.5}$ at $d_{\text{Nb}} < 50$ nm to the linear law $\propto(1-T/T_C)$ at $d_{\text{Nb}} \geq 50$ nm. The lowering of $H_{C2}(T)$ lines with the increase of d_{Nb} is presented more clearly in figure (5.12.b), where the extrapolated values of each $H_{C2}(T)$ line at $T=0$ K (referred as $H_{C2}(0)$) are given as a function of d_{Nb} . From figure (5.12.b), it becomes apparent that $H_{C2}(0)$ is a thickness dependent parameter of superconductivity in Nb thin films and specifically it is inverse proportional to d_{Nb} .

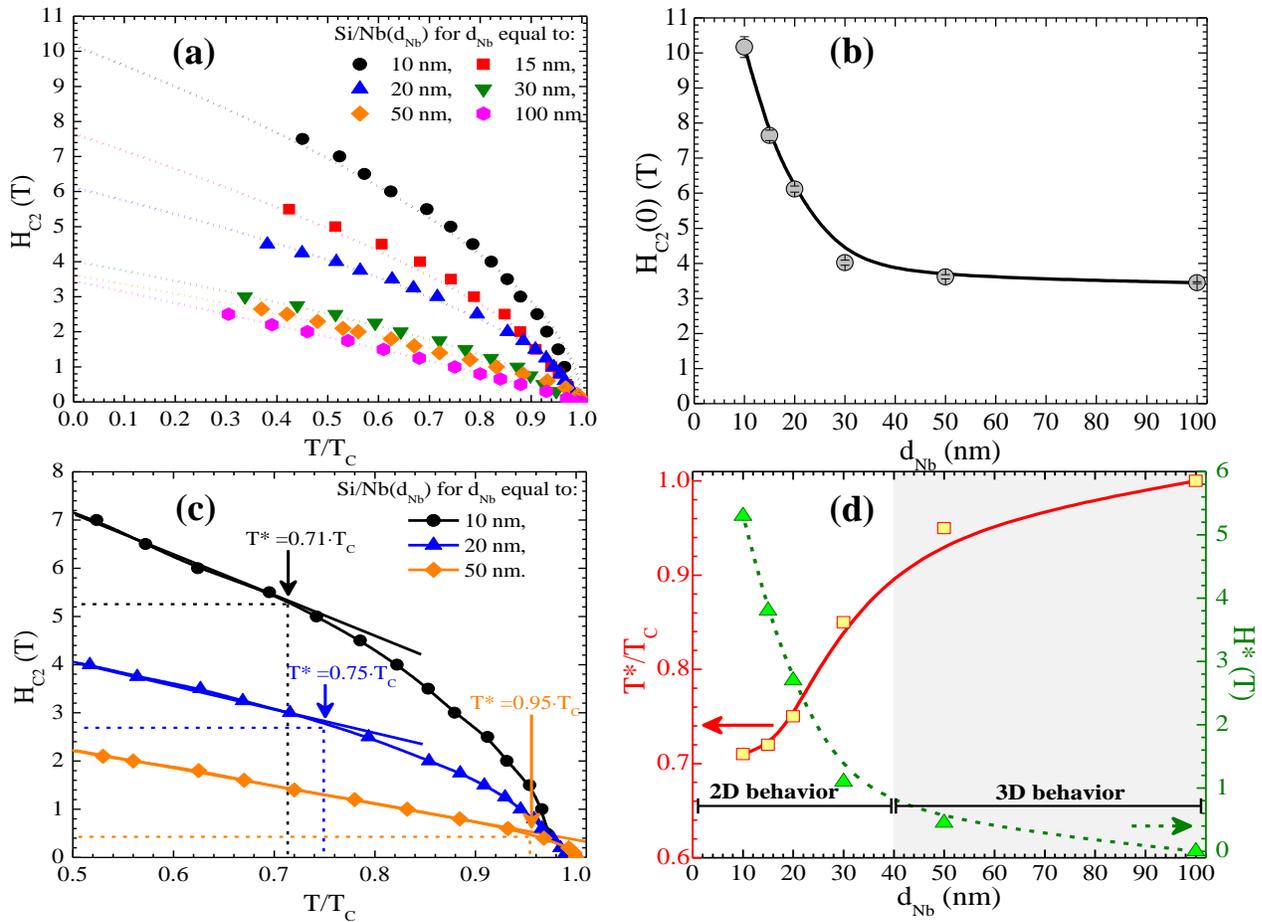


Figure 5.12: (a) Variation of H_{C2} in reduced temperature units (T/T_C) in order to incorporate Nb films with different d_{Nb} . The dotted lines represents the fitted $H_{C2}(T)$ lines. (b) The dependence of $H_{C2}(0)$ and $\xi(0)$ on d_{Nb} . (c) Representative examples of temperature induced 2D-3D dimensional crossover, which is marked by the terms (T^* , H^*). (d) Thickness variation of T^*/T_C and H^* , while the delimited black lines signifies the thickness regimes of 2D and 3D behavior.

Moreover, the $H_{C2}(0)$ enables the direct estimation of $\xi(0)$ through well-established theoretical expressions that depend on the dimensional behavior (2D or 3D) of each film. The expressions of $H_{C2}(T)$ (and thus the extrapolated values at $T=0$ K) in respect to the dimensionality of Nb films and for a parallel applied H_{ex} are the followings,

$$H_{C2}^{2D}(T) = \frac{\sqrt{12}\Phi_0}{2\pi\mu_0} \cdot \frac{1}{d_{Nb} \xi(T)} \quad \text{and} \quad H_{C2}^{3D}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0} \cdot \frac{1}{\xi^2(T)} \quad (5.3.a-b)$$

where $\xi^2(T)$ term in the expression (5.3.b) is actually the product of the $\xi_{//}(T)$ with $\xi_{\perp}(T)$ (see paragraph 1.1.iv), but due to isotropic behavior of Nb those terms are equal. The dimensionality of each film is strongly related to the second conclusion mentioned before (dependence of $H_{C2}(T)$ curvature on d_{Nb}), since the change in the curvature of $H_{C2}(T)$ lines is attributed to the dimensional crossover from a 2D SC when $\xi_{eff} > d_{Nb}$, to a 3D SC when $\xi_{eff} < d_{Nb}$. Note that in both cases ξ_{eff} is the intrinsic effective coherence length and is given by the expression $\xi_{eff} = (\xi_0 \cdot \ell) / (\xi_0 + \ell)$. As the magnetic measurements do not provide any indications of ℓ in the Nb films and thus of the ξ_{eff} , it is needed to find another qualitative criterion that reflects the dimensional. To do so, one should consider the temperature dependence of ξ ($\xi(T)$). It is well known that $\xi(T)$ obtains a constant value at low temperatures ($T \ll T_C$), while it diverges to infinite when approaching T_C ($T \sim T_C$). Thus, it is rational to consider that there is a characteristic temperature (noted here as T^* and $T^* < T_C$) where $\xi(T)$ becomes equal to d_{Nb} . This means that at relative low temperatures ($T < T^*$) $\xi(T) < d_{Nb}$ the film behaves as a 3D SC, while at relative high temperatures ($T > T^*$) $\xi(T) > d_{Nb}$ the film behaves as a 2D SC. Therefore, T^* indicates an inherent crossover from a 3D behavior to a 2D behavior by increasing T that can be used as a criterion to ascribe qualitatively the overall dimensionality of a Nb thin film. In particular, for T^* close to T_C a 3D behavior is ascribed, while for T^* considerable lower than T_C a 2D behavior is ascribed for the thin film.

Figure (5.12.c) shows three representative examples of this inherent crossover behavior for Nb films with $d_{Nb} = 10, 20$ and 50 nm and the respective characteristic point on the $H_{C2}(T)$ lines is given by the coordinates (T^*, H^*). To determine the position of the characteristic point on each $H_{C2}(T)$, a straight line is designed and placed in the regime of low temperatures where the 3D behavior is expected (linear behavior of $H_{C2}(T)$, expression (5.3.b)). The point on each $H_{C2}(T)$ that deviates from the designed line is attributed as the characteristic point (T^*, H^*). Figure (5.12.d) summarizes the overall evolution of both the T^* and the H^* in respect to d_{Nb} and it shows that T^* is shifted towards T_C (or approaches the 1 in the normalized temperature scale of the figure) and H^* is decreased significantly with increasing d_{Nb} . As it was expected the 3D behavior is dominant in thicker films (i.e. at $d_{Nb} = 50$ and 100 nm T^* is equal to $0.95 \cdot T_C$ and to T_C , while in both cases $H^* < 1$ T). One can intuitively consider that a qualitative criterion for the 3D behavior in Nb films is met when $T^* \geq 0.9 \cdot T_C$ and for $H^* < 1$ T. By taking into account these two prerequisites for the 3D behavior, it becomes apparent that Nb films with $d_{Nb} > 40$ nm behave as 3D SCs while Nb films with $d_{Nb} < 40$ nm behave as 2D SCs (see the respective delimited lines in figure (5.12.d)). Although the characterization of the dimensionality in Nb thin films was based on conjectures for the range values of T^* and H^* , it can be also confirmed qualitatively by considering that ξ_{eff} is limited below ξ_0 , which is equal to 38 nm for Nb. Thus, in the extreme case of considering ξ_{eff} , the dimensionality of Nb thin films in respect to d_{Nb} becomes the same.

Having attributed the dimensional behavior of each Nb film, the $\xi(0)$ is estimated by fitting the experimental data of $H_{C2}(T)$ with the appropriate expression (expressions (5.3.a-b)). Table 5.4 summarizes the values of T_C , T^* , H^* , $H_{C2}(0)$ and $\xi(0)$ for d_{Nb} between 10 to 100 nm. It should be noted that the T^* values in Table 5.4 have been transformed into their actual values of temperature by including the respective values of T_C for each thickness of Nb films. Finally, it is necessary to investigate if these Nb films can enter the mixed state. It is well known that under a parallel H_{ex} a SC film enters the mixed state only when d_{SC} (that is d_{Nb}) is greater than the characteristic thickness $d_{ch} \approx 1.84 \cdot \xi(0)$ [42,43]. From the estimated values of $\xi(0) \approx 10$ nm shown in Table 5.4 it becomes apparent that this condition is satisfied only in Nb thin films with $d_{Nb} \geq 20$ nm.

Table 5.4: Variation of T_C , T^* , H^* , $H_{C2}(0)$ and $\xi(0)$ in a descending ranking with respect to d_{Nb} .

d_{Nb} (nm)	T_C (K)	T^* (K)	H^* (T)	$H_{C2}(0)$ (T)	$\xi(0)$ (nm)
100	7.8	7.8	0.0	34.5±0.02	9.8
50	7.6	7.2	0.45	36.2±0.06	9.5
30	7.6	6.5	1.1	40.2±0.07	9.4
20	7.2	5.4	2.7	61.2±0.09	9.3
15	7	5	3.8	76.5±0.15	9.9
10	6.7	4.7	5.3	101.7±0.29	11.2

5.3 Superconducting characterization of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures

After the thorough characterization of the individual parts that constitute the final artificial structure, the next step is to study the superconducting properties of the final Nb/PMN-xPT/Nb structures. To do so, a sample series of Nb/PMN-xPT/Nb have been prepared by varying systematically the d_{Nb} , while also the $\langle Sa \rangle$ of *polished* and *non-polished* PMN-xPT substrates is included as another experimental variable. Intuitively, it is anticipated that the non-zero $\langle Sa \rangle$ is a detrimental parameter for the preservation of superconductivity in thin films, especially for thicknesses that are well below the measured $\langle Sa \rangle$ values. To understand how the $\langle Sa \rangle$ affects the preservation of superconductivity in Nb films, other extrinsic parameters that can affect the superconducting properties should be excluded from the present study. As mentioned before, Nb films are extremely sensitive on the deposition conditions and their superconducting properties may vary from deposition-to-deposition. Thus, to maintain the same conditions in each deposition (that is for each d_{Nb}) and for every substrate, the depositions were performed for a group of substrates that includes PMN-xPT substrates with *polished* and *non-polished* surfaces, and also a Si substrate of practically zero $\langle Sa \rangle$. Therefore, the results of their superconducting characterization are directly comparable, while the main experimental variable among them is the $\langle Sa \rangle$. It should be noted here that the values of $\langle Sa \rangle$ that are used in the present study are those shown in table 5.1 for a scanning area $15 \times 15 \mu m^2$ ($\langle Sa \rangle_{15 \times 15}$).

Figure (5.13.a) shows the variation of T_C in respect to d_{Nb} for Nb films deposited on Si substrates (green filled circles) and on PMN-xPT substrates with *polished* (red semi-filled rhombus) and *non-polished* surfaces (blue non-filled squares). As it was anticipated, the non-zero $\langle Sa \rangle$ degrades the T_C of Nb films with the same d_{Nb} and this degradation follows consistently the increasing $\langle Sa \rangle$ of the substrates. In particular, in the regime of thicker films that is for $d_{Nb} \geq 50$ nm the T_C is lowered by almost 0.7 K once the $\langle Sa \rangle$ becomes non-zero and without any relative variation of T_C among PMN-xPT substrates with *polished* and *non-polished* surfaces. However, the impact of $\langle Sa \rangle$ on T_C becomes more pronounced in the regime of thinner films that is for $d_{Nb} \leq 20$ nm, where the increased values of $\langle Sa \rangle$ among the substrates causes the respective degradation of the T_C values. A representative example of this, is given in figure (5.13.a) for $d_{Nb} = 10$ nm. By considering that the $T_C = 6.7$ K of the deposited Nb film on Si substrate ($\langle Sa \rangle_{15 \times 15} \sim 0$ nm) is a reference value, it can be seen that T_C is reduced by 1.5 K ($T_C = 5.2$ K) for a PMN-xPT substrates with *polished* ($\langle Sa \rangle_{15 \times 15} = 44$ nm) surfaces and by 2.7 K ($T_C = 4.0$ K) for a PMN-xPT substrate with *non-polished* ($\langle Sa \rangle_{15 \times 15} = 291$ nm) surfaces. This progressive degradation of T_C at $d_{Nb} \leq 20$ nm among substrates with different $\langle Sa \rangle$ leads to the suppression of

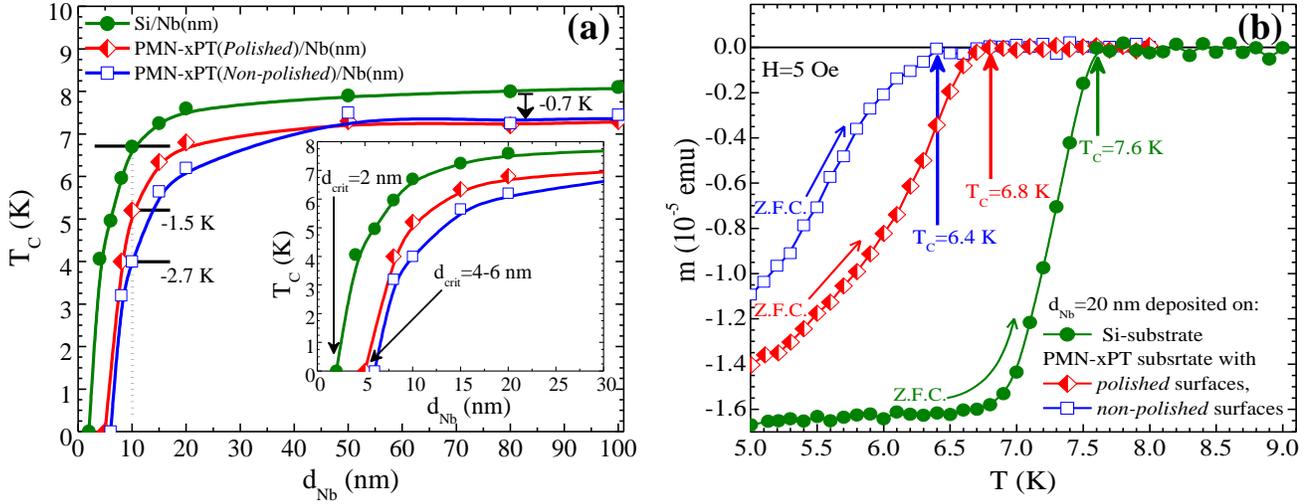


Figure 5.13: (a) Thickness dependence of T_C for Nb films deposited on substrates with different $\langle Sa \rangle$, that are Si-substrates (green filled circles) and PMN-xPT substrates with polished surfaces (red semi-filled rhombs) and non-polished surfaces (blue non-filled squares). The lines serve as guides to the eye. The inset focuses on the range of d_{Nb} where T_C sharply decreases to zero. (b) Raw $m_{ZFC}(T)$ curves for $H=5$ Oe applied parallel to ab -plane and for Nb film with $d_{Nb}=20$ nm that is deposited on the respective substrates (data shown by using the respective symbols).

superconductivity in thicker Nb films when deposited on rough substrates. This is depicted in the inset of figure (5.13.a), which shows that superconductivity is suppressed at $d_{crit}=2$ nm when using Si substrates and at $d_{crit}=4-6$ nm when using PMN-xPT substrates. It is worth noting that the lines in figure (5.13.a) serve as guides to the eye and they are not fitting curves of any $T_C(d_{Nb})$ expression. Although it seems that the curves follow the Cooper expression of $T_C(d_{Nb})$, is wrong to interpret the degradation of T_C among different substrates to the enhanced influence of proximity effect in these structure. Owing to the unique morphology of the substrates which consists a complicated problem for their mathematical formulation, the results will be discussed qualitatively avoiding any fitting function to describe them. Under the aspect of a comparative and qualitative study another parameter of superconductivity in Nb films that is strongly affected by the $\langle Sa \rangle$ is examined. This parameter is the transition width ΔT_C of Nb films deposited on different substrates. Figure (5.13.b) shows three ZFC $m(T)$ curves obtained at $H=5$ Oe that correspond to Nb films with $d_{Nb}=20$ nm deposited on Si substrate (green filled circles) and on PMN-xPT substrates with *polished* (red semi-filled rhombs) and with *non-polished* (blue non-filled squares) surfaces. Focusing on a temperature window between 5 to 9 K, it is obvious that the increased $\langle Sa \rangle$ gives rise to a wider ΔT_C . Since ΔT_C consists a parameter that is related to the superconducting quality (the lowest ΔT_C indicates the best superconducting quality), is safe to report that the increased $\langle Sa \rangle$ of the substrate not only causes the degradation of the T_C values, but also it deteriorates superconductivity in Nb films.

Continuing with the influence of substrate's morphology in the superconducting properties of the deposited Nb films, the $H_{C2}(T)$ line at constant d_{Nb} is examined as a function of $\langle Sa \rangle$. Figure (5.14.a) shows the $H_{C2}(T)$ lines for Nb films with $d_{Nb}=15$ (solid symbols) and 20 nm (open symbols) deposited on Si substrates (green circles) and on PMN-xPT substrates with *polished* (red rhombs) and *non-polished* (blue squares) surfaces. It can be seen that for constant d_{Nb} the $H_{C2}(T)$ lines are shifted downwardly when increasing the $\langle Sa \rangle$ of the substrate. Specifically, the $H_{C2}(T)$ lines of Nb films deposited on PMN-xPT substrates with *polished* surfaces lies quite close to the respective $H_{C2}(T)$ lines when using Si substrates and only the $H_{C2}(T)$ lines of Nb films deposited on PMN-xPT substrates with *non-polished* surfaces are diverged significantly. Clearly, H_{C2} exhibits a monotonic reduction with the increase of $\langle Sa \rangle$ and this reduction becomes more pronounced for thinner Nb films (that is $d_{Nb}=15$ nm). To quantify this reduction, the values of H_{C2} at a specific temperature and for the same d_{Nb} are plotted as a function of $\langle Sa \rangle_{15 \times 15}$, as shown in figure (5.14.b).

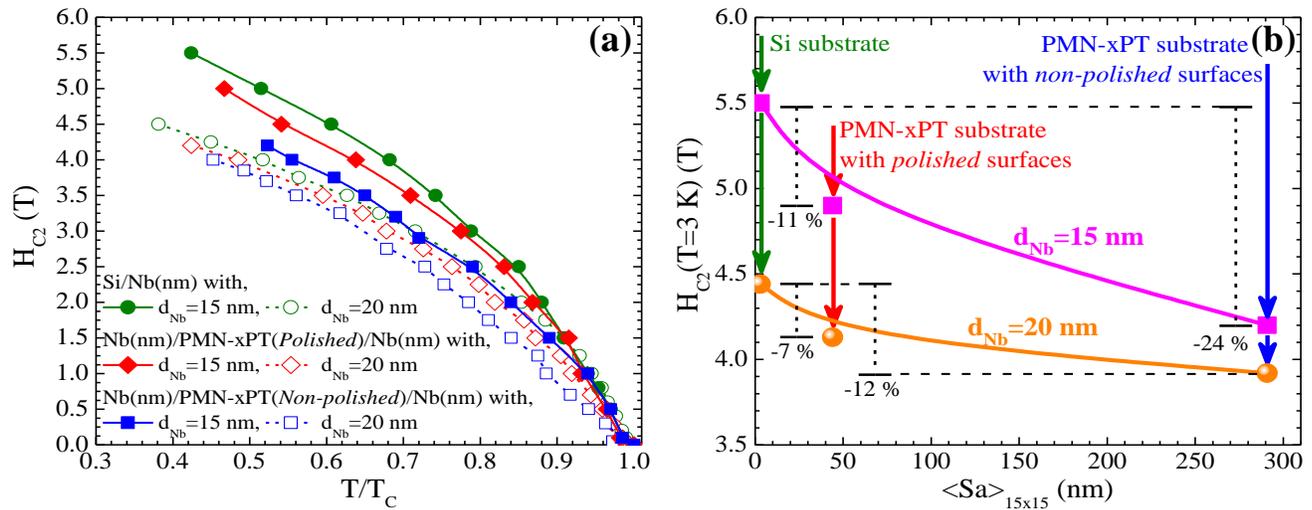


Figure 5.14: (a) Variation of H_{C2} with temperature (at reduced units of temperature, T/T_C) for Nb film with $d_{Nb}=15$ nm (solid symbols) and 20 nm (open symbols) as deposited on Si substrate (green circles) and on PMN-xPT substrates with polished (red rhombs) and non-polished (blue squares) surfaces. (b) Variation of $H_{C2}(T=3$ K) with $\langle Sa \rangle$ imposed to Nb films with $d_{Nb}=15$ nm (orange spheres) and 20 nm (magenta filled squares) by using substrates of different $\langle Sa \rangle$.

Avoiding to use any of the standard $H_{C2}(T)$ expressions to fit the particular experimental results, due to the unknown contribution of roughness in the parameters that are included in these expressions, the obtained H_{C2} values do not originate from the extrapolation to zero temperature. Instead, it was chosen to obtain the H_{C2} values at $T=3$ K, since this temperature is included in the experimental data points of each $H_{C2}(T)$ line. Figure (5.14.b) shows that for $d_{Nb}=15$ nm (20 nm) the percentage reduction of the $H_{C2}(T=3$ K) is 11% (7%) when using PMN-xPT substrate with *polished* surfaces and 24% (12%) for PMN-xPT substrate with *non-polished* surfaces. This suggests that the influence of $\langle Sa \rangle$ on H_{C2} fades out progressively when d_{Nb} increases and eventually at thicker Nb films (for $d_{Nb} \geq 50$ nm) the $H_{C2}(T)$ lines coincide for all substrates.

Having shown experimentally that the substrate's $\langle Sa \rangle$ influences strongly the superconducting properties of the deposited Nb films, the next step is to interpret these results. For the qualitative interpretation of these results a toy model is presented and is based on (i) the thickness (d_{Nb}) modulation of the deposited Nb film on the rough surfaces of substrates and (ii) the effective parallel-to-normal reconfiguration between the surface of a Nb film and the magnetic field. Both are related to the morphological landscape of the surface of the substrates. Focusing on the first case, it is reasonable to consider that the thickness of the deposited Nb films (d_{Nb}) will not be constant across the entire surface of the substrates due to morphological corrugations of the PMN-xPT substrates. To illustrate schematically this issue, figure (5.15) shows at the left panel two representative AFM images at a scanning area 900×900 nm² for PMN-xPT substrates with *polished* (figure(5.15.a.i)) and with *non-polished* (figure(5.15.b.i)) surfaces, while the right panel presents the z-axis profile along the specific scans shown in the left panel with the black lines. It should be noted that in figures (5.15.a-b.ii) the values of horizontal axis that is actually the z-axis values, are the realistic values for both substrate roughness and Nb film thickness (that is equal to 20 nm and is shown by the grey zone). From this representation it can be seen that the *nominal* value of Nb film thickness (d_{nom}) is preserved only on the top of corrugations for the case of a *polished* PMN-xPT substrate or on top of grains for the case of a *non-polished* PMN-xPT substrate, while for the ideal case of a Si substrate the d_{nom} is preserved across the entire surface. By using simple algebraic calculations it is easy to prove that the *effective* thickness, d_{eff} of the Nb film deposited at the lateral surface of corrugations or grains actually decreases from the d_{nom} according to the expression $d_{eff} = d_{nom} \cdot \cos\theta$. Obviously, the angle θ is depending strongly on the surface morphology and it is equal to 0 degrees for Si substrates and approximately equal to 35 degrees for *polished* PMN-xPT and 70 degrees for *non-polished* PMN-xPT substrate. Consequently, the d_{eff} decreases close to d_{crit}

value of thickness so that superconductivity can be suppressed more strongly, when compared to the top areas that preserve the d_{nom} . A quantitative test can be performed by recalling the experimental data of figure (5.13.a) that provide $d_{crit} \approx 2$ nm when using Si-substrates ($d_{eff} = d_{nom}$) and $d_{crit} \approx 4-6$ nm when using PMN-xPT substrates with *polished* and *non-polished* surfaces ($d_{eff} < d_{nom}$). It should be noted here that from the study of several AFM images the angle θ formed between the lateral surface of morphological peaks and the horizontal plane ranges within $20^\circ < \theta < 40^\circ$ for *polished* PMN-xPT substrates and within $50^\circ < \theta < 80^\circ$ for *non-polished* PMN-xPT substrates. Furthermore and regarding the second case, the Nb film that is deposited at the lateral surfaces of substrate corrugations or peaks experiences the H_{ex} as being both normal and parallel since it is applied at an intermediate angle (which is equal to θ) and its parallel component (H_{par}) can be given as $H_{par} = H_{ex} \cdot \cos\theta$. The experience of H_{par} ($H_{par} < H_{ex}$) from areas of Nb film with $d_{eff} < d_{nom}$, results to the reduction of H_{C2} values when $\langle Sa \rangle$ increases, as shown in figures (5.14.a-b). The self-consistency of the combined data shown in figures (5.13), (5.14) and (5.15) makes the scenario discussed above both reasonable and attractive.

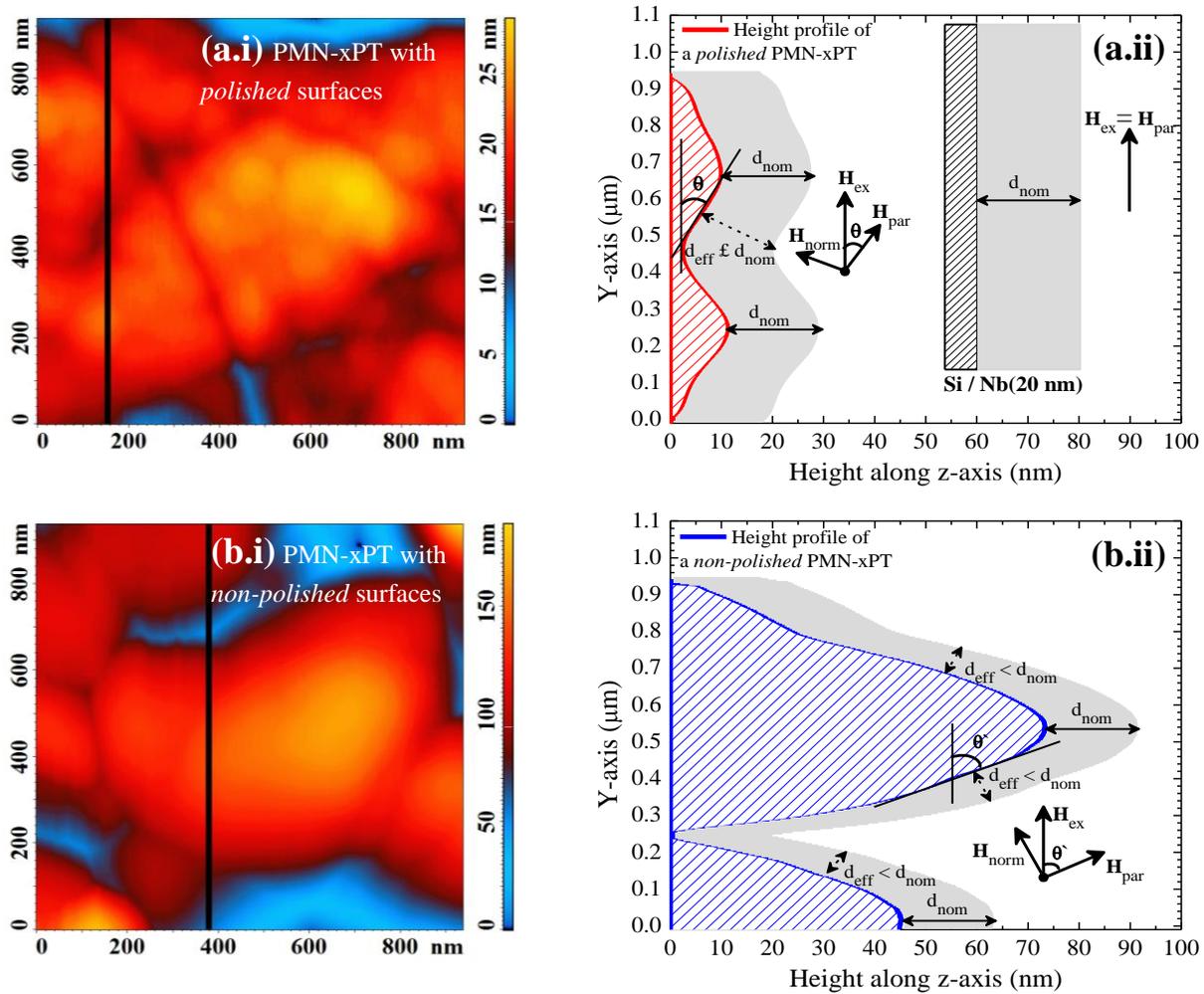


Figure 5.15: The left panel (a.i)-(b.i) shows two representative AFM image of a scanning area 900×900 nm² for a PMN-xPT substrate with polished and non-polished surfaces, respectively. In each AFM image the black line denotes a specific scan and its height profile is presented in the right panel (a.ii)-(b.ii). The grey zone in (a.ii)-(b.ii) represents a Nb film of thickness 20 nm deposited on the top of each studied substrate, such are (a.ii) a Si substrate and a polished PMN-xPT substrates, and (b.ii) a non-polished PMN-xPT substrate. The dashed black double-arrows indicate the thickness of Nb film that is either equal to d_{eff} at the lateral side of morphological peaks or to d_{nom} on the top of surface peaks, while the solid black arrows marks the direction of H_{ex} and its respective components, H_{norm} and H_{par} . For presentation reasons both (a.ii) and (b.ii) are presented at the same scale of z-axis that is the horizontal axis of plots.

In conclusion, the study of superconductivity in Nb films deposited onto rough substrates shows that the increased values of $\langle Sa \rangle$ weakens superconductivity but is not a restrictive parameter that suppresses superconductivity totally. To include the $\langle Sa \rangle$ as an experimental variable and to examine its impact into the modification of superconductivity upon application of E_{ex} to the artificial structures, some of the PMN-xPT samples were remained in their pristine and rough form. In order to avoid the multiple parameterizations of the forthcoming experiments in the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb, it was chosen to introduce the parameter of $\langle Sa \rangle$ only in artificial structures composed with PMN-0.31PT samples. The reason for that choice is to reveal the impact of $\langle Sa \rangle$ in artificial structures with optimized piezoelectric properties and not to speculate its influence when using PMN-0.27PT with lowered piezoelectric properties where minor changes in the superconducting are expected upon application of E_{ex} . Note that in artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb the d_{Nb} is of great importance and especially the lower boundary of it, since the use of Nb films is twofold. First, the Nb films are the SC compound of the artificial structure and second they serve as electrodes for the application of voltage to the PE substrate. This means that in the lower boundary of d_{Nb} the Nb films should satisfy the following conditions, they should be thin enough in order to be more susceptible in the induced strain and simultaneously thick enough to ensure the uniform coverage of PMN-xPT substrates. The uniform coverage of both surfaces of PMN-xPT substrates with Nb films plays an important role, since it ensures that the applied voltage will be delivered equally across the surface and hence the PMN-xPT will be deformed equally upon the voltage application. In the present PhD Thesis extremely thin Nb films with thicknesses $d_{Nb} \leq 10$ nm have not studied upon voltage application to Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures. In particular, the thinnest Nb films that are deposited on PMN-xPT substrates for their detail investigation upon the voltage application have thickness $d_{Nb} = 15$ nm when using *polished* PMN-xPT and $d_{Nb} = 20$ nm when using *non-polished* PMN-xPT.

References

- [1] W. Guo, D. Jin, W. Wei, H. J. Maris, J. Tian, X. Huang and P. Han, *J. Appl. Phys.* **102**, 084104 (2007).
- [2] B. Noheda, Z. Zhong, D. E. Cox, G. Shirane, S. E. Park, and P. Rehrig, *Phys. Rev. B* **65**, 224101 (2002).
- [3] S. Zhang and F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
- [4] D. Stamopoulos and S. J. Zhang, *J. Alloys Comp.* **612**, 34 (2014).
- [5] M. Zeibekis, G. Vertsioti and D. Stamopoulos, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 105304 (2016).
- [6] D. Stamopoulos, A. Speliotis and D. Niarchos, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1261 (2004).
- [7] D. Stamopoulos and D. Niarchos, *Physica C* **417**, 69 (2004).
- [8] D. Stamopoulos, E. Manios and M. Pissas, *Phys. Rev. B* **75**, 014501 (2007).
- [9] D. Stamopoulos, E. Manios and M. Pissas, *Phys. Rev. B* **75**, 184504 (2007).
- [10] D. Stamopoulos, E. Manios and M. Pissas, *Exchange Biased and Plain Superconducting Ferromagnetic Layered Hybrids*, Nova Science Publishers, New York (2009).
- [11] D. Stamopoulos, E. Aristomenopoulou and E. Manios, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 112602 (2014).
- [12] D. Stamopoulos, and E. Aristomenopoulou, *Sci. Rep.* **5**, 13420 (2015).
- [13] E. Aristomenopoulou, *Tailoring the transport properties of a superconductor (SC) by means of ferromagnetic (FM) templates: Focusing on planar FM/SC/FM nanostructures*, PhD Thesis, N.T.U.A., School of Applied Mathematics and Physical Sciences, Department of Physics, Greece (2016).
- [14] M. Strongin, R. S. Thomson, O. F. Krammerer and J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **1**, 1078 (1970).
- [15] J. Kodama, M. Itoh and H. Hirai, *J. Appl. Phys.* **54**, 4050 (1983).
- [16] S. I. Park and T. H. Geballe, *Physica* **135B**, 108 (1985).
- [17] B. W. Maxfield and W. L. McLean, *Phys. Rev. B* **139**, 1515 (1965).
- [18] J. H. Quateman, *Phys. Rev. B* **34**, 1948 (1986).
- [19] S. I. Park and T. H. Geballe, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 901 (1986).
- [20] Q. D. Jiang, *et. al*, *J. Phys: Condens. Mat.* **2**, 3567 (1990).

- [21] M. Hikita, Y. Tajima and T. Tamamura, *Phys. Rev. B* **42**, 118 (1990).
- [22] M. S. M. Minhaj, S. Meepagala, J. T. Chen and L. E. Wenger, *Phys. Rev. B* **49**, 15235 (1994).
- [23] K. Yoshii, H. Yamamoto, K. Saiki and A. Koma, *Phys. Rev. B* **52**, 13570 (1995).
- [24] V. Lacquati, S. Maggi, E. Monticone and R. Steni, *Phys. Stat. Sol.* **151**, 335 (1995).
- [25] K. S. Ilin, S. A. Vitusevich, B. B. Jin, A. I. Gubin, N. Klein and M. Siegel, *Physica C* **408**, 700 (2004).
- [26] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Vasa and P. Ayyb, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 147003 (2005).
- [27] A. I. Gubin, K. S. Il'in, S. A. Vitusevich, M. Siegel, and N. Klein, *Phys. Rev. B* **72**, 064503 (2005).
- [28] T. R. Lemberger, I. Hetel, J. W. Knepper and F. Y. Yang, *Phys. Rev. B* **76**, 094515 (2007).
- [29] Y. R. Jin, X. H. Song and D. L. Zhang, *Sci. China G-Phys. Mech. Astron.* **52**, 1289 (2009).
- [30] C. Delacour, *et. al*, *Phys. Rev. B* **83**, 144504 (2011).
- [31] X. H. Song, Y. R. Jin, Z. J. Fan, Z. Y. Mi and D. L. Zhang, *Chin. Phys. Lett.* **32**, 047403 (2015).
- [32] H. Ebisawa, H. Fukuyama and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2257 (1985).
- [33] A. Finkel' Stein, *Phys. B: Condens. Matter* **197**, 636 (1994).
- [34] J. Simonin, *Phys. Rev. B* **33**, 7830 (1986).
- [35] L. Cooper, *Phys. Rev. Lett* **57**, 901 (1961).
- [36] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [37] M. Tinkham, *Phys. Rev.* **129**, 2413 (1963).
- [38] G. Maki, *Ann. Phys.* **34**, 363 (1965).
- [39] G. Lasher, *Phys. Rev.* **154**, 345 (1966).
- [40] G. J. Dolan and J. Silcox, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 603 (1973).
- [41] Y. Pellan, J. Blot, J. C. Pineau and J. Rosenblatt, *Phys. Lett.* **49**, 143 (1974).
- [42] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd Ed., Dover publications, New York (1996).
- [43] J. B. Ketterson and S. N. Song, *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).

Chapter 6

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: theoretical framework

This chapter presents the theoretical framework used in this PhD Thesis to investigate the piezoelectric modification of the superconducting properties (T_C and J_C) of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures. The theoretical analysis aims to complement our knowledge regarding the modified superconducting properties in terms of the involved microscopic parameters of superconductivity and eventually to provide the appropriate expressions of both T_C and J_C that can be used to fit the experimental data. To do so, a phenomenological model is proposed in order to include the specific characteristics of both Nb films and PMN-xPT ingredients of the artificial structures. Specifically, based on well-established theoretical relationships of T_C and J_C the phenomenological model suggests some trial functions that introduce strain S into the strain sensitive terms of T_C and J_C , leading to the expressions of $T_C(S)$ and $J_C(S)$. By incorporating these expressions with the constitutive relations $S(E_{ex})$ that reproduce the electro-mechanical properties of PMN-xPT, the final function of $T_C(E_{ex})$ and $J_C(E_{ex})$ resulted in a suitable form that can be employed to fit the experimental data. The mathematical formulation of $T_C(E_{ex})$ and $J_C(E_{ex})$ will be discussed separately in the following paragraphs.

6.1 Piezoelectric dependence of critical temperature–Phenomenological approach of $T_C(E_{ex})$

This paragraph describes the theoretical framework regarding the piezoelectric dependence of T_C in the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures. The desirable phenomenological approach of $T_C(E_{ex})$ results after introducing the constitutive model $S(E_{ex})$ into the strain dependent function of T_C (that is the $T_C(S)$) These two steps are discussed separately in the following paragraphs.

i. Dependence of the microscopic parameters on strain

In order to find the function $T_C(S)$, one should consider how the microscopic parameters of superconductivity in Nb films depend on strain S . The expression of T_C for Nb films that belong to the coupling regime of intermediate-coupled SCs is given by the McMillan expression^[1] (for more details see paragraph 1.1.v). The McMillan expression of T_C with $k_B=\hbar=1$ (in order to have the energy E , the frequency ω and the temperature T with the same units) is the following,

$$T_C = a \cdot \omega_{in} \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* \cdot (1 + 0.62 \cdot \lambda)}\right) \quad (6.1)$$

where a is the constant that originates from the fraction $a=k_B/(1.2 \cdot \hbar)$ and here (assuming the unit system of $k_B=\hbar=1$) it serves as the fitting constant that conserves the expected values of T_C . From expression (6.1) it becomes apparent that T_C depends on both the mean phonons frequency ω_{in} (pre-exponential factor of (6.1)) and the interaction potential (exponential factor of (6.1)) that includes the opposite influence of the attractive interaction λ and the repulsive Coulomb interaction μ^* . Accordingly, the function $T_C(S)$ is derived from the strain dependence of the microscopic parameters ω_{in} , λ and μ^* . Particular attention has been paid to find the appropriate trial functions of $\omega_{in}(S)$, $\lambda(S)$ and $\mu^*(S)$ in order to form simple expressions that follow the physical limitations of their parent quantity at zero strain.

The pre-exponential factor ω_{in} of the expression (6.1) is strongly related to the Debye temperature of the SC material (Θ_D ; for Nb $\Theta_D=275$ K) and is a material dependent parameter. This implies that the $\omega_{in}(S)$ function should be a smooth function of strain with values that varied around the typical value of ω_{in} that corresponds to the Θ_D of Nb. Thus, the appropriate trial function of $\omega_{in}(S)$ is either a linear function or a quadratic function of S and their respective expressions are,

$$\omega_{in}(S) = \omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S \quad \text{and} \quad \omega_{in}(S) = \omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S + \omega_{in,2} \cdot S^2 \quad (6.2.a-b)$$

where $\omega_{in,0}$ refers to the un-perturbed mean phonons frequency ($S=0$) and $\omega_{in,1}$, $\omega_{in,2}$ determine the magnitude of the perturbation onto the phonon branches due to the distortion of the crystal lattice, thus termed distortion coefficients. Moreover, the distortion coefficients $\omega_{in,1}$, $\omega_{in,2}$ have no inherent predisposition on strain S and thus both stiffening and softening of the phonon branches^[2,3] can be taken into account. It should be noted that the expressions (6.2.a) and (6.2.b) will be referred as the *linear* and the *quadratic* case, respectively.

The exponential factor of the expression (6.1) includes the terms λ and μ^* . In the framework of intermediate-coupled SCs these terms are allowed to vary only within a specifically narrow range, usually $0.5 < \lambda < 2.0$ and $0.1 < \mu^* < 0.2$ ^[1,4-8] and superconductivity is suppressed rapidly upon small deviations of λ and μ^* outside these well-defined ranges. The contribution of λ and μ^* in the T_C values is more significant than the ω_{in} , since a small distortion of the crystal lattice of Nb will affect initially the Cooper-pair creating/destroying mechanism and afterwards the frequency of phonons^[1]. Thus, it is rational to assume that the strain dependence of λ and μ^* should be expressed by steep exponential functions of strain S, since small changes in their values is accompanied with an abrupt change in T_C . However, the influence of strain to the attractive potential λ is different from that of the repulsive potential μ^* . For instance, when a SC is subjected to a tensile strain ($S > 0$) the attractive potential λ should decrease, while the repulsive potential μ^* should increase (e.g. in a SC thin film the tensile strain increases the disorder promoting the destroying mechanism of Cooper-pairs). In order to include this behavior in the strain functions $\lambda(S)$ and $\mu^*(S)$, the exponential factors have opposite sign and eventually their expressions are given by the following,

$$\lambda(S) = \lambda_0 \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot S) \quad \text{and} \quad \mu^*(S) = \mu_0^* \cdot \exp(\mu_1^* \cdot S) \quad (6.3.a-b)$$

where λ_0 and μ_0^* refer to the un-perturbed attractive and repulsive potentials of the undistorted crystal lattice ($S=0$), while exponents λ_1 and μ_1^* determine the magnitude of the distortion imposed to the crystal lattice, thus termed as distortion coefficients. The distortion coefficients λ_1 and μ_1^* are positive in order to satisfy the physical requisites regarding the variation of λ and μ^* with strain S. Finally, by introducing each of the proposed strain functions ($\omega_{in}(S)$, $\lambda(S)$ and $\mu^*(S)$) in the expression (6.1) the desired function $T_C(S)$ for the *linear* and *quadratic* case is given by the following expressions, respectively.

$$T_C(S) = a \cdot (\omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S) \cdot \exp\left(-\frac{1.04 \cdot (1 + \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}{\lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S) - \mu_0^* \exp(\mu_1^* \cdot S) \cdot (1 + 0.62 \cdot \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}\right) \quad (6.4.a)$$

and

$$T_C(S) = a \cdot (\omega_{in,0} + \omega_{in,1} \cdot S + \omega_{in,2} \cdot S^2) \cdot \exp\left(-\frac{b(1 + \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}{\lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S) - \mu_0^* \exp(\mu_1^* \cdot S) \cdot (1 + c \cdot \lambda_0 \exp(-\lambda_1 \cdot S))}\right) \quad (6.4.b)$$

ii. Derivation of the phenomenological approach $T_C(E_{ex})$

In order to facilitate the direct comparison of the experimental data of T_C vs E_{ex} with the proposed model of $T_C(S)$, the strain S should be replaced with the experimental variable that is the electric field E_{ex} . To do so, one should comprise the constitutive equations of piezoelectricity, $S(E_{ex})$, with the $T_C(S)$ functions. The constitutive equation of piezoelectricity can be either a *linear* or a *quadratic* function of strain S on the

applied E_{ex} (see expression (1.34) and (1.37) in paragraph 1.2.iii). The combination of $T(S)$ with $S(E_{ex})$ results to four different expressions of $T_C(E_{ex})$ owing to the two trial functions of $\omega_{ln}(S)$ and to the two constitutive equations $S(E_{ex})$. To distinguish the different expressions of $T_C(E_{ex})$, each one of them carries the names of the $\omega_{ln}(S)$ expression (*linear, quadratic*) and the $S(E_{ex})$ expression (*linear, quadratic*) that were used to obtain the final $T_C(E_{ex})$. Specifically, in the name of each $T_C(E_{ex})$ expression the first compound word refers to the $\omega_{ln}(S)$ expression and the second compound word refers to the $S(E_{ex})$ expression. Thus, the $T_C(E_{ex})$ expression for the *linear–linear* case is,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot \left(\omega'_{ln,0} + \omega'_{ln,1} \cdot E_{ex} \right) \cdot \exp \left(- \frac{1.04 \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex}) \right)}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex}) - \mu_0^{*/'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex}) \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex}) \right)} \right) \quad (6.5.a)$$

and for the *linear–quadratic* case is,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot \left(\omega'_{ln,0} + \omega'_{ln,1} \cdot E_{ex} + \omega'_{ln,2} \cdot E_{ex}^2 \right) \cdot \exp \left(- \frac{1.04 \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) \right)}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) - \mu_0^{*/'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex} + \mu_2^{*'} \cdot E_{ex}^2) \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) \right)} \right) \quad (6.5.b)$$

where the primed $\omega'_{ln,0} = \omega_{ln,0} + \omega_{ln,1} A_0$, $\lambda'_0 = \lambda_0 \cdot \exp(-\lambda_1 A_0)$, $\mu_0^{*'} = \mu_0^* \cdot \exp(\mu_1^* A_0)$, $\omega'_{ln,i} = \omega_{ln,i} A_i$, $\lambda'_i = \lambda_i A_i$ and $\mu_i^{*'} = \mu_i^* A_i$ for $i=1, 2$. The $T_C(E_{ex})$ expression for the *quadratic–linear* case is,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot \left(\omega'_{ln,0} + \omega'_{ln,1} \cdot E_{ex} + \omega'_{ln,2} \cdot E_{ex}^2 \right) \cdot \exp \left(- \frac{1.04 \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) \right)}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) - \mu_0^{*/'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex} + \mu_2^{*'} \cdot E_{ex}^2) \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) \right)} \right) \quad (6.5.c)$$

and for the *quadratic–quadratic* case is,

$$T_C(E_{ex}) = a \cdot \left(\omega'_{ln,0} + \sum_{i=1}^4 \omega'_{ln,i} \cdot E_{ex}^i \right) \cdot \exp \left(- \frac{1.04 \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) \right)}{\lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) - \mu_0^{*/'} \exp(\mu_1^{*'} \cdot E_{ex} + \mu_2^{*'} \cdot E_{ex}^2) \cdot \left(1 + \lambda'_0 \exp(-\lambda'_1 \cdot E_{ex} - \lambda'_2 \cdot E_{ex}^2) \right)} \right) \quad (6.5.d)$$

where the primed $\omega'_{ln,0} = \omega_{ln,0} + \omega_{ln,1} A_0 + \omega_{ln,2} A_0^2$, $\omega'_{ln,1} = \omega_{ln,1} A_1 + \omega_{ln,2} 2 A_0 A_1$, $\omega'_{ln,2} = \omega_{ln,1} A_2 + \omega_{ln,2} A_1^2 + \omega_{ln,2} 2 A_0 A_2$, $\omega'_{ln,3} = \omega_{ln,2} 2 A_0 A_1$, $\omega'_{ln,4} = \omega_{ln,2} A_2^2$, $\lambda'_0 = \lambda_0 \cdot \exp(-\lambda_1 A_0)$, $\lambda'_1 = \lambda_1 A_1$, $\lambda'_2 = \lambda_1 A_2$, $\mu_0^{*'} = \mu_0^* \cdot \exp(\mu_1^* A_0)$, $\mu_1^{*'} = \mu_1^* A_1$ and $\mu_2^{*'} = \mu_1^* A_2$.

6.2 Piezoelectric dependence of critical current density–Phenomenological approach of $J_C(E_{ex})$

This paragraph describes the theoretical framework regarding the piezoelectric dependence of J_C in the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures. The desirable phenomenological approach of $J_C(E_{ex})$ results after introducing the constitutive model $S(E_{ex})$ into the strain dependent function of J_C (that is the $J_C(S)$). The $J_C(S)$ used here is based on an empirical expression that has been proposed in [9-13]. In principle, the strain

dependence of J_C after isolating the functional contribution of temperature and magnetic field, is given by the following expression,

$$J_C(S) = J_{C0} \cdot \left(1 - c |S - S_{C0}|^u\right)^n \quad (6.6)$$

where S_{C0} is an initial value of strain that is not imposed from the PMN-xPT substrate to Nb films, but it represents a pre-existing and intrinsic strain in Nb films. The term c is a strain sensitive parameter, while the exponent terms u and n are fitting parameters that usually takes the values 2.2 and 1, respectively. Finally the pre-factor J_{C0} is the value of critical current density when $S = S_{C0}$. Assuming that the J_{C0} is the maximum value of J_C , it is reasonable to consider that strain influences additionally this maximum value in the form,

$$J_{C0}(E_{ex}) = J_{C0} \cdot \exp\left(-0.5 \left(\frac{E_{ex} - E_{C0}}{w}\right)^2\right) \quad (6.7)$$

The final expressions of $J_C(E_{ex})$ in respect to the employed constitutive expression of $S(E_{ex})$ are presented summarily below within one expression,

$$J_C(E_{ex}) = J_{C0} \cdot \exp\left(-0.5 \left(\frac{E_{ex} - E_{C0}}{w}\right)^2\right) \cdot \left(1 - c \left|A'_0 + \sum_{i=1}^m (A'_i \cdot E_{ex}^i)\right|^u\right)^n \quad (6.8)$$

where $A'_0 = A_0 - S_{C0}$ and m run for either 1 or 2, in respect to the employed constitutive $S(E_{ex})$ model.

The great advantage of the employed phenomenological models of $T_C(E_{ex})$ and $J_C(E_{ex})$ is that they are able to deal with parameters that originate from totally independent experiments and their expressions are given in a suitable form that allows the direct fitting of the respective experimental data. Regarding the fitting procedure, it should be noted that prior to the fitting of the experimental data of T_C (or J_C) vs E_{ex} we fit the detailed experimental data $S(E_{ex})$ coming from the *global* technique of piezoelectric characterization (since T_C and J_C originates from *global* magnetization measurements, as well). This fixes the multiplying factors that are introduced in the non-primed parameters of $T_C(E_{ex})$ and $J_C(E_{ex})$ expressions to transform them to the primed ones. Thus, $T_C(E_{ex})$ and $J_C(E_{ex})$ expressions describe the experimental points under two restrictions that are fulfilled simultaneously: by using parameters that are compatible with basic knowledge, while they carry the already imprinted information of the $S(E_{ex})$ experimental data.

References

- [1] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1967).
- [2] G. D. Huang, *New J. Phys.* **13**, 093023 (2011).
- [3] X. L. Zhang and W. M. Liu, *Sci. Rep.* **5**, 8964 (2015).
- [4] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [5] B. N. Harmon and S. K. Sinha, *Phys. Rev. B* **16**, 3919 (1977).
- [6] C. M. Perlov and C. Y. Fong, *Phys. Rev. B* **29**, 1243 (1984).
- [7] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [8] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov and O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 372 (1994).
- [9] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [10] L. T. Summers, M. W. Guinan, J. R. Miller and P. A. Hahn, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 2041 (1991).
- [11] D. C. van der Laan and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052506 (2007).
- [12] D. C. van der Laan, T. J. Haugan and P. N. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027005 (2009).
- [13] D. C. van der Laan, *et. al, Supercond. Sci. Technol.* **23**, 072001 (2010).

Chapter 7

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

This chapter presents the experimental results of the piezoelectric modification of the superconducting properties in Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures. Both T_C and J_C of Nb films are investigated in these artificial structures and their piezoelectric modification is expressed as function of the applied electric field E_{ex} . This is a suitable form that facilitates not only the direct comparison of different artificial structures but also their theoretical exploitation through the phenomenological models introduced in Chapter 6. Regarding the piezoelectric modification of T_C two parameters are examined. The first parameter is the magnitude of piezoelectric coefficients and the second one is the thickness of Nb films. Regarding the piezoelectric modification of J_C , two artificial structures that exhibit minor changes in their T_C values upon applying E_{ex} are investigated. Finally, the impact of substrate's surface morphology on the piezoelectric modification of both T_C and J_C is also investigated, which is realized by using PMN-xPT substrates with *non-polished* surfaces.

7.1 Dependence of critical temperature on the magnitude of piezoelectric coefficients

In order to investigate experimentally the effectiveness of the magnitude of the piezoelectric strain coefficients to modify the T_C values of Nb films two different artificial structures will be examined here. Focusing on the regime of relatively thin Nb films (that is for $d_{Nb}=15$ nm and 20 nm), two different artificial structures have been prepared for each d_{Nb} . These artificial structures consist of *polished* PMN-xPT substrates with different composition x. The first artificial structure is composed of PMN-0.31PT and the second one of PMN-0.27PT. The piezoelectric characterization of these PMN-xPT samples (presented in paragraph 5.1.iii) showed that they exhibit significant differences in their E_{ex} induced strain values. In particular, the PMN-0.31PT exhibits high strain values, while the PMN-0.27PT exhibits lower strain values upon applying the same E_{ex} . This meets the required condition for a comparative study where the only experimental variable is strain. Furthermore, it is important to preserve the same superconducting quality in Nb films among the artificial structures of the same d_{Nb} . For that reason the depositions of Nb films have been performed in a group of substrates that includes two substrates, one PMN-0.31PT and one PMN-0.27PT, in order to obtain the same growth conditions in each d_{Nb} and thus almost the same superconducting quality.

For the determination of T_C analytical isofield magnetization curves ($m(T)$) at low magnetic fields have been recorded upon the systematic variation of E_{ex} . It should be noted here that the error bars in the experimental data of T_C vs E_{ex} are equal to the uncertainty of defining the exact value of T_C and thus they are equal either to the temperature step or to an integer multiple of it. Starting at $E_{ex}=0.0$ kV/cm the two artificial structures of the same d_{Nb} have been explored within the same interval of E_{ex} and with the same step of variation of E_{ex} , so a quantitative comparison among them can be accessed directly.

i. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-xPT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=15$ nm

Figures (7.1.a-b) present the experimental results regarding the modification of T_C upon applying E_{ex} in two artificial structures consisting of Nb films with thickness $d_{Nb}=15$ nm and of *polished* PMN-xPT substrates with different piezoelectric properties that are the PMN-0.31PT and the PMN-0.27PT, respectively. For both artificial structures detailed $m(T)$ measurements have been obtained at $H=5$ Oe with a temperature step that is

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

equal to 20 mK and for various E_{ex} . To facilitate the direct comparison of the experimental results, similar measurements are arranged vertically with respect to the artificial structure. In particular, panels (i) and (ii) of figures (7.1.a-b) show in a reduced temperature range around T_C the ZFC and FC branches of the $m(T)$ curves, respectively, while the $m(T)$ curves obtained under different applied E_{ex} are shifted vertically for presentation reasons. The solid vertical arrows in panels (i) and (ii) indicate the value of T_C for every E_{ex} . It should be noted here that the observed paramagnetic behavior along the FC branch of Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(15 nm) is a well-known effect that appears in both low- T_C SC films and superlattices of a SC with normal metals when the SC is adequately thin ^[1-5]. This paramagnetic behavior is ascribed either to the inhomogeneously trapped flux or the surface granularity effects that are reasonably applicable here due to the non-zero $\langle Sa \rangle$ values of the *polished* PMN-xPT substrates.

By comparing the same branches of the $m(T)$ curves among the two artificial structures it becomes apparent that in both cases T_C shifts to lower temperatures upon increasing E_{ex} . However, the maximum reduction of T_C differs significantly among the artificial structures. In particular, the T_C is reduced strongly in the artificial structure composed of the PMN-0.31PT and slightly in the artificial structure composed of the PMN-0.27PT. This behavior is shown more clearly in panels (iii) of figures (7.1.a-b) where the variation of T_C with E_{ex} is summarized for each artificial structure and the experimental data of both artificial structures are presented by using the same range in the vertical axis of temperature (that is 500 mK) and in the horizontal axis of E_{ex} (that is 4.0 kV/cm). More specifically, for the case of PMN-0.31PT the overall decrease

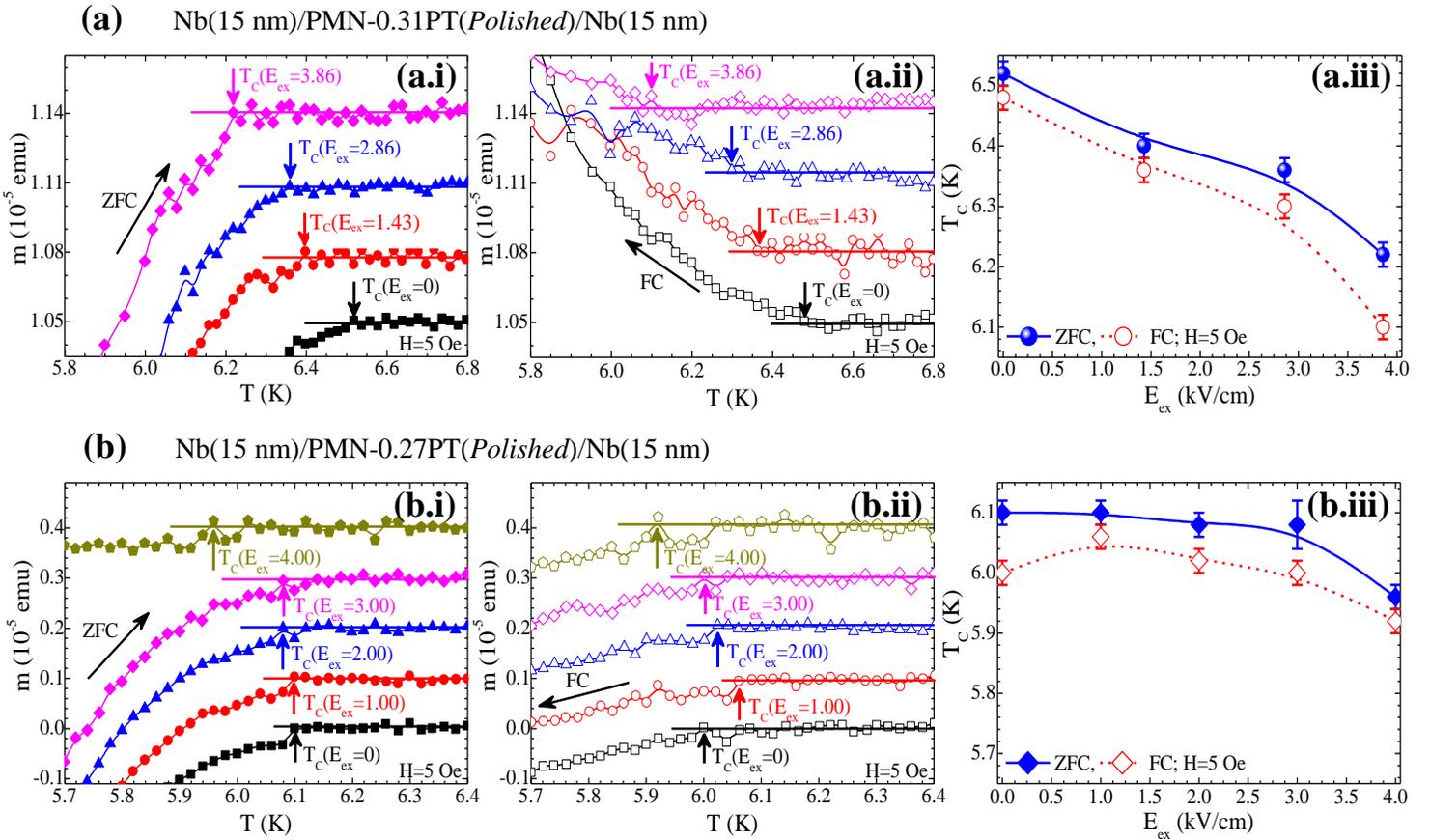


Figure 7.1: Two artificial structures Nb(15 nm)/PMN-xPT(*Polished*)/Nb(15 nm) consisting of polished PMN-xPT substrates with (a) $x=0.31$ and (b) $x=0.27$, are examined here. Panels (i) and (ii) show $m(T)$ curves that were obtained at $H=5$ Oe for various applied E_{ex} along the ZFC and the FC branch, respectively. Panels (iii) summarize the variation of T_C in respect to E_{ex} for both the ZFC (solid symbols) and the FC (open symbols) branches. The blue solid and the red dashed lines in panels (iii) and (iii) are guides to the eye.

of T_C upon the application of $E_{ex(max)} \approx +4.0$ kV/cm is 320 mK along ZFC branches and 380 mK along FC branches. On the contrary, for the case of PMN-0.27PT the application of $E_{ex(max)} = +4.0$ kV/cm causes a minor decrease of T_C . Particularly, the overall decrease of T_C upon the application of $E_{ex(max)} = +4.0$ kV/cm is 140 mK along ZFC branches and 80 mK along FC branches or 140 mK if one takes into account the non-monotonic decrease of T_C and estimate the T_C reduction between $E_{ex} = +1.0$ kV/cm (local maximum) and $E_{ex(max)} = +4.0$ kV/cm. Finally, the experimental data of these artificial structures demonstrate that the piezoelectric modification of T_C follows tightly the electro-mechanical ability of the employed PMN-xPT substrate. The optimized piezoelectric properties of PMN-0.31PT resulted to a stronger T_C modification than the respective modification caused from the less piezoelectrically active substrate PMN-0.27PT.

ii. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-xPT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=20$ nm

In order to verify the previous results regarding the dependence of the piezoelectric modification of T_C on the magnitude of the piezoelectric coefficients, another two artificial structures (one with PMN-0.31PT and another one with PMN-0.27PT) have been prepared. Both artificial structures are consisting of slightly thicker Nb films with thickness $d_{Nb}=20$ nm. By following the same presentation of data as before, figure (7.2) is grouped into two sets in respect to the PMN-xPT substrate, therefore the figures (7.2.a.i-iii) refer to the PMN-0.31PT and the figures (7.2.b.i-iii) refer to the PMN-0.27PT. Panels (i) and (ii) of figures (7.2.a-b) show in a

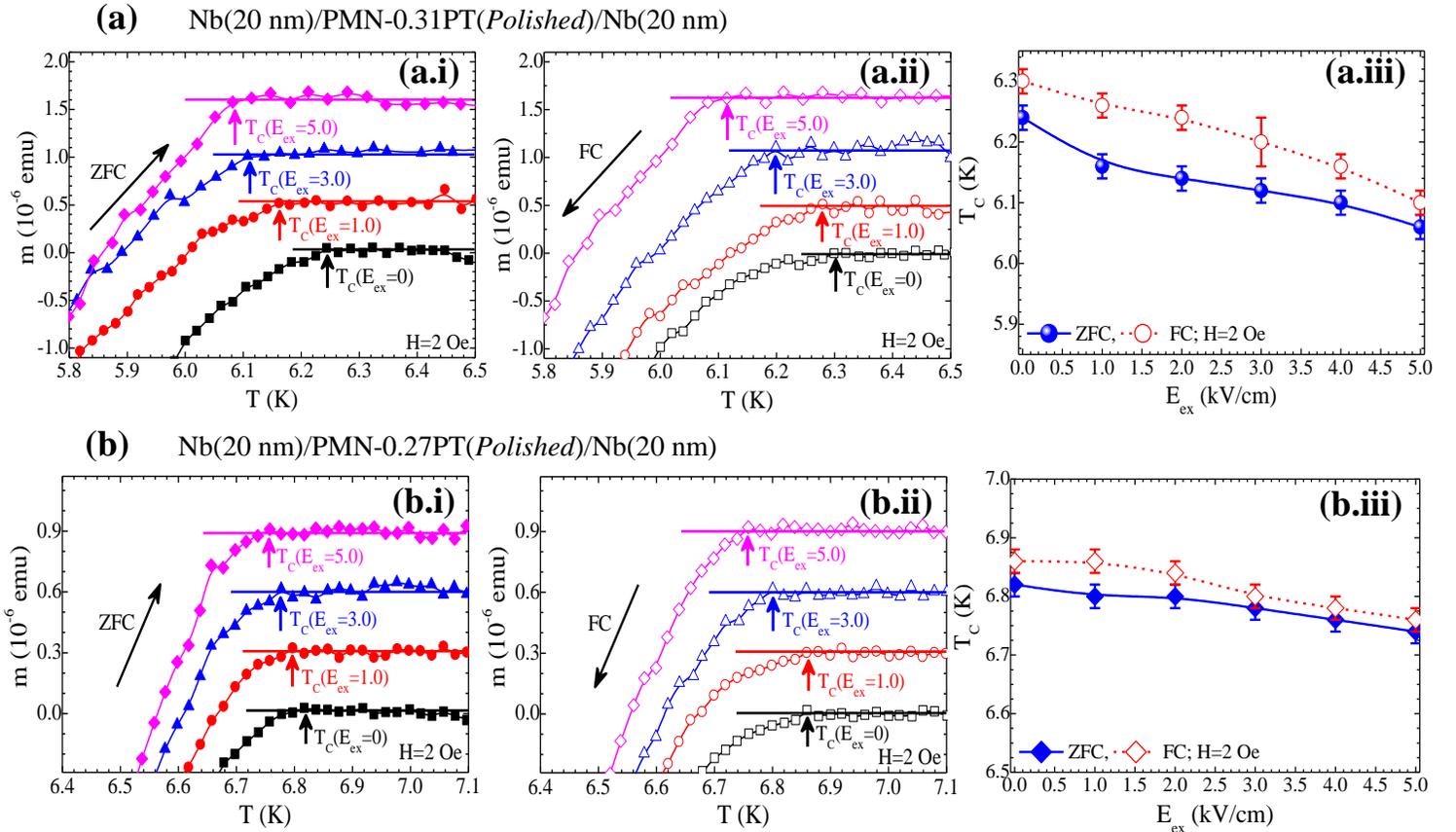


Figure 7.2: Two artificial structures Nb(20 nm)/PMN-xPT(Polished)/Nb(20 nm) consisting of polished PMN-xPT substrates with (a) $x=0.31$ and (b) $x=0.27$, are examined here. Panels (i) and (ii) show $m(T)$ curves that were obtained at $H=2$ Oe for various applied E_{ex} along the ZFC and the FC branch, respectively. Panels (iii) summarize the variation of T_C in respect to E_{ex} for both the ZFC (solid symbols) and the FC (open symbols) branches. The blue solid and the red dashed lines in panels (iii) and (iii) are guides to the eye.

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

reduced temperature range around T_C the ZFC and FC branches of the $m(T)$ curves obtained at $H=2$ Oe and for various E_{ex} . Finally, panels (iii) of figures (7.2.a-b) summarize the experimental data of T_C vs E_{ex} in respect to the artificial structure and by using the same range in the vertical axis of temperature (that is 500 mK) and in the horizontal axis of E_{ex} (that is 5.0 kV/cm) for both artificial structures.

Although both artificial structures show a progressive reduction of T_C upon increasing E_{ex} , the maximum reduction of T_C differs significantly among the artificial structures. Particularly, in the case of PMN-0.31PT the overall decrease of T_C upon the application of $E_{ex(max)}=+5.0$ kV/cm is 180 mK along ZFC branches and 200 mK along FC branches. On the contrary, in the case of PMN-0.27PT the application of $E_{ex(max)}=+5.0$ kV/cm causes a minor decrease of T_C that is almost 2 times lower than the one observed in the artificial structure that employs the PMN-0.31PT substrate. Specifically, the overall decrease of T_C upon the application of $E_{ex(max)}=+5.0$ kV/cm is 80 mK along ZFC branches and 100 mK along FC branches. Finally, the experimental data of T_C vs E_{ex} in these artificial structures confirm the consistent modification of T_C in respect to the electro-mechanical ability of the employed PMN-xPT substrate, which is similar to the one reported in the artificial structures studied in the previous paragraph.

iii. Comparative study in respect to Nb film thickness

This paragraph focuses on the influence of the thickness of Nb film d_{Nb} in the modification of T_C . To reveal this influence of d_{Nb} the experimental data of T_C vs E_{ex} that have been presented in paragraphs 7.1.i and 7.1.ii, should be combined appropriately. In particular, these experimental data are grouped in respect to both the composition x of PMN-xPT substrates and to the $m(T)$ branches. Moreover, in order to enable this comparative study in respect to thickness d_{Nb} is required to normalize the T_C values, since Nb films of different thicknesses d_{Nb} have different values of T_C . To do so, the modification of T_C is now expressed through using the dimensionless term $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100$ % called as the percentage modification of T_C . Figure (7.3) shows the variation of $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100$ % as a function of E_{ex} for Nb films with $d_{Nb}=15$ nm (solid symbols), 20 nm (open symbols) and is divided horizontally in respect to the employed PMN-xPT substrate and vertically in respect to the $m(T)$ branches. Specifically, figures (7.3.a) (figures (7.3.b)) presents the data coming from artificial structures employing PMN-0.31PT (PMN-0.27PT), while panels (i) and (ii) refer to ZFC and to FC branches, respectively. Note that the error bars that accompanies the experimental data resulted by the standard expression of error propagation.

As it is expected, Nb films with $d_{Nb}=15$ nm exhibit larger percentage modification of T_C than the thicker Nb films with $d_{Nb}=20$ nm for every PMN-xPT substrate. Specifically, from the data obtained along ZFC (FC) branches the maximum percentage modification of T_C in artificial structures consisting of PMN-0.31PT is equal to -4.9 % (-5.9 %) when $d_{Nb}=15$ nm and equal to -2.9 % (-3.2 %) when $d_{Nb}=20$ nm. The respective values of the maximum percentage modification of T_C in artificial structures consisting of PMN-0.27PT are equal to -2.3 % (-2.3 %) when $d_{Nb}=15$ nm and equal to -1.2 % (-1.4 %) when $d_{Nb}=20$ nm. It should be stressed here that owing to the non-monotonic decrease of T_C upon increasing E_{ex} in the data obtained along the FC branch of the artificial structure Nb(15 nm)/PMN-0.27PT(*Polished*)/Nb(15 nm) the maximum percentage modification of T_C is estimated between the local maximum of T_C at $E_{ex}=+1.0$ kV/cm and the T_C at $E_{ex(max)}=+5.0$ kV/cm, as indicated by the blue vertical double arrow in figure (7.3.b.ii).

From this comparative study one can easily observe that for each employed PMN-xPT substrate the coefficients of the percentage modification of T_C in artificial structures with $d_{Nb}=20$ nm are two times lower than the respective ones calculated for $d_{Nb}=15$ nm. This degradation in the T_C modification upon increasing d_{Nb} is reasonable if one considers that the induced strain into the deposited Nb films has a finite penetration depth over which strain is not able to deform the outer layers of Nb. This finite penetration depth of strain in

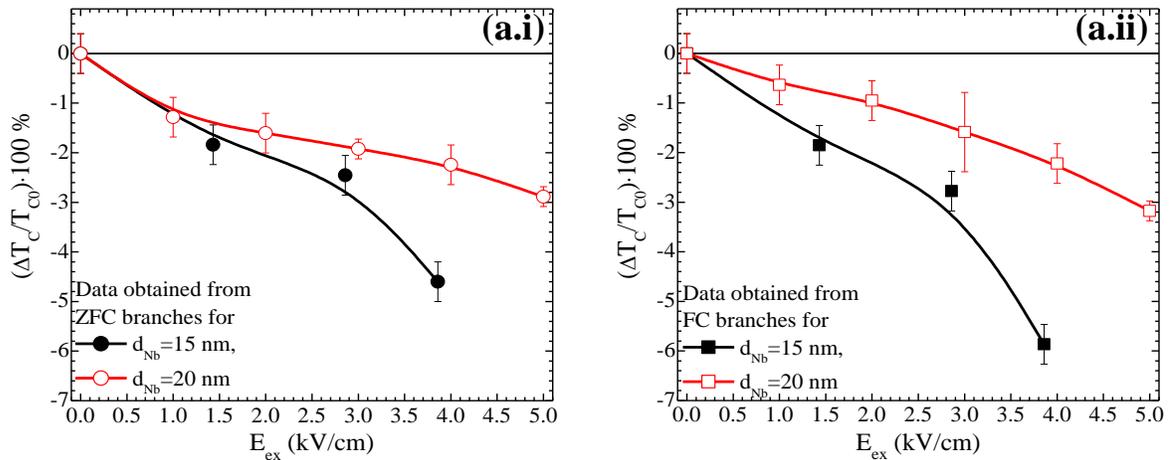
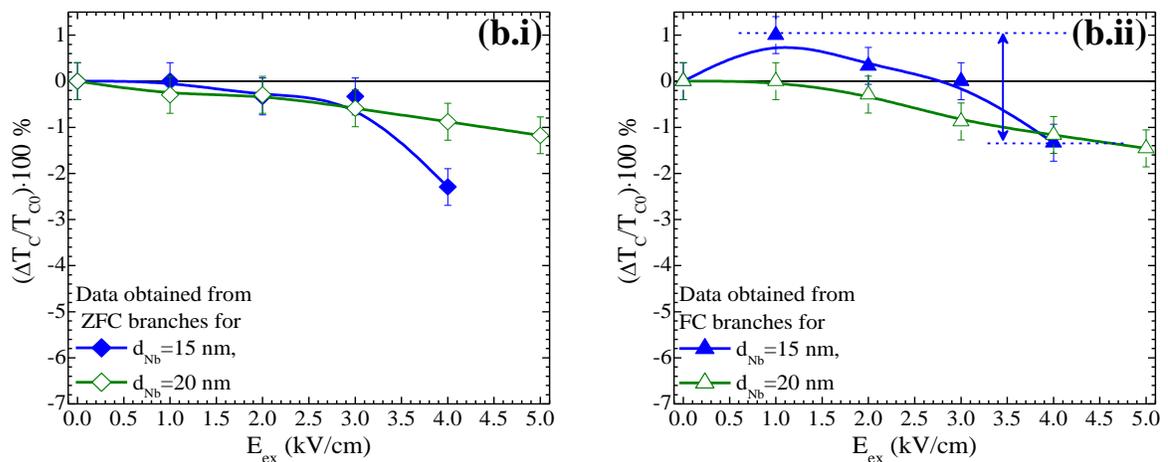
(a) Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(d_{Nb})(b) Nb(d_{Nb})/PMN-0.27PT(*Polished*)/Nb(d_{Nb})

Figure 7.3: $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100 \%$ vs E_{ex} in respect to d_{Nb} and for artificial structures composed of polished PMN- x PT substrates with (a) $x=0.31$ and (b) $x=0.27$. Each of the panels (i) and (ii) refers to the percentage modification of T_C from data obtained along ZFC and FC branches, respectively. The solid symbols refer to artificial structures with $d_{\text{Nb}}=15$ nm and the open symbols those with $d_{\text{Nb}}=20$ nm. In every case the solid lines are guides to the eye.

Nb films depends not only on the maximum value of the induced strain but also on the elasticity of Nb. Hence, under certain conditions that are the $E_{\text{ex(max)}}$ (equivalent to the maximum strain value, S_{max}) and the elasticity of Nb films, the increase of thickness d_{Nb} will lead to the progressive saturation of the T_C modification, until Nb films become thick enough and T_C remains unaffected upon applying E_{ex} .

7.2 The influence of Nb film thickness on the piezoelectric modification of critical temperature

The main purpose of this paragraph is to examine what is the influence of Nb film thickness, d_{Nb} , on the piezoelectric modification of T_C . To do so, a systematic series of artificial structures consisting of similar PMN- x PT substrates but of different d_{Nb} have been prepared. In particular, the PMN- x PT substrates that are used here are the PMN-0.31PT with *polished* surfaces and d_{Nb} obtains the values 15, 20, 50 and 100 nm. As proved experimentally in paragraph 7.1 the optimum piezoelectric properties of PMN-0.31PT when compared with the PMN-0.27PT resulted to the stronger piezoelectric modification of T_C in Nb films with $d_{\text{Nb}}=15$ and 20 nm. This is the reason of choosing PMN-0.31PT substrates here, since the progressive increase of d_{Nb} is

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

expected to degrade gradually the piezoelectric modification of T_C . To facilitate the comparison of the experimental results coming from different artificial structures, two coefficients are defined in order to express the piezoelectric modification of T_C upon increasing E_{ex} . The first coefficient is called the modification coefficient of T_C and is determined by the ratio $\Delta T_{C(max)}/E_{ex(max)}$ (K/kV/cm), where $\Delta T_C \equiv T_C - T_{C0}$ with $T_C \equiv T_C(E_{ex} \neq 0)$ and with $T_{C0} \equiv T_C(E_{ex} = 0)$ that simply refers to the T_C value obtained at the initial and strain free state of Nb films. The second coefficient is the dimensionless factor of the percentage modification of T_C and is determined by the ratio $(\Delta T_{C(max)}/T_{C0}) \cdot 100\%$. Note that the index *max* in $E_{ex(max)}$ and $\Delta T_{C(max)}$ states for the maximum applied E_{ex} to the artificial structure and for the maximum recorded shift of T_C (that is ΔT_C) between $E_{ex} = 0$ and the $E_{ex} = E_{ex(max)}$, respectively.

Additionally, in every artificial structure the experimental data of T_C vs E_{ex} are fitted by using the proposed theoretical-phenomenological model introduced in paragraph 6.1. The theoretical exploitation of the experimental data enables the interpretation of the results in terms of the microscopic parameters of superconductivity (and of their E_{ex} modification) that are involved in the piezoelectric modification of T_C . This will be discussed in the last section of this paragraph.

i. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb} = 15$ nm

Starting with the case of thinnest Nb films ($d_{Nb} = 15$ nm) three different artificial structures will be examined here. All these artificial structures consist of the same sample series of PMN-0.31PT with *polished* surfaces.

Sample #1: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm)

The first artificial structure Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) is actually the one presented in paragraph 7.1.i and thus the isofield $m(T)$ curves are not presented here. Figures (7.4.a-b) summarizes the experimental data of T_C vs E_{ex} obtained at $H = 5$ Oe along the ZFC and the FC branches, respectively, together with the $T_C(E_{ex})$ fitting curves. For presentation reason the coefficients of the piezoelectric modification of T_C will be recalled here. The overall decrease of T_C upon application of $E_{ex(max)} \approx 4.0$ kV/cm is equal to 320 mK (380 mK) along ZFC (FC) branches. This decrease of T_C corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.080 K/kV/cm (-4.9%) along ZFC branch and -0.095 K/kV/cm (-5.9%) along FC branch.

Proceeding to the theoretical exploitation of these results and aiming to find the optimal $T_C(E_{ex})$ expression with the minimum number of terms, it is appropriate to start with the simplest case and to increase progressively the involved terms. A safe quantitative criterion that describes the reproducibility of the

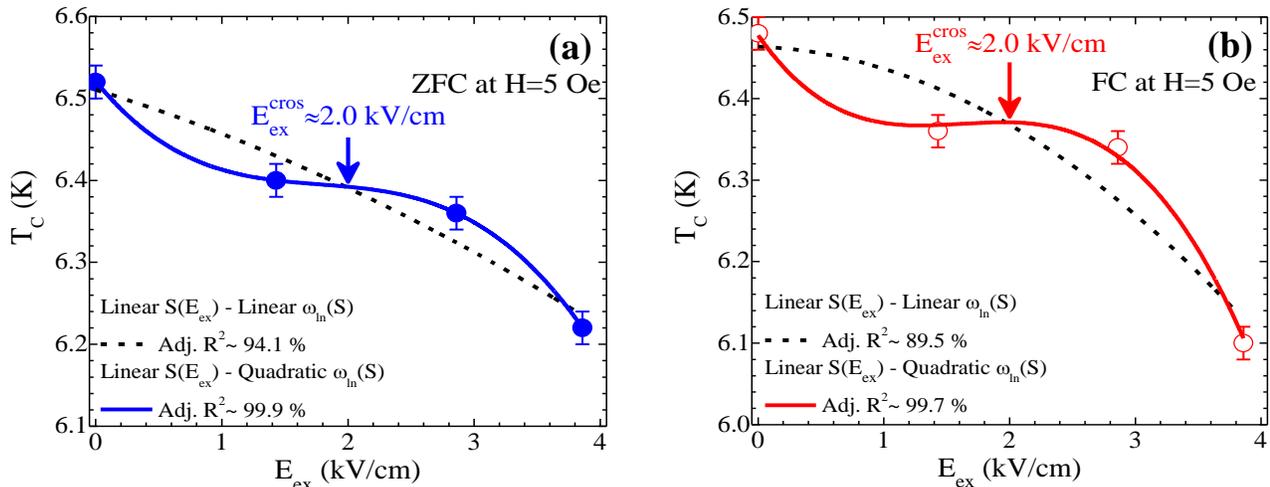


Figure 7.4: Summary of T_C vs E_{ex} experimental data of sample #1: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) obtained at $H = 5$ Oe and along the (a) ZFC and the (b) FC branch, at various E_{ex} . In both graphs the experimental data are presented together with two fitting functions that are examined here.

experimental data from each $T_C(E_{ex})$ expression can be given by the numerical parameter called adjusted R^2 . Starting with the simplest case where strain (S) is a linear function of E_{ex} and ω_{in} is a linear function of S, it was found that the fitting expression (6.5.a) provides a low coverage of the experimental data $T_C(E_{ex})$ (adjusted $R^2 \sim 94.1\%$ for ZFC and 89.5% for FC), as shown by the dashed lines in figures (7.4.a-b). Failing to reproduce precisely the experimental data of T_C vs E_{ex} by using the simple expression (6.5.a) the next step is to examine a more complicated expression $T_C(E_{ex})$. This is the expression (6.5.b) wherein S remains a linear function of E_{ex} but ω_{in} is a quadratic function of S. As shown by the blue and red solid lines in figures (7.4.a-b), respectively, the expression (6.5.b) reproduces nicely the data of T_C vs E_{ex} (adjusted $R^2 \sim 99.9\%$ for ZFC and 99.7% for FC). The procedure of finding the optimal fitting function stops here, since more complicated expressions will not increase the fitting coverage. The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ (that is the expression (6.5.b) here) are summarized in Table 7.1.

Table 7.1: Primed fitting parameter of expression (6.5.b) used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} obtained at $H=5$ Oe along ZFC (FC) branches of sample #1: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm).

$\omega_{in}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{in,0}' = 57.506 \pm 0.000$ (57.214 \pm 0.000)	$\lambda_0' = 1.503 \pm 0.000$ (1.503 \pm 0.000)	$\mu_0^* = 0.103 \pm 0.000$ (0.103 \pm 0.000)
$\omega_{in,1}' = 4.953 \pm 0.021$ (5.528 \pm 0.042)	$\lambda_1' = -0.112 \pm 8 \cdot 10^{-4}$ (-0.125 \pm 2 $\cdot 10^{-4}$)	$\mu_1^* = 0.026 \pm 0.002$ (0.037 \pm 0.003)
$\omega_{in,2}' = 1.555 \pm 0.031$ (2.106 \pm 0.008)		

Note that the decrease of T_C upon increasing E_{ex} is similar between the data obtained along ZFC and FC branches. This is reasonable if one considers that T_C (and thus its E_{ex} modification) does not depend on the branch of the $m(T)$ curves. Apart from the monotonous decrease of T_C , a crossover behavior is evident at the characteristic field $E_{ex}^{cross} \approx 2.0$ kV/cm, as it is marked by the vertical arrows in figures (7.4.a-b).

Sample #2: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm)

The second artificial structure Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) is examined in order to verify the decrease of T_C upon increasing E_{ex} and also to confirm the crossover behavior at $E_{ex}^{cross} \approx 2.0$ kV/cm. For that reason a more detailed study has been realized by varying systematically the E_{ex} from 0 to 4.5 kV/cm with a step of 0.5 kV/cm. Given the fact that the experimental data of T_C vs E_{ex} are similar between the ZFC and the FC branch, figures (7.5.a-b.i) show representative $m(T)$ curves at different E_{ex} obtained along the FC branches but for two different applied magnetic fields $H=5$ and 10 Oe, respectively. The $m(T)$ curves in figures (7.5.a-b.i) are presented in a reduced temperature window close to T_C and the vertical arrows indicate the T_C value in each E_{ex} . These experimental data confirm that T_C shifts to lower values with increasing E_{ex} . Figures (7.5.a-b.ii) summarize the variation of T_C with E_{ex} together with the $T_C(E_{ex})$ fitting curves for $H=5$ and 10 Oe, respectively. The overall decrease of T_C upon the application of $E_{ex(max)}=4.5$ kV/cm is equal to 300 mK (340 mK) at $H=5$ Oe (10 Oe). This decrease of T_C corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.067 K/kV/cm (-5.1%) at $H=5$ Oe and -0.075 K/kV/cm (-5.8%) at $H=10$ Oe. Note that the experimental data obtained at $H=5$ Oe show a monotonic decrease of T_C , while in the experimental data obtained at $H=10$ Oe a non-monotonic decrease is observed with a local maximum at $E_{ex}=2.0$ kV/cm.

Regarding the theoretical investigation of these results and starting with the simplest case given by the expression (6.5.a), it is obvious that this expression fails to reproduce the experimental data in both cases of $H=5$ and 10 Oe, as shown by the black dashed lines in figures (7.5.a-b.ii). Proceeding to the next expression of $T_C(E_{ex})$ where ω_{in} is a quadratic function S (that is given by the expression (6.5.b)), an accurate description of the experimental data in figure (7.5.a.ii) is obtained with $R^2 \sim 93.1\%$. However, this expression fails to reproduce accurately the experimental data of T_C vs E_{ex} obtained at $H=10$ Oe ($R^2 \sim 90.3\%$), as shown by the green dotted line in figure (7.5.b.ii). This is due to the non-monotonic reduction of T_C with increasing

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

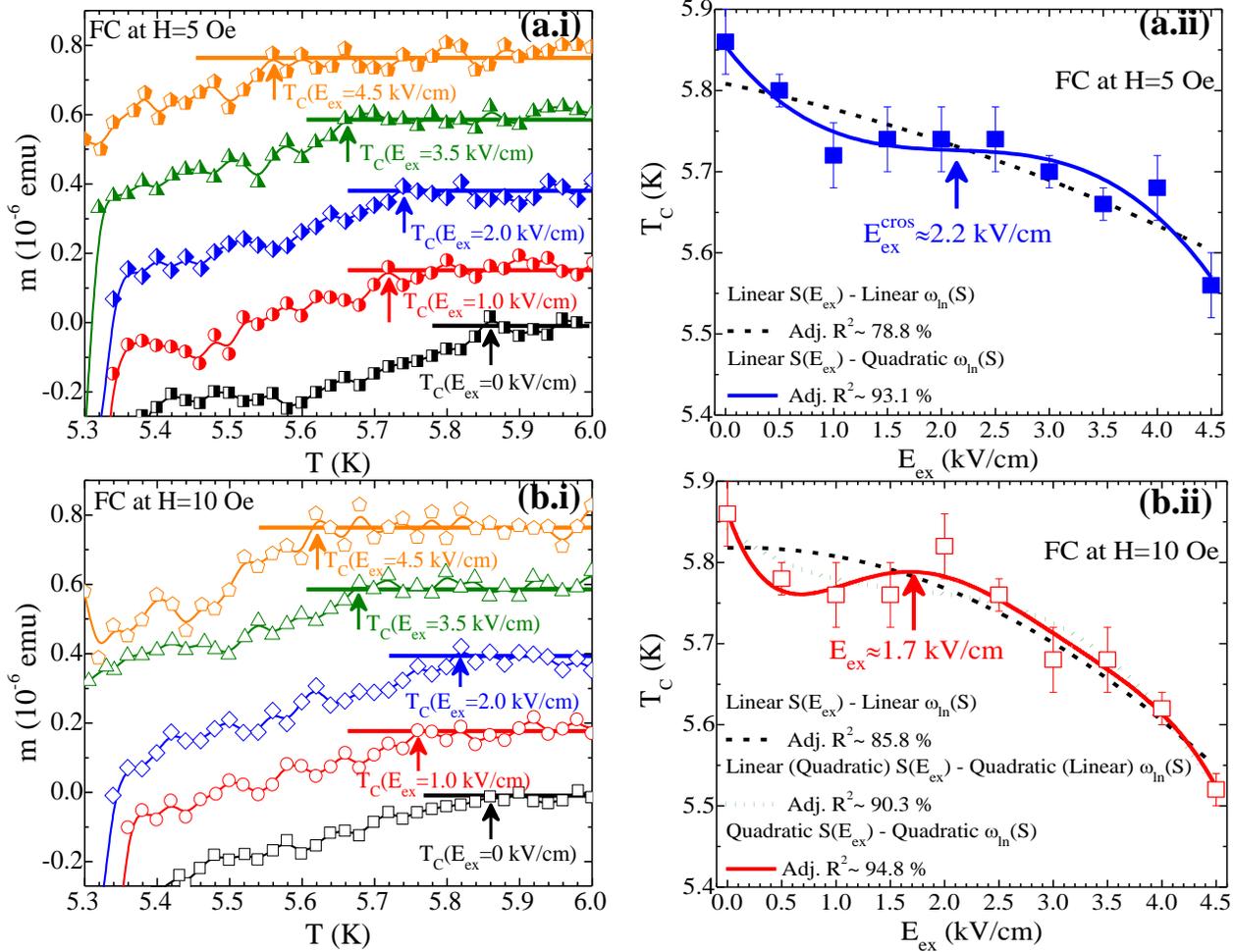


Figure 7.5: Representative isofield $m(T)$ curves of sample #2: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) along FC branch obtained at (a.i) $H=5$ Oe and (b.i) $H=10$ Oe and at various E_{ex} . The $m(T)$ curves are presented in a reduced temperature range that is close to T_C , while they are vertically shifted for clarity. Summary of T_C vs E_{ex} experimental data obtained at (a.ii) $H=5$ Oe and (b.ii) $H=10$ Oe. In both graphs (a-b.ii) the experimental data are presented together with the fitting functions that are examined here.

E_{ex} . To describe this non-monotonic reduction of T_C the next fitting functions are based on a more accurate description of the electro-mechanical response of PMN-0.31PT. So, now strain S is a quadratic function of E_{ex} and ω_{in} is either a linear or a quadratic function of S . The respective mathematical expressions of $T_C(E_{ex})$ are given by the expressions (6.5.c) and (6.5.d). After testing both expressions, it was found that only the expression (6.5.d) succeed to reproduce the non-monotonic reduction of T_C with a relatively high level of confidence ($R^2 \sim 94.8\%$). The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ for each case are summarized in Table 7.2.

Table 7.2: Primed fitting parameter of expression (6.5.b) (expression (6.5.d)) used to reproduce the data of T_C vs E_{ex} obtained at $H=5$ Oe (10 Oe) of sample #2: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm).

$\omega_{in}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{in,0}' = 51.716 \pm 0.000$ (55.236 \pm 0.000)	$\lambda_0' = 1.503 \pm 0.000$ (1.492 \pm 0.000)	$\mu_0^{*'} = 0.103 \pm 0.000$ (0.123 \pm 0.000)
$\omega_{in,1}' = 3.662 \pm 0.138$ (5.327 \pm 0.853)	$\lambda_1' = -0.092 \pm 0.011$ (-0.137 \pm 0.005)	$\mu_1^{*'} = 0.041 \pm 0.016$ (0.056 \pm 0.004)
$\omega_{in,2}' = 1.128 \pm 0.205$ (5.749 \pm 0.544)	$\lambda_2' = 0.000 \pm 0.000$ ($-9.12 \cdot 10^{-5} \pm 0.000$)	$\mu_2^{*'} = 0.000 \pm 0.000$ ($6.32 \cdot 10^{-4} \pm 0.000$)
$\omega_{in,3}' = 0.000 \pm 0.000$ (-1.572 \pm 0.189)		
$\omega_{in,4}' = 0.000 \pm 0.000$ (0.316 \pm 0.000)		

It is noticeable that the characteristic electric field evident the crossover behavior of $T_C(E_{ex})$ in sample #1, appears also in sample #2. In particular, at $H=5$ Oe the $T_C(E_{ex})$ fitting curve exhibit a clear crossover behavior at the characteristic field $E_{ex}^{cross} \approx 2.2$ kV/cm, while at $H=10$ Oe the crossover behavior is evolved to a non-monotonic reduction of T_C that exhibits a weak peak around the characteristic field $E_{ex} \approx 1.7$ kV/cm. These characteristics electric fields in sample #2 (marked by the solid vertical arrows in figures (7.5.a-b.ii)) are almost equal to the characteristic fields reported in sample #1.

Sample #3: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm)

The third artificial structure Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) is examined here by varying systematically the E_{ex} between 0 and 4.5 kV/cm with a step of 0.5 kV/cm and the purpose of its study is to verify the results coming from the two previous samples. Figures (7.6.a-b) summarize the experimental data of T_C vs E_{ex} obtained at $H=5$ and 10 Oe along the FC branches, respectively, and they are accompanied with several $T_C(E_{ex})$ fitting curves. The experimental data of T_C vs E_{ex} indicate that the overall decrease of T_C upon the application of $E_{ex(max)}=4.5$ kV/cm is equal to 360 mK (320 mK) at $H=5$ Oe (10 Oe). This decrease of T_C corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.080 K/kV/cm (-6.8%) at $H=5$ Oe and -0.071 K/kV/cm (-6.2%) at $H=10$ Oe. Note that the experimental data of T_C vs E_{ex} exhibit a non-monotonic decrease of T_C . Specifically, at $H=5$ Oe a local maximum is observed at $E_{ex} \approx 1.7$ kV/cm, while at $H=10$ Oe the respective local maximum is observed at $E_{ex} \approx 2.5$ kV/cm.

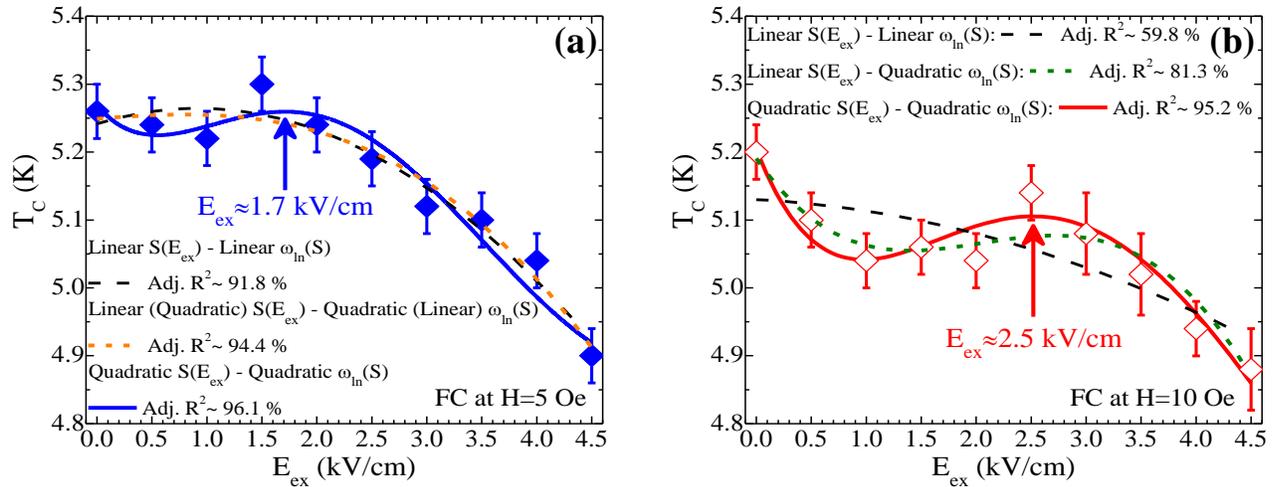


Figure 7.6: Summary of T_C vs E_{ex} experimental data of sample #3: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) obtained along FC branch at (a) $H=5$ Oe and at (b) $H=10$ Oe. In both graphs the experimental data are presented together with the fitting functions that are examined here.

Regarding the theoretical investigation of these results, several expressions of $T_C(E_{ex})$ have been tested in respect to their reproducibility of the experimental data. Starting with the simplest expression of $T_C(E_{ex})$ (expression (6.5.a)) and progressively proceeding to the most complicated expression (expression (6.5.d)) it was found that only the latter is able to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} with $R^2 \sim 96.1\%$ at $H=5$ Oe (solid blue line in figure (7.6.a)) and with 95.2% at $H=10$ Oe (solid red line in figure (7.6.b)). This happens due to the non-monotonic reduction of T_C , since as it was stated in sample #2 the non-monotonic reduction of T_C requires the most complicated expression of $T_C(E_{ex})$ (that is the expression (6.5.d)) in order to reproduce accurately this behavior. The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ are summarized in Table 7.3.

The characteristic electric fields that evidence the crossover behavior of the $T_C(E_{ex})$ curves in samples #1, #2 and the non-monotonic behavior of the $T_C(E_{ex})$ curve in sample #2, coincide with the characteristic

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

electric fields that mark the non-monotonic reduction of T_C in sample #3. In particular, these characteristic electric fields in sample #3 are located at a weak peak of T_C observed at $E_{ex} \approx 1.7$ kV/cm when $H=5$ Oe (blue vertical arrow in figure (7.6.a)) and at $E_{ex} \approx 2.5$ kV/cm when $H=10$ Oe (red vertical arrow in figure (7.6.a)). Finally, it should be stressed that the magnitude of piezoelectric modification of T_C (as given by $\Delta T_{C(max)}$ and the coefficients of T_C modification) is approximately equal among the three artificial structures studied here.

Table 7.3: Primed fitting parameter of expression (6.5.d) used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} along FC branches obtained at $H=5$ Oe (10 Oe) of sample #3: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm).

$\omega_{ln}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{ln,0}'=50.55 \pm 0.000$ (48.906 \pm 0.000)	$\lambda_0'=1.503 \pm 0.000$ (1.490 \pm 0.000)	$\mu_0^*=0.129 \pm 0.000$ (0.121 \pm 0.000)
$\omega_{ln,1}'=2.853 \pm 0.528$ (0.190 \pm 0.000)	$\lambda_1'=-0.051 \pm 0.009$ (-0.058 \pm 0.008)	$\mu_1^*=0.094 \pm 0.009$ (0.064 \pm 0.001)
$\omega_{ln,2}'=2.878 \pm 0.371$ (3.360 \pm 0.270)	$\lambda_2'=-4.667 \cdot 10^{-4} \pm 0$ (-5.2 $\cdot 10^{-4} \pm 0$)	$\mu_2^*=2.235 \cdot 10^{-4} \pm 0$ (1.12 $\cdot 10^{-4} \pm 0$)
$\omega_{ln,3}'=-0.859 \pm 0.061$ (-0.729 \pm 0.011)		
$\omega_{ln,4}'=0.109 \pm 0.000$ (0.062 \pm 0.004)		

ii. Study of artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=20$ nm

Continuing with thicker Nb films two different artificial structures with $d_{Nb}=20$ nm will be examined here. All the artificial structures consist of the same sample series of PMN-0.31PT with *polished* surfaces.

Sample #1: Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm)

The first artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm) is actually the one presented in paragraph 7.1 and thus the isofield $m(T)$ curves are not presented here. Figures (7.7.a-b) summarizes the experimental data of T_C vs E_{ex} obtained at $H=2$ Oe along the ZFC and the FC branches, respectively, together with two $T_C(E_{ex})$ fitting curve. These experimental data indicate that the overall decrease of T_C upon application of $E_{ex(max)}=5.0$ kV/cm is equal to 180 mK (200 mK) along ZFC (FC) branch. This decrease of T_C corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.036 K/kV/cm (-2.9%) along ZFC branches and -0.040 K/kV/cm (-3.2%) along FC branches.

Regarding the theoretical investigation of these results, two expressions of $T_C(E_{ex})$ are tested here. The first $T_C(E_{ex})$ expression is the expression (6.5.a) and it provides low reproducibility of the experimental

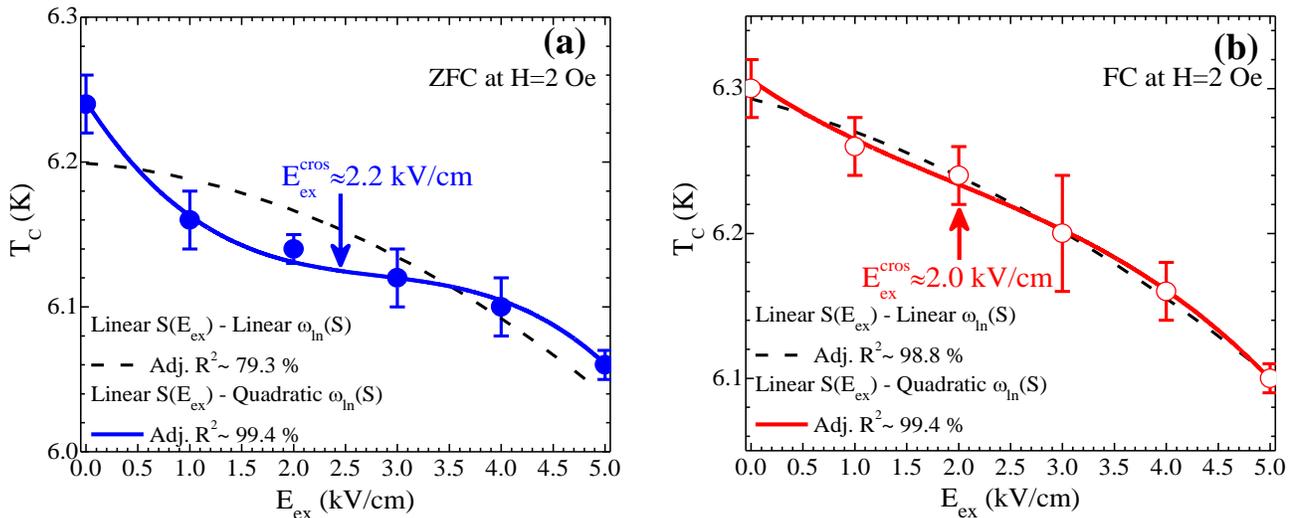


Figure 7.7: Summary of T_C vs E_{ex} experimental data of sample #1: Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm) obtained at $H=2$ Oe and along the (a) ZFC and the (b) FC branches. In both graphs the experimental data are presented together with two fitting functions that are examined here.

data obtained along the ZFC branches. The second $T_C(E_{ex})$ expression is the expression (6.5.b) and it results to the optimum fitting coverage of the experimental data obtained along both the ZFC and the FC branches with $R^2 \sim 99.4\%$. The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ (expression (6.5.b)) are summarized in Table 7.4.

Table 7.4: Primed fitting parameter of relation (6.5.b) used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} along ZFC (FC) branches obtained at $H=2$ Oe of sample #1: Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm).

$\omega_{ln}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{ln,0}'=55.152 \pm 0.000$ (55.764 \pm 0.000)	$\lambda_0'=1.502 \pm 0.000$ (1.499 \pm 0.000)	$\mu_0^{*/}=0.103 \pm 0.000$ (0.102 \pm 0.000)
$\omega_{ln,1}'=2.833 \pm 0.418$ (2.749 \pm 0.308)	$\lambda_1'=-0.060 \pm 0.009$ (-0.051 \pm 0.007)	$\mu_1^{*/}=-0.038 \pm 0.010$ (0.029 \pm 0.004)
$\omega_{ln,2}'=0.554 \pm 0.078$ (0.269 \pm 0.084)		

Similar to the $T_C(E_{ex})$ data obtained from the artificial structures consisting of $d_{Nb}=15$ nm, a crossover behavior is also observed here. This crossover behavior is evident at $E_{ex}^{cross} \approx 2.2$ kV/cm along ZFC branches and at $E_{ex}^{cross} \approx 2.0$ kV/cm along FC branches, as marked by the solid vertical arrows in figures (7.7.a-b).

Sample #2: Nb(20 nm)/PMN-0.31PT/Nb(20 nm)

Continuing with the study of artificial structures consisting of $d_{Nb}=20$ nm, figures (7.8.a-b.i) show representative $m(T)$ curves obtained at $H=20$ Oe along the ZFC and the FC branches, respectively. All the $m(T)$ curves are presented in a reduced temperature window close to T_C and each $m(T)$ curve is shifted vertically for the sake of presentation reason. The arrows indicate the T_C value in each E_{ex} . Figures (7.8.a-b.ii) summarizes the experimental data of T_C vs E_{ex} obtained along ZFC and FC branches, together with the $T_C(E_{ex})$ fitting curves. These experimental data indicate that the overall decrease of T_C upon application of $E_{ex(max)}=4.0$ kV/cm is equal to 100 mK (140 mK) along the ZFC (FC) branches. This decrease of T_C corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.025 K/kV/cm (-1.7%) at $H=5$ Oe and -0.035 K/kV/cm (-2.3%) at $H=10$ Oe.

Regarding the theoretical investigation of these results, two expressions of $T_C(E_{ex})$ are tested here. Due to the absence of any non-monotonic decrease of T_C , these expressions are characterized by the linear dependence of S on E_{ex} . Thus, the two mathematical expressions of $T_C(E_{ex})$ that are used here, are given by the expressions (6.5.a) and (6.5.b). From the fitting coverage of the experimental data it becomes obvious that only the expression (6.5.b) can reproduce precisely the variation of T_C with E_{ex} in both the ZFC and the FC branches with $R^2 \sim 98.8\%$ and 99.6% , respectively. The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ (given by the expression (6.6.b)) are summarized in Table 7.5.

Table 7.5: Primed fitting parameter of expression (6.5.b) used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} along ZFC (FC) branch obtained at $H=20$ Oe of sample #2: Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm).

$\omega_{ln}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{ln,0}'=53.89 \pm 0.000$ (54.603 \pm 0.000)	$\lambda_0'=1.503 \pm 0.000$ (1.503 \pm 0.000)	$\mu_0^{*/}=0.103 \pm 0.000$ (0.103 \pm 0.000)
$\omega_{ln,1}'=3.591 \pm 0.264$ (1.936 \pm 0.442)	$\lambda_1'=-0.073 \pm 0.007$ (-0.063 \pm 0.009)	$\mu_1^{*/}=-0.032 \pm 0.001$ (0.027 \pm 0.012)
$\omega_{ln,2}'=0.599 \pm 0.121$ (0.469 \pm 0.019)		

Exactly the same crossover behavior reported in sample #1 is observed in sample #2. In particular, the crossover behavior of $T_C(E_{ex})$ in this artificial structure is evident at $E_{ex}^{cross} \approx 2.0$ kV/cm along ZFC branch and at $E_{ex}^{cross} \approx 2.0$ kV/cm along FC branch, as marked by the solid vertical arrows in figures (7.9.a-b.ii). Finally, it should be stressed that the magnitude of piezoelectric modification of T_C (as given by $\Delta T_{C(max)}$ and the coefficients of T_C modification) is approximately equal among the two artificial structures studied here.

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

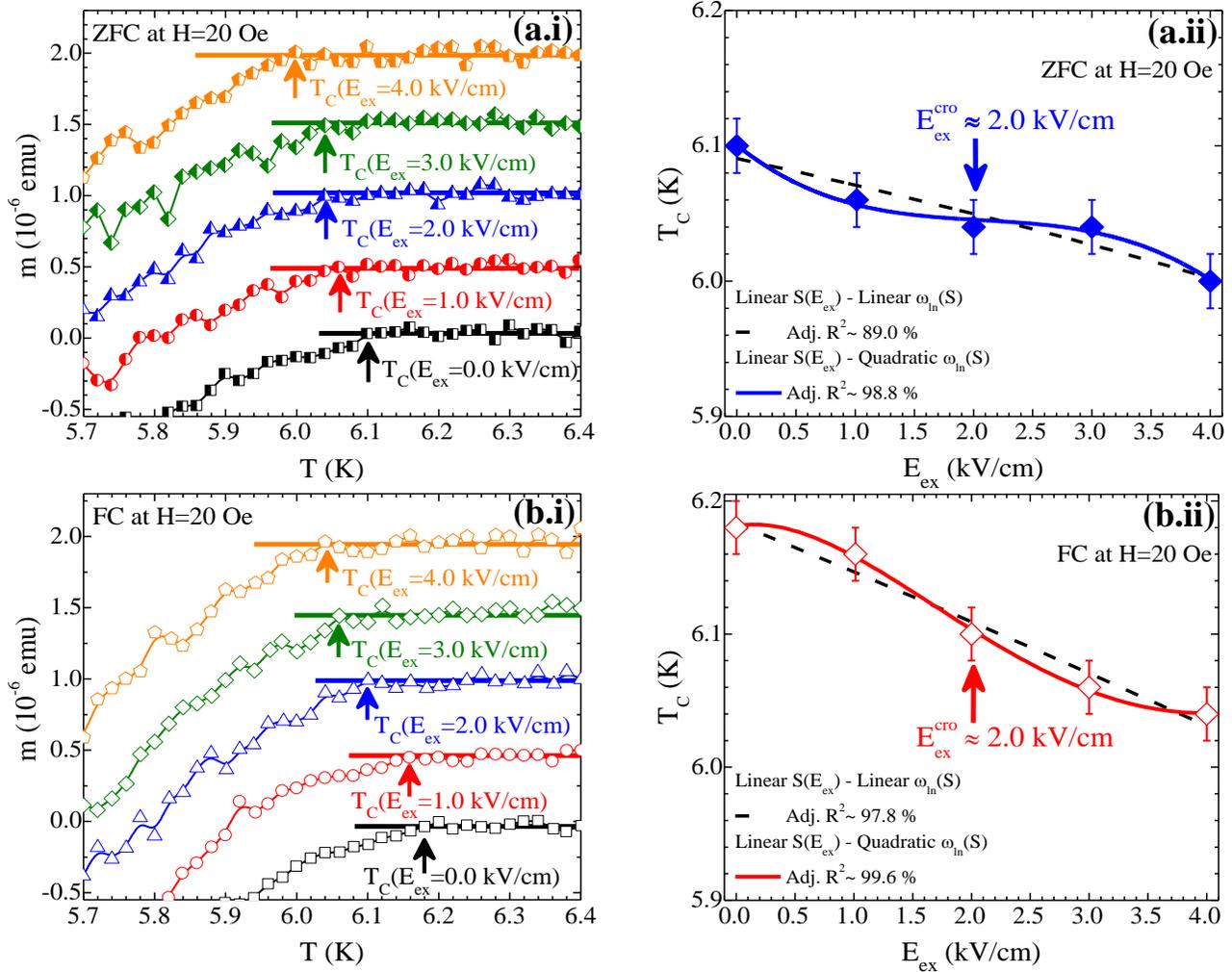


Figure 7.8: Representative isofield $m(T)$ curves of sample #2: Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm) obtained at $H=20$ Oe along (a.i) ZFC and (b.i) FC branches, at various E_{ex} . The $m(T)$ curves are presented in a reduced temperature range that is close to T_C , while also they are vertically shifted for clarity. Summary of T_C vs E_{ex} experimental data obtained at (a.ii) ZFC and (b.ii) FC. In both (a-b.ii) graphs the experimental data are presented together with the fitting functions that are examined here.

iii. Study of the artificial structure Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb}=50$ nm

Continuing with the investigation regarding the thickness dependence of the piezoelectric modification of T_C , an artificial structure consisting of thicker Nb films with $d_{Nb}=50$ nm is examined. Figure (7.9.a) shows representative $m(T)$ curves at a reduced temperature window around T_C that were obtained along ZFC branches and at $H=10$ Oe. Figure (7.9.b) summarizes the experimental data of T_C vs E_{ex} together with the $T_C(E_{ex})$ fitting curves. As it is expected the increased d_{Nb} resulted to a minor reduction of the T_C values upon increasing E_{ex} . In particular, the overall reduction of T_C upon applying $E_{ex(max)}=4.0$ kV/cm is on the order of 60 mK, while by considering a non-monotonic decrease of T_C the reduction becomes equal to 100 mK between $E_{ex}=1.0$ and 4.0 kV/cm. By keeping the overall reduction as the main comparative parameter between different artificial structures, it can be concluded that the overall decrease of T_C corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.015 K/kV/cm (-0.8%).

Due to the non-monotonic slight decrease of T_C with increasing E_{ex} it was found the appropriate mathematical expression of $T_C(E_{ex})$ that satisfies the optimum fitting coverage of the experimental data is

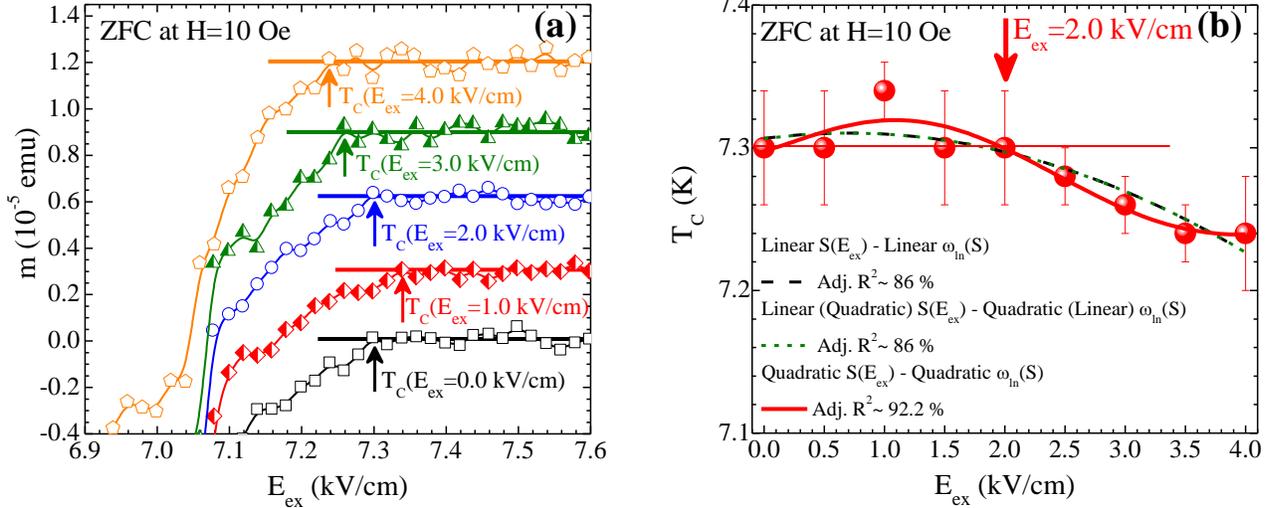


Figure 7.9: (a) Representative isofield $m(T)$ curves of sample Nb(50 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(50 nm) obtained at $H=10$ Oe along the ZFC branches and at various E_{ex} . The $m(T)$ curves are presented in a reduced temperature range that is close to T_C , while also they are vertically shifted for clarity. (b) Summary of T_C vs E_{ex} experimental data together with the fitting functions that are examined here.

given by the expressions (6.5.d), with $R^2 \sim 92.2\%$. The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ (given by the expression (6.5.b)) are summarized in Table 7.6.

Table 7.6: Primed fitting parameter of expression (6.5.b) used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} along the FC branches obtained at $H=10$ Oe of the sample Nb(50 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(50 nm).

$\omega_{in}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{in,0}' = 68.775 \pm 0.000$	$\lambda_0' = 1.492 \pm 0.000$	$\mu_0^{*'} = 0.103 \pm 0.000$
$\omega_{in,1}' = 8.203 \pm 0.151$	$\lambda_1' = -0.101 \pm 0.003$	$\mu_1^{*'} = 0.032 \pm 0.004$
$\omega_{in,2}' = 1.252 \pm 0.176$	$\lambda_2' = -0.912 \cdot 10^{-4} \pm 0.000$	$\mu_2^{*'} = 6.32 \cdot 10^{-4} \pm 0.000$
$\omega_{in,3}' = -0.142 \pm 0.000$		
$\omega_{in,4}' = -0.065 \pm 0.000$		

Though no crossover behavior is observed in the optimum $T_C(E_{ex})$ curve, one can easily recognize the $E_{ex} = 2.0$ kV/cm as a characteristic field that indicates the reduction of T_C in values below T_{C0} when E_{ex} exceeds 2.0 kV/cm. This characteristic field coincides qualitatively with the respective characteristic electric fields that evident the crossover or/and the non-monotonic behavior of $T_C(E_{ex})$ curves in artificial structures with thinner Nb films (that are for $d_{Nb} = 15$ and 20 nm).

iv. Study of the artificial structure Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT/Nb(d_{Nb}) with $d_{Nb} = 100$ nm

To complete the investigation regarding the thickness dependence of the piezoelectric modification of T_C , the last artificial structure is consisting of relatively thick Nb films with thickness $d_{Nb} = 100$ nm. Figure (7.10.a) shows representative $m(T)$ curves at a reduced temperature window around T_C that were obtained along ZFC branches and at $H = 10$ Oe. Figure (7.10.b) summarizes the experimental data of T_C vs E_{ex} together with the $T_C(E_{ex})$ fitting curves. As it is expected, the increased d_{Nb} resulted to a minor reduction of the T_C values upon increasing E_{ex} . In particular, the overall reduction of T_C between $E_{ex} = 0.0$ and 4.0 kV/cm is zero but if one considers a non-monotonic decrease of T_C due to the initial increase of T_C the reduction becomes equal to 60 mK between the $E_{ex} = 2.0$ and 4.0 kV/cm. By keeping the variation of T_C between the strain free state and the

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

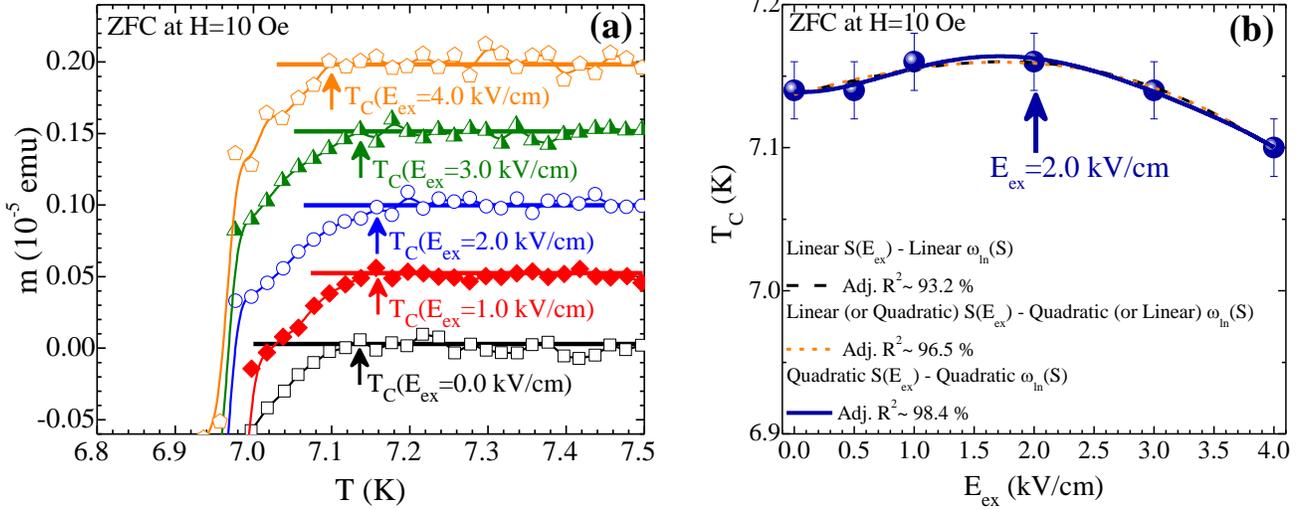


Figure 7.10: (a) Representative isofield $m(T)$ curves of sample Nb(100 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(100 nm) obtained at $H=10$ Oe along the ZFC branches and at various E_{ex} . The $m(T)$ curves are presented in a reduced temperature range that is close to T_C , while also they are vertically shifted for clarity. (b) Summary of T_C vs E_{ex} experimental data together with the fitting functions that are examined here.

strain state at the maximum applied $E_{ex(max)}$ as the main comparative parameter among the artificial structures, it can be concluded that the overall decrease of T_C corresponds to zero modification coefficient (percentage).

Due to the non-monotonic decrease of T_C with increasing E_{ex} it was found that regarding the theoretical investigation of these results the appropriate mathematical expression of $T_C(E_{ex})$ that satisfies the optimum fitting coverage of the experimental data is given by the expressions (6.5.d). The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ are summarized in Table 7.7.

Table 7.7: Primed fitting parameter of expression (6.5.b) used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} along ZFC branches obtained at $H=10$ Oe of the sample Nb(100 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(100 nm).

$\omega_{ln}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{ln,0}' = 66.96 \pm 0.000$	$\lambda_0' = 1.492 \pm 0.000$	$\mu_0^* = 0.103 \pm 0.000$
$\omega_{ln,1}' = 9.568 \pm 0.226$	$\lambda_1' = -0.106 \pm 0.002$	$\mu_1^* = 0.0056 \pm 0.011$
$\omega_{ln,2}' = 1.170 \pm 0.051$	$\lambda_2' = -0.912 \cdot 10^{-4} \pm 0.000$	$\mu_2^* = 6.32 \cdot 10^{-4} \pm 0.000$
$\omega_{ln,3}' = 0.026 \pm 0.004$		
$\omega_{ln,4}' = 0.069 \pm 0.000$		

Despite the fact that this artificial structure exhibits a slight increase in T_C at low E_{ex} , there is a common feature when comparing with the others artificial structures. Specifically, as E_{ex} becomes non-zero the T_C is slightly increased (+20 mK) and remained at a higher value until $E_{ex}=2.0$ kV/cm is reached. Beyond this characteristic field the T_C starts to decrease and hence one can easily recognize a qualitative coincide with the characteristic field of $T_C(E_{ex})$ curves at $E_{ex} \approx 2.0$ kV/cm reported in the previous artificial structures.

v. Comparative study of the artificial structures in respect to d_{Nb}

In this paragraph the results of piezoelectric modification of T_C in all the artificial structures Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(d_{Nb}) is examined in respect to d_{Nb} . In this comparative study two parameters will be studied in respect to d_{Nb} . The first parameter is the magnitude of the T_C modification and the second parameter is the characteristic electric field of the $T_C(E_{ex})$ curves.

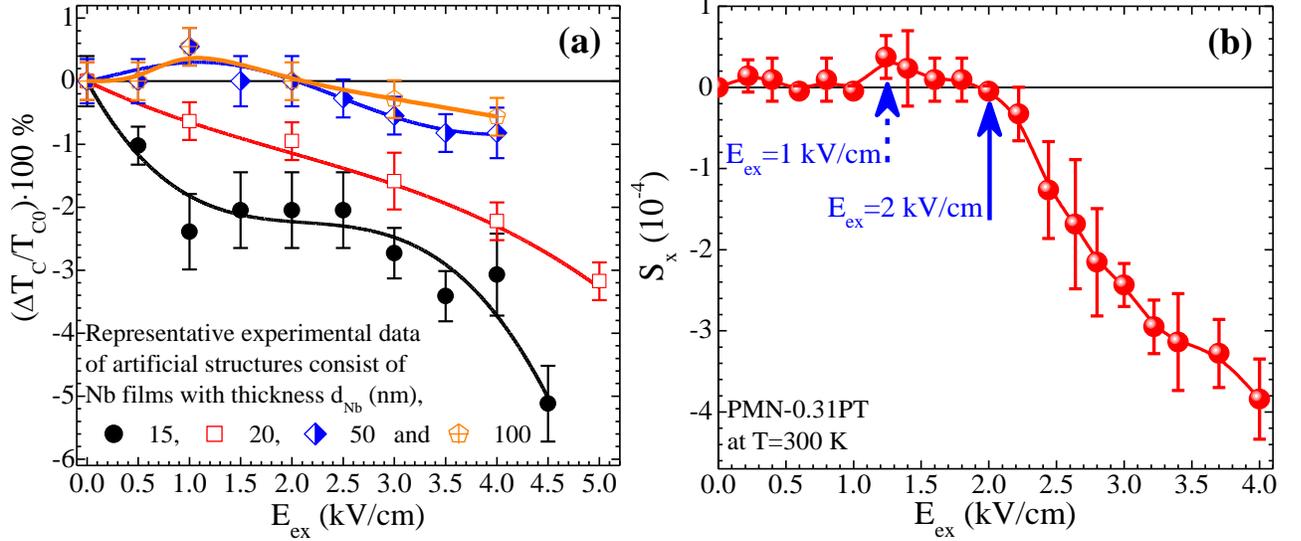


Figure 7.11: (a) Representative results of $(\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100 \%$ vs E_{ex} for $Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(d_{Nb})$ artificial structures with d_{Nb} equal to 15 (black filled circles), 20 (red open squares), 50 (blue semi-filled rhombs) and 100 nm (orange open trapezoids). The respective lines refer to the optimum $T_C(E_{ex})$ fitting functions for each case. (b) Experimental data of S_x vs E_{ex} for a PMN-0.31PT substrate, obtained via the local technique. These data are focused in the regime of low E_{ex} for the sake of comparison with the respective data of T_C vs E_{ex} . The blue solid vertical arrow points the characteristic field at $E_{ex}=2.0$ kV/cm.

Starting with the first parameter, figure (7.11.a) summarizes representative results of the T_C modification upon applying E_{ex} in artificial structures with different d_{Nb} . In order to facilitate this comparative study the T_C modification is expressed by the coefficient of percentage modification $((\Delta T_C/T_{C0}) \cdot 100 \%)$, since Nb films of different d_{Nb} exhibit different T_C . Note that the lines in figure (7.11.a) refer to the optimum $T_C(E_{ex})$ fitting function for each artificial structure. It becomes apparent that as d_{Nb} increases progressively, the maximum percentage modification of T_C is gradually degraded. For the quantitative comparison among these artificial structures Table 7.8 summarizes the mean values of the $\Delta T_{C(max)}$, the T_C modification coefficient and the percentage modification of T_C in every d_{Nb} . By comparing these values one can conclude that the increase of d_{Nb} up to 50 nm reduces their values by a factor that is approximately equal to 2.5, while when d_{Nb} becomes 100 nm T_C is unaffected upon applying $E_{ex(max)}$ and the respective coefficients are zero. This behavior is attributed to the finite penetration depth of the induced strain within Nb films. In particular, as thickness d_{Nb} increases the induced strain affects less part of the entire volume of Nb films leading to the progressive deterioration in the magnitude of the T_C modification. Eventually, it is safe to conclude that the magnitude of T_C modification depends strongly on d_{Nb} .

Table 7.8: Mean values of the $\Delta T_{C(max)}$, the T_C modification coefficient and the percentage modification of T_C in respect to the d_{Nb} for $Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(d_{Nb})$ artificial structures.

$Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(d_{Nb})$	$\Delta T_{C(max)}$ (mK)	T_C modification coefficient (K/kV/cm)	percentage modification of T_C
$d_{Nb}=15$ nm	-336.7 ± 29.4	-0.078 ± 0.009	-5.8 ± 0.7
$d_{Nb}=20$ nm	-155.1 ± 44.3	-0.034 ± 0.006	-2.5 ± 0.6
$d_{Nb}=50$ nm	-60.0 ± 0.0	-0.015 ± 0.000	-0.8 ± 0.0
$d_{Nb}=100$ nm	0 ± 0.0	0 ± 0.000	0 ± 0.0

Regarding the second parameter that is the characteristic field $E_{ex} \approx 2.0$ kV/cm, a careful examination of the detailed results presented in paragraphs 7.2.i-vi reveals that this field appears in all artificial structures

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

independently to the behavior of their $T_C(E_{ex})$ curves. In particular, artificial structures consist of Nb films with $d_{Nb} \leq 20$ nm exhibit a crossover behavior that is manifested by the change in the curvature of $T_C(E_{ex})$ curves around $E_{ex}^{cros} \approx 2.0$ kV/cm, while in some artificial structures with $d_{Nb} = 15$ nm this crossover behavior is evolved to a non-monotonic behavior of $T_C(E_{ex})$ that exhibit a local maximum at $E_{ex} \approx 2.0$ kV/cm. In artificial structures consist of Nb films with $d_{Nb} \geq 50$ nm this behavior of $T_C(E_{ex})$ fitting curves (crossover or/and non-monotonic behavior) is absent, but the electric field $E_{ex} \approx 2.0$ kV/cm is a characteristic field that signifies the reduction of T_C when E_{ex} exceeds it. This qualitative coincidence among all artificial structures at $E_{ex} \approx 2.0$ kV/cm indicates that this electric field is a characteristic field that should be related to the piezoelectric substrate PMN-0.31PT. Accordingly, it is appropriate to recall the results of piezoelectric characterization of these substrates. Figure (7.11.b) shows the experimental data of the in-plane strain S (or else S_x) vs E_{ex} that were obtained with the *local* technique (for more details see paragraph 5.1.iii) and these data are presented in the regime of low E_{ex} for the sake of comparison with the respective data of T_C vs E_{ex} . The experimental data of S_x vs E_{ex} show that the electric field $E_{ex} = 2.0$ kV/cm is a characteristic field of PMN-0.31PT substrates that signifies the return of strain S_x at zero value after a slight increase, while the gradual increase of E_{ex} above 2.0 kV/cm results to the development of an increased compressive strain. This justifies the fact that at $E_{ex} \approx 2.0$ kV/cm the artificial structures with $d_{Nb} \leq 20$ nm exhibit a plateau (when the crossover behavior is observed) or a local maximum (when the non-monotonic behavior is observed) in the values of $T_C(E_{ex})$ curves, while at $E_{ex} > 2.0$ kV/cm all artificial structures show a progressive reduction of $T_C(E_{ex})$ curves.

The main disadvantage of these strain measurements is that they have been performed at $T = 300$ K, which is far above the operating temperature of the artificial structures. It is well known that the magnitude of strain is degraded (up to an order of magnitude) when PMN-xPT materials operate at cryogenic conditions¹⁶⁻⁹¹. However, the characteristic features observed systematically in the curves $T_C(E_{ex})$ and $S_x(E_{ex})$ at the same E_{ex} values cannot be a simple coincidence. To confirm this similarity among different measurements and also to have a qualitative estimation of the imposed strain to the superconducting properties at low temperatures another parameter of superconductivity is also studied as a function of the applied E_{ex} . This parameter is the magnetic moment of the Nb films in Meissner state. Figure (7.12.a) shows the ZFC $m(T)$ curves of the artificial structure Nb(100 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(100 nm) that were obtained at various E_{ex} . From this presentation it becomes obvious that there are significant changes in the magnetic moment at low temperatures upon the variation of E_{ex} . Figure (7.12.b) shows the variation of $\Delta m/m(E_{ex}=0.0)$, where $\Delta m \equiv m(E_{ex} \neq 0.0) - m(E_{ex} = 0.0)$, of this artificial structure, taken at $H = 5$ Oe and for three different temperatures as a function of E_{ex} . The curve represented the modulation of $\Delta m/m(E_{ex}=0.0)$ vs E_{ex} reminisces the half of a typical strain butterfly loop. This indicates indirectly that strain is transferred from PMN-0.31PT into the Nb films is the driving force in these artificial structures. Interestingly, the $\Delta m/m(E_{ex}=0.0)$ vs E_{ex} curve shows an hysteretic behavior up to $E_{ex} = 4.0$ kV/cm, in contrast to the non-hysteretic (and almost negligible) variation of T_C in this artificial structure. The vertical solid arrows in figure (7.12.b) indicate two characteristic points of the $\Delta m/m(E_{ex}=0.0)$ curves, one at $E_{ex} = 1.0$ kV/cm which indicates a local maximum and another at $E_{ex} = 2.0$ kV/cm which indicates the return at the initial value of $\Delta m/m(E_{ex}=0.0)$. The first characteristic E_{ex} coincides with a weak positive of strain, blue-dashed arrow in figure (7.11.b), due to the local character of the particular measurements and this is reflected in SQUID measurements (figure (7.12.b)) as an intense positive peak due to the global character of these measurements (average result among several areas that exhibit similar behavior). The lateral characteristic E_{ex} coincides with the E_{ex} where $S_x \approx 0$ (figure (7.11.b)) and with the crossover behavior that has been reported around it. Accordingly, the recorded modulation of $T_C(E_{ex})$ is motivated by the applied E_{ex} through the imposed strain, S despite the fact that this is reduced due to the low operating temperatures. Eventually, these combined data prove that the modification of T_C in the artificial structures Nb/PMN-0.31PT/Nb depends exclusively on the in-plane strain S_x of the PMN-0.31PT substrates.

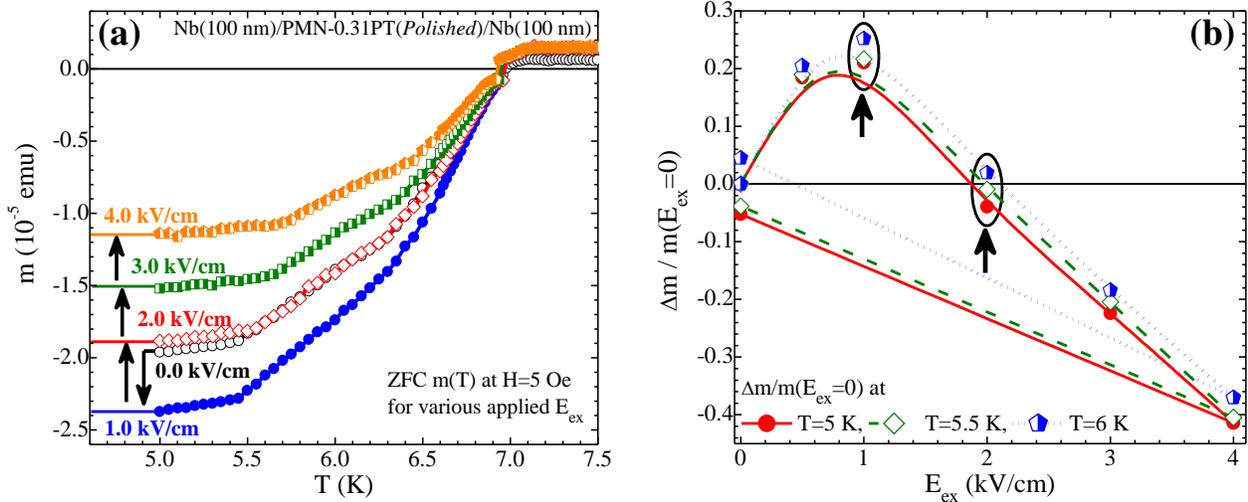


Figure 7.12: (a) $m(T)$ curves of the artificial structure $Nb(100\text{ nm})/PMN-0.31PT(\text{Polished})/Nb(100\text{ nm})$ obtained along the ZFC branches at $H=5\text{ Oe}$ and for various E_{ex} . The vertical arrows indicate the trajectory of the magnetic moment modulation upon the application of E_{ex} . (b) The modulation of the magnetic moment obtained at constant magnetic field $H=5\text{ Oe}$ for three different temperatures, $T=5$ (red solid circles), 5.5 (green open rhombs) and 6 K (blue semi-filled trapezoids) as a function of E_{ex} . The vertical arrows indicate two characteristic electric fields, E_{ex} .

vi. Study of the piezoelectric modification of microscopic parameters with respect to Nb thickness

This paragraph presents the results of the piezoelectric modification of the microscopic parameters involved in the $T_C(E_{ex})$ expressions that were used to reproduce the experimental data of T_C vs E_{ex} in the artificial structures $Nb(d_{Nb})/PMN-0.31PT(\text{Polished})/Nb(d_{Nb})$ with different thicknesses d_{Nb} . It should be noted that in the present study only the optimum $T_C(E_{ex})$ fitting functions are examined for each d_{Nb} , while in the cases of $d_{Nb}=15$ and 20 nm a mean variation of the microscopic parameters has been estimated among the different samples. By keeping the E_{ex} as the main experimental variable, the piezoelectric modification of microscopic parameters is expressed in terms of E_{ex} . This means that in every case the appropriate constitutive equation $S(E_{ex})$ has been introduced to the trial functions of the microscopic parameters thus leading to the expressions $\lambda(E_{ex})$ for the attractive potential, $\mu^*(E_{ex})$ for the repulsive Coulomb potential and $\omega_{in}(E_{ex})$ for the mean phonon frequency. In addition to these parameters, another potential parameter is studied also here. This is the interaction potential $N(0)V$ and its E_{ex} dependence can be derived easily through the general relationship $N(0)V \equiv (\lambda - \mu^*) / (1 + \lambda)$ and by including the respective E_{ex} dependence of λ and μ^* .

Figures (7.13.a-d) show the variation of λ , μ^* , $N(0)V$, ω_{in} as a function of d_{Nb} and upon the application of E_{ex} that ranges between 0.0 and $+4.5\text{ kV/cm}$, respectively. In every panel the delimited shadowed areas represent the error around mean variation of the microscopic parameters, while in panel (d) and for artificial structures with $d_{Nb}=20$ and 100 nm the errors are not included for presentation reasons. Moreover, the green solid vertical arrows in all panels indicate the increase of d_{Nb} . From an overall and qualitative observation of these results one can recognize that the variation of the microscopic parameters upon increasing E_{ex} follows the same trend for all thicknesses of Nb thin films. For instance, the increase of E_{ex} causes the decrease of λ , the increase of μ^* , the decrease of $N(0)V$ and the increase of ω_{in} for all d_{Nb} . The variation trend of each microscopic parameter justifies fully the reduction of T_C upon increasing E_{ex} . Now regarding to their thickness dependence, the results show a sensible behavior. Specifically, in relatively thin Nb films (such as $d_{Nb}=15\text{ nm}$) all the microscopic parameters λ , μ^* , $N(0)V$ and ω_{in} are more sensitive upon applying E_{ex} leading

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

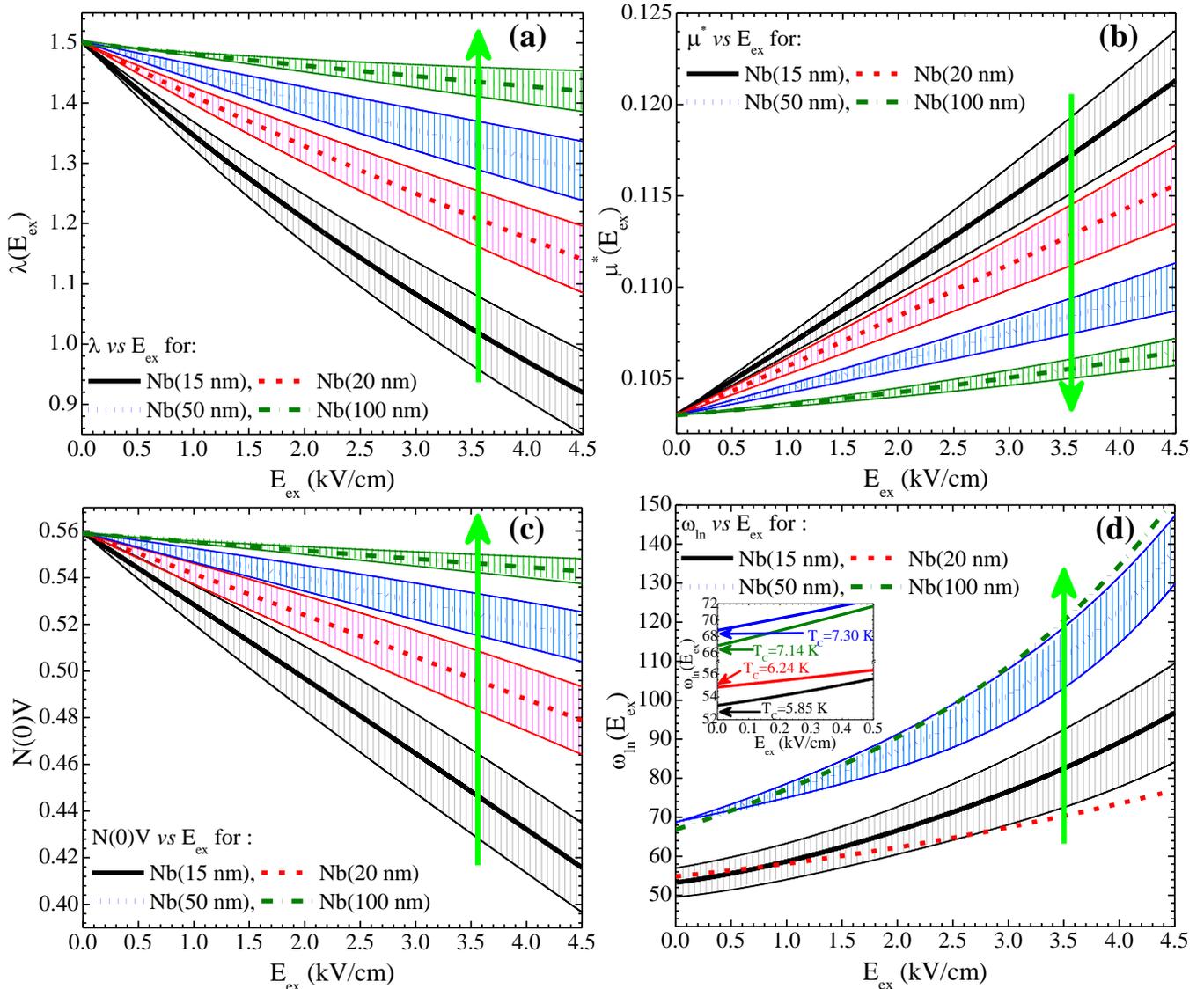


Figure 7.14: The variation of (a) attractive potential λ , (b) repulsive potential μ^* , (c) interaction potential $N(0)V$ and (d) mean frequency of phonons ω_{ln} as a function of E_{ex} and in respect to d_{Nb} . The variation of the microscopic parameters are presented in the range of E_{ex} , $0 \text{ kV/cm} \leq E_{ex} \leq 4.5 \text{ kV/cm}$, where the experimental data of $T_C(E_{ex})$ lie. The shadowed areas that accompany the variation curves of the microscopic parameters represent the error of each curve. Moreover in every panel the green arrows indicate the increase of d_{Nb} . The inset of (d) focuses close to $E_{ex}=0 \text{ kV/cm}$ in order to show that different $\omega_{ln,0}'$ values are proportional to the T_C values at the initial and strain-free state of Nb thin films.

to a strong modification of them, which progressively becomes less sensitive as d_{Nb} increases. This justifies the progressive degradation of the magnitude of T_C modification as d_{Nb} increases.

The self-consistency of the phenomenological approach and thus of the employed trial functions of λ , μ^* and ω_{ln} , can be revealed by studying the values of the fitting parameters (see Tables 7.1-7) that were used to reproduce the data of T_C vs E_{ex} for all artificial structures. Starting with the initial values of λ , μ^* and ω_{ln} , that are the λ_0' , $\mu_0^{*'} and $\omega_{ln,0}'$ (unperturbed fitting parameters), two inferences emerge. The first is that the values of these parameters are reasonable and almost equal to respective values reported in literature [10-13]. The second is that the potential parameters λ_0' , $\mu_0^{*'}$ (and thus $N(0)V$) are thickness independent and their values are $\lambda_0' \approx 1.5$, $\mu_0^{*'}$ (and thus $N(0)V \approx 0.56$). However, it seems that the latter is not valid for $\omega_{ln,0}'$. This is due to the fact that the artificial structures consisting of Nb thin films with different d_{Nb} exhibit different$

values of T_C , which is proportional to value of $\omega_{\text{in},0}$. This is depicted in the inset of figure (7.13.d), where it is clear that the lower T_C values at $E_{\text{ex}}=0$ kV/cm correspond to lower $\omega_{\text{in},0}$. Now regarding the rest and distortion fitting parameters that are the λ_i , μ_i^* and $\omega_{\text{in},i}$, their values lead to a reasonable variation of the microscopic parameters upon applying E_{ex} . Even in the case of the artificial structures consisting of $d_{\text{Nb}}=15$ nm where the maximum reduction of T_C was observed, the variation of λ , μ^* , $N(0)V$ and ω_{in} lies within reasonable limits. For instance in the particular artificial structures, λ varies from 1.5 to 1.0, μ^* varies from 0.103 to 0.124, $N(0)V$ varies from 0.56 to 0.43 and ω_{in} varies from 52 to 93 upon the progressive increase of E_{ex} up to 4.5 kV/cm. Conclusively, all of the microscopic parameters exhibit a reasonable behavior in the entire range of E_{ex} where the experimental data of T_C vs E_{ex} lie and also a sensible behavior in respect to thickness d_{Nb} .

7.3 Piezoelectric modification of critical current density in Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures

This paragraph focuses on the piezoelectric modification of J_C in Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures. Since the application of E_{ex} in these artificial structures causes the reduction of T_C (as it was shown in the previous paragraphs of this chapter), it was chosen purposely to study two artificial structures that exhibit minor changes in their T_C values upon applying E_{ex} in order to isolate the influence of piezoelectric strain on J_C . These artificial structures consist of relatively thick Nb films with thicknesses $d_{\text{Nb}}=50$ and 100 nm. In this study the piezoelectric modification of J_C is estimated inductively from $m(H)$ loops obtained at various E_{ex} through the analogy $J_C \propto \Delta m$ ^[14,15] (where Δm is the width of an $m(H)$ loop at a certain magnetic field, H).

Starting with the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm), figures (7.14.a-b) show $m(H)$ loops obtained at $T=6$ K (that is at $T=T_C-1.3$ K) and at $T=5$ K (that is at $T=T_C-2.3$ K), respectively, for three representative electric fields E_{ex} . At the strain free state of the artificial structure (for $E_{\text{ex}}=0.0$ kV/cm) and at $T=6$ K a smooth $m(H)$ loop has been recorded (figure (7.14.a.i)), while at $T=5$ K pronounced thermo-magnetic instabilities (TMIs) can be recognized in the $m(H)$ loop (figure (7.14.b.i)). These TMIs are observed both upon increasing and decreasing the applied magnetic field, H . Along the ascending branch of H weak magnetization jumps can be seen for H just above H_{C1} and in particular at the fields of first jump, H_{fj} , and of second jump, H_{sj} (black vertical arrows) that refer to the penetration of new vortices after zero-field cooling. Along the descending branch of H more intense magnetization jumps can be seen (purple vertical arrows) and these jumps are concentrated closer to the regime of low magnetic fields, H . This is a brief description of the properties of Nb films at the initial and strain free state of the artificial structure. The application of E_{ex} induced strain which in turns modifies both the values of J_C at $T=6$ K (figures (7.14.a.i-ii)), 5 K (figures (7.14.b.i-ii)) and the number of TMIs events at $T=5$ K (insets of figures (7.14.b.i-ii)).

kOe and finally -15.8 % (-24.8 %) for $H=1.5$ kOe.

Figure (7.15) summarizes the piezoelectric modification of J_C upon E_{ex} application at $T=6$ K (figure (7.15.a)), $T=5$ K (figure (7.15.b)) for various values of the magnetic field H . For comparison reasons between the J_C values at various H , the J_C is normalized in respect to its initial value obtained at $E_{\text{ex}}=0.0$ kV/cm (J_{C0}) through the ratio J_C/J_{C0} . It should be noted here that the values of J_C/J_{C0} at $T=5$ K refer to regime of relatively high magnetic fields, located outside the regime where TMIs events have been recorded. The variation of J_C/J_{C0} at $T=6$ K upon increasing E_{ex} (figure (7.15.a)) show a non-monotonic reduction. In particular, at $E_{\text{ex}}=2.0$ kV/cm the J_C/J_{C0} reaches an improvement on the order of +1.3 % for $H=150$ Oe, +2.5 % for $H=300$ Oe and +4 % for $H=500$ Oe (as depicted in the inset of figure (7.15.a)). After returning to lower values (approximately equal to J_{C0}) at $E_{\text{ex}}=3.0-4.0$ kV/cm, the J_C/J_{C0} is decreased abruptly at $E_{\text{ex}}=5.0$ kV/cm. The reduction of J_C/J_{C0} between $E_{\text{ex}}=0.0$ kV/cm and $E_{\text{ex}(\text{max})}=5.0$ kV/cm is on the order of -13 % for $H=150$ Oe, -12 % for $H=300$ Oe and -14 % for $H=500$ Oe. By taking into account the non-monotonic behavior of J_C/J_{C0} the respective values of reduction between $E_{\text{ex}}=2.0$ kV/cm and $E_{\text{ex}(\text{max})}=5.0$ kV/cm are equal to -14.3 % for $H=150$ Oe, to -14.5 %

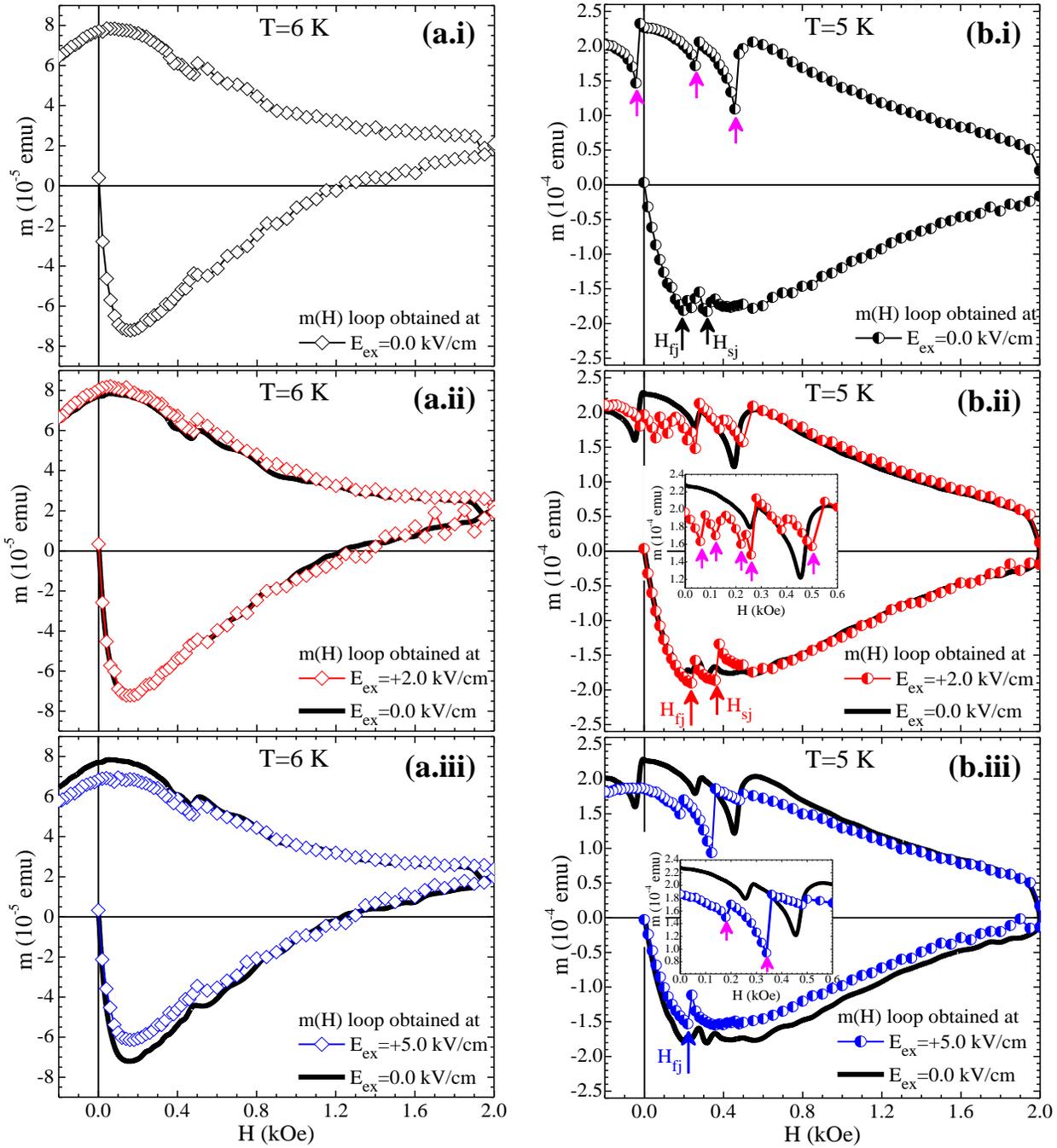


Figure 7.14: Representative $m(H)$ loops of the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm) obtained at (a) $T=6\text{ K}$ ($T=T_C-1.3$) and (b) $T=5\text{ K}$ ($T=T_C-2.3$), under the application of E_{ex} equal to (i) 0.0, (ii) +2.0 and (iii) +5.0 kV/cm. Note that the black thick lines refer to the initial and strain free state of the artificial structure obtained at $E_{ex}=0.0$ kV/cm and is placed in the background of the following $m(H)$ loops obtained at $E_{ex}\neq 0.0$ kV/cm as a reference. The insets of (b.ii) and (b.iii) focus on the magnetic field regime where TMIs have been recorded. The vertical magenta arrows indicate the TMIs occurrences.

for $H=300\text{ Oe}$ and finally to -18% for $H=500\text{ Oe}$. The variation of J_C/J_{C0} at $T=5\text{ K}$ upon increasing E_{ex} (figure (7.15.b)) show similar behavior, which is accompanied with more pronounced changes in the values of J_C/J_{C0} . Specifically, the improvement of J_C/J_{C0} at $E_{ex}=2.0\text{ kV/cm}$ is on the order of $+4.5\%$ for $H=800\text{ Oe}$, $+6.0\%$ for $H=1.2\text{ kOe}$ and $+9.0\%$ for $H=1.5\text{ kOe}$ (as depicted in the inset of figure (7.15.b)). In this case, the reduction of J_C/J_{C0} between $E_{ex}=0.0\text{ kV/cm}$ (or $E_{ex}=2.0\text{ kV/cm}$ when taking into account the non-monotonic variation of

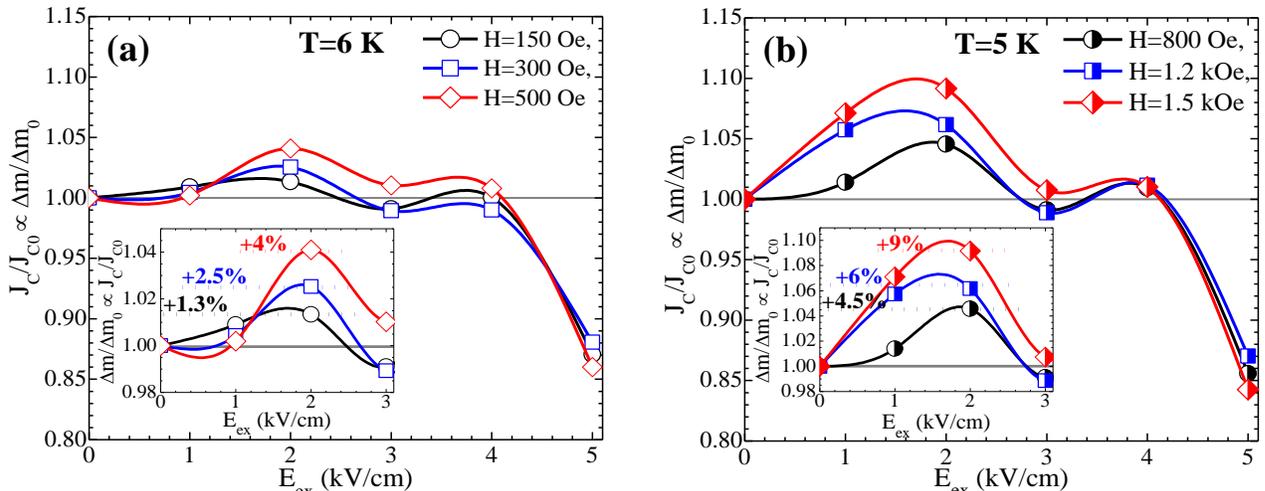


Figure 7.15: Variation of the normalized J_C (in respect to the J_{C0} of the strain free state) as a function of E_{ex} in the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm), from data obtained at (a) $T=6$ K and (b) $T=5$ K for various applied magnetic fields H . In each graph the inset focuses on the regime of low E_{ex} where the improvement of J_C values is observed. In every case the lines serve as guides to the eye.

J_C/J_{C0}) and $E_{ex(max)}=5.0$ kV/cm is on the order of -14.5 % (-19 %) for $H=800$ Oe, -13.0 % (-19 %) for $H=1.2$ kOe and finally -15.8 % (-24.8 %) for $H=1.5$ kOe.

The data presented in figures (7.15.a-b) suggest the effective piezoelectric modification of J_C in the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm), with increased magnitude of modification at higher magnetic fields. This dependence of the magnitude of J_C/J_{C0} modification on magnetic field H is a reasonable result if one considers that the modification of J_C is driven from an external cause with finite influence against the pinning forces in Nb films. In particular, this external cause is the induced reconfigurable strain imposed to Nb films through the deformation of PMN-0.31PT substrate. The induced strain is able to overcome more easily the weak pinning forces (that are manifested at high magnetic field H) and not the strength of stronger pinning forces in Nb films (that are manifested at low magnetic field H). This justifies the fact that the magnitude of J_C reduction is more intense at high magnetic fields and less intense at lower magnetic fields.

In the $m(H)$ loops obtained at $T=5$ K the modification of J_C upon applying E_{ex} is accompanied with the appearance of pronounced TMIs along the descending branch of H . Figure (7.16.a) shows the evolution of the number of TMIs in respect to E_{ex} and it becomes apparent that the number of TMIs follows a non-monotonic variation with the increase of E_{ex} . In this non-monotonic variation of TMIs events a local maximum is observed at $E_{ex}=2.0$ kV/cm (as depicted by the vertical arrow in figure (7.16.a)), which coincides with the local maximization of J_C , as reported previously. Thus, it is appropriate to correlate the variation of TMIs with the respective variation of J_C (in normalized terms, J_C/J_{C0}). For this reason figure (7.16.b) presents the variation of J_C/J_{C0} upon E_{ex} obtained at $T=5$ K and for magnetic fields that are inside ($H=0$ and 200 Oe; solid symbols in figure (7.17.b)) and outside ($H=800$ and 1500 Oe; semi-filled symbols in figure (7.16.b)) the regime of TMIs (that is for $H<600$ Oe). From a careful examination of figure (7.16.b) one can disclose the origins of the non-monotonic variation of TMIs. The maximization of J_C at $E_{ex}=2.0$ kV/cm for relatively high magnetic fields ($H=800$ and 1500 Oe) means that Nb films support the flow of a J_C that exceeds J_{C0} . As magnetic field decreases along the descending branch of H the J_C is further increased (due to the dependence of J_C on H) and hence at $E_{ex}=2.0$ kV/cm the local maximization of J_C leads to even higher values of J_C . Evidently, Nb films cannot support the flow of this enhanced J_C and thus the number of TMIs is maximized at $E_{ex}=2.0$ kV/cm. This local maximization of the number of TMIs at $E_{ex}=2.0$ kV/cm results to the local minimization of J_C/J_{C0} obtained at low magnetic fields. The further increase of E_{ex} up to 4.0 kV/cm causes the return of J_C to its initial value J_{C0} (either by increasing at low H or by decreasing at high H) and this behavior

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

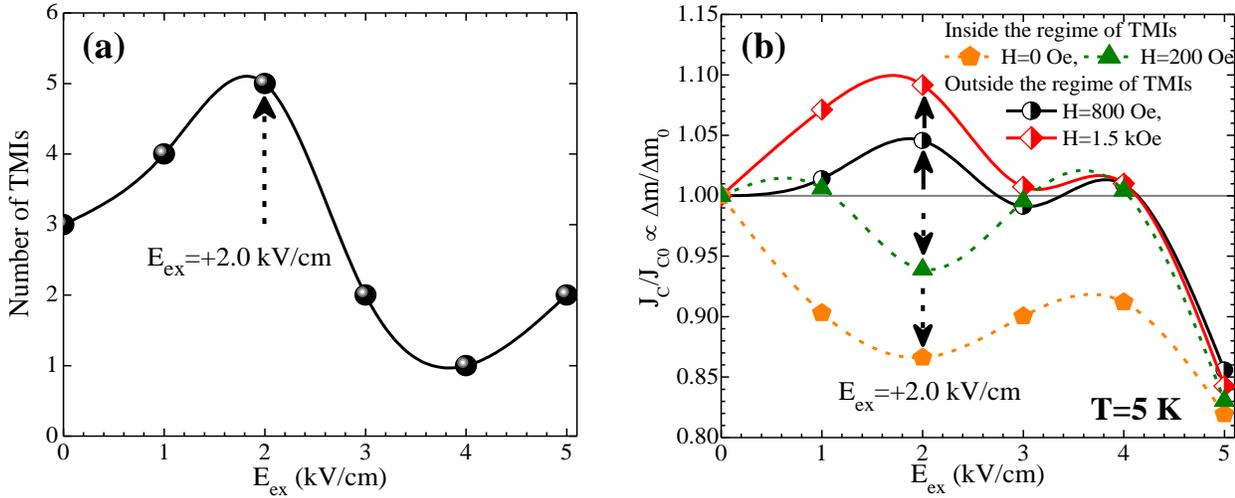


Figure 7.16: Variation of both (a) the TMI events and (b) the normalized J_C in respect to E_{ex} for the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm). In figure (b) the solid (semi-filled) symbols refer to the data obtained at magnetic fields H that are inside (outside) the regime where TMI events have been recorded. In every case the lines serve as guide to the eye.

of J_C justifies fully the decrease of TMI in this range of E_{ex} . Finally, at $E_{ex(max)}=5.0$ kV/cm the flow of a degraded J_C can be supported by Nb films and thus the TMI events remain at a minimum level.

The theoretical exploitation of the experimental data of J_C vs E_{ex} is based on the models presented in paragraph 6.2. The desired relation $J_C(E_{ex})$ results after introducing the constitutive equation $S(E_{ex})$ into a well-defined $J_C(S)$ expression that have been proposed in [16] and used as a fitting function in [17-20]. The non-monotonic reduction of J_C upon increasing E_{ex} (figures (7.15.a-b)) indicates that the appropriate constitutive equation that describes the electro-mechanical ability of PMN-0.31PT substrates should be given by a quadratic expression of $S(E_{ex})$. This means that the final expression of $J_C(E_{ex})$ (given by the expression (6.8)) involves two terms inside the summation of expression (6.8) that are the A_1' and the A_2' . Figures (7.17.a-b) show the non-normalized experimental data of J_C vs E_{ex} (symbols) for various magnetic fields at $T=6$ and 5 K, respectively, together with their optimum fitting curve $J_C(E_{ex})$ (solid lines). It should be noted that in the fitting procedure the parameters A_0' , A_1' , A_2' and n are fixed to certain values, while the parameters J_{C0} , E_{C0} , w and c are free to vary. Specifically, the fixed parameters that are related to the PMN-0.31PT substrate, are

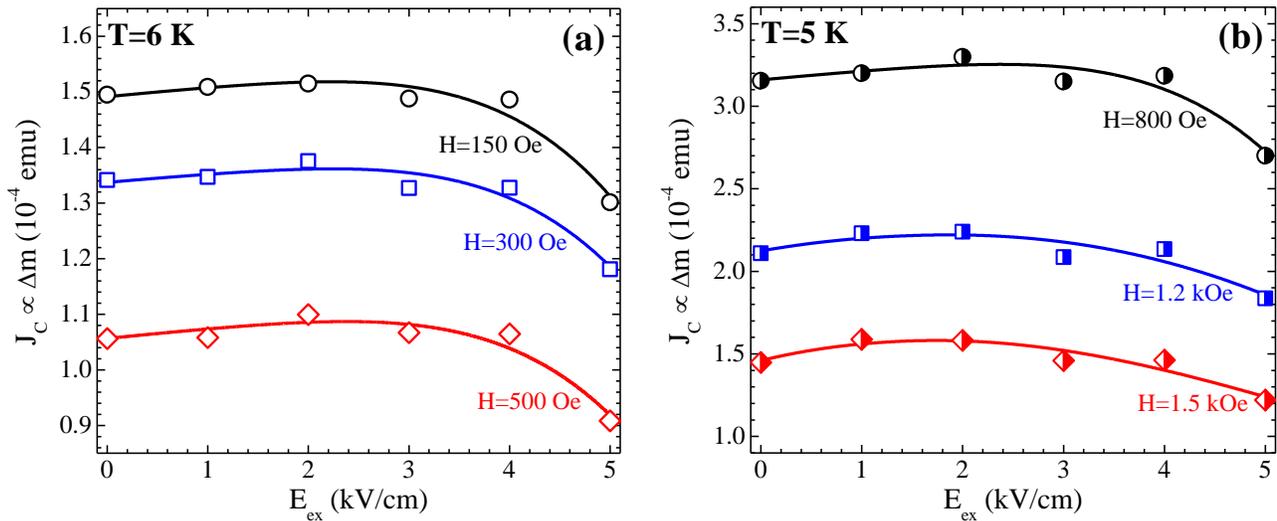


Figure 7.17: Variation of J_C on E_{ex} of the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm) (a) for $H=150$, 300 and 500 Oe at $T=6$ K and (b) for $H=800$, 1200 and 1500 Oe (that are located outside the regime of TMIs) at $T=5$ K. In each figure (a) and (b) the symbols refer to the raw data and the lines are the optimum fitting curves of $J_C(E_{ex})$.

$A_0'=7\cdot 10^{-6}$, $A_1'=1.5\cdot 10^{-5}$, $A_2'=-2.6\cdot 10^{-5}$ and they are one order of magnitude lower than the respective values of them obtained at room temperature (see Table 5.3 of Chapter 5). The fixed parameters u and n are equal to 2.2 and 1, respectively [16-20]. Finally, one can easily conclude that the expression (6.8) reproduces accurately the experimental data with $R^2 > 93\%$. The values of the free parameters are summarized below in Table 7.9.

Table 7.9: Fitting parameters of expression (6.18) used to reproduce the experimental data of J_C vs E_{ex} obtained at $T=6$ K ($T=5$ K) for various H in the artificial structure $Nb(50\text{ nm})/PMN-0.31PT/Nb(50\text{ nm})$.

H (Oe)	J_{C0} (a.u; 10^{-4} emu)	E_{C0} (kV/cm)	w (kV/cm)	c ($\cdot 10^6$)
150 (800)	1.54 (3.33)	4.98 (5.75)	20.35 (17.78)	1.83 (2.09)
300 (1200)	1.38 (2.27)	4.98 (5.33)	20.35 (18.24)	1.83 (7.25)
500 (1500)	1.11 (1.61)	5.91 (2.86)	18.36 (7.82)	2.06 (8.01)

Referring to the artificial structure composed of thicker Nb films that is the $Nb(100\text{ nm})/PMN-0.31PT/Nb(100\text{ nm})$, the detailed $m(H)$ measurements at $T=6$ and 5 K upon applying E_{ex} does not show any changes in the $m(H)$ loops. In particular, the maximum recorded modification of J_C (at $E_{ex(max)}=5.0$ kV/cm) at relatively high magnetic fields is on the order of -2% , while at low magnetic fields the respective modification of J_C is negligible. These results are attributed to the influence of the increased thickness of Nb films (d_{Nb}), since as thickness d_{Nb} increases the induced strain affects less part of the entire volume of Nb films leading to the progressive deterioration in the magnitude of the J_C modification. As stated in paragraph 7.2.v, Nb films with $d_{Nb}=100$ nm are thick enough and the superconducting properties (T_C and J_C) are maintained constant within the interval of E_{ex} applied to this artificial structure. These data are not presented here.

7.4 The role of substrate's surface morphology in the piezoelectric modification of the superconducting properties

In the previous paragraphs of this chapter the piezoelectric modification of T_C and J_C has been studied intensively in artificial structures $Nb(d_{Nb})/PMN-xPT/Nb(d_{Nb})$ consisting of $PMN-xPT$ with *polished* surfaces. The present paragraph shows how the surface roughness of *non-polished* $PMN-xPT$ that is fully transferred to the deposited Nb films, affects the piezoelectric modification of T_C and J_C in Nb films.

The artificial structure that is studied here is the $Nb(20\text{ nm})/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20\text{ nm})$ and it has been chosen for the following reasons. First, the $PMN-0.31PT$ substrate is employed here due to its effectiveness to modify strongly the superconducting properties of the deposited Nb films when compared with the $PMN-0.27PT$ substrate. Second, Nb films with $d_{Nb}=20$ nm are thin enough in respect to the preservation of superconductivity in Nb films deposited on rough surfaces and also susceptible to modify their properties when applying E_{ex} to the artificial structure.

i. Piezoelectric modification of the critical temperature in *non-polished* substrates

This paragraph focuses on the impact of surface roughness (Sa) on the piezoelectric modification of T_C . For this study detailed isofield $m(T)$ curves have been obtained along the FC branches at $H=10$ Oe and upon the systematic variation of E_{ex} in the artificial structure $Nb(20\text{ nm})/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20\text{ nm})$. Figure (7.18.a) shows representative $m(T)$ curves presented in a reduced temperature range around T_C . Figure (7.18.b) summarizes the experimental data of T_C vs E_{ex} (red spheres) together with the optimum $T_C(E_{ex})$ fitting function (red solid line). The overall decrease of T_C upon the application of the maximum applied E_{ex} (that is $E_{ex(max)}=4.0$ kV/cm), is approximately equal to 400 mK, which corresponds to a modification coefficient (percentage) of -0.100 K/kV/cm (-6.0%).

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

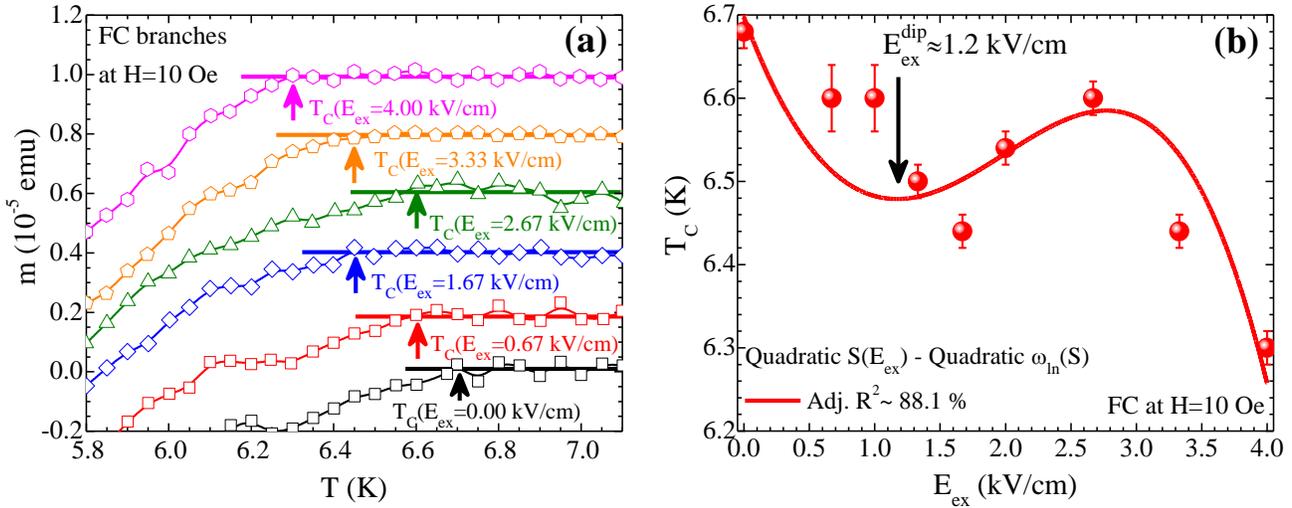


Figure 7.18: (a) Representative isofield $m(T)$ curves obtained at $H=10$ Oe along FC branch and at various E_{ex} for the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm). The $m(T)$ curves are presented in a reduced temperature range that is close to T_C , while also they are vertically shifted for clarity. Summary of $T_C(E_{ex})$ experimental data together with the optimum $T_C(E_{ex})$ fitting function that is able to reproduce accurately the experimental data.

Regarding the theoretical investigation of these results, it is obvious that due to the non-monotonic reduction of T_C the optimum $T_C(E_{ex})$ fitting function should be given by the expression (6.5.d). This expression succeeded to reproduce the non-monotonic reduction of T_C with a relatively high level of confidence ($R^2 \sim 88.1\%$). The obtained values of the primed parameters included in the optimal fitting function $T_C(E_{ex})$ for each case are summarized in Table 7.10. The $T_C(E_{ex})$ fitting curve unveils two characteristic electric field, one at $E_{ex}^{dip} \approx 1.2$ kV/cm that evidence a pronounced dip of T_C and another one at $E_{ex} \approx 2.5$ kV/cm that evidence an upturn of T_C at higher value (which is lower than T_{C0}).

Table 7.10: Primed fitting parameter of expression (6.6.d) used to reproduce the experimental data of $T_C(E_{ex})$ along FC branches obtained at $H=10$ Oe of the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm).

$\omega_{ln}(E_{ex})$	$\lambda(E_{ex})$	$\mu^*(E_{ex})$
$\omega_{ln,0}' = 62.852 \pm 0.000$	$\lambda_0' = 1.480 \pm 0.000$	$\mu_0^{*'} = 0.085 \pm 0.000$
$\omega_{ln,1}' = -7.911 \pm 0.183$	$\lambda_1' = 0.119 \pm 0.013$	$\mu_1^{*'} = 0.025 \pm 0.009$
$\omega_{ln,2}' = 1.629 \pm 0.068$	$\lambda_2' = -0.013 \pm 0.003$	$\mu_2^{*'} = 0.004 \pm 0.000$
$\omega_{ln,3}' = 0.103 \pm 0.000$		
$\omega_{ln,4}' = -0.053 \pm 0.000$		

By comparing the data of $T_C(E_{ex})$ of this artificial structure with the respective ones obtained in artificial structures consisting of polished PMN-0.31PT a safe conclusions can be drawn. Specifically, the overall modification of T_C by E_{ex} is not seriously affected by the surface roughness of the PMN-0.31PT substrate. Though, someone could invoke that the *extrinsic* factor of surface roughness motivates the development of the weak crossover, observed in artificial structures with polished PMN-0.31PT and of the pronounced dip observed in the artificial structure with non-polished PMN-0.31PT. Both features reflect an *intrinsic* property of PMN-0.31PT substrates originating from their electro-mechanical response upon application of E_{ex} and the high $\langle Sa \rangle$ can probably promote this feature. For that reason the $S_x(E_{ex})$ curves of a PMN-0.31PT obtained from a *global* and a *local* technique are recalled and presented in figures (7.19.a-b), respectively. Both techniques reveal an anomaly in the $S_x(E_{ex})$ curves. In particular, a change in concavity is evidenced at $E_{ex}^{inf} \approx 1.4$ kV/cm in the data coming from the *global* technique (figure (7.19.a)) and a peak is also observed at $E_{ex}^{peak} \approx 1.25$ kV/cm in the *local* data (figure (7.19.b)). Clearly, both points fall well inside the

regime where the dip has been observed in the experimental of T_C vs E_{ex} . These combined data prove unambiguously that the modification of T_C depends strongly on the in-plane strain of the PMN-0.31PT.

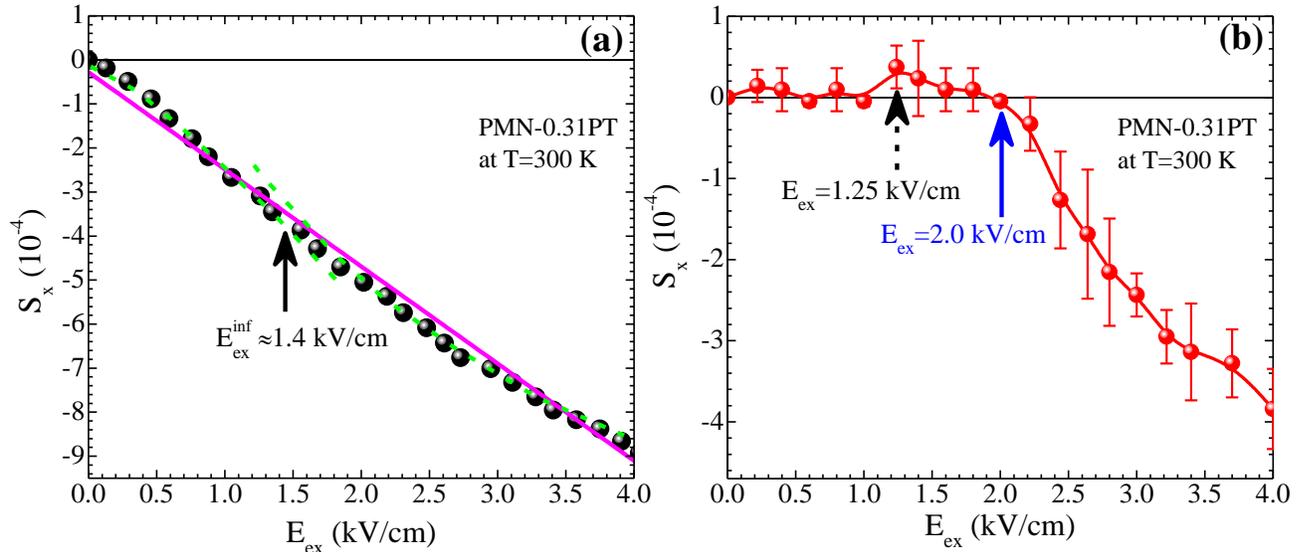


Figure 7.19: $S_x(E_{ex})$ experimental data for a PMN-0.31PT focused at the low values of E_{ex} , obtained via (a) a global and (b) a local technique (see paragraph 5.1.iii). (a) The black vertical solid arrow indicates a weak inflection point observed at $E_{ex}^{inf} \approx 1.4$ kV/cm, which is also highlighted by the divergence of the green-dashed curves that serve as guides to the eye. Magenta solid line refers to the linear fitting of $S_x(E_{ex})$ revealing also the inflection point at 1.4 kV/cm. (b) A more pronounced change in the slope is observed at $E_{ex} = 2.0$ kV/cm as indicated by the red solid vertical arrow. Moreover, at $E_{ex} = 1.25$ kV/cm indicated by the black dashed arrow an anomaly of positive strain is observed at the same point where the weak inflection point was reported in the global $S_x(E_{ex})$ data.

ii. Piezoelectric degradation of the critical current density in non-polished substrates

This paragraph focuses on the impact of surface roughness (S_a) on the piezoelectric modification of J_C in Nb films. For this study, two artificial structures Nb/PMN-0.31PT/Nb with $d_{Nb} = 20$ nm have been prepared, the first is consisting of a PMN-0.31PT with *polished* surfaces (low surface roughness; on the order of few tenths of nm) and the second of a PMN-0.31PT with *non-polished* surfaces (high surface roughness; on the order of a few hundreds of nm).

Figure (7.20) presents representative experimental results in a vertical arrangement for two artificial structures Nb(20 nm)/PMN-0.31PT/Nb(20 nm) with different surface morphology. Each column of figure (7.20) combines an AFM image (of a scanning area $20 \times 10 \mu\text{m}^2$) with the respective $m(H)$ loops obtained at $E_{ex} = 0, 1, 2$ and 3.5 (or 3.3) kV/cm for each artificial structure. Specifically, the left column of figure (7.20) (figures (7.20.a.i-iv)) refers to the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) with $\langle S_a \rangle \approx 44$ nm ($S_a = 25$ nm in figure (7.20.a)) and $T_C = 7$ K, while the right one (figures (7.20.b.i-iv)) refers to the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) with $\langle S_a \rangle \approx 290$ nm ($S_a = 216$ nm in figure (7.20.b)) and $T_C = 6.6$ K. It should be stressed that due to the different T_C of these artificial structures, the $m(H)$ loops were obtained at different temperatures ($T < T_C$) conforming to a simple temperature condition that allows the comparison of the $m(H)$ loops between them. In particular, the $m(H)$ measurements were performed at temperature $T = T_C - 2$ K ensuring that Nb films in both artificial structures are deep in the superconducting state, regardless to their T_C and transition width. The experimental data presented in figure (7.20) suggest that the increase of E_{ex} has a quite different impact on the $m(H)$ loops of these artificial structures. Specifically, as shown in figures (7.20.a.i-iv) the $m(H)$ loops of the artificial structure Nb(20

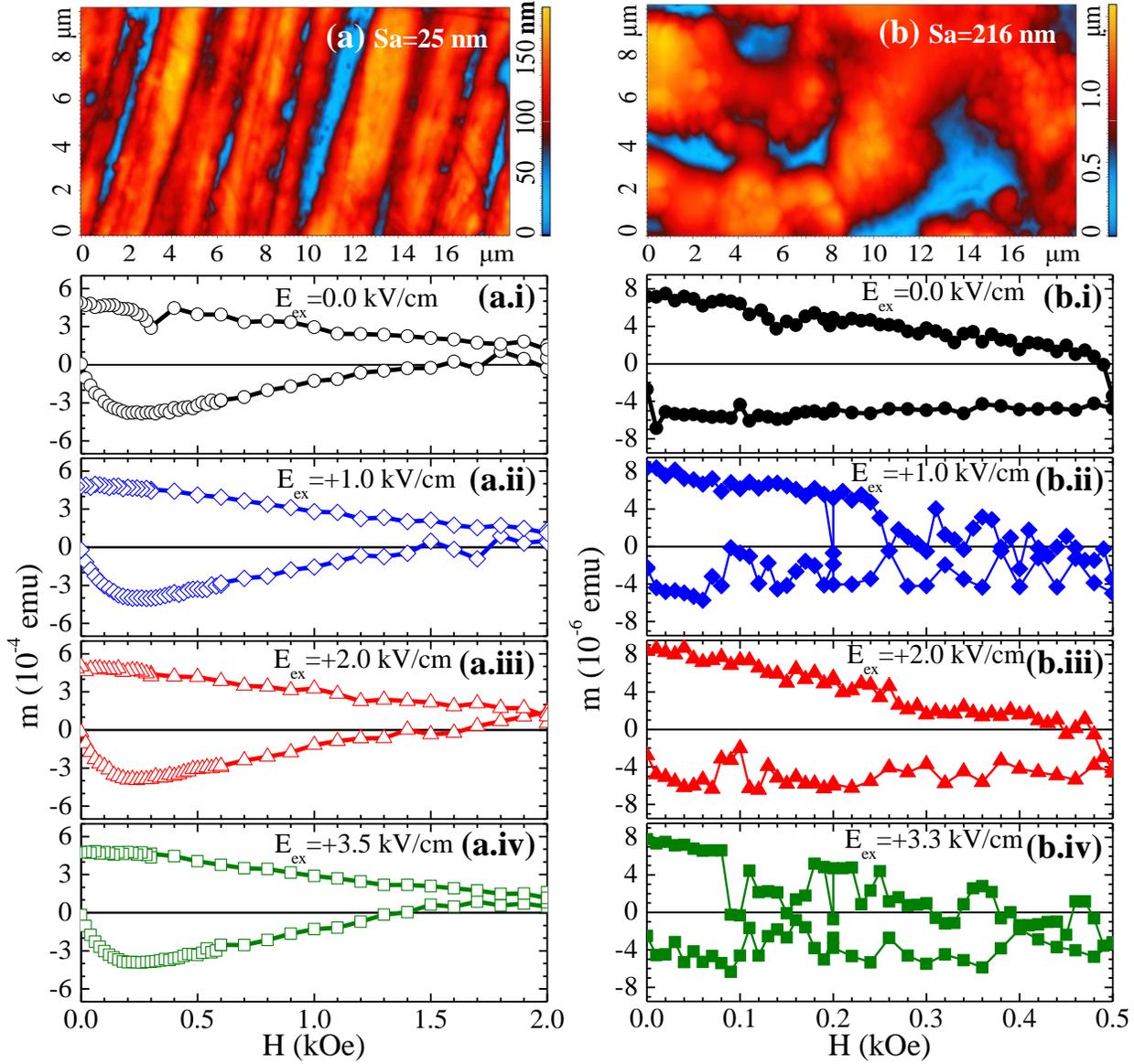


Figure 7.20: (a)-(b) Representative AFM images ($20 \times 10 \mu\text{m}^2$) of PMN-0.31PT substrates with (a) polished and (b) non-polished surfaces. The mean surface roughness, S_a , of the particular areas is (a) $S_a=25 \text{ nm}$ and (b) $S_a=216 \text{ nm}$. Notice the different scale in the z values that is shown in the height color bar that accompanies each image. (a.i)-(a.iv), (b.i)-(b.iv) Representative $m(H)$ loops obtained at various E_{ex} for the samples (a.i)-(a.iv) Nb(20nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20nm) and (b.i)-(b.iv) Nb(20nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20nm).

nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm) remain unaffected upon the increase of E_{ex} . On the other hand, as shown in figure (7.20.b.i-iv) the increase of E_{ex} in the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm) induces significant changes in the $m(H)$ loops. Focusing on the latter, one can easily observe that the smooth and almost noiseless $m(H)$ loop at $E_{\text{ex}}=0.0 \text{ kV/cm}$ (that corresponds to the strain free state of the artificial structure) turns into noisy $m(H)$ loops where irregular jumps in magnetization are induced by the increase of E_{ex} (that corresponds to the strain states of the artificial structure). These magnetization jumps are flux jumps resulting from the development of TMIs in Nb films.

Aiming to examine the evolution of TMI occurrences as E_{ex} increases, three different criteria have been used in order to record the number of TMIs in the $m(H)$ loop at each applied E_{ex} . A representative example of each criterion is presented in figure (7.21.a), which shows the $m(H)$ loop obtained at the

maximum applied field $E_{ex}=+3.3$ kV/cm. Apart from the raw data of the particular $m(H)$ loop (green filled squares in figure (7.21.a)) we have also included the respective smooth $m(H)$ curve (gray open squares in figure (7.21.a)) that was calculated by using the adjacent-averaging method of 5 data points from raw data, offered from the Origin software package [OriginPro 8.5, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA]. Furthermore, by taking into consideration that the accuracy level of our SQUID magnetometer to record a magnetic moment is on the order of 10^{-7} emu, an error zone of $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ emu (grey lines) is placed around the smoothed $m(H)$ curve. According to the first criterion, a TMI event is ascribed at each distinct point of raw data that is placed outside this error zone, as depicted by the black vertical arrow in figure (7.21.a). These TMIs are termed here as microscopic TMIs (micro TMIs). Now, exclusively from the smoothed $m(H)$ curves, the second criterion ascribes a TMI event at the part of $m(H)$ smoothed curves where the magnetic moment of consecutive points is decreased progressively by approaching lower magnetization value, as depicted by the red vertical arrow in figure (7.21.a). These TMIs are termed here as macroscopic TMIs (macro TMIs). Finally, without taking into account the smoothed $m(H)$ curves, we have used a strict mathematical criterion that ascribes a TMI event directly from the raw data. This is the third criterion and it counts a TMI event whenever the variation of magnetization during a flux jump ($\delta m = |m_{i+1} - m_i|$) meets the condition $\delta m > 0.5m_i$ (where m_i is the initial value of magnetization when a TMI is triggered and m_{i+1} is the final value of magnetization when a TMI is completed). A representative example of a TMI according to the third criterion is depicted by the blue-dashed inclined arrows in figure (7.21.a).

All three criteria have been used to count the TMI occurrences in both the ascending (1^{st} quadrant) and the descending (2^{nd} quadrant) branches of the magnetic field in the $m(H)$ loop obtained at each E_{ex} . Figure (7.21.b) shows the evolution of the number of TMIs that were recorded from each employed criterion in respect to E_{ex} . For the sake of presentation, the number of macro TMIs are scaled up by a factor of 8 and the number of TMIs according to third criterion ($\delta m > 0.5m_i$) are scaled up by a factor of 4, since each criterion

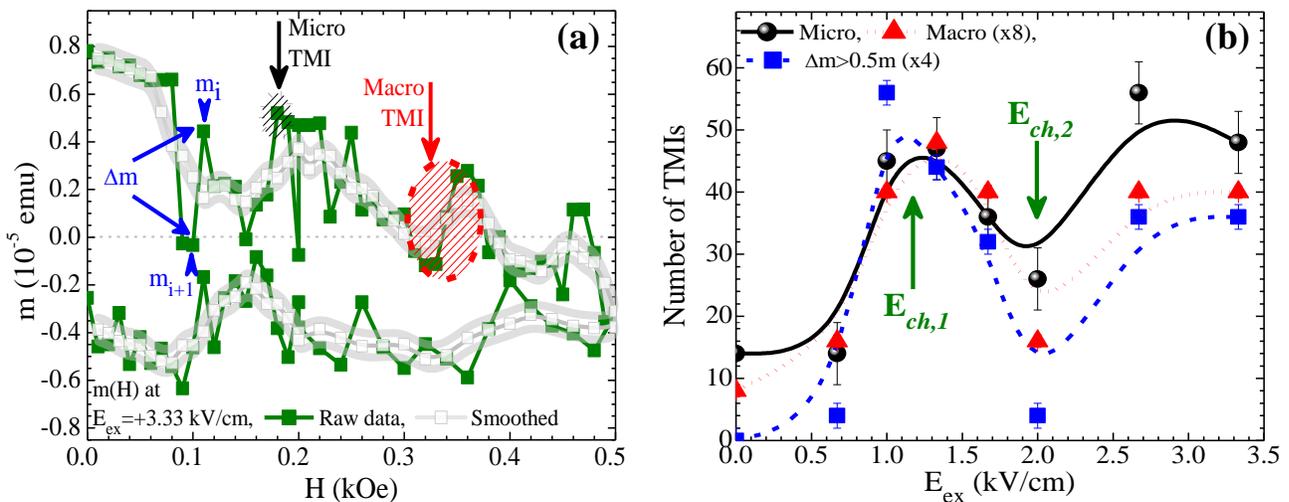


Figure 7.21: (a) A representative example of the three different criteria employed here to ascribe the occurrence of a TMI in the $m(H)$ loop obtained at +3.33 kV/cm. The green solid trapezoids refer to the raw data of $m(H)$, while the light gray open squares refer to the smoothed $m(H)$ curve. The black vertical arrow show a micro TMI that is placed outside the error zone of $5 \cdot 10^{-7}$ emu of the smoothed $m(H)$ curve (marked by the black-dotted circle), the red vertical arrow show a macro TMI that exist in the smoothed $m(H)$ curve (marked by the red-dotted circle) and the incline blue dashed arrows show a TMIs that occurs in successive data points (blue vertical arrow-heads) of the raw $m(H)$ curves based on a criterion $\delta m = |m_{i+1} - m_i| > 0.5m_i$. (b) Number of TMIs counted in the ascending and the descending branches of H based on three different procedures: spheres refer to micro TMIs, triangles refer to macro TMIs and squares refer to TMIs recorded by using the criterion $\delta m = |m_{i+1} - m_i| > 0.5m_i$. Lines serve as guide to the eye. Triangles data and squares data are multiplied by a factor of 8 and 4, respectively, for the sake of presentation in the same vertical scale.

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

results to a different number of the counted TMIs. From figure (7.21.b) it becomes apparent that for every employed criterion, the number of TMIs follows the same non-monotonic variation with the increase of E_{ex} . In this non-monotonic variation of the number of TMIs two characteristic E_{ex} can be recognized. The first characteristic E_{ex} ($E_{ch,1}$) is located around 1.3 kV/cm and corresponds to a local maximum in the number of TMIs, while the second one ($E_{ch,2}$) is located around 2.0 kV/cm where all criteria have recorded a local minimum in the number of TMIs that signifies the partial cessation of TMIs. Finally, at $E_{ex}=2.7$ kV/cm all criteria show the maximization of TMIs that are saturated in this maximum value for $E_{ex} \geq 2.7$ kV/cm.

It is worth noting that the TMIs are observed and recorded in the regime of relatively high magnetic fields in $m(H)$ loops, unlike to their expected appearance in the lower part of $m(H)$ loops where J_C obtains high values. This suggests that the TMIs are stimulated by an external cause with finite influence against the pinning forces in Nb films. In particular, this external cause is able to overcome only the weak pinning forces that are manifested by the low values of J_C and not the strength of stronger pinning forces in Nb films. Before examining the origins of this external cause, it is appropriate to study the variation of J_C in respect to E_{ex} . In the present study, the values of J_C is considered to be proportional to the absolute difference of the magnetic moments (Δm) obtained along the ascending branch and the descending branch of $m(H)$ loops for constant magnetic field ($J_C \propto \Delta m \equiv |m_{asc}(H) - m_{desc}(H)|$).

Figures (7.22.a-b) show the modification of the normalized values of J_C (defined as J_C/J_{C0} , where J_{C0} is the value J_C at $E_{ex}=0.0$ kV/cm) obtained at $H=0$ Oe (black circles), 150 Oe (blue squares) and 400 Oe (red rhombs) as a function of E_{ex} for the raw data of both the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) (open symbols) and the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) (solid symbols). As it is shown in figure (7.22.a), the fact that the $m(H)$ loops of the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) remained unaffected upon the application of E_{ex} (figures (7.20.a.i-iv)) is reflected to the negligible modification of the normalized J_C . On the contrary, the appearance of TMIs in the $m(H)$ loops of the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) and their variation upon increasing E_{ex} results to a respective modification in the normalized values of J_C . Figure (7.22.b) shows that the non-monotonic variation of the normalized J_C obtained at $H=150$ and 400 Oe is in perfect accordance with the respective variation of TMIs shown in figure (7.21.b). Specifically, at the $E_{ch,1} \approx 1.3$ kV/cm where TMIs are

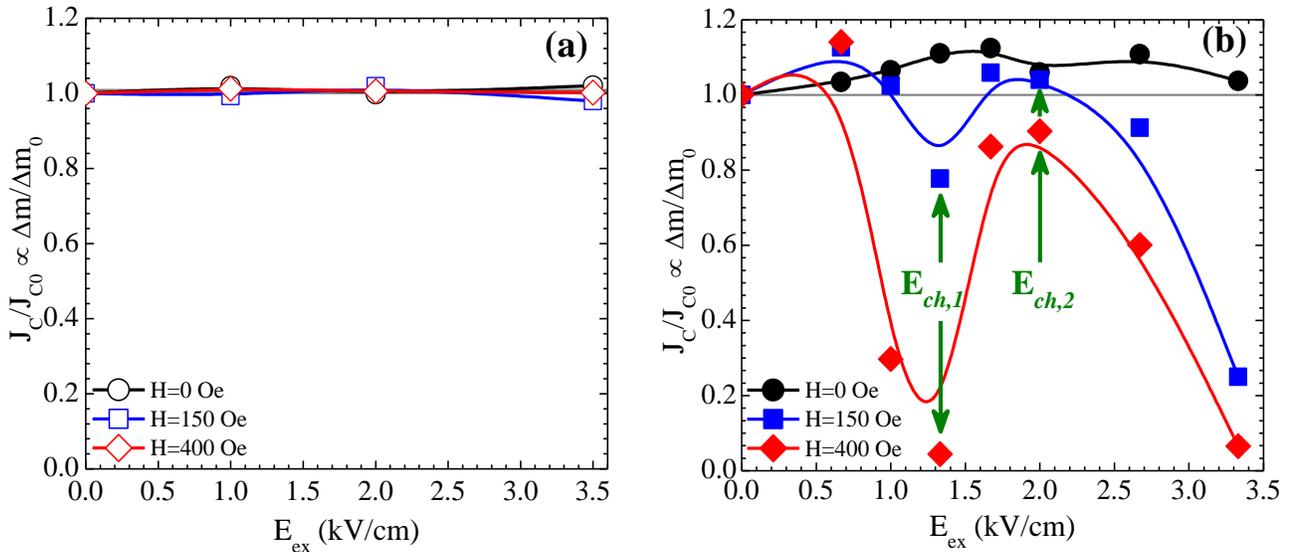


Figure 7.22: Variation of the normalized J_C (in respect to the J_{C0}) as a function of E_{ex} for $H=0, 150$ and 400 Oe for (a) Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) (open symbols) and (b) Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) (filled symbols). In both (a) and (b) the axis are the same in order to facilitate the direct comparison of the experimental data. In every case the lines serve as guides to the eye.

maximized locally the J_C obtains a local minimum value and at the $E_{ch,2} \approx 2.0$ kV/cm where TMIs are minimized the J_C obtains a maximum value that is equal to J_{C0} . Moreover, the increased number of TMIs at $E_{ex} > E_{ch,2}$ results to a progressive degradation in the normalized J_C .

This study continues with the investigation of the physical quantities related to the PMN-0.31PT substrate of these artificial structures that could motivate the variation of TMIs and therefore the consistent degradation of J_C upon increasing E_{ex} in Nb films. As it is expected the application of E_{ex} in these artificial structures causes primarily the macroscopic deformation of PMN-0.31PT substrates, which is delivered to the deposited Nb films causing the respective deformation of them. In order to estimate the induced deformation that is experienced from Nb films, it is appropriate to recall the strain-electric field curve $S_x(E_{ex})$ of the PMN-0.31PT. Figure (7.23.a) presents the $S_x(E_{ex})$ curve that was obtained along the x macroscopic axis of a PMN-0.31PT crystal by the progressive increase of E_{ex} from 0 up to 3.5 kV/cm. As it is shown in figure (7.23.a), at $E_{ex} = E_{ch,1}$ (≈ 1.3 kV/cm) the S_x exhibits a small peak of positive strain corresponding to a weak tensile strain (upward arrow), at $E_{ex} = E_{ch,2}$ ($= 2.0$ kV/cm) the strain returns to zero value (downward arrow), while for $E_{ex} > 2.0$ kV/cm the magnitude of the compressive strain is increased progressively. Using these data one could interpret the appearance of TMIs in terms of strain, since the non-monotonic variation of the number of TMIs (and thus of J_C) upon increasing E_{ex} seems to coincide with the behavior of the $S_x(E_{ex})$ curve. In particular, the peak of tensile strain ($S_x > 0$) at $E_{ex} = E_{ch,1}$ coincides with the local maximization of TMIs (local minimization of J_C), the return of S_x to zero value at $E_{ex} = E_{ch,2}$ coincides with the partial cessation of TMIs occurrences (local maximization of J_C) and eventually the increased magnitude of compressive strain ($S_x < 0$) at $E_{ex} > E_{ch,2}$ coincides with the respective increase in the number of TMIs (progressive degradation of J_C). Although it seems that the strain motivates the non-monotonic variation of TMIs and J_C , it can explain only partially our data, since the artificial structure that consists of a *polished* PMN-0.31PT does not exhibit any changes in the $m(H)$ loops upon applying E_{ex} . This significant difference between the two artificial structures suggests that the appearance of TMIs and therefore the degradation of J_C are related mostly to the surface morphological landscape of the *non-polished* PMN-0.31PT, which is fully transferred to the deposited Nb films.

To understand the influence of the morphological landscape of PMN-0.31PT on the appearance of TMIs it is appropriate to examine how the surface morphology (given by $\langle Sa \rangle$) is modified by the increase of E_{ex} . Figure (7.23.b) shows the evolution of $\langle Sa \rangle$ in respect to the applied E_{ex} for both the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) (blue open squares) and the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) (red spheres). At this point it should be stressed that a special protocol has been employed for these measurements, since the AFM measurements cannot be conducted with a biased E_{ex} due to the strong electrostatic interaction between the AFM tip and the accumulated charges on the surface of the sample. In particular, starting at a safe distance (≈ 1 mm) between the sample surface and the AFM tip a dc voltage was applied constantly for 1 minute, after zeroing the applied voltage the sample surface approaches the AFM tip (landing procedure) and finally an AFM image is obtained. After scanning the same area upon the consecutive increase of E_{ex} with the step of 0.25 kV/cm, one can estimate the evolution of $\langle Sa \rangle$ in respect to E_{ex} , where $\langle Sa \rangle$ refers to the mean value of Sa among three neighboring areas of $10 \times 10 \mu m^2$. As it is evident in figure (7.23.b) the $\langle Sa \rangle$ remain almost constant upon the application of E_{ex} in the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm), while on the contrary significant changes of $\langle Sa \rangle$ are recorded in the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm). Particularly in the latter case, starting from $E_{ex} = 0.0$ kV/cm the increase of E_{ex} causes the progressive reduction of $\langle Sa \rangle$ passing through a weak step at $E_{ex} = 1.30$ kV/cm (as shown between the two black dashed lines in figure (7.23.b)) and reaches a minimum value at $E_{ex} = 2.00$ kV/cm, while the further increase of E_{ex} results to the increase of $\langle Sa \rangle$ that becomes equal to the initial $\langle Sa \rangle$ value at $E_{ex} = 3.00$ kV/cm. Interestingly, the variation $\langle Sa \rangle$ (obtained from local AFM measurements) in respect to E_{ex} follows closely the behavior of $S_x(E_{ex})$ curve obtained from the local technique of piezoelectric

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

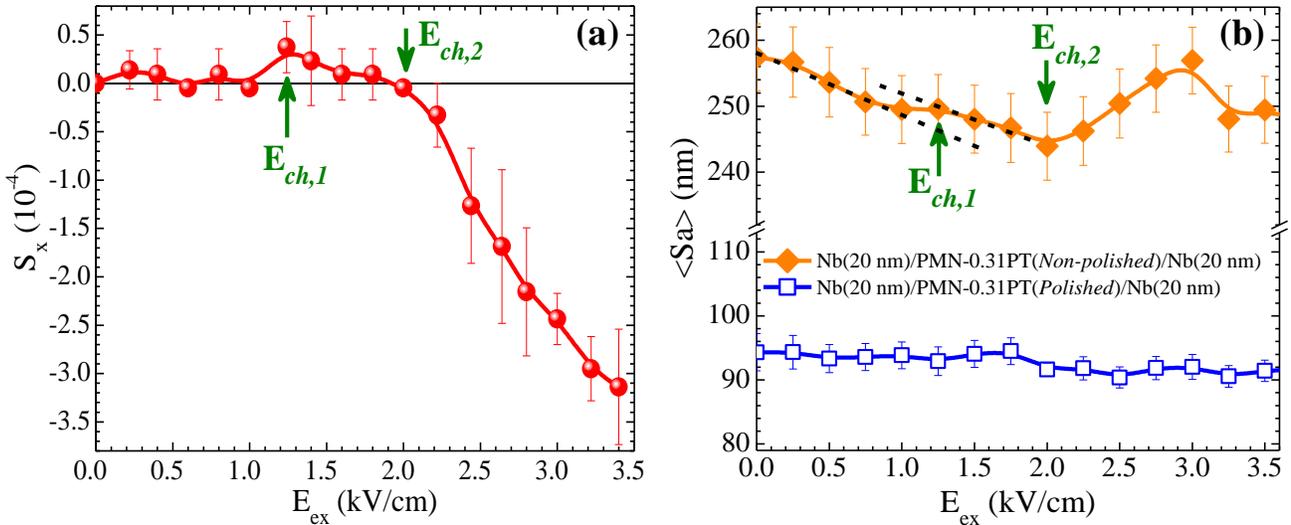


Figure 7.23: (a) $S_x(E_{ex})$ curve obtained from the local technique along the x dimension of a PMN-0.31PT sample. (b) The evolution of $\langle Sa \rangle$ in respect to the applied E_{ex} for both the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(20 nm) (blue open squares) and the Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm) (purple solid rhombs). The $\langle Sa \rangle$ is obtained as the mean value of Sa among three neighboring areas of $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. For comparison reasons, equivalent value range for the $\langle Sa \rangle$ are set before and after the break in the vertical axis.

characterization. In particular, the fact that both $E_{ch,1}$ and $E_{ch,2}$ in the $S_x(E_{ex})$ curve (figure (7.23.a)) coincide with the respective characteristic values of E_{ex} in the variation of $\langle Sa \rangle$ (orange solid rhombs in figure (7.23.b)) confirms that the modification of surface morphology is totally driven by the induced strain. It should be noted here that the local AFM measurements provide only qualitative proofs regarding the tendency of the modification of $\langle Sa \rangle$ and it is reasonable to consider that the magnitude of the respective changes of $\langle Sa \rangle$ when the E_{ex} is biased to the artificial structure are greater than these shown in figure (7.23.b).

To visualize how $\langle Sa \rangle$ changes upon the variation of E_{ex} on the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm), figure (7.24) presents both quantitative (figures (7.24.a.i)-(7.24.a.ii)) and qualitative (figures (7.24.b.i)-(7.24.b.iii)) results coming from AFM measurements. Figure (7.24.a.i) shows an AFM image of an area $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ that was obtained at $E_{ex}=0.0$ kV/cm. To quantify the surface modification, we have placed a straight horizontal line along a specific value, $x_0=4.3 \mu\text{m}$, of the x -axis in figure (7.24.a.i) (white thick line) and the height profile (z -axis) obtained across this line is presented in figure (7.24.a.ii) for three representative values of E_{ex} , that are $E_{ex}=0.0$ (solid black line), 1.25 (dashed blue line) and 2.0 (short-dashed red line) kV/cm. The data of figure (7.24.a.ii) prove that the application of E_{ex} motivates the development of strain in the entire volume of the PE material that, as expected, is accompanied by changes on the surface. Accordingly, upon application of E_{ex} , change of surface roughness is expected, as well. The surface modification upon the application of E_{ex} is presented qualitatively in figures (7.24.b.i)-(7.24.b.iii), where the AFM images refer to the $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ subarea of figure (7.24.a.i) (white dotted square) and they have been obtained at $E_{ex}=0.0$, 1.25 and 2.0 kV/cm, respectively. All figures (7.24.b.i)-(7.24.b.iii) exhibit the same height scale along the measured z -axis (see the colorbar that accompanies each of figure; $z_{max} \sim 1.6 \mu\text{m}$). From these data becomes apparent that the increase of E_{ex} causes a clear surface modification. For instance, focusing on the upper right side of figure (7.24.b.i) we see that upon increasing E_{ex} the area of low height (area with blue color) is progressively shifted at higher levels, figures (7.24.b.ii)-(7.24.b.iii), thus it gradually shrinks. This behavior justifies the observed reduction of $\langle Sa \rangle$ of the PMN-0.31PT(Non-polished) in figure (7.23.b). Given the fact that the morphological landscape of the PMN-0.31PT(Non-polished) is fully transferred to the deposited thin film of Nb with thickness 20 nm, it is reasonable to consider that the induced changes of Sa upon increasing E_{ex} are also experienced by the deposited Nb films.

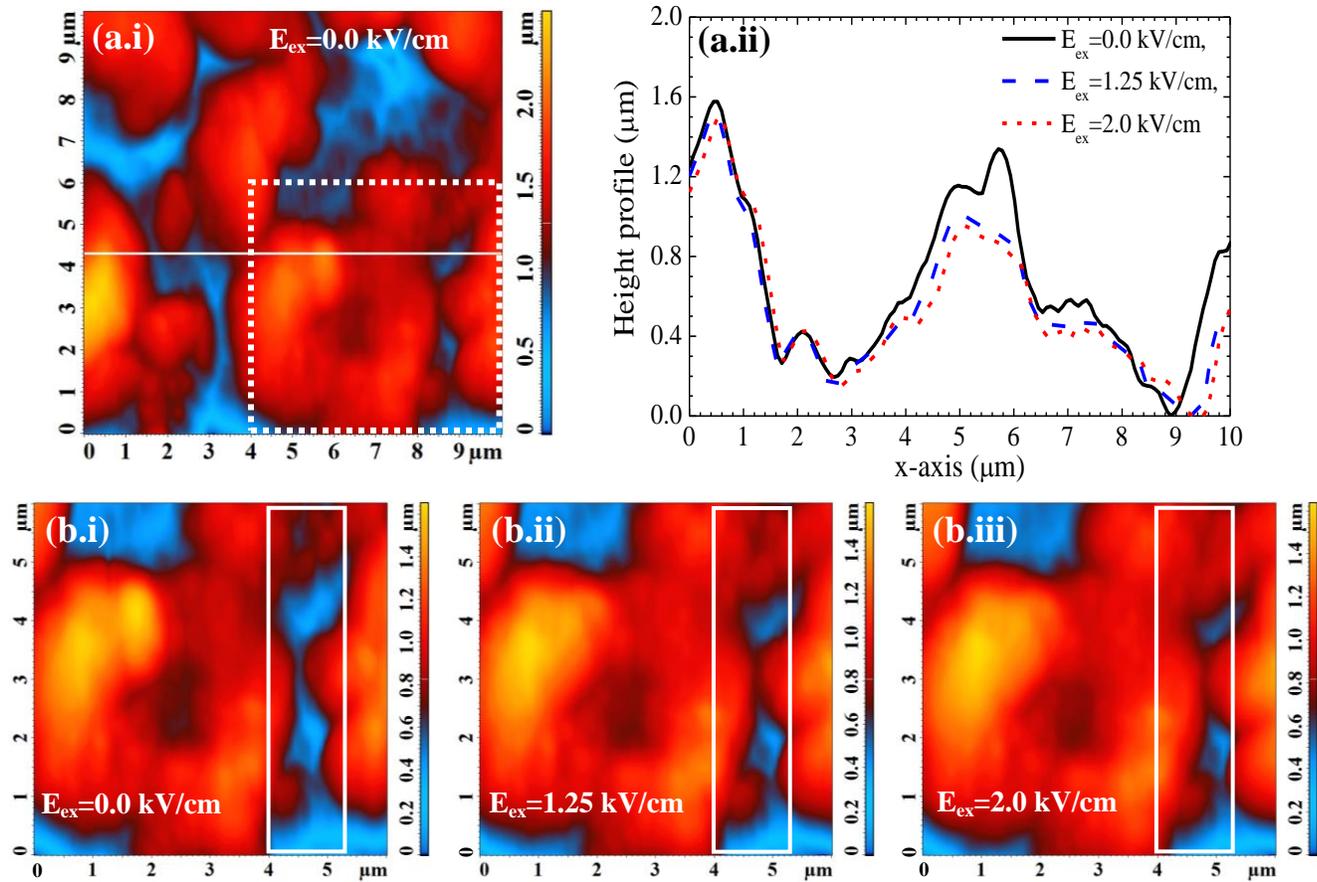


Figure 7.24: AFM data of the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm). (a.i) Representative AFM image $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ obtained at $E_{ex}=0.0$ kV/cm. (a.ii) The height profile along the white horizontal line in (a.i) for three representative values of the electric field, $E_{ex}=0.0$ (solid black line), 1.25 (dashed blue line) and 2.0 (short-dashed red line) kV/cm. (b.i)-(b.iii) Three AFM images $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ that refer to the subarea of (a.i) marked by the white dotted square and they have been obtained at $E_{ex}=0.0$, 1.25 and 2.0 kV/cm, respectively. The rectangular white shapes placed at the right side of panels (b.i)-(b.iii), serve as guides showing the modification of the morphological landscape.

Before proceeding to discuss the mechanism that motivates/promotes the appearance of TMIs and their non-monotonic variation upon increasing E_{ex} , let us first consider more closely the initial strain-free state, in respect to the application of E_{ex} , ($E_{ex}=0.0$ kV/cm) of the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(Non-polished)/Nb(20 nm) and especially the influence of Sa on the current-carrying capability of Nb thin films. The knowledge of the initial strain-free state of Nb thin films is important, since this state is delivered to the upcoming strain states of the artificial structure as E_{ex} increases and consequently it lays the foundation for understanding the origins of TMIs. It is well known that in thin SC films the distribution of the supercurrent differs drastically for the case of perfectly planar [21-25] and relatively rough [26-30] ones. Specifically, earlier studies in planar SC thin films have shown that the Sa may affect J_C in several ways, such as through the spatial variation of flux lines around the surface [26,27], the thickness d_{SC} modulation [28,29] and the enhanced contribution of the surface pinning against the volume pinning [27,30]. It should be noted that in these studies [26-30] the Sa is referred to SC thin films deposited on atomically flat substrates, meaning that the values of Sa are lower than their thickness d_{SC} . In the case of a SC thin film with extremely high $\langle Sa \rangle$ the flow of supercurrent across its surface is more difficult to be estimated and even in some cases there is not a continuous network to support the supercurrent flow all over its surface. Moreover, as mentioned in paragraph 5.3, the high Sa has two significant results on Nb thin film. The first is the thickness modulation of Nb thin film from its nominal value (d_{nom}) preserved on top of surface peaks to an effective value of thickness (d_{eff}) at

Piezoelectric modification of the superconducting properties of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures: experimental results

the lateral sides of morphological peaks and the second is the local redirection of the applied magnetic field (H) that has a nonzero perpendicular component (H_{norm}) at these parts of Nb thin film, which weakens the strength of the parallel magnetic field (H_{par}). Accordingly, the required surface conditions that promote either the pinning or the nucleation of flux lines can be satisfied at different areas across the surface of Nb thin films. This leads to the heterogeneous distribution of flux lines that accumulate at locations of the surface where the minimization of their free energy is ensured, creating flux spots (bundles of flux lines) [26]. Finally, one can easily conclude that the extremely high $\langle Sa \rangle$ suppresses the current-carrying capability of Nb, even when no E_{ex} is applied to the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm).

Apart from the low current-carrying capability of Nb thin films in the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) no TMIs have been recorded at $E_{\text{ex}}=0.0$ kV/cm, irrespectively of the value of the magnetic field, H . This means that the TMIs are triggered exclusively upon the application of E_{ex} . As we have shown experimentally in figure (7.23.b) the increase of E_{ex} changes the $\langle Sa \rangle$, which reflects respective changes in the morphological landscape of Nb thin films as shown in figures (7.24.b.i)-(7.24.b.iii). This means that both the effective thickness ($d_{\text{eff}}=d_{\text{nom}} \cdot \cos\theta$) and the strength of the local magnetic field $H_{\text{par}}=H \cdot \cos\theta$ are modified upon applying E_{ex} and thus the pinning conditions are also changed around the surface of Nb thin films. So, in terms of flux spots the application of E_{ex} is accompanied with the respective motion of flux spots to alternative positions that ensure the minimization of their free energy. The energy dissipation from the motion of flux spots releases a noticeable amount of thermal energy, which is absorbed by the Nb thin films and increases their temperature. This increase of temperature initiates a sequence that motivates and/or promotes the creation mechanism of TMIs (see details in paragraph 1.1.vi). Studies on the development of TMIs in Nb thin films that are based on magneto-optical measurements [31,32], have shown that TMIs are triggered and/or promoted at different sites across the surface of the SC and for different values of H . Hence, it is reasonable to consider that TMIs exhibit a clear local character and so their appearance can be justified consistently by experimental data originated from local techniques of characterization, such as in our case the measurements of strain and surface roughness upon applying E_{ex} .

Although the modification of the surface morphology upon applying E_{ex} may justify the appearance of TMIs, it cannot explain the non-monotonic variation of them as E_{ex} increases progressively. For the interpretation of the non-monotonic variation of TMIs (and thus of the non-monotonic modification of J_C) it should not be ignored the two-fold action of E_{ex} in Nb thin films, since the changes in $\langle Sa \rangle$ are primarily caused by the E_{ex} induced strain to the deposited Nb thin films. Hence, the appearance of TMIs (and thus the degradation of J_C) should be interpreted in terms of the combined variation of both strain and roughness that are tuned through E_{ex} . In this context, we distinguish three successive intervals in the entire range of E_{ex} , the first is for $E_{\text{ex}} \leq E_{\text{ch},1}$, the second is for $E_{\text{ch},1} < E_{\text{ex}} \leq E_{\text{ch},2}$ and the third is for $E_{\text{ex}} > E_{\text{ch},2}$. In the first interval and as E_{ex} increases, the magnitude of the induced volume strain is almost zero while $\langle Sa \rangle$ is decreased progressively (figure (7.23.b)) and thus the appearance of TMIs is caused by the modification of the surface morphology of Nb thin films. At $E_{\text{ex}}=E_{\text{ch},1}$ the appearance of a weak tensile strain ($S_x > 0$ in figure (7.23.a)) leads to the local maximization of the number of TMIs at this field. Continuing with the increase of E_{ex} in the second interval, the induced volume strain returns to zero at $E_{\text{ch},2}$, while the surface modification becomes more pronounced. Thus, the variation of the TMIs depends exclusively on the variation of $\langle Sa \rangle$. Under this light, the minimization of $\langle Sa \rangle$ at $E_{\text{ch},2} \approx 2.00$ kV/cm diminishes the influence of surface morphology on both d_{eff} and H_{par} and this is accompanied with the minimization of the recorded TMIs (maximization of J_C), but not with the complete cessation of them. As E_{ex} increases above the characteristic field $E_{\text{ch},2}$ the magnitude of the induced compressive volume strain obtains progressively higher values as also the $\langle Sa \rangle$ increase. So, in the third interval of E_{ex} the influence of strain (S_x) dominates the impact of $\langle Sa \rangle$, leading to the increase of TMIs (decrease of J_C) that seems to be saturated at $E_{\text{ex}}=2.70$ kV/cm (J_C becomes zero at $E_{\text{ex}}=3.30$ kV/cm).

References

- [1] D. J. Thompson, M. S. M. Minhaj, L. E. Wenger and J. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 529 (1995).
- [2] P. Kostic, *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 791 (1996).
- [3] D. J. Thompson, L. E. Wenger and J. T. Chen, *Phys. Rev. B* **54**, 16096 (1996).
- [4] M. A. de la Torre Lopez, *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 052503 (2006).
- [5] M. J. R. Sandim, *et al.*, *J. Supercond. Nov. Magn.* **23**, 1533 (2010).
- [6] F. Wang, S. W. Or, X. Zhao and H. Luo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 182001 (2009).
- [7] F. Martin, H. J. M. ter Brake, L. Lebrun, S. Zhang and T. Shroud, *J. Appl. Phys.* **111**, 104108 (2012).
- [8] S. Trommler, *et al.*, *New J. Phys.* **12**, 103030 (2010).
- [9] A. Herklotz, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **108**, 094101 (2010).
- [10] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [11] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [12] S. Y. Savrasov, D. Y., Savrasov and O. K. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 372 (1994).
- [13] V. V. Struzhkin, Y. A. Timofeev, R. J. Hemley and H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4262 (1997).
- [14] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
- [15] A. Umezawa, *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 7151 (1987).
- [16] J. W. Ekin, *Cryogenics* **20**, 611 (1980).
- [17] L. T. Summers, M. W. Guinan, J. R. Miller and P. A. Hahn, *IEEE Trans. Mag.* **27**, 2041 (1991).
- [18] D. C. van der Laan and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052506 (2007).
- [19] D. C. van der Laan, T. J. Haugan and P. N. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027005 (2009).
- [20] D. C. van der Laan, *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 072001 (2010).
- [21] C. P. Bean and J. L. Livingston, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 14 (1964).
- [22] E. J. Kramer and A. D. Gupta, *Philos. Mag.* **26**, 769-777 (1972).
- [23] E. Zeldov, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1428-1431 (1994).
- [24] D. Majer, *et al.*, *Physica C* **235**, 2765-2766 (1994).
- [25] M. Pissas and D. Stamopoulos, *Phys. Rev. B* **64**, 134510 (2001).
- [26] H. R. Hart and P. S. Swartz, *Phys. Rev.* **156**, (1967).
- [27] Cl. Kumar, M. G. Blamire, R. Doyle, A. M. Campbell and J. E. Evetts, *J. Appl. Phys.* **76**, 2361 (1994).
- [28] Ch. Jooss, *et al.*, *Physica C* **266**, 235-252 (1996).
- [29] Ch. Jooss, A. Forkl and H. Kronmuller, *Physica C* **268**, 87-94 (1996).
- [30] A. Pautrat, *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 224504 (2004).
- [31] I. S. Aranson, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037002 (2005).
- [32] V. V. Yurchenko, T. H. Johansen and Y. M. Galperin, *Low Temp. Phys.* **35**, 619-626 (2009).

Chapter 8

Perspectives for applications

During the last decades great effort has been paid to optimize the performance of advanced nonvolatile memory devices ^[1-3]. One of the competitive performances in memory technologies has been realized by magnetic random access memory (MRAM) devices ^[4] that utilize the switchable relative orientation of the magnetization among two ferromagnetic (FM) layers separated by an insulating nonmagnetic layer. The configuration of such MRAM devices are based on magnetic tunnel junctions artificial structures. In particular, the first generation of MRAM is based on a magnetic-field writing process, known as Magnetoresistive-RAM devices that are relatively slow and power consuming devices ^[5]. The second generation of MRAM is based on a spin-injection writing process, known as Spin Transfer Torque-RAM devices that succeeded to reduce the power consumption of the artificial structures, but their operation requires a relatively high threshold current density ^[6]. Aiming to reduce the energy that is needed in order to switch the orientation of magnetization of a FM layer, other materials such as multiferroics and magnetoelectric materials have been investigated ^[7-10] that enable the electric-field control of magnetization. Since natural multiferroics (i.e. BiFeO₃) are either limited by weak ferromagnetism at room temperature ^[11] or are effective only at low temperatures ^[12], one promising approach involves the magnetoelectric coupling through a strain-mediated coupling in PE/FM artificial structures ^[13-15].

In the ideal case, the PE/FM artificial structures should exhibit a switchable behavior of the orientation of magnetization upon applying E_{ex} at room temperature. As mentioned in Chapter 4, the PE/FM artificial structures offer the unique opportunity to examine the piezoelectric modulation of the magnetic properties in the interval of temperatures between 300 K and 10 K. However, if one focuses on possible technological applications that can be used at cryogenic conditions, the more suitable artificial structures (that are closely related to the PE/FM) are the ones consisting of a SC layer instead of a FM layer.

The systematic experimental and theoretical investigations of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures (expressed generally as PE/SC) studied in this PhD Thesis shed light to perspectives for possible practical applications. More specifically, the phenomenological model of $T_C(E_{ex})$ has a predictive worth that can be used for the appropriate design of relevant artificial structures to operate as sensor devices at cryogenic conditions. In practical terms, the $T_C(E_{ex})$ model can be used to estimate the threshold values of the three parameters, voltage (V_{app}), electric field (E_{ex}) and strain (S_y or S_x), necessary to quench superconductivity (i.e. 100% modification of T_C). This is presented in figure (8.1) for two artificial structures having the general planar topology SC/PE/SC studied here, as schematically illustrated in the satellite cartoons, figures (8.1.b.i) and (8.1.c.i). Specifically, figures (8.1.b.i) presents a SC/PE/SC artificial structure developed on a bulk PE substrate of thickness, $d_{PE} \approx 0.5$ mm (as the ones studied here), while figures (8.1.c.i) shows the case where the PE building unit is a comparatively thin film with thickness $d_{PE} \approx 1$ μ m. The E_{ex} and relevant strain, $S_y(E_{ex})$ necessary to quench superconductivity through the lattice distortion of the SC building units (schematically presented in figure (8.1.a.i) for low E_{ex} , $|S_y|$ and in figure (8.1.a.ii) for high E_{ex} , $|S_y|$) can be estimated from the extrapolation of relation $T_C(E_{ex})$ and from the $S_y(E_{ex})$ *global* data obtained for the same PMN-xPT substrate with $x=0.31$, respectively. These are shown in the relevant upper (E_{ex}) and lower ($|S_y|$) scales of figure (8.1.a). The estimated values are $E_{ex} \approx 12.0$ kV/cm and $|S_y| \approx 0.144$ %. These values should be the same for both artificial structures of figures (8.1.b.i) and (8.1.c.i), given that the underlying physical mechanism does not depend on the thickness of the PE bulk/film building unit. However, the relevant value of V_{app} needed to quench superconductivity depends strongly on the specific structure and dimensions of the SC/PE/SC artificial structure. For the planar SC/PE/SC topology discussed here, the reduction of the thickness of the PE

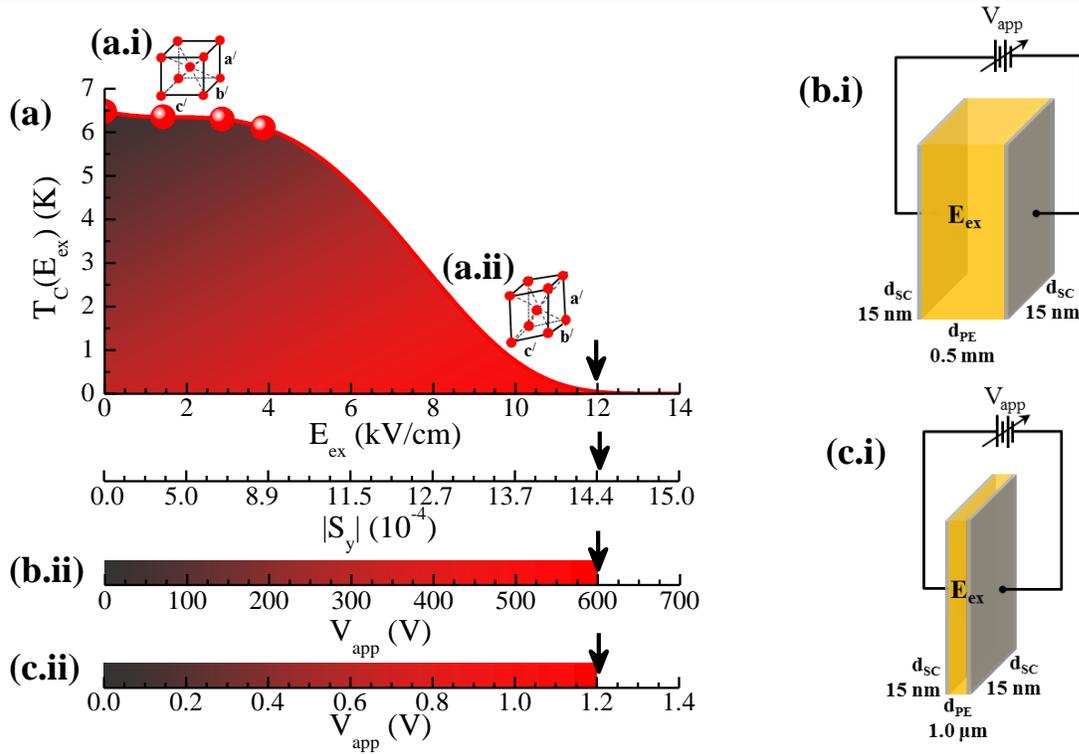


Figure 8.1: Estimation of the E_{ex} , S_y and V_{app} needed to safely quench superconductivity in SC/PE/SC artificial structures. (a) Extrapolation of the $T_C(E_{ex})$ relation used in the fitting of the experimental data of sample #1: Nb(15 nm)/PMN-0.31PT(Polished)/Nb(15 nm) (see paragraph 7.2 for more details) at high values of E_{ex} (upper scale) and strain S_y (lower scale) that are based on (b.i) a bulk PE substrate with thickness $d_{PE} \approx 0.5$ mm and (c.i) a comparatively thin PE layer with thickness $d_{PE} \approx 1.0$ μ m. (a.i-ii) Schematic illustration of the lattice distortion at low and at high values of E_{ex} . (b-c.i) and (b-c.ii) the relevant V_{app} differs drastically, (b.ii) $V_{app} \approx 600.0$ V for the artificial structure shown in (b.i), while (c.ii) $V_{app} \approx 1.2$ V for the one shown in (c.i).

building unit changes drastically V_{ex} , as shown in the respective satellite scales, figures (8.1.b.ii) and (8.1.c.ii). While for the case of a bulk PE crystal (figures (8.1.b.i)) it corresponds to the unpractical value $V_{app} \approx 600.0$ V (figures (8.1.b.ii)), for the case of the comparatively thin PE film (figures (8.1.c.i)) it decreases by three orders of magnitude to $V_{app} \approx 1.2$ V (figures (8.1.c.ii)), that practically is easily achievable.

Other issues of practical importance are the response of T_C at low H and the reversible/irreversible response of T_C upon removal/reversal of E_{ex} . Depending on the specific character of each application, operation at low magnetic fields and the reversible/irreversible response on electric fields can be advantageous [16-19]. The operation of the artificial structures PE/SC at low magnetic fields H has been already presented in Chapter 7. Referring to their reversible/irreversible response of T_C on E_{ex} , figures (8.2.a-b) present comparative experimental data of T_C vs E_{ex} for two artificial structures Nb(20 nm)/PMN-xPT(Polished)/Nb(20 nm), one with $x=0.31$ (high d_{ij} ; red lines and symbols) and one $x=0.27$ (low d_{ij} ; blue lines and symbols). In order to investigate the reversible/irreversible response of T_C these two artificial structures were used to study the evolution of T_C when the biased E_{ex} on different PMN-xPT substrates is inversed and increased at higher negative values. Specifically, figure (8.2.a) show data obtained along the ZFC branches at $H=2$ Oe, while figure (8.2.b) show data obtained along the FC branches at $H=5$ Oe. These experimental data prove that PMN-xPT substrates with different piezoelectric ability have different impact on T_C upon removing or inverting E_{ex} . In particular, the PMN-0.31PT with high d_{ij} imposes the irreversibility of the $S_y(E_{ex})$ response on the $T_C(E_{ex})$ of the outer Nb films. This irreversible response of T_C can be quantified by the relative difference of T_C (ΔT_C) between the two states obtained at $E_{ex}=0$ kV/cm, the initial state at $E_{ex}=0$ kV/cm and the state after removing E_{ex} . The irreversible response of T_C (vertical black arrows in figures (8.2.a-b)) in artificial structures composed of PMN-0.31PT is on the order of 300 mK (220 mK) from the data obtained along ZFC (FC) branches, as shown in figure (8.2.a) (figure (8.2.b)). It should be noted that the

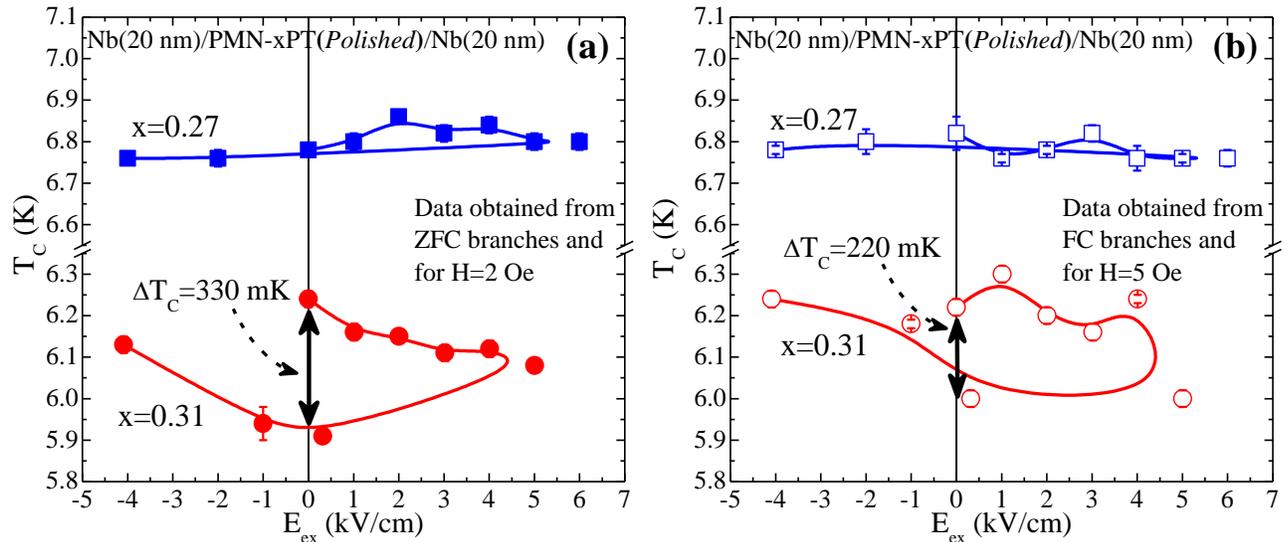


Figure 8.2: Comparative experimental data of T_C vs E_{ex} for two Nb(20 nm)/PMN-xPT(Polished)/Nb(20 nm) artificial structures composed of PMN-xPT substrates with $x=0.31$ and with $x=0.27$. The experimental data were obtained along (a) the ZFC branches for $H=2$ Oe and (b) the FC branches for $H=5$ Oe. The vertical black arrows indicate the degree of hysteresis in the values of T_C between the two states obtained at $E_{ex}=0$ kV/cm. In both (a) and (b) the scale before and after brake is the same, while the lines are guides to the eye.

increase of E_{ex} at higher negative values increases progressively the T_C that ultimately approaches the T_{C0} value at $E_{ex}=-4.0$ kV/cm. This increase of T_C can be justified by the opposite behavior of the induced strain in Nb films between the two branches of E_{ex} . In particular, the induced strain along the positive branch of E_{ex} is characterized as a compressive strain causing the reduction of T_C , while along the negative branch of E_{ex} the induced strain is characterized as tensile strain justifying the increase of T_C . On the contrary, artificial structures composed of PMN-0.27PT substrates with low d_{ij} exhibit negligible irreversibility in their $T_C(E_{ex})$.

Another possible application can be emerged if one utilizes the Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures in a reverse way, that is, towards the examination of piezoelectricity in PMN-xPT materials. Due to the limited experimental studies regarding the behavior of PMN-xPT materials at low temperatures, the artificial structures Nb/PMN-xPT/Nb consists a suitable system to investigate fundamental issues of piezoelectricity at cryogenic conditions. The results of this PhD Thesis indicate both qualitatively and quantitatively that the modification of the macroscopic superconducting properties is driven from the induced piezoelectric strain in Nb films upon the variation of E_{ex} applied on the artificial structures. Qualitatively, the characteristic points in the $S(E_{ex})$ curves of the piezoelectric constituents are accurately imprinted on the respective $T_C(E_{ex})$ curves of the superconducting constituent and quantitatively the magnitude of the piezoelectric modification of T_C follows tightly the piezoelectric ability of the PMN-xPT. Hence, one can safely use the experimental data of T_C vs E_{ex} to estimate indirectly the in-plane piezoelectric coefficient d_{zx} (or equivalently d_{zy}) of the PMN-xPT material at low temperatures (below 10 K). Figures (8.3.a-b) show representative results regarding the variation of the normalized values of T_C (using the dimensionless term $\Delta T_C/T_{C0}$, where $\Delta T_C \equiv T_C - T_{C0}$) upon applying E_{ex} in two artificial structures that are consisting of Nb films with thickness 15 nm and of PMN-xPT substrates with $x=0.31$ and $x=0.27$, respectively. It should be noted that the choice of the dimensionless term $\Delta T_C/T_{C0}$ to express the piezoelectric modification of T_C was made purposely, since in this representation of data the units of the linear slope can be easily transformed into pm/V that is the unit system of the piezoelectric strain coefficients d_{ij} . Obviously, the linear slope of the T_C vs E_{ex} data points reflects directly the degree of the piezoelectric modification of T_C and thus the use of a substrate PMN-0.31PT (PMN-0.27PT) is accompanied with a linear fit of relatively high (low) slope. In particular, the linear slope of the T_C vs E_{ex} data that refer to the artificial structure composed of a PMN-0.31PT (PMN-0.27PT) is equal to $-111.42 \cdot 10^3$ pm/V ($-60.47 \cdot 10^3$ pm/V), as shown by the red dashed line in figure (8.3.a) (blue dashed line in figure (8.3.b)).

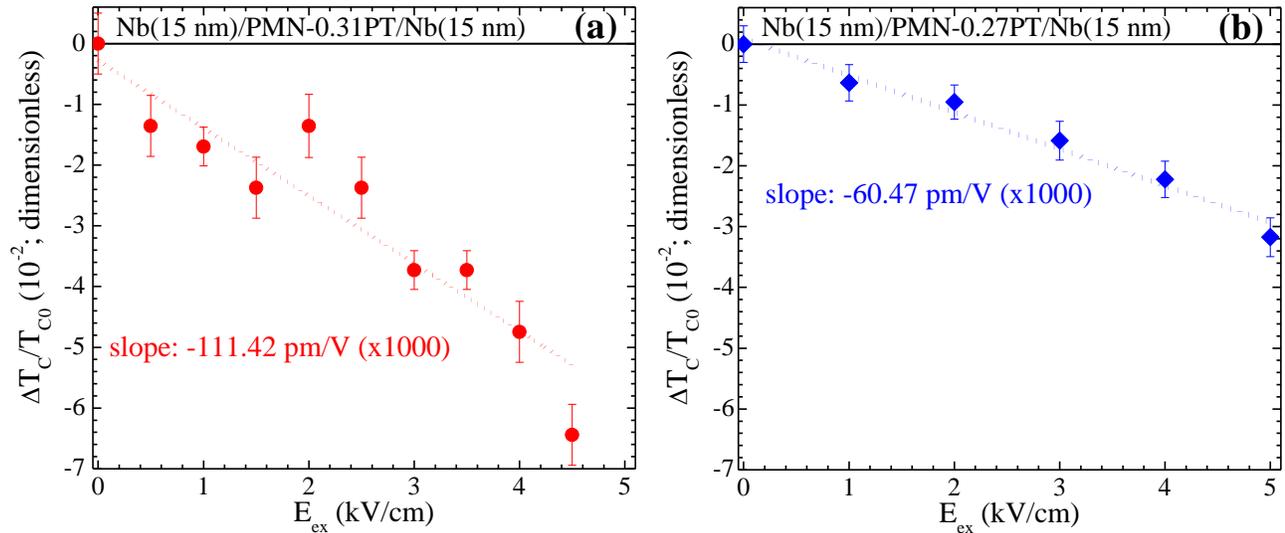


Figure 8.3: Representative experimental data of T_C vs E_{ex} of two Nb(15 nm)/PMN-xPT/Nb(15 nm) artificial structures composed of a (a) PMN-0.31PT and (b) PMN-0.27PT. The red dotted line in (a) and the blue dotted line in (b) are the linear fit of the respective experimental data.

According to the literature (see details in paragraph 1.2.iv and references within) the piezoelectric strain coefficient at low temperatures ($T=10$ K) is reduced by an order of magnitude, thus the expected value of d_{zx} of a PMN-0.31PT (PMN-0.27PT) should be around -150 pm/V (-70 pm/V). Assuming that this indirect method for the piezoelectric characterization influences the estimation of d_{zx} by a factor of 1000, we observe that the calculated values of d_{zx} are approximately equal to the expected ones in each PMN-xPT sample.

The systematic experimental study and the phenomenological modeling approach used in this PhD Thesis is generic and paves the way for understanding the underlying physical mechanisms in any SC/PE artificial structure. Given that many questions are currently open in SC/PE hybrids, this work can assist to resolve them, ultimately promoting the development of relevant cryogenic devices.

References

- [1] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [2] A. Kingon, *Nature London* **401**, 658 (1999).
- [3] L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac and D. Weller, *Nature London* **410**, 444 (2001).
- [4] S. S. P Parkin, *et. al*, *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- [5] J. Åkerman, *Science* **308**, 508-510 (2005).
- [6] D. C. Ralph and M. D. Stiles, *J. Magn. and Magn. Mat.* **320**, 1190-1216 (2008).
- [7] W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759-765 (2006).
- [8] R. Ramesh and N. Spaldin, *Nat. Mater.* **6**, 21-29 (2007).
- [9] M. Bibes and A. Barthélémy, *Nat. Mater.* **7**, 425-426 (2008).
- [10] A. Chanthbouala, *et. al.*, *Nat. Nanotech.* **7**, 101-104 (2012).
- [11] J. Wang, *et. al.*, *Science* **299**, 1719-1722 (2003).
- [12] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6**, 13-20 (2007).
- [13] J.-W. Lee, S.-C. Shin and S.-K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2458–2460 (2003).
- [14] N. Lei, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 012404 (2011).
- [15] T. H. E. Lahtinen, K. J. A Franke and S. Van Dijken, *Sci. Rep.* **2**, 258 (2012).
- [16] P. P. Freitas, R. Ferreira, S. Cardoso and F. Cardoso, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 165221 (2007).
- [17] B. G. Park, *et al.*, *Nature Mater.* **10**, 347 (2011).
- [18] E. Aristomenopoulou and D. Stamopoulos, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 2321 (2015).
- [19] A. V. Silva, *et al.*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **72**, 10601 (2015).

Chapter 9

Conclusions

The basic goal of this PhD Thesis is to investigate the piezoelectric modification of superconductivity in artificial structures that combine two Nb films (that are the superconducting constituents) with a bulk PMN-xPT substrate (that is the piezoelectric constituent) and thus they are denoted as Nb/PMN-xPT/Nb. Prior to the detailed study of these artificial structures special emphasis was paid on the thorough characterization of them and of the building blocks that compose them. Moreover, similar artificial structures consisting of a PMN-xPT substrate and of two ferromagnetic films of Co have been studied upon the application of E_{ex} . The main conclusions drawn from this PhD Thesis are presented below in detail.

I. Piezoelectric modulation of the magnetic properties of Co/PMN-xPT/Co artificial structures

Motivated by the lack of knowledge regarding the piezoelectric ability of PMN-xPT substrates at low temperatures, introductory and exploratory experiments have been performed in artificial structures Co/PMN-xPT/Co consisting of Co films with thickness $d_{Co}=30$ nm upon applying electric field (E_{ex}).

The first artificial structure Co(30 nm)/PMN-0.29PT/Co(30 nm) has been used to investigate the modulation of H_C and m_{sat} upon the increase of E_{ex} at three representative temperatures, $T=300, 150$ and 10 K. Detailed $m(H)$ measurements for various E_{ex} demonstrated that H_C is affected strongly only at $T=10$ K reaching a reduction on the order of -9.4% , while m_{sat} is affected slightly at $T \leq 150$ K reaching a reduction on the order of -4.0% . Two mechanisms can justify qualitatively the modulation of H_C . The first mechanism is related to the modulation of magnetic domains, since the induced deformation to Co films may change d_{Co} , which subsequently affects the size and the population of magnetic domains. The second mechanism is related to the modification of the pinning forces of magnetic domains that are affected from the induced strain in Co films. Regarding the modulation of m_{sat} the recorded modulation can be ascribed to changes of the magnetic anisotropy due to shape anisotropy, since the induced deformation of Co films may change the magnetic anisotropy from in-plane ($d_{Co} < 30-50$ nm) to out-of-plane ($d_{Co} > 30-50$ nm) or vice versa. Moreover, these experimental data evidence that the degree of H_C and m_{sat} modulation faints as temperature increases, proving that the thermal energy dominates all other relevant energy scales.

The second artificial structure Co(30 nm)/PMN-0.31PT/Co(30 nm) has been used to investigate the modulation of m_{rem} upon applying E_{ex} in the whole temperature range from 300 K down to 10 K. The experimental data revealed that m_{rem} is degraded through the occurrence of magnetic instabilities that appear only at $E_{ex} \neq 0$ kV/cm and are facilitated as E_{ex} increases. However, these magnetic instabilities are completely ceased below the characteristic temperature $T_{ces} \approx 170$ K even for the maximum applied field $|E_{ex}|=5$ kV/cm. The comparison between the temperature evolutions of both the m_{rem} and the piezoelectric properties of PMN-xPT substrate, indicates that the magnetic instabilities are motivated by the coupling of the magnetic domains of the Co films with the ferroelectric domains of the PMN-xPT substrate. Finally, the study of both artificial structures indicates that PMN-xPT can operate effectively as piezoelectric substrates at low temperatures.

II. Characterization of PMN-xPT samples

The PMN-xPT samples used in this PhD Thesis as the PE constituents, are categorized into two main groups, the first group contains PMN-xPT with $x=0.31$ (PMN-0.31PT) and the second with $x=0.27$ (PMN-0.27PT).

The crystallographic characterization obtained by means of XRD, shows that the PMN-0.31PT samples were cut along the $[110]$ crystallographic direction, while the PMN-0.27PT samples were cut along

the [001] crystallographic direction. The morphological characterization of these samples obtained by means of AFM, shows that the $\langle Sa \rangle$ value of PMN-xPT with *non-polished* (*polished*) surfaces is equal to 291 nm (44 nm). Regarding the piezoelectric characterization of the PMN-xPT samples a new technique that utilizes a conventional optical microscope for the *local* observation of deformation, has been employed in order to record the strain-electric field curves, $S(E_{ex})$. The experimental results coming from this *local* technique show that the maximum obtained value of strain at $E_{ex}=8.5$ kV/cm along the x-axis of a PMN-0.31PT sample is equal to 0.11 %, while the respective value of strain for a PMN-0.27PT sample was approximately two times lower and equal to 0.06 %. This difference indicates the different electro-mechanical ability of these samples and is fully ascribed to their composition x, since PMN-0.31PT (PMN-0.31PT) is placed inside (outside) the morphotropic phase boundary wherein the electro-mechanical properties are optimum. These results were confirmed by obtaining the respective $S(E_{ex})$ curves from another technique of piezoelectric characterization.

III. Characterization of Nb films deposited on Si substrates

The depositions of Nb films on Si substrates were intended to clarify two issues. The first issue is to investigate the influence of deposition conditions on the superconductive quality of Nb films and the second issue is to study the superconducting properties of Nb films deposited on atomically flat substrates.

Regarding the deposition conditions, the implementation of the cryotrapping protocol succeeded to optimize the pressure inside the chamber before starting depositions ($P_{dep} \sim 7 \cdot 10^{-8}$ Torr) for almost an order of magnitude when compared with the respective pressure where no external cryo-cooling was used ($P_{dep} \sim 5 \cdot 10^{-7}$ Torr). In order to investigate the influence of deposition conditions on the superconducting properties of Nb films a sample series Si/Nb(d_{Nb}) have been constructed after the repeated depositions of Nb films with thickness $d_{Nb}=5$ nm under different vacuum conditions during one month. By examining the values of T_C in respect to P_{dep} and to vacuum improvement $\Delta P = |P_{dep} - P_0|$ (P_0 is the base pressure of chamber) it was concluded that the implementation of cryotrapping protocol optimizes the superconductive quality of Nb films.

Regarding the investigation of the superconducting properties of Nb films, a sample series of Si/Nb(d_{Nb}) have been prepared by employing the cryotrapping protocol for the depositions and by varying systematically the thickness d_{Nb} between 3 and 100 nm. The crystallographic characterization indicates the optimum crystalline quality of Nb films that are oriented along the [110] crystallographic directions. The experimental data of T_C versus d_{Nb} (size effect of T_C) confirm the expected reduction of T_C upon the decrease of d_{Nb} and it was found that the size effect of T_C can be described theoretically from the modified McMillan model. It is worth noting that the optimization of vacuum conditions leads to the preservation of superconductivity in extremely thin Nb films, for instance Nb films with $d_{Nb}=3$ nm exhibit $T_C=2.9 \pm 0.4$ K. From the study of $H_{C2}(T)$ versus d_{Nb} (size effect of $H_{C2}(T)$) two conclusions have been emerged. The first is that the $H_{C2}(T)$ lines are shifted downwardly when d_{Nb} increases and the second one is that the curvature of the $H_{C2}(T)$ lines changes progressively from the standard square-root law $\propto (1-T/T_C)^{0.5}$ at $d_{Nb} < 50$ nm to the linear law $\propto (1-T/T_C)$ at $d_{Nb} \geq 50$ nm. The estimated values of $\xi(0)$ through the extrapolation of the appropriate $H_{C2}(T)$ expression at $T=0$ K are in excellent agreement with the values reported in the literature.

IV. Superconducting characterization of Nb films deposited on PMN-xPT substrates

For the preparation of the final artificial structures studied in this PhD Thesis, Nb films with the same thickness d_{Nb} have been deposited on both surfaces of each PMN-xPT substrate. Since the surface morphology of PMN-xPT substrates is expected to affect the superconducting properties, the superconducting characterization of the Nb/PMN-xPT/Nb is crucial before performing the measurements upon applying E_{ex} .

For the investigation of the superconducting properties of Nb films deposited on PMN-xPT substrates with different $\langle Sa \rangle$, a sample series of Nb/PMN-xPT/Nb has been prepared by employing the cryotrapping

protocol for the depositions and by varying systematically the thickness d_{Nb} between 3 and 100 nm. The depositions of Nb films have been performed on Si substrates (zero $\langle Sa \rangle$) and on PMN-xPT substrates of *polished* (exhibiting relatively low $\langle Sa \rangle$) and *non-polished* (exhibiting relatively high $\langle Sa \rangle$) surfaces. This study shows that in general the increased $\langle Sa \rangle$ weakens superconductivity. However, the increased $\langle Sa \rangle$ is not a restrictive parameter that suppresses superconductivity totally. More specifically, three parameters of superconductivity have been examined as a function of $\langle Sa \rangle$, the T_C , the transition width ΔT_C and the $H_{C2}(T)$ line. As it is anticipated, the non-zero $\langle Sa \rangle$ degrades the T_C of Nb films of the same d_{Nb} and this degradation follows consistently the increasing $\langle Sa \rangle$ of substrates. In particular, superconductivity in Nb films is suppressed at $d_{crit} \cong 2$ nm when using Si substrates and at $d_{crit} \cong 4-6$ nm when using PMN-xPT substrates with *polished* and *non-polished* surfaces. Regarding the transition width ΔT_C that is related to the quality of Nb films, the experimental data show that the increased $\langle Sa \rangle$ (imposed to Nb films through using PMN-xPT substrate with *non-polished* surfaces) results to a wider ΔT_C which indicates the lowering of the superconducting quality in Nb films. Moreover, the increased $\langle Sa \rangle$ result to the reduction of $H_{C2}(T)$ line and this reduction becomes more pronounced at thinner Nb films (i.e. $d_{Nb}=15$ nm). These results were interpreted by a toy model that explains qualitatively the influence of $\langle Sa \rangle$ on the superconducting properties. This toy model is based on: (i) the thickness modulation of Nb films deposited on substrates with rough surfaces from the nominal value of thickness to an effective lower value of thickness at the lateral sides of morphological heights and (ii) the local parallel-to-normal reconfiguration of magnetic field that has a nonzero perpendicular component at the parts of Nb films deposited at the lateral sides of morphological heights.

V. Piezoelectric modification of T_C in Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures

The piezoelectric modification of T_C in Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures has been examined in respect to the variation of two parameters, the magnitude of piezoelectric strain coefficients of PMN-xPT and the thickness of Nb films. In the latter case, the experimental results are further investigated by the theoretical model $T_C(E_{ex})$ that allows the study of the modified microscopic parameters of superconductivity.

The influence of the magnitude of piezoelectric coefficients

To reveal the influence of the magnitude of piezoelectric strain coefficients in the modification of T_C in Nb films, two Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures consist of PMN-xPT samples with different piezoelectric ability have been prepared. These PMN-xPT samples are the PMN-0.31PT and the PMN-0.27PT and they were used as substrates for the deposition of Nb films with thicknesses $d_{Nb}=15$ and 20 nm. The experimental results of these artificial structures demonstrated that the piezoelectric modification of T_C follows tightly the electro-mechanical ability of the employed PMN-xPT substrate. In particular, for each thickness of Nb films the optimized piezoelectric properties of PMN-0.31PT resulted to a stronger T_C modification than the respective modification caused from the less piezoelectrically active substrate PMN-0.27PT. Specifically, from the data obtained along ZFC (FC) branches the maximum percentage modification of T_C in artificial structures consisting of PMN-0.31PT is equal to -4.9 % (-5.9 %) when $d_{Nb}=15$ nm and to -2.9 % (-3.2 %) when $d_{Nb}=20$ nm. The values of the maximum percentage modification of T_C in artificial structures consisting of PMN-0.27PT are equal to -2.3 % (-2.3 %) when $d_{Nb}=15$ nm and to -1.2 % (-1.4 %) when $d_{Nb}=20$ nm.

The influence of Nb film thickness

To reveal the influence of Nb film thickness d_{Nb} in the modification of T_C , a series of Nb/PMN-xPT/Nb artificial structures consist of PMN-0.31PT substrates and of Nb films with thickness $d_{Nb}=15, 20, 50$ and 100 nm have been prepared. From this study two major inferences have been drawn. The first conclusion refers to the dependence of the magnitude of T_C modification on thickness d_{Nb} . It was found that as thickness d_{Nb} increases the induced strain from PMN-0.31PT affects less part of the entire volume of Nb films and thus the magnitude of T_C modification is degraded progressively. Specifically, the maximum recorded reduction of T_C

(percentage modification of T_C) is equal to 337 mK (-5.8 %) for $d_{Nb}=15$ nm, to 155 mK (-2.5 %) for $d_{Nb}=20$ nm, to 60 mK (-0.8 %) for $d_{Nb}=50$ nm and finally to zero for $d_{Nb}=100$ nm. Moreover, this dependence of the magnitude of T_C modification on the thickness d_{Nb} influences the range of E_{ex} wherein superconductivity of Nb films is preserved. In particular, it was found that artificial structures consisting of relatively thin Nb films are more sensitive into modifying T_C upon applying a small E_{ex} and this behavior is progressively fade out when d_{Nb} increases. The second conclusion refers to the characteristic electric field at $E_{ex}\approx 2.0$ kV/cm that appears to the $T_C(E_{ex})$ curves of all artificial structures. Specifically, in the artificial structures with $d_{Nb}\leq 20$ nm this characteristic field evidences the crossover (and/or non-monotonic) behavior of $T_C(E_{ex})$ curves and in the artificial structures with $d_{Nb}\geq 50$ nm the T_C is reduced when the applied E_{ex} exceeds this characteristic field. It was found that this characteristic E_{ex} originates from the PMN-0.31PT and this finding proves that the modification of T_C in these artificial structures depends exclusively on the in-plane strain of the PMN-0.31PT.

Theoretical exploitation of the experimental data T_C versus E_{ex}

For the theoretical exploitation of the experimental data of T_C versus E_{ex} a phenomenological approach has been proposed. This phenomenological approach emerges after taking into account the appropriate strain dependence of the microscopic parameters of superconductivity (involved in the T_C expression) and by introducing the constitutive equations $S(E_{ex})$ of piezoelectricity to these trial functions. The phenomenological approach $T_C(E_{ex})$ succeeded to reproduce accurately (with $R^2>92$ %) the experimental data of all Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures. Regarding the piezoelectric modification of the microscopic parameters of superconductivity in Nb films it was found that the increase of E_{ex} causes the decrease of the attractive potential λ , the increase of the repulsive potential μ^* , the decrease of the interaction potential $N(0)V$ and the increase of mean phonon frequency ω_{in} for all d_{Nb} . Qualitatively the modification of these microscopic parameters justifies fully the reduction of T_C in the artificial structures upon increasing E_{ex} , while quantitatively the variation of their values lies within reasonable limits ($1.0\leq\lambda\leq 1.5$, $0.103\leq\mu^*\leq 0.124$, $0.43\leq N(0)V\leq 0.56$ and $51\leq\omega_{in}\leq 91$). Furthermore, the modification of the microscopic parameters exhibits a sensible behavior in respect to thickness d_{Nb} , which means that in relatively thin Nb films they are modified strongly upon applying E_{ex} and this behavior fades out as d_{Nb} increases.

VI. Piezoelectric modification of J_C in Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures

In order to isolate the influence of the induced piezoelectric strain only on J_C two artificial structures that exhibit only minor changes in T_C upon applying E_{ex} , have been investigated. These artificial structures are consisting of Nb films with thicknesses $d_{Nb}=50$ and 100 nm.

Starting with the artificial structure composed of Nb films with thickness $d_{Nb}=100$ nm, the detailed study of $m(H)$ loops obtained upon increasing the E_{ex} up to +5 kV/cm shows minor changes. In particular, the piezoelectric modification of J_C at relatively high magnetic fields is on the order of -2 %, while at low magnetic fields the respective modification of J_C is negligible. The results of J_C versus E_{ex} are similar to the respective results of T_C versus E_{ex} of this artificial structure Nb(100 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(100 nm) and thus the unaffected J_C upon increasing E_{ex} is attributed to the increased thickness of Nb films. On the other hand, the artificial structure Nb(50 nm)/PMN-0.31PT/Nb(50 nm) exhibit considerable changes in the $m(H)$ loops obtained upon increasing E_{ex} up to +5 kV/cm. The data obtained at $T=6$ K ($T=T_C-1.3$ K) and at $T=5$ K ($T=T_C-2.3$ K) show that the piezoelectric modification of J_C follows a non-monotonic reduction. Within this non-monotonic variation, the J_C exhibits an improvement in its values (local maximum) at $E_{ex}=2.0$ kV/cm that exceeds initial value J_{C0} , while after passing through J_{C0} at $E_{ex}=3.0-4.0$ kV/cm the J_C is reduced approximately to the 15 % of J_{C0} at $E_{ex(max)}=5.0$ kV/cm. The local maximum of J_C at $E_{ex}=2.0$ kV/cm is more pronounced in the data obtained at $T=5$ K, while also the respective $m(H)$ loops obtained at $T=5$ K are accompanied with the appearance of TMIs along the descending branch of H . The variation of the number of

TMIs upon increasing E_{ex} exhibits a local maximum at 2.0 kV/cm, which is ascribed to the flow of an enhanced J_C (due to the local maximization of J_C at 2.0 kV/cm) that cannot be supported by Nb films. Both the return of J_C at J_{C0} when $E_{ex}=3.0-4.0$ kV/cm and its reduction at $E_{ex(max)}=5.0$ kV/cm are reflected directly by the number of TMIs that remained at a minimum level in this range of E_{ex} , meaning that these reduced values of J_C can be supported from Nb films. For the theoretical exploitation of these results a phenomenological approach that combines the constitutive equations $S(E_{ex})$ with a well-defined expression of $J_C(S)$ has been used. The phenomenological approach of $J_C(E_{ex})$ succeeded to reproduce accurately the experimental results.

VII. The impact of substrate's surface morphology on the piezoelectric modification of the superconducting properties in Nb/PMN-0.31PT/Nb artificial structures

In order to disclose the impact of substrate's surface roughness (Sa) on the piezoelectric modification of both the T_C and the J_C , the results of the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) (PMN-0.31P with low Sa) are compared directly to the respective results of the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) (PMN-0.31P with high Sa).

Experimental results of $T_C(E_{ex})$

The overall reduction of T_C (percentage modification of T_C) upon the application of $E_{ex(max)}=4.0$ kV/cm to the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) is equal to 400 mK (-6.0%). Although it seems that the piezoelectric modification of T_C is not seriously affected by the increased Sa of the PMN-0.31PT substrate, the high Sa reveals an intense non-monotonic variation of T_C . The optimum $T_C(E_{ex})$ fitting curve (that combines the quadratic expressions of both the $S(E_{ex})$ and the $\omega_{in}(S)$) unveils two characteristic electric field, one at $E_{ex}^{dip} \approx 1.5$ kV/cm that evidence a pronounced dip of T_C and another one at $E_{ex} \approx 2.5$ kV/cm that evidence an upturn of T_C at higher value. It was confirmed experimentally that these characteristic fields of the $T_C(E_{ex})$ curve originate exclusively from the PMN-0.31PT substrate (by using data coming from both the *local* and the *global* technique of strain measurements) and eventually one could invoke that the *extrinsic* factor of Sa motivates the intense non-monotonic variation of T_C .

Experimental results of $J_C(E_{ex})$

The Sa of the PMN-0.31PT substrate plays crucial role in the piezoelectric modification of J_C . In particular, the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Polished*)/Nb(20 nm) (PMN-0.31PT with low Sa ; $\langle Sa \rangle \approx 44$ nm) shows no indications of J_C modification upon applying E_{ex} , while on the contrary the artificial structure Nb(20 nm)/PMN-0.31PT(*Non-polished*)/Nb(20 nm) (PMN-0.31PT with high Sa ; $\langle Sa \rangle \approx 290$ nm) exhibits a significant degradation of J_C through the development of TMIs in Nb thin films upon increasing E_{ex} . The variation of TMIs exhibits a non-monotonic increase on E_{ex} , thus causing the respective non-monotonic degradation of J_C . In order to explain this non-monotonic variation we studied the evolution of the physical quantities related to the PMN-0.31PT with E_{ex} . These quantities are the volume strain and the $\langle Sa \rangle$ that are experienced by the deposited Nb thin films and they are tuned through applying E_{ex} . Finally, based on the reduced current-carrying capability of Nb thin films deposited on a rough PMN-0.31PT crystal, we ascribe the appearance of TMIs to the modified $\langle Sa \rangle$ that promotes the creating mechanism of TMIs and we interpret the non-monotonic variation of TMIs and thus of J_C by considering the combined variation of both volume strain and modified $\langle Sa \rangle$ in Nb thin films.

List of publications

Articles in peer-reviewed journals

- (1) “*Experimental modification and complete phenomenological modeling of critical temperature and critical current of low- T_C Nb thin films by means of electric-field-induced reconfigurable strain originating from a relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ crystal*” M. Zeibekis and D. Stamopoulos (submitted for publication).
- (2) “*Piezoelectric/superconductor hybrids as possible cryogenic devices upon application of reconfigurable strain*” D. Stamopoulos and M. Zeibekis (submitted for publication).
- (3) “*Control of both superconducting critical temperature and critical current by means of electric-field-induced reconfigurable strain*” M. Zeibekis, S. J. Zhang, M. Pissas and D. Stamopoulos (submitted to J. Supercond. Nov. Magn.).
- (4) “*Control of superconductivity by means of electric-field-induced strain in superconductor/piezoelectric hybrids*”, D. Stamopoulos, M. Zeibekis and S. J. Zhang (accepted in J. Appl. Phys.).
- (5) “*Superconducting thermomagnetic instabilities tuned through electric-field-controlled strain in Nb/PMN-PT/Nb hybrids*” M. Zeibekis, D. Stamopoulos, and S. J. Zhang, Physica C 544, 33-39 (2018).
- (6) “*Optimizing the magnitude of the magnetoresistance observed in ferromagnet/superconductor/ferromagnet trilayers: A formula to combine all involved parameters*”, E. Aristomenopoulou, M. Zeibekis and D. Stamopoulos, J. Appl. Phys. 119, 093904 (2016).
- (7) “*Superconducting magnetoresistance in Co/Nb/Co trilayers optimized through matching the involved length scales of the ferromagnet and superconductor*”, E. Aristomenopoulou, M. Zeibekis and D. Stamopoulos, J. All. Comp. 664, 732 (2016).
- (8) “*On the optimum processing conditions of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: revealing the mechanisms to increase the piezoelectric coefficients up to 1100 pm/V*”, M. Zeibekis, G. Vertsioti and D. Stamopoulos, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 105304 (2016).
- (9) “*Degradation of the remanent ferromagnetic state under the action of ferroelectric relaxation processes in $\text{Co}/(1-x)\text{PMN-xPT}/\text{Co}$ hybrids: Possible implications on the cryogenic and room-temperature application*”, D. Stamopoulos, M. Zeibekis, G. Vertsioti and S. J. Zhang, J. Appl. Phys. 116, 084304 (2014).
- (10) “*Modulation of the properties of thin ferromagnetic films with an externally applied electric field in ferromagnetic/piezoelectric/ferromagnetic hybrids*” D. Stamopoulos, M. Zeibekis and S. J. Zhang, J. Appl. Phys. 114, 134309 (2013).
- (11) “*Irreversibility line of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_C=36.9$ K) superconductor studied with ac-susceptibility measurements*”, M. Pissas, M. Zeibekis, D. Stamopoulos, C. Wang and Y. Ma, Physica C, 476, 68 (2012).

Articles published in peer-review journals through conference

- (1) “*Deterioration of exchange bias in CoO-Co bilayers by the roughness of the ZnO substrates*”, D. Stamopoulos, M. Zeibekis, E. Manios and D. Niarchos, EPJ Web of Conferences 75, 05011 (2014).

List of conferences

Conferences related to my PhD

- (1) *“Controlled variation of the properties of conventional superconducting films deposited on piezoelectric substrate by the application of an electric field”*, D. Stamopoulos and M. Zeibekis, 15th Panhellenic Conference of the Greek Union of Physicists, Nafplio, Greece, March 6-9, 2014 (oral presentation from another co-author).
- (2) *“Manipulating the properties of thin superconducting films with an externally applied electric field in superconductor-piezoelectric-superconductor hybrids”*, D. Stamopoulos, M. Zeibekis and H. Luo, 29th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Athens, Greece, September 22-25, 2013 (oral presentation from another co-author).
- (3) *“Investigation of the superconducting properties of thin Niobium films deposited on rough bulk substrates of Zinc Oxide and Lead Zirconate Titanate”*, D. Stamopoulos, M. Zeibekis, E. Aristomenopoulou, 11th EUCAS, Genova, Italy, September 15-19, 2013 (poster).
- (4) *“Thermomagnetic Instabilities inside the superconducting regime controlled by strain in superconductor-piezoelectric-superconductor hybrids”*, D. Stamopoulos, M. Zeibekis, H. Luo, E. Aristomenopoulou, MAMA-Trend, Sorrento, Italy, May 20-23, 2013 (poster).
- (5) *“The modification of the upper-critical field line $H_{c2}(T)$ due to thickness modulation of superconducting Niobium thin films deposited on rough bulk substrates”*, D. Stamopoulos, M. Zeibekis, E. Aristomenopoulou, NN13, Thessaloniki, Greece, July 9-12, 2013 (poster).
- (6) *“Superconducting Properties of Niobium Films Deposited on Rough Zinc Oxide Substrates”*, D. Stamopoulos, M. Zeibekis, E. Aristomenopoulou and D. Niarchos, 28th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Patra, Greece, September 23-26, 2012 (poster).

Other conferences

- (1) *“Possible diagnostic cell markers in the cardiorenal syndrome: a study in films of peripheral blood with advanced imaging techniques of nanotechnology”*, D. Stamopoulos, N. Mpakirtzi, M. Zeibekis, K. Kotsovasilis, N. Boukos, S. Deutereos, N. Daskalopoulos, V. Pyrgakis, N. Afentakis, 33th Panhellenic Congress of Cardiology, Athens, Greece, November 1-3, 2012 (poster presented from another co-author).
- (2) *“Nanoscopic morphological cell markers on the membrane of intact red blood cells in coronary disease: an introductory study with atomic force microscopy”*, D. Stamopoulos, V. Gogola, L. Rallidis, G. Papadakis, M. Zeibekis, 33th Panhellenic Congress of Cardiology, Athens, Greece, November 1-3, 2012 (poster presented from another co-author).
- (3) *“Crystallization of the replacement medium at the periphery of red blood cells in cells in therapeutic plasma exchange: an investigation with scanning electron and atomic force microscopes”*, D. Stamopoulos, N. Mpakirtzi, V. Gogola, M. Zeibekis, M. Panagiotou, Th. Stivarou, E. Manios, E. Grapsa, 4th Panhellenic Conference of Hemapheresis, Athens, Greece, June 9, 2012 (poster presented from another co-author).
- (4) *“Rapid reduction and total recovery of platelets in venous and artery branch during hemapheresis: measuring weakness with flow cytometric methods or deconstruction-reconstruction process”*, D. Stamopoulos, V. Gogola, N. Mpakirtzi, M. Zeibekis, M. Panagiotou, D. Mparmparousi, E. Manios, Ch. Matsouka, E. Grapsa, 4th Panhellenic Conference of Hemapheresis, Athens, Greece, June 9, 2012 (poster presented from another co-author).
- (5) *“Crystallization of electrolytes of the replacement medium at the periphery of red blood cells in therapeutic plasma exchange: An investigation with Scanning-Electron and Atomic-Force*

Microscopes”, D. Stamopoulos, N. Mpakirtzi, V. Gogola, M. Zeibekis, D. Stivarou, M. Panagiotou, E. Grapsa, 49th ERA-EDTA Congress, Paris, France, May 24-27, 2012 (poster presented from another co-author).

- (6) “*Plasma exchange and crystallization of the replacement medium in peripheral layers of red blood cells: results of scanning electron microscopy and of atomic force microscopy*”, D. Stamopoulos, N. Mpakirtzi, V. Gogola, M. Zeibekis, D. Stivarou, M. Panagiotou, E. Grapsa, 38th Panhellenic Medical Congress, Athens, Greece, May 16-19, 2012 (poster presented from another co-author).
- (7) “*Hemolysis in plasma exchange: an introductory study of the membrane of red blood cells with advanced imaging techniques*”, D. Stamopoulos, V. Gogola, N. Mpakirtzi, D. Stivarou, M. Zeibekis, M. Panagiotou, E. Grapsa 17th Panhellenic Congress of Nephrology, Kylini, Greece, May 5-8, 2012 (poster presented from another co-author).

