



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΦΕΡΡΟΪΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.
Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ EuTiO₃.**

ΠΑΠΠΑΣ Η. ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
Διδακτορική Διατριβή

Αθήνα
Σεπτέμβριος 2020

Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)



**Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση**

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Μελέτη Πολυφερροϊκών Συστημάτων. Η
Περίπτωση του EuTiO₃

Παναγιώτης Παππάς

14 Σεπτεμβρίου 2020

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Ε.Μ.Φ.Ε. του Ε.Μ.Π. μεταξύ των ετών 2015-2020 με την καθοδήγηση του ομότιμου Καθ. Ευθύμιου Λιαροκάπη. Με την ολοκλήρωση αυτής της μακρόχρονης προσπάθειας, όταν ήθελα να ευχαριστήσω τα άτομα που άμεσα ή έμμεσα συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της. Πρώτα και κύρια θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Ευθύμιο Λιαροκάπη, η συνεισφορά του οποίου σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής ήταν παραπάνω από πολύτιμη. Από τα πρώτα χρόνια που ξεκίνησα την διπλωματική μου εργασία μαζί του με ενθάρρυνε να διευρύνω όλο και πιο πολύ τις γνώσεις μου. Η βοήθεια και καθοδήγησή του κατά την περίοδο που ήταν επιβλέπων καθηγητής της διατριβής μου έπαιξε καταλυτικό ρόλο στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας. Έν κατακλείδι νομίζω ότι του χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ καθώς πιστεύω ότι οι γνώσεις που έλαβα στο πλευρό του είναι ανεκτίμητες.

Ευχαριστώ επίσης θερμά την Αφυπηρετήσασα Καθηγήτρια Μαρία Καλαμιώτου του Τμήματος Φυσικής του ΕΚΠΑ που με την βοήθεια της διεύρυνα τις γνώσεις μου και στην τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ. Η συνεισφορά της στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε στις εγκαταστάσεις σύγχροτρον έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην επιτυχή ολοκλήρωση τους. Επιπλέον όταν ήθελα να την ευχαριστήσω για την γενικότερη καθοδήγησή της ως μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής του διδακτορικού μου.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τον Καθ. Λεωνίδα Τσέτσερη, ο οποίος ως μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής αλλά και της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου με βοήθησε να αποκτήσω, την όποια εμπειρία έχω, στους υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Τέλος όταν ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου, τους Καθ. Ράπτη Ιωάννη, Καθ. Τσουκαλά Δημήτριο, Αναπλ. Καθ. Κόντο Αθανάσιο, Καθ. Ζεργιώτη Ιωάννα και τον διευθυντή του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του ΕΙΕ κ. Καμίτσο Ευστράτιο για την πολύτιμη συνεισφορά τους τόσο ως προς τις παρατηρήσεις τους πάνω στο κείμενο της διατριβής όσο και με τα σχόλιά τους κατά την παρουσίασή της.

Δεν όταν ήθελα να μην εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τους γονείς μου που όλα αυτά τα χρόνια στήριξαν ολόπλευρα αυτή μου την προσπάθεια. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Μαριλένα για την στήριξη της καθ όλη την διάρκεια του διδακτορικού μου. Θα μπορούσα να πω ότι σε πολλές περιπτώσεις αποτέλεσε πηγή έμπνευσης για εμένα που πάντα με βοηθούσε να ζεπεράσω το οποιοδήποτε τέλμα. Ιδιαίτερα την τελευταία περίοδο της ολοκλήρωσης της διατριβής μου, η ουσιαστική στήριξη της έπαιξε καίριο ρόλο για το τελικό απο-

τέλεσμα. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συντρόφους μου και ειδικά τους, Γιάννη, Μπάμπη και Τάκη για την στήριξή και κατανόηση τους όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Τα πολυφερροϊκά υλικά (*multiferroics*) αποτελούν μια νέα και ενδιαφέρουσα κλάση υλικών καθώς ενσωματώνουν σε ένα σύστημα παραπάνω από έναν παράγοντα τάξης, με πιο συνηθισμένους τον σιδηρομαγνητισμό και τον σιδηρο-λεκτρισμό. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά ιδιαιτέρως ενδιαφέροντα για εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε το υλικό Europium Titanate με χημικό τύπο EuTiO₃. Η ύπαρξη ισχυρής μαγνητολεκτρικής σύζευξης, στην θερμοκρασία εμφάνισης αντισιδηρομαγνητισμού, στο EuTiO₃ έχει μελετηθεί πειραματικά σε κεραμικά δείγματα και μονοκρυστάλλους αναδεικνύοντας την δυνατότητα να έχει πολυφερροϊκές ιδιότητες. Όμως η μη ύπαρξη μιας ξεκάθαρης σιδηρολεκτρικής αλλαγής φάσης φέρνει το EuTiO₃ στο όριο μεταξύ πολυφερροϊκών και μη πολυφερροϊκών υλικών. Στόχος της έρευνας μας ήταν μέσω της χρήσης πειραματικών τεχνικών micro-Raman, UV-Raman, FTIR, XAS/XMCD και XRD υπό διαφορετικές εξωτερικές συνθήκες όπως χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλές πιέσεις, μαγνητικό πεδίο, ηλεκτρικό πεδίο και συνδυασμό αυτών να γίνει μια συστηματική καταγραφή του τρόπου με τον οποίο αποκρίνεται το EuTiO₃ αλλά και μεικτοί κρύσταλλοι του, στα διάφορα εξωτερικά πεδία με σκοπό τη διερεύνηση της εμφάνισης καθαρού πολυφερροϊσμού. Τέλος βασικό στοιχείο της παρούσας έρευνας είναι η προσπάθεια εξήγησης της μη ανίχνευσης των προβλεπόμενων ενεργών κατά Raman φωνονίων στην τετραγωνική φάση του EuTiO₃.

Μετρήσεις Synchrotron XRD σε πολυκρυσταλλικά δείγματα EuTiO₃ και μεικτά πολυκρυσταλλικά δείγματα Eu_xSr_{1-x}TiO₃ με συγκεντρώσεις x=1.0, 0.75, 0.5, 0.25 και 0.03 επιβεβαίωσαν την ύπαρξη της δομικής αλλαγής φάσης από κυβική (ομάδα συμμετρίας χώρου Pm-3m) σε τετραγωνική συμμετρία (ομάδα συμμετρίας χώρου I4/mcm) με T_S~282 K για το EuTiO₃. Επιπλέον προσδιορίστηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας T_S σε σχέση με την περιεκτικότητα σε Eu για τους μεικτούς κρυστάλλους. Σε αντίθεση με την κυβική φάση του EuTiO₃ η τετραγωνική φάση προβλέπει ενεργά κατά Raman φωνόνια. Οι μετρήσεις Raman σε θερμοκρασίες μέχρι ~80 K, στο σύνολο των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων αλλά και σε έναν μονοκρύσταλλο EuTiO₃ οδήγησαν στην μη ανίχνευση ενεργών κατά Raman φωνονίων. Στην μέχρι σήμερα βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί η ανίχνευση τους, ούτε κάποια εξήγηση για την απουσία τους.

Μετρήσεις micro-Raman στα πολυκρυσταλλικά δείγματα EuTiO₃ με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδήγησε στην εμφάνιση κορυφών στο φάσμα Raman. Με την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου παρατηρήθηκαν έντονα φαινόμενα υστέρησης, διάρκειας αρκετών ωρών.

Το φάσμα Raman που προκύπτει λόγω της επιβολής του ηλεκτρικού πεδίου μοιάζει με το φάσμα του γνωστού BaTiO₃ στην τετραγωνική/σιδηροηλεκτρική του φάση με ομάδα συμμετρίας χώρου P4mm. Επομένως για πρώτη φορά καταγράφεται στο EuTiO₃ η αλλαγή συμμετρίας υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου από την κυβική/παραπλεκτρική σε τετραγωνική/σιδηροηλεκτρική φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι μετρήσεις micro-Raman με in-situ εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (μέχρι 400 mT) στα πολυκρυσταλλικά δείγματα EuTiO₃ και στον μονοκρύσταλλο έδειξαν, για πρώτη φορά, ότι κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία (~250 K) εμφανίζεται μια κορυφή στο φάσμα Raman η οποία εμφανίζει έντονη μείωση της ενέργειας της με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, πειράματα Raman στα πολυκρυσταλλικά δείγματα EuTiO₃ και στον μονοκρύσταλλο υπό συνθήκες υδροστατικών πιέσεων παρουσίασαν σε πίεση μεγαλύτερη από ~4 GPa μια κορυφή στην ίδια φασματική περιοχή και με ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση με αυτήν που ανιχνεύσαμε με την επιβολή του μαγνητικού πεδίου. Μετρήσεις κυκλικού μαγνητικού διχρωισμού ακτίνων-X (XMCD) σε πολυκρυσταλλικό EuTiO₃ ανέδειξαν την ύπαρξη μη μηδενικών τοπικών μαγνητικών ροπών ακόμη και χωρίς την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, σε θερμοκρασιακό εύρος όπου το EuTiO₃ είναι παραμαγνητικό. Σε συνδυασμό με την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στο φάσμα Raman προτείνουμε την ύπαρξη μαγνητικών νανο-περιοχών στο EuTiO₃ σε υψηλές θερμοκρασίες που παρουσιάζουν ισχυρή αλληλεπίδραση σπιν-πλέγματος. Αυτή η τοπική ισχυρή αλληλεπίδραση σπιν-πλέγματος πιστεύουμε ότι παίζει καθοριστικό ρόλο στην υψηλή θερμοκρασία (T_S) της δομικής αλλαγής φάσης από κυβική σε τετραγωνική συμμετρία του EuTiO₃. Μετρήσεις UV-Raman σε επιταξιακά υμένια EuTiO₃ ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα SrTiO₃ κατά τη (001) διεύθυνση επιβεβαίωσαν ότι σε θερμοκρασία μικρότερη της δομικής αλλαγής φάσης δεν ανιχνεύεται κανένα ενεργό κατά Raman φωνόνιο όπως και στην περίπτωση των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων. Επίσης λόγω της ενέργειας του οπτικού χάσματος των υμενίων κατέστη δυνατή η ανίχνευση του στην φασματική περιοχή που χρησιμοποιούσαμε. Για πρώτη φορά καταγράφτηκε σημαντική μεταβολή του χάσματος υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου. Μέσω μετρήσεων FTIR παρατηρήσαμε τα ενεργά κατά IR φωνόνια των υμενίων. Επιπλέον για πρώτη φορά έγινε συστηματική καταγραφή της επίδρασης ενός μαγνητικού πεδίου στις συχνότητες των ενεργών κατά IR φωνονίων σε θερμοκρασιακό εύρος από 50-300 K. Μετρήσεις XMCD επιβεβαίωσαν ότι και στα επιταξιακά υμένια EuTiO₃ όπως και στο πολυκρυσταλλικό δείγμα υπάρχουν μη μηδενικές μαγνητικές ροπές ακόμα και χωρίς την επιβολή μαγνητικού πεδίου. Επομένως πιστεύουμε ότι το μοντέλο που προβλέπει την ύπαρξη μαγνητικών περιοχών επεκτείνεται και στα επιταξιακά υμένια EuTiO₃. Μετρήσεις Grazing Incidence XRD με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε επιταξιακό υμένιο EuTiO₃ έδειξαν ότι σε ένα στρώμα χοντά στην επιφάνεια του υμενίου προκα-

λείται μείωση της συμμετρίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εξάρτηση της τάσης που προκαλείται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα από το ηλεκτρικό πεδίο δείχνει την πιθανή ύπαρξη πιεζοηλεκτρισμού σε αυτή τη νέα φάση χαμηλότερης συμμετρίας. Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα Grazing Incidence XRD με in-situ εφαρμογή μαγνητικών πεδίων εφαρμοζόμενα σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις του επιταξιακού υμενίου EuTiO₃ και σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300K. Αυτά τα πειράματα ανέδειξαν ότι: τα επιταξιακά υμένια από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι διαχωρισμένα σε περιοχές (domains) με τετραγωνική συμμετρία, σχετικά αποπροσανατολισμένες μεταξύ τους. Η επιβολή του μαγνητικού πεδίου φαίνεται να προκαλεί κάποιους είδους προσανατολισμό σε αυτές τις περιοχές. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις φαίνεται να είναι σε συμφωνία με αντίστοιχα πειράματα διπλούλαστικότητας, με ίδιας τάξης μαγνητικό πεδίο και σε ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, που έχουν πραγματοποιηθεί σε επιταξιακά υμένια EuTiO₃.

Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)

Abstract

Multiferroics are a new and interesting class of materials as they incorporate into one system more than one order parameter, with the most common ones being ferromagnetism and ferroelectricity. This property makes them particularly interesting for nanotechnology applications. In the context of this phd thesis, the material Europium Titanate with chemical formula EuTiO_3 was studied. The existence of a strong magnetoelectric coupling, at the same temperature where antiferromagnetic order is established, in EuTiO_3 has been studied already experimentally in ceramic samples and single crystals highlighting the possibility of having multiferroic properties. The absence of a clear ferroelectric phase transition brings EuTiO_3 to the boundary between multiferroic and non-multiferroic materials. The aim of our research was by using experimental techniques such as micro-Raman, UV-Raman, IR, XAS / XMCD and XRD under different external conditions such as low temperature, high pressure, magnetic field, electric field and some combinations of them to make a systematic study of EuTiO_3 and its mixed crystals, in order to investigate the occurrence of pure multiferroism. Finally, a key element of the present research was the attempt to explain the non-detection of the predicted Raman active phonons in the tetragonal phase of EuTiO_3 .

Synchrotron XRD measurements on polycrystalline EuTiO_3 samples and mixed polycrystalline samples $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ with concentrations, $x = 1.0, 0.75, 0.5, 0.25$ and 0.03 confirmed the existence of the structural phase transition from cubic (space group Pm-3m) to tetragonal symmetry (space group I 4/mcm) with $T_S \sim 282$ K for EuTiO_3 . In addition, the change of T_S with respect to the content of Eu for the mixed crystals was determined. In contrast to the cubic phase of EuTiO_3 the tetragonal phase has several Raman active phonons. Raman measurements down to ~ 80 K, in all polycrystalline samples but also in a EuTiO_3 single crystal led to the non-detection of any Raman active mode. Up until now, their detection has not been presented, nor any explanation for their absence.

Micro-Raman measurements on EuTiO_3 polycrystalline samples with in-situ application of an external electric field at ambient conditions resulted in the appearance of peaks in the Raman spectrum. With the removal of the electric field, strong hysteresis phenomena were observed, lasting several hours. The Raman spectrum induced by the electric field is similar to the spectrum of the well-known BaTiO_3 in its tetragonal/ferroelectric phase with space group P4mmm. Therefore, for the first time, a symmetry lowering under the influence of an external electric field from the cubic /paraelectric to tetragonal/ ferroelectric at ambient temperature was observed.

Micro-Raman measurements with in-situ application of an external magnetic field (up to 400 mT) in a polycrystalline EuTiO₃ sample and a single crystal revealed, for the first time, that below a critical temperature (~ 250 K) a peak appears in the Raman spectrum. This peak shows a sharp decrease in its energy with increasing temperature. In addition, Raman experiments in polycrystalline samples and in the single crystal under hydrostatic pressures showed a peak in the same spectral region for pressures greater than ~ 4 GPa with the same temperature dependence as the one detected when a magnetic field was applied. X ray Magnetic Circular Dicroism measurements in apolycrystalline EuTiO₃ sample revealed the existence of a non-zero local magnetic moments even without the presence of an external magnetic field, in a temperature range where EuTiO₃ is paramagnetic. Taking into consideration also the effect of the magnetic field on the Raman spectrum we propose the existence of magnetic nano-domains in EuTiO₃ at high temperatures that present a strong spin-lattice interaction. We believe that this strong local spin-lattice interaction plays a significant role in the high temperature T_S of the phase transition from cubic to tetragonal symmetry of EuTiO₃.

UV-Raman measurements in EuTiO₃ epitaxial flms developed on a SrTiO₃ substrate along the (001) direction, confirmed that below the temperature of the structural phase transition no Raman phonon is detected as is the case for polycrystalline samples. Also due to the energy of the optical gap of the films it was possible to detect it in the spectral area that we used. For the first time a significant change in the gap was detected under the influence of a magnetic field. By performing FTIR measurements we observed the IR active phonons of the film. In addition, for the first time, the effect of a magnetic field on the IR modes was systematically recorded in a temperature range from 50K to 300 K.

XMCD measurements confirmed that in the epitaxial films there are non-zero magnetic moments even without the application of a magnetic field, as in the polycrystalline sample. We therefore believe that the model proposing the existence of magnetic domains extends to the EuTiO₃ epitaxial films.

Grazing Incidence XRD measurements with in-situ application of an electric field in en EuTiO₃ epitaxial film showed that a small part of the film near the surface is driven to a lower symmetry at ambient temperature. The observed phenomenon presents strong non-linear characteristics that can be associated with the existence of piezoelectricity in this new, lower symmetry phase. Finally, Grazing Incidence XRD experiments were performed with in-situ application of magnetic fields applied along different crystallographic orientations at a temperature range from 100K to 300K. These experiments showed that the epitaxial film, even at room temperature, consist of tetra-

gonal domains, relatively misoriented with each other. The application of a magnetic field seems to cause some sort of orientation on these domains. These observations seem to be in agreement with birefringence experiments, carried out on epitaxial EuTiO₃ films, with a magnetic field in the same order of magnitude and in the same temperature range.

This research is co-financed by Greece and the European Union (European Social Fund- ESF) through the Operational Programme «Human Resources Development, Education and Lifelong Learning» in the context of the project “Strengthening Human Resources Research Potential via Doctorate Research” (MIS-5000432), implemented by the State Scholarships Foundation (IKY)

Περιεχόμενα

1 Πολυφερροϊκά Υλικά	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Χαρακτηριστικά των Πολυφερροϊκών Υλικών	2
1.3 Κατηγοριοποίηση Πολυφερροϊκών Υλικών	5
1.3.1 Πολυφερροϊκά τύπου I	6
1.3.2 BiFeO ₃ : Χαρακτηριστικό πολυφερροϊκό υλικό τύπου I . .	8
1.3.3 Πολυφερροϊκά τύπου II	12
1.3.4 TbMnO ₃ : Χαρακτηριστικό πολυφερροϊκό υλικό τύπου II	14
2 Το υλικό EuTiO₃	22
2.1 Εισαγωγή	22
2.2 Δομική αλλαγή φάσης	24
2.3 Μαγνητοηλεκτρική σύζευξη	33
2.4 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης και ανάλυση συμμετρίας των k=0 χανονικών τρόπων ταλάντωσης	35
2.4.1 Ανάλυση συμμετρίας των αναμενόμενων χανονικών τρόπων ταλάντωσης	35
2.4.2 Μετρήσεις IR/Raman	42
2.5 Λεπτά υμένια EuTiO ₃	46
2.6 Μικτοί χρύσταλλοι Eu _x Sr _{1-x} TiO ₃	50
3 Πειραματικές Μέθοδοι	56
3.1 Φασματοσκοπία Raman	56
3.1.1 Εισαγωγή	56
3.1.2 Ενεργός διατομή σκέδασης	57
3.2 Μακροσκοπική θεωρία σκέδασης	59
3.2.1 Ελαστική σκέδαση	59
3.2.2 Ανελαστική σκέδαση	60
3.2.3 Ακτινοβολούμενη Ισχύς	62
3.2.4 Ο Τανυστής Πολωσιμότητας	65
3.2.5 Μικροσκοπική θεωρία Σκέδασης	67

3.2.6 Μορφικά φαινόμενα (<i>Morphic Effects</i>)	71
3.3 Περιθλαση Ακτίνων-X	75
3.3.1 Εισαγωγή	75
3.3.2 Κινηματική Θεωρία	75
3.3.3 Γεωμετρία αντιστρόφου χώρου	78
3.3.4 Δυναμική Θεωρία	80
3.3.5 Περιθλασίγραμμα πολυυκρυσταλλικών υλικών	83
3.3.6 Η μορφή των κορυφών περίθλασης	85
3.3.7 Εύρος κορυφής περίθλασης	85
3.3.8 Η ανάλυση Rietveld	86
3.3.9 Διαπλάτυνση κορυφών	87
3.3.10 Ανάλυση της διαπλάτυνσης	90
3.3.11 Διαχωρισμός της διαπλάτυνσης λόγω μεγέθους και πα- ραμόρφωσης	91
3.4 Περιθλασιγράμματα επιταξιακών υμενίων	92
3.4.1 Εισαγωγή	92
3.5 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων-X X-ray Absorption Spe- ctroscopy(XAS)	102
3.5.1 Εισαγωγή	102
3.5.2 Άλληλεπιδραση ακτίνων-X με την ύλη	102
3.5.3 Αποκλίσεις από την προσέγγιση του ενός ηλεκτρονίου .	105
3.5.4 Καθορισμός των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων λόγω α- πορρόφησης ακτίνων-X	106
3.5.5 Διαχωρισμός κορυφών λόγω του κρυσταλλικού πεδίου .	110
3.6 Κυκλικός Μαγνητικός Διχρωισμός Ακτίνων-X (X-Ray Magne- tic Circular Dichroism)	113
3.6.1 Εισαγωγή	113
3.6.2 Θεωρητικό υπόβαθρο	113
3.6.3 Κανόνες Αθροίσματος (Sum Rules)	116
3.7 Ακτινοβολία Σύγχροτρον	117
4 Πειραματικές διατάξεις	122
4.1 Εισαγωγή	122
4.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman	122
4.3 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης σκέδασης Raman	123
4.4 Περιγραφή και λειτουργία του κρυογενικού συστήματος	128
4.4.1 Περιγραφή του κρυογενικού συστήματος	130
4.5 Μετρήσεις σε συνθήκες υψηλών υδροστατικών πιέσεων	134
4.5.1 Η Κυψελίδα Αχμονος Διαμαντιού	134
4.5.2 Διαμάντια	137
4.5.3 Παρέμβυσμα	138

4.5.4	Μέσα μετάδοσης της υδροστατικής πίεσης	138
4.5.5	Βαθμονόμηση της υδροστατικής πίεσης	138
4.5.6	Μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων σε θερμοκρα- σία δωματίου	139
4.5.7	Μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες	139
4.6	Μετρήσεις Ramanμε την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου	139
4.7	Μετρήσεις Ramanμε εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	143
4.8	Μετρήσεις XRDστην διάταξη υψηλής διακριτικής ικανότητας (H- igh Resolution)	144
4.9	Μετρήσεις XRDστις εγκαταστάσεις σύγχροτρον Elettra	148
4.9.1	Η δέσμη XRD1	149
4.9.2	Η δέσμη MCX	154
4.10	Μετρήσεις UVRamanστις εγκαταστάσεις σύγχροτρον Elettra .	156
4.10.1	Η δέσμη IUVS	156
4.11	Μετρήσεις IRστις εγκαταστάσεις σύγχροτρον Elettra	157
4.11.1	Η δέσμη SISSI	157
4.12	Μετρήσεις XASστις εγκαταστάσεις σύγχροτρον SOLARIS .	161
4.12.1	Μετρήσεις XAS/XMCD	161
5	Υπολογισμοί από πρώτες αρχές	165
5.1	Εισαγωγή	165
5.2	Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας DFT	165
5.3	Υπολογισμοί DFTσε συστήματα όμοια του BiFeO ₃	168
5.4	Υπολογισμοί DFTσε συστήματα όμοια του EuTiO ₃	171
6	Πολυκρυσταλλικά δείγματα EuTiO₃	175
6.1	Εισαγωγή	175
6.2	Φάσματα Raman	175
6.2.1	Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	176
6.2.2	Μετρήσεις Ramanυπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρι- κού πεδίου	176
6.3	Περιθλασιγράμματα ακτίνων-X	180
6.3.1	Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	181
6.4	Μετρήσεις Ηλεκτρικού πεδίου	186
6.5	Συμπεράσματα	190
7	Μονοκρύσταλλος EuTiO₃	194
7.1	Εισαγωγή	194
7.2	Φάσματα Raman	194
7.2.1	Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	194

7.2.2	Μετρήσεις Ηλεκτρικού πεδίου	195
7.2.3	Μετρήσεις Υδροστατικών Πιέσεων	195
7.2.4	Συνδυασμός χαμηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων	201
7.2.5	Εφαρμογή Μαγνητικού Πεδίου	203
7.3	Συμπεράσματα	204
8	Πολυχρυσταλλικά δείγματα $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	206
8.1	Εισαγωγή	206
8.2	Φάσματα Raman	207
8.2.1	Μετρήσεις Χαμηλών Θερμοκρασιών	207
8.2.2	Μετρήσεις Υδροστατικών Πιέσεων	213
8.2.3	Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	213
8.2.4	Μετρήσεις UV Raman	217
8.3	Περιθλασιγράμματα ακτίνων-X	218
8.3.1	Εισαγωγή	218
8.3.2	Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	218
8.3.3	Μετρήσεις με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου	231
8.4	Φάσματα απορρόφησης ακτίνων-X	240
8.4.1	Εισαγωγή	240
8.4.2	Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	240
8.4.3	Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	242
8.4.4	Συμπεράσματα	244
9	Επιταξιακό Υμένιο EuTiO_3	247
9.1	Εισαγωγή	247
9.2	Φάσματα Raman	248
9.2.1	Μετρήσεις Χαμηλών Θερμοκρασιών	248
9.3	Φάσματα UV Raman	250
9.3.1	Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	251
9.4	Φάσματα ανακλαστικότητας IR	254
9.4.1	Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	254
9.4.2	Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	258
9.5	Περιθλασιγράμματα XRD με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου	261
9.5.1	Χαρακτηρισμός υμενίου	261
9.6	Περιθλασιγράμματα GIXRD με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου	264
9.7	Περιθλασιγράμματα GIXRD με in-situ εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	274
9.7.1	Εισαγωγή	274
9.7.2	Περιθλασιγράμματα με μεταβλητή γωνία πρόσπτωσης	274
9.7.3	Εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	282
9.7.4	Σαρώσεις φ (ϕ -scans)	307
9.7.5	Diffraction rods	310

9.8 Φάσματα απορρόφησης ακτίνων-X	313
9.8.1 Εισαγωγή	313
9.8.2 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών	314
9.8.3 Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου	314
9.8.4 Συμπεράσματα	316
10 Συζήτηση	319
10.1 Εισαγωγή	319
10.2 Σχετικά με την μη ανίχνευση των ενεργών κατά Raman φωνονίων και την επίδραση του μαγνητικού πεδίου	319
10.3 Σχετικά με την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου . .	326

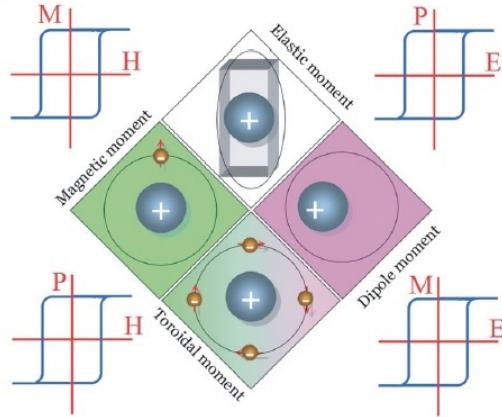
Κεφάλαιο 1

Πολυφερροϊκά Υλικά

1.1 Εισαγωγή

Ως πολυφερροϊκά (multiferroics) χαρακτηρίζονται εκείνα τα υλικά τα οποία εμφανίζουν ταυτόχρονα δυο ή περισσότερους φερροϊκούς παράγοντες τάξης (*ferroic order parameter*). Για πρώτη φορά αυτά τα υλικά ταξινομήθηκαν σαν ξεχωριστή κλάση με βάση τον ορισμό που περιγράφηκε από τον Schmid το 1994 [1]. Σήμερα τα πολυφερροϊκά υλικά αποτελούν ένα από τους πιο ενδιαφέροντες κλάδους της φυσικής ισχυρά συζευγμένων ηλεκτρονικών συστημάτων μαζί με τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών και τους μαγγανίτες κολοσσιαίας μαγνητοαντίστασης. Το έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τις τελευταίες δεκαετίες προς αυτά τα υλικά οφείλεται, τόσο στην ενδιαφέρουσα φυσική τους, όσο και στις πολλές υποσχόμενες τεχνολογικές εφαρμογές τους σε τομείς όπως η μετατροπή ενέργειας, η παραγωγή και η επεξεργασία σημάτων και αποθήκευση πληροφορίας. Μια ποιοτικά αναπαράσταση των δυνατών συνδυασμών των φερροϊκών παραμέτρων τάξης παρουσιάζεται στην εικόνα 1.1.

Παρόλο που με βάση τον ορισμό των πολυφερροϊκών υλικών η συνύπαρξη οποιονδήποτε δύο ή περισσότερων φερροϊκών παραμέτρων τάξης είναι αποδεκτή, συνηθίζεται, όταν αναφερόμαστε στον πολυφερροϊσμό, να εννοούμε την συνύπαρξη κυρίως του μαγνητισμού με τον σιδηροηλεκτρισμό. Άλλωστε η σύζευξη αυτών των δύο παραμέτρων τάξης ήταν το έναυσμα για την αναζήτηση υλικών όπου ο μαγνητισμός και ο σιδηροηλεκτρισμός συνυπάρχουν. Η αιτιολόγηση μιας τέτοιας προσέγγισης προκύπτει από το γεγονός ότι τα μαγνητικά και σιδηροηλεκτρικά υλικά αποτελούν βασικούς πυλώνες της σύγχρονης τεχνολογίας. Για παράδειγμα, σιδηρομαγνητικά υλικά, στα οποία η αυθόρυμη μαγνήτιση τους M δύναται να μεταβάλλεται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H , χρησιμοποιούνται ευρέος στην βιομηχανία ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης. Από την άλλη, η βιομηχανία αισθητήρων και ενεργοποιητών



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων κύριων φερροϊκών παραμέτρων τάξης και η μικροσκοπική τους προέλευση [2]. Οι τέσσερις βρόγχοι υστέρησης αφορούν του τέσσερις φερροϊκούς παράγοντες τάξεις. Οι δύο πάνω δείχνουν την εξάρτηση της μαγνήτισης (M) που μεταβάλετε από ένα μαγνητικό πεδίο (H) και της πόλωσης (P) από ένα ηλεκτρικό πεδίο (E). Οι δύο κάτω δείχνουν την μαγνητοηλεκτρική σύζευξη που είναι και επιθυμητός στόχος στην μελέτη των μαγνητοηλεκτρικών υλικών.

(*actuators*) στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στην χρήση σιδηροηλεκτρικών υλικών. Σε αυτά η αυθόρυμη πόλωση P επηρεάζεται από εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία E , καθώς τα περισσότερα σιδηροηλεκτρικά υλικά είναι κυρίως οξείδια με δοιμή περοβισκίτη και παρουσιάζουν αξιοσημείωτες πιεζοηλεκτρικές και σιδηροελεστικές ιδιότητες. Αυτή η αλληλεπίδραση της τάσης με την ηλεκτρική πόλωση δίνει την δυνατότητα να αξιοποιηθούν αυτά τα υλικά σε μια πληθώρα εφαρμογών όπου είναι επιθυμητή η αμφίδρομη μετατροπή της ελαστικής ενέργειας σε ηλεκτρική [3]. Έντονο ενδιαφέρον υπάρχει γύρω από την αξιοποίηση φερροηλεκτρικών υλικών σε μνήμες τυχαίας προσπέλασης FeRAM [4] σαν ένα μέσο που παρουσιάζει χαρακτηριστικά μόνιμης μνήμης και μεγάλης ταχύτητας μεταφοράς δεδομένων σε σύγκριση με τις υπάρχουσες μνήμες ημιαγωγών τύπου flash.

1.2 Χαρακτηριστικά των Πολυφερροϊκών Υλικών

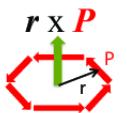
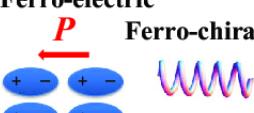
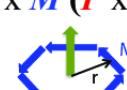
Παρόλο που τα πολυφερροϊκά υλικά έχουν έρθει στο προσκήνιο της επιστημονικής έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες, η αναζήτηση για υλικά όπου εμφανίζεται το μαγνητοηλεκτρικό φαινόμενο, η σύζευξη δηλαδή των μαγνητικών και ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων, μπορεί να εντοπιστεί ακόμα από τις αρχές του

19^{ου} αιώνα. Το 1894 ο Pierre Curie βασισμένος σε επιχειρήματα συμμετρίας προέβλεψε την δυνατότητα ενός ενδογενούς μαγνητοηλεκτρικού φαινομένου σε κάποιους χρυστάλλους. Αργότερα το 1959 αναφέρεται για πρώτη φορά σαφώς η δυνατότητα σύζευξης μεταξύ του μαγνητισμού και ηλεκτρικών πεδίων σε χρυστάλλους από τους Landau και Lifshitz σε έναν από τους τόμους του κλασικού έργου *Courses of Theoretical Physics* [5]. Η ορολογία μαγνητοηλεκτρικό φαινόμενο αποδόθηκε από τον Debye το 1926 αλλά η πρώτη πειραματική επιβεβαίωση της ύπαρξης ενός τέτοιου υλικού ήρθε το 1960 με την ανακάλυψη του Cr_2O_3 [6] από τον σοβιετικό φυσικό Astrov. Σήμερα η έρευνα γύρω από τους φυσικούς μηχανισμούς των μαγνητοηλεκτρικών υλικών και των πολυφερροϊκών υλικών έχει βασιστεί στην σύγχρονη ηλεκτρονιακή θεωρία του σιδηροηλεκτρισμού [7],[8], καθώς και τις ανακαλύψεις της έρευνας πάνω σε άλλους τομείς των ισχυρά συζευγμένων ηλεκτρονιακών συστημάτων, όπως τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών χαλκού στα τέλη του 1980 [9] καθώς και την κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση των μαγγανιτών τη δεκαετία του 1990 [10].

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά των πολυφερροϊκών υλικών και να διαλευκανθεί ποιοι φυσικοί μηχανισμοί κάνουν εφικτή την σύζευξη των μαγνητικών και ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων σε αυτά τα υλικά, πρέπει κανείς να διακρίνει δυο βασικές πλευρές που χρήζουν μελέτης. Η πρώτη είναι η συνύπαρξη του σιδηροηλεκτρισμού (διάταξη ηλεκτρικών διπόλων) και του μαγνητισμού (διάταξη σπιν) σε ένα σύστημα. Η δεύτερη είναι η σύζευξη μεταξύ των δυο παραμέτρων τάξης. Αυτή η δεύτερη παράμετρος είναι ίδιαίτερης σημασίας σε σχέση με την πρώτη καθώς αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της αλληλοεπιδρασης των δυο παραμέτρων τάξης μέσω ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων. Οι πρώτες προσπάθειες για σύζευξη της διάταξης των ηλεκτρικών διπόλων και των σπιν σε ένα σύστημα ξεκίνησαν την δεκαετία του 1960 [11],[12] όπου είχαμε και την σύνθεση των πρώτων πολυφερροϊκών υλικών. Μερικά παραδείγματα αυτών των υλικών είναι ενώσεις του βορίου ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}, \text{Cr}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) [12], του φθορίου (BaMF_4 , $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [13][14], μαγνητίτης Fe_3O_4 [15], $(\text{Y/Yb})\text{MnO}_3$ [16] και το BiFeO_3 [17]. Σήμερα η πλειοψηφία των πολυφερροϊκών υλικών είναι οξείδια μετάλλων μετάβασης με δομή περοβσκίτη. Συνήθως είναι συστήματα ισχυρά συσχετισμένων ηλεκτρονίων όπου οι συσχετίσεις μεταξύ των σπιν, φορτίων/διπόλων και του πλέγματος/φωνονίων είναι σημαντικές.

Παρόλο που ο μαγνητισμός και ο ηλεκτρισμός είναι δυο θεμελιώδης έννοιες της φυσικής που έχουν ενοποιηθεί μέσα από τις εξισώσεις του Maxwell στους χρυστάλλους η εμφάνιση μαγνητικών ροπών και ηλεκτρικών διπόλων είναι συνήθως αλληλοαποκλειόμενες. Με βάση αυτή την παρατήρηση ένα μάλλον δυσοίωνο μέλλον για τα πολυφερροϊκά υλικά διατυπώθηκε το 2000 σε μια δημοσίευση με τίτλο 'Why there are so few magnetic ferroelectrics?' [18]. Η πηγή αυτής της αντίθεσης μπορεί να εντοπιστεί στις μεταβολές που επιφέρει η σιδηρομαγνητική και σιδηροηλεκτρική διάταξη στην συμμετρία ενός χρυστάλλου. Η εμφάνιση

σιδηρογλεκτρισμού σε ένα υλικό προϋποθέτει την άρση της συμμετρίας αντιστροφής του χώρου. Έτσι η εμφάνιση μιας αυθόρυμητης πόλωσης P προϋποθέτει ότι το υλικό ξεκινάει από μια παραγλεκτρική φάση υψηλής συμμετρίας και μέσω δομικών αλλαγών στο πλέγμα αίρεται η συμμετρία αντιστροφής χώρου. Από την άλλη, η συμμετρία αντιστροφής του χώρου παραμένει αναλογίωτη σε ένα κλασικό σιδηρογλεκτρικό υλικό. Αντιθέτως η άρση της συμμετρίας αντιστροφής του χρόνου είναι άμεση συνέπεια της διάταξης των σπιν σε ένα μαγνητικό υλικό, ενώ δεν υπάρχει κάποια απαίτηση για άρση της συμμετρίας αντιστροφής χώρου. Μεταξύ των 223 μαγνητικών ομάδων συμμετρίας χώρου, σύμφωνα με την ταξινόμηση του Shubnikov, μόνο οι εξής 13 παρουσιάζουν άρση και της συμμετρίας αντιστροφής χώρου: $1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m', m'm2', m'm'2', 6$ και $6m'm'$. Αυτός ο περιορισμός στις χρυσταλλογραφικές συμμετρίες που μπορούν να επιτρέψουν την συνύπαρξη μαγνητικής και ηλεκτρικής διάταξης εξηγεί σε ένα βαθμό γιατί υπάρχουν τόσο λίγα πολυφερροϊκά υλικά στην φύση, αν επίσης λάβει κανείς υπόψιν ότι πολλά υλικά που ανήκουν σε μια από τις 13 ομάδες συμμετρίας χώρου δεν είναι πολυφερροϊκά. Η συμπεριφορά όλων των φερροϊκών παραμέτρων τάξης σε σχέση με την αντιστροφή του χώρου και του χρόνου φαίνεται στην εικόνα 1.2.

Space Inversion Time Reversal	Invariance	Change
Invariance	Ferro-rotational 	Ferro-electric  Ferro-chiral 
Change	Ferro-magnetic  	Ferro-toroidal $r \times M (P \times M)$

Σχήμα 1.2: Σχηματική παρουσίαση των φερροϊκών παραγόντων τάξης σε σχέση με την διατήρηση της αντιστροφής χώρου και χρόνου

Τα συνήθη σιδηρογλεκτρικά υλικά είναι οξείδια μετάλλων μετάβασης με δομή περοβσκίτη ABO_3 με κοινό χαρακτηριστικό ότι το ίον που βρίσκεται στην θέση B έχει ηλεκτρονιακή δομή με άδεια την d στοιβάδα. Η απαίτηση για d^0 τροχιακά φαίνεται να είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εμφάνιση σιδηρογλεκτρισμού παρόλο που το αντίστροφο δεν ισχύει, δηλαδή υπάρχουν οξείδια με d^0

που δεν παρουσιάζουν σιδηροηλεκτρισμό. Τα συνήθη σιδηρομαγνητικά υλικά, όπως το BaTiO₃ έχουν μια παραηλεκτρική κατάσταση υψηλής συμμετρίας και κάτω από μια θερμοκρασία εμφανίζεται αυθόρυβη πόλωση μέσω μιας μετατόπισης του ιόντος που βρίσκεται στην θέση *B* αύροντας έτσι και την συμμετρία αντιστροφής του χώρου. Αυτό συμβαίνει διότι σε μια κεντροσυμμετρική δομή η μικρής εμβέλειας κουλομπική άπωση μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών ελαχιστοποιείται όταν το ίον βρίσκεται στο κέντρο του οκταέδρου που σχηματίζουν τα οξυγόνα. Η σταθερότητα λοιπόν της σιδηροηλεκτρικής φάσης καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ αυτών των κουλομπικών απώσεων μικρής εμβέλειας που ευνοούν την κεντροσυμμετρική δομή και αλληλεπιδράσεων που ευνοούν την μη κεντροσυμμετρική σιδηροηλεκτρική φάση. Η d⁰ στοιβάδα του μετάλλου μετάβασης, του Ti⁺⁴ στην περίπτωση του BaTiO₃, δημιουργεί ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα O⁺² που το περιβάλλουν κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα η κουλομπική άπωση Ti-O να εξασθενεί [19][20]. Έτσι είναι ενεργειακά ευνοϊκότερο για το ίον να μετακινηθεί εκτός του κέντρου του οκταέδρου των οξυγόνων δημιουργώντας έτσι μια μακροσκοπική πόλωση.

Εν αντιθέσει με την περίπτωση του σιδηροηλεκτρισμού περοβσκίτες που παρουσιάζουν μαγνητική διάταξη προϋποθέτουν το ίον του μετάλλου μετάβασης που βρίσκεται στην θέση *B* του περοβσκίτη να έχει ημισυμπληρωμένα τα d ή f τροχιακά, καθώς τα σπιν των πλήρως συμπληρωμένων τροχιακών δίνουν μηδενική συνολική συνεισφορά στην μαγνήτιση. Αυτή η διαφορά στην απαίτηση για κάλυψη του d τροχιακού του μετάλλου μετάβασης μεταξύ των σιδηροηλεκτρικών και των μαγνητικών περοβσκιτών δίνει την αίσθηση ότι η μαγνητική και η ηλεκτρική διάταξη είναι αλληλοαποκλειόμενα φαινόμενα.

1.3 Κατηγοριοποίηση Πολυφερροϊκών Υλικών

Με την ανακάλυψη ολοένα και περισσότερων υλικών που κατατάσσονται στην κλάση των πολυφερροϊκών ανέκυψε η ανάγκη να γίνει μια περαιτέρω κατηγοριοποίηση μιας και παρουσιάζαν μια πληθύντας τρόπων σύζευξης της μαγνητικής και της ηλεκτρικής διάταξης που δεν μπορούσε να αιτιολογήσει την ενιαία κατάταξη τους σε μια κατηγορία. Το 2009 ο Khomskii παρουσίασε μια κατάταξη όλων των πολυφερροϊκών υλικών σε δύο κλάσεις που τις ονόμασε Πολυφερροϊκά υλικά Τύπου I και Τύπου II. Ειδοποιός διαφορά μεταξύ των δύο κλάσεων είναι το κατά πόσον ο σιδηροηλεκτρισμός προκαλείται από την μαγνητική διάταξη [21]. Έτσι τα πολυφερροϊκά υλικά τύπου I είναι υλικά όπου η μαγνητική και η ηλεκτρική διάταξη προκαλούνται από διαφορετικούς μηχανισμούς και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση είναι σχετικά μικρή. Συνήθως σε

αυτά τα υλικά ο σιδηροηλεκτρισμός εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και η πόλωση P παίρνει σχετικά μεγάλες τιμές ($\sim 10 - 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), ενώ η μαγνητική διάταξη εμφανίζεται συνήθως σε αρκετά πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι το BiFeO_3 και το YMnO_3 . Τα πολυφερροϊκά υλικά τύπου II είναι υλικά όπου κάτω από μια θερμοκρασία η μαγνητική διάταξη γεννά μια μακροσκοπική πόλωση. Εν αντιθέσει με τα πολυφερροϊκά υλικά τύπου I τα τύπου II έχουν ενδογενώς μια πολύ ισχυρή σύζευξη μεταξύ της μαγνητικής διάταξης και της πόλωσης, κάτι που είναι βασική απαίτηση για ένα πολυφερροϊκό υλικό. Όμως οι τιμές της πόλωσης P που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερες ($\sim 10^{-1} \mu\text{C}/\text{cm}^2$) από τις αντίστοιχες τιμές των υλικών τύπου I και επίσης οι πολυφερροϊκές τους ιδιότητες εμφανίζονται σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Χαρακτηριστικό πολυφερροϊκό αυτής της κατηγορίας είναι το TbMnO_3 .

1.3.1 Πολυφερροϊκά τύπου I

Με βάση τον ορισμό που δόθηκε παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι: τα πολυφερροϊκά που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι υλικά με πολύ καλές σιδηροηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες (υψηλές θερμοκρασίες μετάβασης, μεγάλες τιμές πόλωσης/μαγνητισμού) όμως η συσχέτιση μεταξύ των δύο παραμέτρων τάξης είναι πολύ ασθενική και πολλές φορές το θερμοκρασιακό εύρος που εμφανίζεται ο πολυφερροϊσμός είναι περιορισμένο. Μιας και αυτά τα υλικά είναι τα πρώτα που ανακαλύφθηκαν έχει δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα στο να ανακαλυφθούν τρόποι ενίσχυσης της σύζευξης μεταξύ των παραμέτρων τάξης τόσο μέσω του τρόπου σύνθεσης τους όσο και μέσω της εφαρμογής διαφόρων εξωτερικών διεγέρσεων. Αυτή η πολυπληθής κλάση πολυφερροϊκών υλικών χωρίζεται σε υποκλάσεις με κριτήριο τον μηχανισμό εμφάνισης της σιδηροηλεκτρικής διάταξης. Παρακάτω αναφέρονται οι πιο χαρακτηριστικές από αυτές τις υποκλάσεις.

Σιδηροηλεκτρικοί Περοβσκίτες

Τα πιο γνωστά σδηροηλεκτρικά υλικά όπως τα BaTiO_3 , PbTiO_3 ή το $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ χρυσταλλώνονται σε δομή περοβσκίτη και η εμφάνιση σιδηροηλεκτρισμού σχετίζεται με την μετατόπιση του μετάλλου μετάβασης το οποίο βρίσκεται συνήθως στην ηλεκτρονιακή κατάσταση d^0 . Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, αυτή η ηλεκτρονιακή διάταξη δεν ευνοεί την εμφάνιση μαγνητισμού. Προκειμένου να αρθεί αυτός ο περιορισμός έχουν προταθεί λύσεις όπως η σύνθεση περοβσκιτών με μαγνητικά ιόντα στην θέση A και κάποιο μετάλλο μετάβασης με ηλεκτρονιακή διάταξη d^0 στην θέση B του πλέγματος. Εναλλακτικά μπορούν

να σχεδιαστούν μικτοί κρύσταλλοι όπου η θέση B του πλέγματος καταλαμβάνεται από ένα ίόν με διάταξη d^0 και από ένα με d^n . Δυστυχώς αυτή η προσέγγιση δίνει συνήθως υλικά με πολύ μικρή σύζευξη μεταξύ των δύο παφαμέτρων τάξης.

Σιδηροηλεκτρισμός λόγω μονήρους ζεύγους

Σε υλικά όπως τα BiFeO_3 , BiMnO_3 και PbVO_3 κυρίαρχο ρόλο στην εμφάνιση του σιδηροηλεκτρισμού παίζουν τα ιόντα στην θέση A του πλέγματος, Bi^{+3} και Pb^{+2} . Σε αυτά τα ιόντα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας είναι σε πς τροχιακό το οποίο δεν συμμετέχει στους χημικούς δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια σε αυτό το τροχιακό αποτελούν ένα μονήρες ζεύγος. Το τροχιακό στο οποίο ανήκει το μονήρες ζεύγος επειδή είναι ασταθές έχει την τάση να υβριδίζεται με την θεμελιώδη κατάσταση $(ns)^2$ ή τις διεγερμένες καταστάσεις $(ns)^1(npr)^1$ με αποτέλεσμα να αίρεται η συμμετρία αντιστροφής χώρου και να έχουμε εμφάνιση σιδηροηλεκτρισμού[22][23][24]. Το γεγονός ότι τα ιόντα με τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων βρίσκονται στην θέση A του πλέγματος δίνει την δυνατότητα η θέση B να καταληφθεί από κάποιο μαγνητικό ίόν, συνήθως μετάλλο μετάβασης με ημικατειλημμένη την d στοιβάδα.

Σιδηροηλεκτρισμός λόγω διάταξης φορτίων

Στην περίπτωση όπου το κρυσταλλικό πλέγμα φιλοξενεί στην ίδια θέση ιόντα (κυρίως μετάλλων μετάβασης) με διαφορετικά σθένη, διαμορφώνεται, λόγω αυτής της διαφοράς στο φορτίο, μια ανισορροπία στο μήκους των δεσμών. Αν το σύστημα καταλήξει σε μια κατάσταση όπου αυτή η ανισορροπία διατηρείται έχουμε εμφάνιση σιδηροηλεκτρισμού[25]. Υλικά όπως το $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [25] και οι νικελίτες $R\text{NiO}_3$ [82][27] παρουσιάζουν σιδηροηλεκτρισμό που οφείλεται σε διάταξη φορτίων. Διάταξη φορτίων μπορεί να υπάρξει και στην περίπτωση που έχουμε ιόντα διαφορετικών ατόμων με διαφορετικά φορτία, που καταλαμβάνουν τις ίδιες κρυσταλλογραφικές θέσεις όπως στην περίπτωση του TbMn_2O_5 [29]. Τέλος υπάρχει η πιθανότητα να προκληθεί ανισορροπία στους δεσμούς λόγω της δομής του υλικού, κάτι που είναι σύνηθες σε οργανικά σιδηροηλεκτρικά υλικά όπως το $(\text{TMTTF})_2X$ [28].

Γεωμετρικός Σιδηροηλεκτρισμός

Τυπικά τα σιδηροηλεκτρικά υλικά (*proper ferroelectrics*) εμφανίζουν σιδηροηλεκτρισμό λόγω μιας δομικής αλλαγής φάσης από μια παραηλεκτρική σε μία σιδηροηλεκτρική φάση, η οποία συνήθως αφορά την μετατόπιση ενός ιόντος από ένα σημείο υψηλής συμμετρίας. Μια άλλη κατηγορία σιδηροηλεκτρικών υλικών εμφανίζει μακροσκοπική πόλωση λόγω πολύπλοκων δομικών αλλαγών του πλέγματος. Αυτά τα υλικά κατατάσσονται στην κατηγορία των μη τυπικών

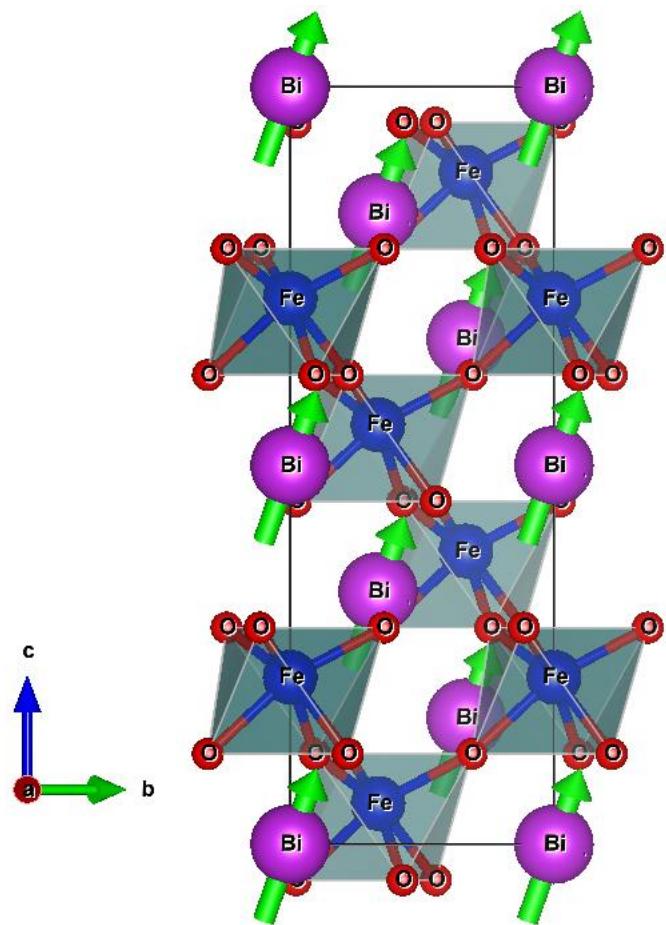
σιδηροηλεκτρικών (*improper ferroelectrics*). Εξαγωνικοί μαγγανίτες $RMnO_3$ με R να είναι κάποια σπάνια γαία (Ho-Lu ή Y) ανήκουν σε αυτή την κατηγορία. Στην περίπτωση του $YMnO_3$ ο σιδηροηλεκτρισμός δεν προκύπτει από την μετατόπιση του μαγνητικού ιόντος Mn^{+3} [16][30][31], καθώς είναι ενεργειακά μη προτιμητέα. Αντιθέτως, κάτω από τους 950 K εμφανίζεται περιστροφή του συνόλου MnO_5 με αποτέλεσμα τα ιόντα του οξυγόνου να πλησιάζουν τα ιόντα Y δημιουργώντας διπολικές ροπές που κάνουν το υλικό σιδηροηλεκτρικό.

1.3.2 BiFeO_3 : Χαρακτηριστικό πολυφερροϊκό υλικό τύπου I

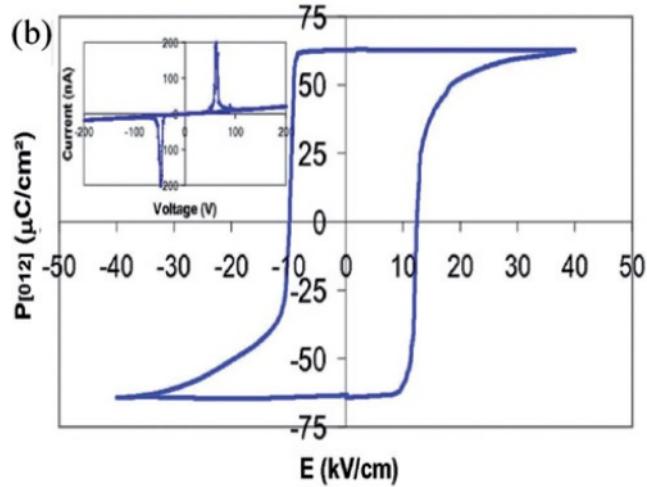
Σε αυτή την ενότητα θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή στις ιδιότητες του BiFeO_3 καθώς αποτελεί το πολυφερροϊκό σύστημα τύπου I με τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες, κυρίως από την άποψη των τεχνολογικών εφαρμογών. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα που έχει κάνει το BiFeO_3 να ξεχωρίζει είναι ότι είναι από τα λίγα πολυφερροϊκά συστήματα που παρουσιάζει σιδηροηλεκτρισμό και μαγνητισμό πάνω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κρυσταλλώνεται σε δομή περοβσκίτη ρομβοεδρικής συμμετρίας με κρυσταλλικές παραμέτρους $a = b = c = 5.633\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 59.4^\circ$ και ομάδα συμμετρίας χώρου R3c. Η ρομβοεδρική παραμόρφωση του πλέγματος προκύπτει από την μετατόπιση των ιόντων Bi^{+2} προς την κρυσταλλογραφική κατεύθυνση [111] (όπως φαίνεται με τα πράσινα βέλη στην εικόνα 1.3) και από περιστροφές του συνόλου FeO_6 [32][33][34][35].

Αόγω της μετατόπισης του Bi εμφανίζεται πόλωση κατα την διεύθυνση [111] με θερμοκρασία Curie $T_C \sim 1103\text{K}$. Ο αντισιδηρομαγνητισμός τύπου G εμφανίζεται κάτω από την θερμοκρασία $T_N \sim 643\text{K}$.

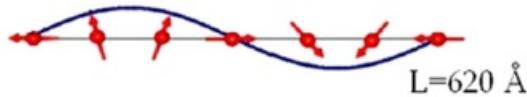
Η ύπαρξη υψηλού σημείου Curie στο BiFeO_3 προδιαθέτει την εμφάνιση μεγάλης πόλωσης, της τάξης των $100\mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$. Παρόλα αυτά η μέτρηση της πόλωσης P σε μονοκρυστάλλους BiFeO_3 στην διεύθυνση [001] στους 7 K έδωσε πόλωση μόνο $3.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$, με αποτέλεσμα η πόλωση στην διεύθυνση [111] να μην ξεπερνάει τα $6.1\mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$ [36]. Όπως είναι λογικό η πόλωση σε πολυκρυσταλλικά δείγματα ήταν ακόμα μικρότερη. Ο λόγος πίσω από την μη αναμενόμενη τιμή της πόλωσης είναι η ύπαρξη υψηλού ρεύματος διαφροής που οφείλεται σε ατέλειες και στη μη στοιχειομετρία των δειγμάτων. Εντατικές προσπάθειες γύρω από νέους τρόπους σύνθεσης [37]-[40] του BiFeO_3 και για στερεά διαλύματα του BiFeO_3 με άλλους σιδηροηλεκτρικούς περοβσκίτες ABO_3 [41]-[47] οδήγησαν σε υψηλής ποιότητας μονοκρυστάλλους με εξαιρετικές σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες. Η πόλωση P που παρουσιάσαν αυτά τα δείγματα ήταν της τάξης των $60\mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$. Επομένως κατά την διεύθυνση [111] η πόλωση μπορεί να φτάσει και τα $100\mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$ όπως φαίνεται στην εικόνα 1.4.



Σχήμα 1.3: Κρυσταλλική δομή του BiFeO_3 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

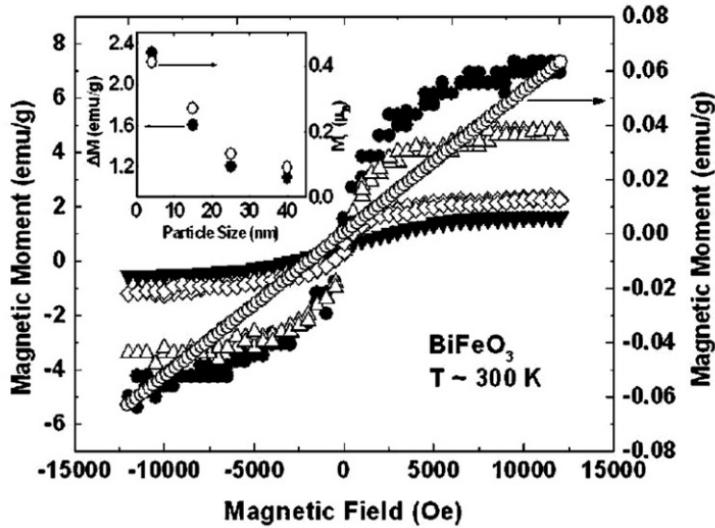


Σχήμα 1.4: Διάγραμμα εφαρμοζόμενης τάσης πόλωσης για υψηλής ποιότητας δείγματα BiFeO₃ όπου φαίνεται η μεγάλη τιμή αυθόρυμης πόλωσης. [37]



Σχήμα 1.5: Κυκλοειδής διάταξη των σπιν στην αντισιδηρομαγνητική φάση του BiFeO₃ [48]

Η μαγνητική δομή του BiFeO₃ είναι αρκετά πολύπλοκη. Μετρήσεις σκέδασης νετρονίων έχουν αποδείξει ότι η αντισιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν δεν είναι ομογενής αλλά παρουσιάζει μια ασύμμετρη (*incommensurate*) κυκλοειδή διάταξη (εικόνα 1.5) με μήκος κύματος $\sim 620 \text{ \AA}$ και διάνυσμα διάδοσης παράλληλο στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση [1̄10]. Η ύπαρξη αυτής της κυκλοειδούς διάταξης των σπιν στην αντισιδηρομαγνητική φάση έχει σαν αποτέλεσμα να είναι μετρήσιμη μια πολύ μικρή σιδηρομαγνητική συνιστώσα [33][34]. Όταν οι διαστάσεις του κρυστάλλου είναι συγχρίσιμες με το μήκος κύματος της κυκλοειδούς διάταξης των σπιν, αναμένεται αυτή η διάταξη να καταφέρει και να έχουμε εμφάνιση σιδηρομαγνητικής διάταξης σε νανοκρυσταλλικά δείγματα BiFeO₃. Με αυτό τον τρόπο εξηγούνται και οι υψηλές τιμές της μαγνήτισης που παρουσιάζουν τα λεπτά υμένια BiFeO₃. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι νανονήματα και νανοσωματίδια BiFeO₃ παρουσιάζουν σιδηρομαγνητική διάταξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [49][50] (εικόνα 1.6) κάτι που είναι εξαιρετικής σημασίας για τις τεχνολογικές εφαρμογές.



Σχήμα 1.6: Βρόγχος υστέρησης $tM-H$ για νανοσωματίδια BiFeO_3 διαφορετικών μεγεθών σε ψερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι άδειοι κύκλοι αφορούν κανονικούς κρυστάλλους BiFeO_3 . Οι μαύροι κύκλοι, τα άδεια τετράγωνα και άδεια τρίγωνα αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια με διαστάσεις 4, 15, 25 και 4 nm. Στην ένθετη εικόνα φαίνεται η μαγνήτιση κορεσμού M_S και η διαφορά ΔM της M_S μεταξύ νανοσωματιδίων και κρυστάλλων BiFeO_3 [49]

Μαζί με τι τεχνικές σύνθεσης υψηλής ποιότητας μονοκρυστάλλων BiFeO_3 έχει δοθεί μεγάλη προσοχή και στην ανάπτυξη υψηλών προδιαγραφών λεπτών υμενίων BiFeO_3 αποσκοπώντας χυρίως στις τεχνολογικές εφαρμογές. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων που κρυσταλλώνονται σε μονοκλινή δομή λόγω τάσεων από το υπόστρωμα [51]-[57]. Σήμερα διατίθενται υψηλής ποιότητας επιταξιακά λεπτά υμένια BiFeO_3 που παρουσιάζουν σε ψερμοκρασία περιβάλλοντος πολώσεις της τάξης των $60\text{-}80\mu\text{C}/\text{cm}^2$, πολύ κοντά δηλαδή στις προβλεπόμενες τιμές [51]-[58]. Επιπλέον οι τάσεις που αναπτύσσονται παράλληλα στο επίπεδο της επιταξίας έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να οδηγήσουν το σύστημα σε μια αυθόρυμη περιστροφή της πόλωσης στο επίπεδο (110), με το μέγεθος της πόλωσης σχεδόν αναλογίωτο. Έτσι υπάρχουν μεγάλα περιθώρια για ρύθμιση της συνιστώσας της μόνιμη πόλωσης που είναι κάθετη στο επίπεδο επιταξίας, δηλαδή το επίπεδο (100), επιδρώντας στο πεδίο τάσεων στην διεπιφάνεια μεταξύ λεπτού υμενίου BiFeO_3 και υποστρώματος [58].

'Όπως και άλλα υλικά αυτής της κλάσης, έτσι και το BiFeO_3 αναμένεται να έχει πολύ ασθενική σύζευξη μεταξύ του σιδηροηλεκτρισμού και της μαγνήτισης, καθώς η γενεσιουργός αιτία πίσω από τα δύο φαινόμενα είναι εντελώς διαφορετική. Η μετατόπιση των Bi^{+2} οδηγεί σε σιδηροηλεκτρισμό ενώ διάταξη των σπιν

του Fe^{+4} προκαλεί την μαγνήτιση. Παρόλα αυτά η ύπαρξη της ασύμμετρης κυκλοειδούς διάταξης των σπιν έχει αναδείξει την δυνατότητα ύπαρξης μιας πολύ πιο ισχυρής μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης όπως στην περίπτωση της εμφάνισης σιδηροηλεκτρισμού που προκαλείται από σπειροειδή διάταξη των σπιν.

Εκτός από το BiFeO_3 και το BiMnO_3 υπάρχει μια πληθώρα υλικών που περιέχουν ίόντα Bi και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες πολυφερροικές ιδιότητες. Μερικά τέτοια παραδείγματα είναι τα ακόλουθα: σιδηροηλεκτρικά υλικά με στρωματική δομή όπως το $\text{Bi}_{4++n}\text{Ti}_3\text{Fe}_n\text{O}_{12+3n}$ ($n=1$). Αυτά έχουν δομή περοβσκίτη που αποτελείται από ίόντα $(\text{Bi}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_1)_3^{2-}$ τα οποία βρίσκονται ανάμεσα σε δυο στρώματα από $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ κατά μήκος του άξονα c [59]. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν και μαγνήτιση κάτω από μια θερμοκρασία κάνοντας τα έτσι υποφήφια για εμφάνιση πολυφερροϊσμού. Μια μεθοδολογία για την αύξηση της μαγνήτισης και της πόλωσης στο BiFeO_3 είναι η μερική αντικατάσταση των ίόντων Fe με Cr [60] [61] φτιάχνοντας έτσι το μεικτό χρύσταλλο $\text{Bi}_2(\text{Fe},\text{Cr})\text{O}_6$. Αυτό το υλικό θα παρουσιάζει μεγάλη αύξηση στην μακροσκοπική μαγνήτιση και πόλωση λόγω της σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης υπερανταλλαγής (*superexchange interaction*) μεταξύ του Fe και του Cr . Παρόλα αυτά η σύνθεση υλικών με ίόντα Fe και Cr , με παράλληλη απαίτηση για αποφυγή της αταξίας στις θέσεις των δυο ίόντων, είναι πολύ δύσκολη. Η αντικατάσταση Fe με Cr χωρίς όμως την αποφυγή της αταξίας στο πλέγμα δεν έδωσε ουσιαστική βελτίωση των πολυφερροϊκών ιδιοτήτων του BiFeO_3 [62][63]. Τέλος έχει μελετηθεί το υλικό $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ καθώς και αυτό παρουσιάζει ισχυρή μαγνήτιση λόγω της αλληλεπίδρασης υπερανταλλαγής μεταξύ του Ni και του Mn [64][65][66].

1.3.3 Πολυφερροϊκά τύπου II

Η ανακάλυψη υλικών των οποίων οι σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες δεν είναι απλά συζευγμένες με κάποια συγκεκριμένη μαγνητική διάταξη αλλά προκαλούνται από αυτήν, είναι ένα από τα πιο ενδιαφέροντα επιτεύγματα στην περιοχή των πολυφερροϊκών υλικών [67] [68]. Σε αυτά τα υλικά ο ανταγωνισμός μεταξύ διάφορων μαγνητικών φάσεων ή/και η ισχυρή σύζευξη των σπιν με το πλέγμα δημιουργεί μαγνητικές καταστάσεις οι οποίες προκαλούν την εμφάνιση ηλεκτρικών διπολικών ροπών στον χρύσταλλο και έτσι την εμφάνιση μακροσκοπικής πόλωσης. Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κλάσης πολυφερροϊκών είναι το TbMnO_3 το οποίο παρουσιάζει δυο μαγνητικές διατάξεις στους $T_{N1}=41\text{K}$ και στους $T_{N2}=28\text{ K}$. Κάτω από τους 28 K έχουμε εμφάνιση αυθόρυμητης πόλωσης η οποία έχει αποδειχθεί οτι περιστρέφεται κατά 90° με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Ανάλογα με τις μαγνητικές διατάξεις που υιοθετούν αυτά τα υλικά χωρίζονται σε δυο μεγάλες υποκατηγορίες. Σε υλικά με σπειροειδή διάταξη των σπιν και σε εκείνα με γραμμική διάταξη των σπιν.

Πολυφερροικά με σπειροειδή διάταξη σπιν

Τα περισσότερα πολυφερροϊκά υλικά τύπου II που γνωρίζουμε ανήκουν σε αυτή την υποκατηγορία. Σε αυτά τα υλικά η εμφάνιση σιδηροηλεκτρισμού είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παρουσία μιας σπειροειδούς διάταξης των σπιν. Παραδείγματος χάρη το $TbMnO_3$ στο θερμοκρασιακό διάστημα $28K < T < 41K$ παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική διάταξη με τα σπιν να έχουν μια ημιτονοειδής χωρική διακύμανση δημιουργώντας έτσι ένα κύμα πυκνότητας σπιν (spin density wave). Κάτω από τους 28 K η διάταξη των σπιν αλλάζει και γίνεται κυκλοειδής όπου πλέον έχουμε και εμφάνιση ηλεκτρικής πόλωσης. Μια προσέγγιση για την ερμηνεία της εμφάνισης πόλωσης μέσω της μαγνητικής διάταξης είναι βασισμένη στη μικροσκοπική θεωρία KNB που προτάθηκε από τους Katsura, Nagaosa και Balatsky [69] και στηρίζεται στην αλληλεπίδραση σπιν-τροχιακού *spin-orbit coupling*. Σύμφωνα με την KNB, σε ένα σύστημα που παρουσιάζει κυκλοειδή διάταξη σπιν, θα εμφανιστεί πόλωση \mathbf{P} που υπολογίζεται από την σχέση:

$$\mathbf{P} \sim \mathbf{r}_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \sim [\mathbf{Q} \times \mathbf{e}] \quad (1.1)$$

όπου \mathbf{r}_{ij} είναι το διάνυσμα που ενώνει τα δύο γειτονικά σπιν, \mathbf{S}_i και \mathbf{S}_j είναι τα δύο γειτονικά σπιν, \mathbf{Q} είναι το κυματάνυσμα που ορίζει την διεύθυνση διάδοση της σπειροειδούς διαταραχής των σπιν και $\mathbf{e} \sim [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$ είναι ο άξονας περιστροφής των σπιν. Για τον σχηματισμό της εξίσωσης (1.1) έχει θεωρηθεί κρύσταλλος με κυβική συμμετρία. Σύμφωνα με την εξίσωση (1.1) μπορεί κανείς να καταλάβει την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου \mathbf{H} . Όπως και στην περίπτωση των κλασικών αντισιδηρομαγνητών, έτσι και σε ένα σύστημα με κυκλοειδή διάταξη των σπιν, η παρουσία του πεδίου \mathbf{H} θα ευνοήσει την περιστροφή των σπιν του υποπλέγματος που δεν είναι προσανατολισμένα με το εξωτερικό πεδίο. Όταν λοιπόν ένα μαγνητικό πεδίο οδηγεί το επίπεδο κυκλοειδούς διάταξης των σπιν να περιστραφεί κατά 90° τότε σύμφωνα με την (1.1) και η πόλωση \mathbf{P} θα περιστραφεί.

Πολυφερροικά με γραμμική διάταξη σπιν

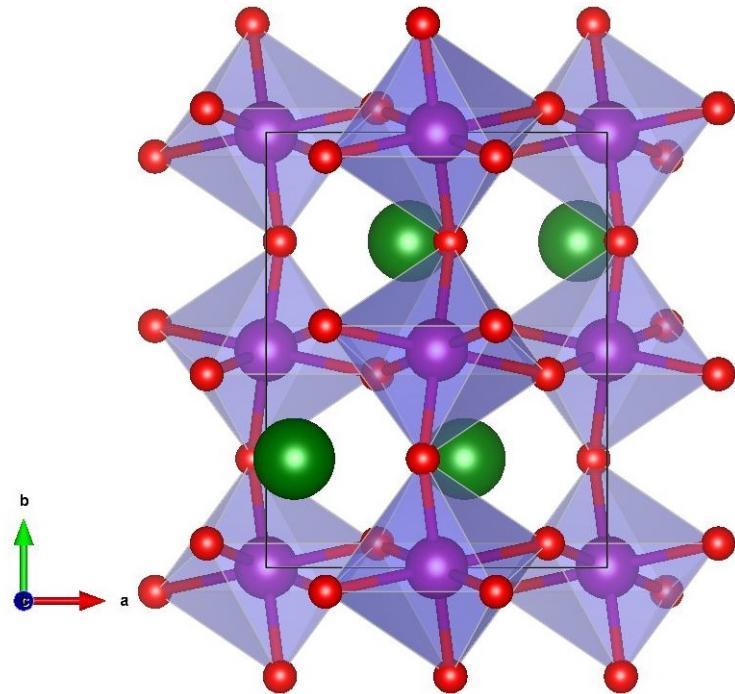
Στα υλικά της προηγούμενης κλάσης είδαμε ότι η εμφάνιση πόλωσης απαιτεί την ύπαρξη μαγνητικής διάταξης, όπου τα σπιν δεν είναι συγγραμμικά. Υπάρχουν όμως παραδείγματα υλικών όπου έχουμε εμφάνιση πόλωσης παρόλο που η μαγνητική τους διάταξη είναι γραμμική. Σε αυτά τα υλικά η πόλωση εμφανίζεται σαν αποτέλεσμα των περιορισμών που υφίστανται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (*exchange restriction*) καθώς η μαγνητική σύζευξη μεταβάλλεται όταν αλλάζουν οι θέσεις και το είδος των μαγνητικών ιόντων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το υλικό Ca_3CoMnO_6 [70]. Σε αυτό το υλικό σχηματίζονται αλυσίδες από εναλλασσόμενα ιόντα Co^{+2} και Mn^{+4} . Σε υψηλές θερμοκρασίες οι αποστάσεις

μεταξύ αυτών των ιόντων είναι ίδιες επομένως το σύστημα έχει συμμετρία αντιστροφής χώρου και επομένως δεν επιτρέπεται η εμφάνιση πόλωσης. Κάτω από μια θερμοκρασία εμφανίζεται μαγνητική διάταξη της μορφής ↑↑↓↓, λόγω της διαφορετικής σύζευξης μεταξύ των σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά προσανατολισμένων σπιν. Ως αποτέλεσμα έχουμε παραμόρφωση των δεσμών και επομένως άρση της συμμετρίας αντιστροφής χώρου, με αποτέλεσμα την εμφάνιση σιδηροηλεκτρισμού. Όπως είδαμε στο $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ οι περιορισμοί που υφίστανται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής οφείλονται στην ύπαρξη μετάλλων μετάπτωσης με διαφορετικό σθένος (Co^{+2} , Mn^{+4}). Ένας μηχανισμός στην περίπτωση που έχουμε μαγνητικά ιόντα ίδιου σθένους θα ήταν η μετατόπιση από την θέση υψηλής συμμετρίας ενός οξυγόνου που βρίσκεται ανάμεσα στα μαγνητικά ιόντα λόγω των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής, εμφανίζοντας έτσι πόλωση παράλληλα στην διεύθυνση της μετατόπισης του οξυγόνου. Τέτοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί σε μαγγανίτες $R\text{MnO}_3$, όπου R είναι ένα μικρό ιόν σπάνιας γαίας [71] μολονότι το φαινόμενο μετρήθηκε πιο ασθενικό από ότι είχε προβλεφθεί [90] [73].

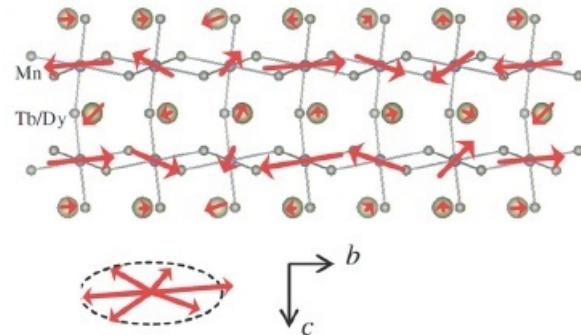
1.3.4 TbMnO_3 : Χαρακτηριστικό πολυφερροϊκό υλικό τύπου II

Το TbMnO_3 έχει δομή περοβσκίτη ορθορομβικής συμμετρίας με ομάδα συμμετρίας χώρου Pnma (εικόνα 1.7). Κάποιος ωστε να πει ότι το TbMnO_3 (Τύπου II) και το BiFeO_3 (Τύπου I) είναι τα υλικά που ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα των κλάσεων τους. Το BiFeO_3 παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες από την πλευρά των τεχνολογικών εφαρμογών, όπως πολυφερροϊσμό σε θερμοκρασία δωματίου και υψηλή τιμή πόλωσης, ενώ το TbMnO_3 παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον σε σχέση με τους φυσικούς μηχανισμούς που συζεύγουν την πόλωση με την μαγνητική διάταξη.

Εν αντιθέσει με τις πολύ ενδιαφέρουσες αλληλεπιδράσεις του TbMnO_3 , οι δυνατότητές του σε σχέση με τις τεχνολογικές εφαρμογές είναι πολύ περιορισμένες, καθώς παρουσιάζει ασθενικό σιδηροηλεκτρισμό [68] με θερμοκρασία Curie μόλις $\sim 28\text{K}$ και πόλωση $\sim 0.06\text{-}0.08\mu\text{C/cm}^2$, τρεις τάξης μεγέθους μικρότερη από τη αντίστοιχη τιμή πόλωσης του BiFeO_3 . Αντίστοιχα ο αντισιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται στους $T_N \sim 40\text{ K}$ [68]. Η αντισιδηρομαγνητική διάταξη του TbMnO_3 είναι αρκετά περίπλοκη καθώς περιλαμβάνει μια ημιτονοειδής χωρική διαμόρφωση των μαγνητικών ροπών του Mn^{+3} παράλληλα με τον άξονα b . Η περίοδος διαμόρφωσης είναι ασύμμετρη με βάση την κρυσταλλική δομή και μικραίνει καθώς μειώνεται η θερμοκρασία [74]. Σε θερμοκρασία $T_{lock-in}=28\text{K}$ η ημιτονοειδής διαμόρφωση μετατρέπεται σε κυκλοειδή στο επίπεδο $b\text{-}c$ με σταθερή περίοδο [75]. Περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω από



Σχήμα 1.7: Κρυσταλλική δομή του TbMnO_3



Σχήμα 1.8: Μαγνητική διάταξη του TbMnO_3

$T_{Tb} \sim 7\text{-}8 \text{ K}$ οδηγεί σε ανεξάρτητη διάταξη και των σπιν του Tb^{+3} οδηγώντας σε μια ακόμα πιο περίπλοκη μαγνητική δομή.

Βιβλιογραφία

- [1] H.Schmid, Ferroelectrics 162 (1994) p.317.
- [2] Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong and Zhifeng Ren, *Multi-ferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitations and topology*, Advances in Physics, 2015 Vol. 64, Nos. 5-6, 519-626.
- [3] M.E Lines and A.Glass, *Principle and Application of Ferroelectric and Related Materials* , Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [4] J.F.Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer, Berlin, 2000.
- [5] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Fizmatgiz, Moscow, 1959.
- [6] D.N Astrov, Sov.Physics. JETP 11 (1960) p.708.
- [7] R.D King-Smith and D.Vanderbilt, Phys. Rev. B 47 (1993) p.628.
- [8] R.Rest, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) p.899.
- [9] E.Dagotto , Rev. Mod. Phys. 66 (1994) p.763.
- [10] Y.Tokura *Colossal Magnetoresistivite Oxides*, Gordon and Breach Science Publishers, London, 2000.
- [11] G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, S.N. Popov, and V.A. Isupov, Sov. Phys. Usp. 3 (1969), p. 1981.
- [12] E. Ascher, H. Rieder, H.Schmid, and H. Stoessel,J. Appl. Phys. 37 (1966), p. 1404.
- [13] D.L. Fox, D.R. Tilley, J.F. Scott, and H.J. Guggenheim, Phys. Rev. B 21 (1980), p. 2926.

- [14] M. DiDomenico, M.Eisbschutz, H.J. Guggenheim, and I. Camlibel, Solid State Commun. 7 (1969), p. 1119.
- [15] K. Kato, S. Iida, K. Yanai, and K. Mizushima, J. Magn. Magn. Mater. 31-34 (1983), p.783.
- [16] I.G. Ismailza and S.A. Kizhaev, Sov. Phys. Solid State 7 (1965), p.236.
- [17] J.R. Teague, R. Gerson, and W.J. James, Solid State Commun. 8 (1970), p.1073.
- [18] N.A. Hill, J. Chem. B 104 (2000) p.6694.
- [19] D.I KhomsKii, J. Magn. Mater. 306 (2006), p.1.
- [20] R.E. Cohen, Mature 358 (1992), p.136.
- [21] D. Khomskii, *Classifying Multiferroics: Mechanisms and effects*, Physics 2, 20 (2009).
- [22] G. Trinquier and J.R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 88 (1984), p.6696.
- [23] G.W. Watson, S.C. Parker and G. Kresse, Phys. Rev. B 59 (1999), p. 8481.
- [24] R. Seshadri and N.A. Hill, Chem. Mater. 13 (2001), p.2892.
- [25] D.V. Efremov, J. van den Brink and D.I. Khomskii, Nature Mater.3, 853 (2004).
- [26] S.W. Cheong and M.V. Mostovoy, Nature Mater. 6, 13 (2007).
- [27] Special Issue, J. Phys. Condens. Matter. 20, 434201-434220 (2008).
- [28] P. Monceaux, F. Ya. Nad and S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. 86, 4080 (2001).
- [29] N. Hur *et al*, Nature 426, 392 (2004).
- [30] E.F. Bertaut, R. Pauthenet and M. Mercier, Phys. Lett. 7 (1963), p. 110.
- [31] T. Katsufuji, S. Meri, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto and H. Tagaki, Phys. Rev. B 64 (2001), p. 104419.
- [32] F. Kubel and H. Schmid, Acta Crystallogr. B 46 (1990), p. 698.

- [33] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982), p. 4835.
- [34] J.D. Bucci, B.K. Robertson and W.J. James, *J. Appl. Crystallogr.* 5 (1972), p. 187.
- [35] J.R. Teague, R. Gerson and W.J. James, *Solid State Commun.* 8 (1970), p.1073.
- [36] S.V. Kiselev, R.P. Ozerov and G.S. Zhdanov, *Sov. Phys. Dokl.* 7 (1963), p. 742.
- [37] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget and M. Viret, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), p. 022907.
- [38] V.V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont and J. kreisel, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), p. 172115.
- [39] Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.-M. Liu and Z.G. Liu, *appl. Phys. Lett.* 84 92004), p. 1731.
- [40] S.T. Zhang, M.H. Lu, D. Wu, Y.F. Chen and N.B. Ming, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), p. 262907.
- [41] G.L. Yuan, S.W. Or, H.L. Chan and Z.G. Liu, *J. Appl. Phys.* 101 92007), p. 024106.
- [42] F. Gao, C. Cai, Y. Wang, S. Dong, X.Y. Qui, G.L Yuan, Z.G. Liu and J.-M. Liu, *Appl. Phys.* 99 (2006), p. 094105.
- [43] G.L. Yuan, S.W. Or, J.-M Liu and Z.G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2007), p. 052905.
- [44] G.D. Hu, S.H. Fan, C.H. Yang and W.B. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 192905.
- [45] W.-M. Zhu, H.-H. Guo and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* 78 (2008), p. 014401.
- [46] G. Kartopu, A. Lahmar, S. Habouti, C.-L. Solterbeck, B. Elouadi and M.Es-Souni, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 151910.
- [47] Z.X. Cheng, X.L. Wang, H. Kimura, K. Ozawa and S.X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 092902.
- [48] A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przenioslo and A.W. Hewat, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol. 117 (2010).

- [49] R. Mazumder, P. Sujatha Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen and M. Raja, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), p. 062510.
- [50] F. Gao, X.Y. Chen, K.B. Yin, S. Dong, Z.F. Yuan, Z.G. Zou and J.-M. Liu, *Adv. Matter.* 19 (2007), p. 2889.
- [51] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wutting and R. Ramesh, *Science* 299 (2003), p. 1719.
- [52] H. Bea, M. Bibes, X.-H. Zhu, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Petit, J. Kreisel and A. Barth'el'my, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), p. 072901.
- [53] S. Nakashima, O. Sakata, Y. Nakamura, T. Kanashima, H. Funakubo and M. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), p. 042907.
- [54] A.J. Hauser, J. Zhang, L. Mier, R.A. Ricciardo, P.M. Woodward, T.L. Gustafson, L.J. Brillson and F.Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 222901.
- [55] H. Ma, L. Chen, J.L. Wang, J. Ma and F. Boey, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 182902.
- [56] M.A. Khan, T.P. Comyn and A.J. Bell, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 072908.
- [57] H.W. Jang , S.H Baek, D. Ortiz, C.M Folkman, C.B Eom, Y.H Chu, P.Shafer, R. Ramesh, V. Vaithyanathan and D.G Schlom, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), p. 062910.
- [58] H.W. Jang, S.H Baek, D. Ortiz, C.M Folkman, R.R Das, Y.H. Chu, P. Shafer, J.X Zhang, S. Choudhury, V. Vaithyanathan, Y.B. Chen, D.A. Felker *etal*, *Appl. Phys. Lett.* 91 92007), p. 062510.
- [59] M.-H. Tsai, Y.-H. Tsang and S.K. Dey, *J. Phys Condens. Matter* 15 (2005), p. 7901.
- [60] J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bonds*, Wiley Publishers, New York, 1963.
- [61] K.Ueda, H. Tabata and T. Kawai, *Science* 280 (1998), p. 1064.
- [62] D.H. Kim, H.N. Lee, M.D. Biegalski and H.M. Christen, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007).

- [63] M.R. Suchomel, C.I. Thomas, M. Allix, M.J. Rosseinsky, A.M. Fogg and M.F. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), p. 112909.
- [64] A. Ljucivara, B. Sahu and L. Kleinman, *Phys. rev. b* 76 (2007), p. 064412.
- [65] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, *J. A., Chem. Soc.* 127 (2005), p. 8889.
- [66] M. Sakai, A. Masumo, D. Kam, M. Hashisaka, K. Takata, M. Azuma, M. Takano and Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2004), p. 072903.
- [67] N.Hur, *etal.*, *Nature* 429, 392 (2004).
- [68] T. Kimura, *etal.*, *Nature* 426, 55 (2003).
- [69] H. Katsura, N. Nagaosa and A.V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* 95, 057205 (2005).
- [70] Y.J. Choi *etal.*, *Phys. Rev. Lett.* 100, 047601 (2008).
- [71] B. Lorentz, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Phys. rev. B* 76, 104405 (2007)
- [72] I.A. Sergienko, C. Sen and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* 97, 227204 (2006).
- [73] S. Picozzi, *etal.*, *Phys. Rev. B* 74, 094402 (2006); Ref [17], No. 434208.
- [74] T. Arima, A. Tokunaga, T. Goto, H. Kimura, Y. Noda and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) p. 097202.
- [75] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk and J.W. Lynn, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) p. 087206.
- [76] W.C. Rontgen, *Ann. Phys.* 35 (1888), p. 264.
- [77] G.T. Rado and V.J. Folen, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961), p.310.
- [78] Y. Tokura, *Science* 312 (2006), p. 1481; *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) p. 1073.
- [79] K.F. Wang, J.-M. Liu and Y. Wang, *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008), p. 1098.
- [80] N.A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* 309 (2005), p. 391.
- [81] W. Eerestein, N.D. Mathur and J.F. Scott, *Nature* 442 (2006), p. 759.

- [82] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature. Mater.* 6 (2007), p. 13.
- [83] R. Ramesh and N.A. Spaldin, *Nature Mater.* 6 (2007), p. 21.
- [84] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005), p. R123.
- [85] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* 4 (1958) p.241.
- [86] T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) p.228.
- [87] T. Moriya, *Phys. Rev.* 120 (1960) p.91.
- [88] H. Katsura, N. Nagaosa and A.V. Balatsky, *Phys.Rev.Lett.* 95 (2005) p. 057205.
- [89] Y.J. Choi, H.T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin and S.W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) p. 047601.
- [90] I.A. Sergienko, C. Sen adn E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) p. 227204.
- [91] Y.J. Jo, S. Lee, E.S. Choi, H.T. Yi, W. Rateliff II, Y.J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong and L. Balicas, *Phys. Rev. B* 79 (2009) p. 012407.
- [92] M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) p. 137205.

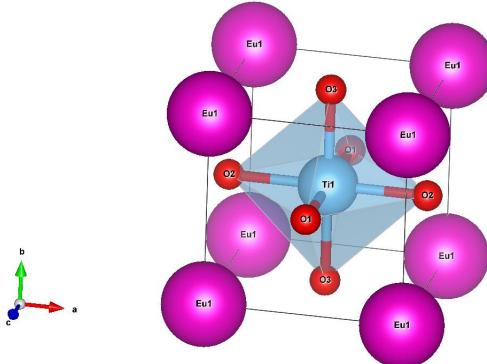
Κεφάλαιο 2

Το υλικό EuTiO₃

2.1 Εισαγωγή

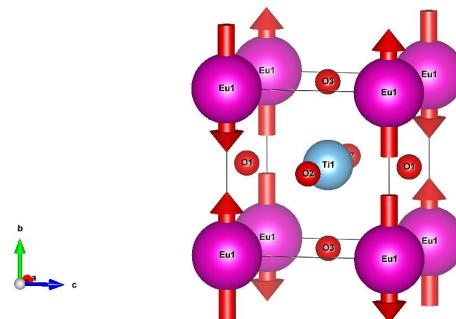
Το υλικό EuTiO₃ (*europium titanate*) παρόλο που ανακαλύφθηκε το 1953 [1], πρόσφατα τράβηξε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της ισχυρής μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης που παρουσιάζει [2]. Το EuTiO₃ (ΕΤΟ) κρυσταλλώνεται στην γνωστή δομή του περοβσκίτη, ABO_3 , με τα ιόντα Eu⁺², Ti⁺⁴ και O⁻² να καταλαμβάνουν τις θέσεις A, B και O αντίστοιχα. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό ατμοσφαιρική πίεση το ΕΤΟ έχει κυβική δομή με ομάδα συμμετρίας χώρου $Pm-3m$ (εικόνα 2.1). Το Eu⁺² καταλαμβάνει την θέση 1a με συμμετρία σημείου $m-3m$, το Ti⁺⁴ στην θέση 1b ($m-3m$) και το O⁻² στην θέση 3c (4/mm.m). Η κρυσταλλική σταθερά της κυβικής δομής του ΕΤΟ έχει καταγραφεί πειραματικά (3.904782 \AA [3], $3.8966/3.9058 \text{ \AA}$ [4], $3.90411/3.90431 \text{ \AA}$ [5], 3.9082 \AA [6]). Στην ίδια κυβική δομή κρυσταλλώνεται και ο πολύ γνωστός περοβσκίτης SrTiO₃ (STO). Τα δύο υλικά παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ομοιότητες καθώς έχουν την ίδια ομάδα συμμετρίας χώρου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με σχεδόν την ίδια κρυσταλλική σταθερά (για το STO $a=3.9050 \text{ \AA}$ [7]) καθώς επίσης τα ιόντα Eu⁺² και Sr⁺² έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες. Για πολλά χρόνια ήταν αντικείμενο μελέτης κατά πόσο το ΕΤΟ παρουσιάζει μια δομική αλλαγή φάσης από κυβική σε τετραγωνική συμμετρία, όπως το STO κάτω από τους 110 K[7]. Πράγματι μια σειρά πειραματικών μελετών επιβεβαίωσε κυρίως με πειράματα XRD [3, 6] την ύπαρξη μιας τέτοιας αλλαγής φάσης αλλά σε πολύ πιο υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στους 282 K.

Ένα ακόμα κοινό χαρακτηριστικό των δύο αυτών υλικών είναι ότι και τα δύο είναι κβαντικά παραηλεκτρικά υλικά (*quantum paraelectrics*). Δηλαδή υπάρχει μια σιδηροηλεκτρική πλεγματική αστάθεια η οποία συνδέεται με το μαλάκωμα (*softening*) ενός διαμήκους οπτικού φωνονίου, αυτή όμως δεν μηδενίζεται καθώς οι κβαντικές διακυμάνσεις (*quantum fluctuations*) την σταθεροποιο-



Σχήμα 2.1: Η κρυσταλλική δομή του $EuTiO_3$ στην κυβική φάση

ύν. Αντίστοιχα για το STO κάτω από τους 4 K η συχνότητα του μαλακού φωνονίου (*soft mode*) σταθεροποιείται λόγω των κβαντικών διακυμάνσεων[8]. Από την άλλη, για το ETO η θερμοκρασία που επί της ουσίας σταθεροποιείται η συχνότητα του μαλακού οπτικού φωνονίου είναι τα 20 K[9]. Το ETO παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητική διάταξη τύπου G με $T_N=5.3K$ [10] με τους πρώτους γείτονες να είναι σε αντισιδηρομαγνητική διάταξη και τους δεύτερους σε σιδηρομαγνητική (εικόνα 2.2) καθώς επίσης και ισχυρή μαγνητολεκτρική σύζευξη[9]. Η ύπαρξη αυτής της ισχυρής μαγνητολεκτρικής σύζευξης σε συνδυασμό με την εν δυνάμει σιδηρολεκτρική αστάθεια του πλέγματος γέννησε το ενδιαφέρον γύρω από τις πιθανές πολυφερροϊδές ιδιότητες του ETO.



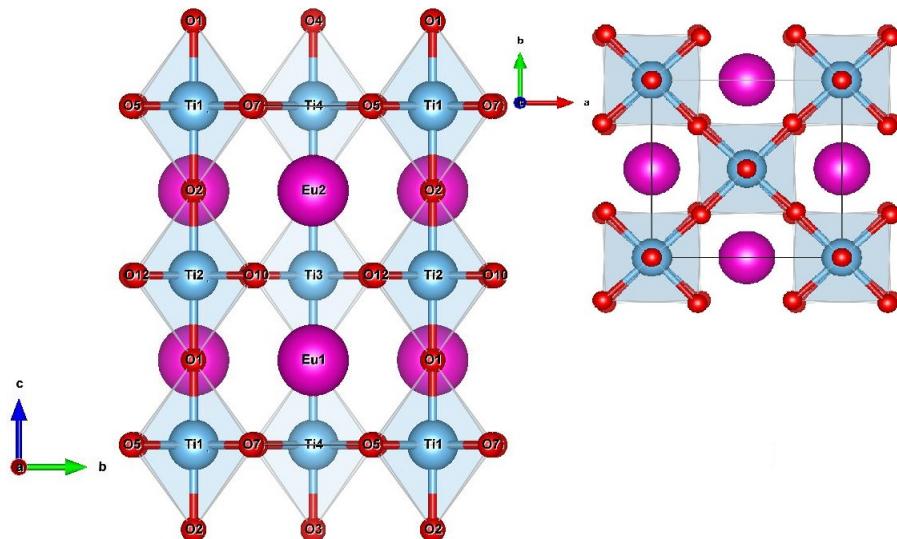
Σχήμα 2.2: Μαγνητική διάταξη του $EuTiO_3$ κάτω από την $T_N=5.3$ K.

Παρόλο που με βάση τον τυπικό ορισμό του πολυφερροϊσμού το ETO δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως τέτοιο καθώς απουσιάζει μια ενδογενής σιδηρολεκτρική αλλαγή φάσης, μπορούμε να πούμε ότι το ETO βρίσκεται στο σύνορο

μεταξύ μαγνητοηλεκτρικών και πολυφερροϊκών υλικών, κάνοντάς το έτσι ένα ιδανικό σύστημα για να μελετηθούν νέοι μηχανισμοί και μεθοδολογίες για τον σχεδιασμό καινούργιων πολυφερροϊκών υλικών.

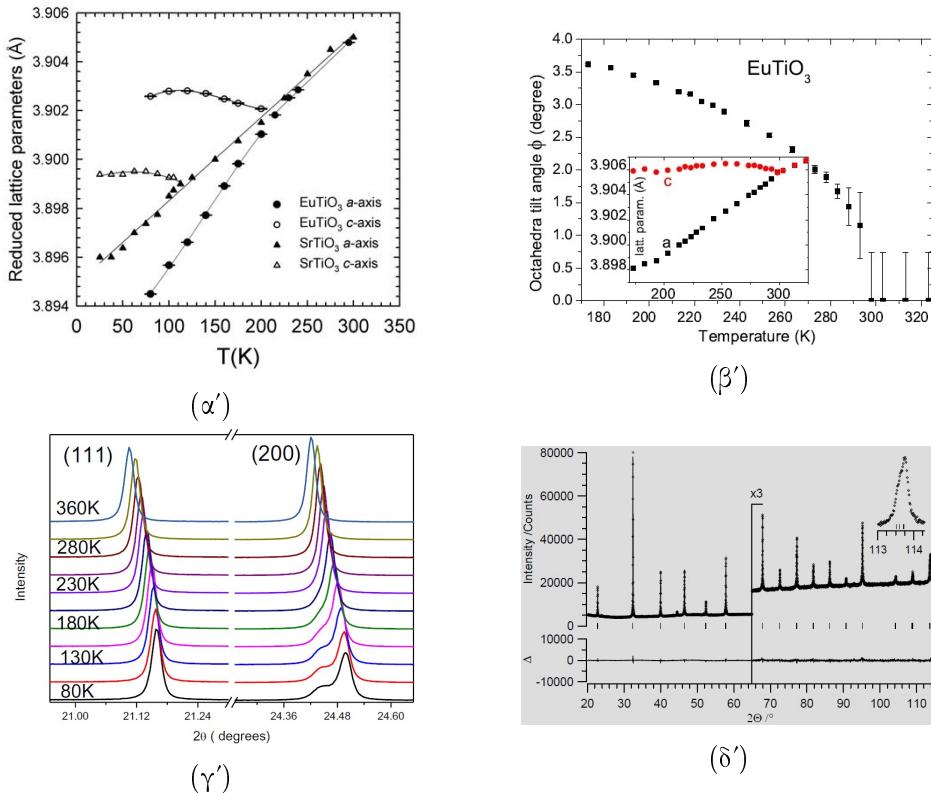
2.2 Δομική αλλαγή φάσης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το ΕΤΟ παρουσιάζει την ίδια δομική αλλαγή φάσης με το STO, από κυβική σε τετραγωνική συμμετρία κάτω από τους 282 K. Η ομάδα συμμετρίας χώρου της κυβικής φάσης είναι η $Pm-3m$. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X σε πολυκρυσταλλικά δείγματα ΕΤΟ (εικόνα 2.4) έδειξαν ότι η μείωση της συμμετρίας οδηγούσε σε κρυσταλλική δομή με ομάδα συμμετρίας χώρου $I4/mcm$ (εικόνα 2.3) όπου το Eu^{+2} καταλαμβάνει την θέση 4b που έχει συμμετρία σημείου -42m, το Ti^{+4} καταλαμβάνει την θέση 4c ($4/m$) και τα οξυγόνα καταλαμβάνουν τις θέσεις 4a και 8h. Αντίστοιχα θεωρητικές μελέτες, όπου εξετάστηκαν μια σειρά από πιθανές ομάδες συμμετρίας χώρου κατέληξαν ότι η πιο πιθανή είναι η $I4/mcm$ η οποία όμως παρουσιάζει μικρή ενεργειακή διαφορά (της τάξης των ≈ 25 meV) με άλλες δομές όπως η ορθορομβική $Imma$ και η ρομβοεδρική $R\bar{3}c$ [11].



Σχήμα 2.3: Κρυσταλλική δομή του $EUTIO_3$ στην τετραγωνική φάση.

Η νέα θεμελιώδης κυψελίδα έχει διαστάσεις $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$ όπου a η κρυσταλλική σταθερά της κυβικής φάσης. Ο διπλασιασμός της κυψελίδας κατά τον

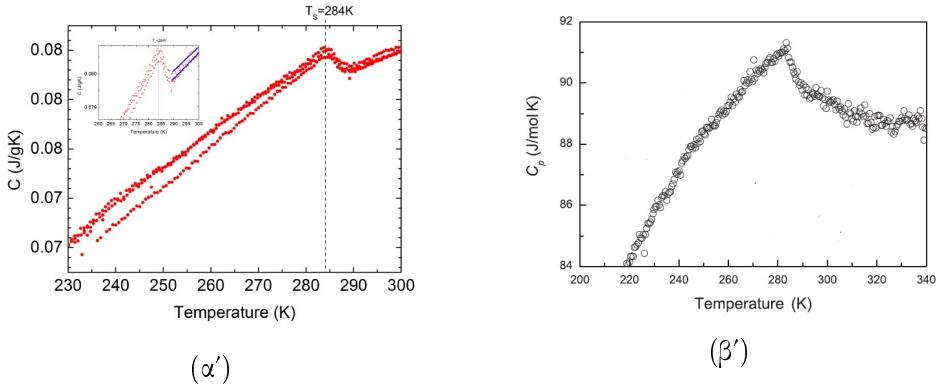


Σχήμα 2.4: α') Οι κρυσταλλικές σταθερές του ΕΤΟ και του STO σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας [3], β') Η γωνία περιστροφής των οκτάεδρων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και στην ένθετη εικόνα οι κρυσταλλικές σταθερές [4], γ') Περιθλασιγράμματα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας [5], δ') Περιθλασιγράμμα σε θερμοκρασία 93K [6]

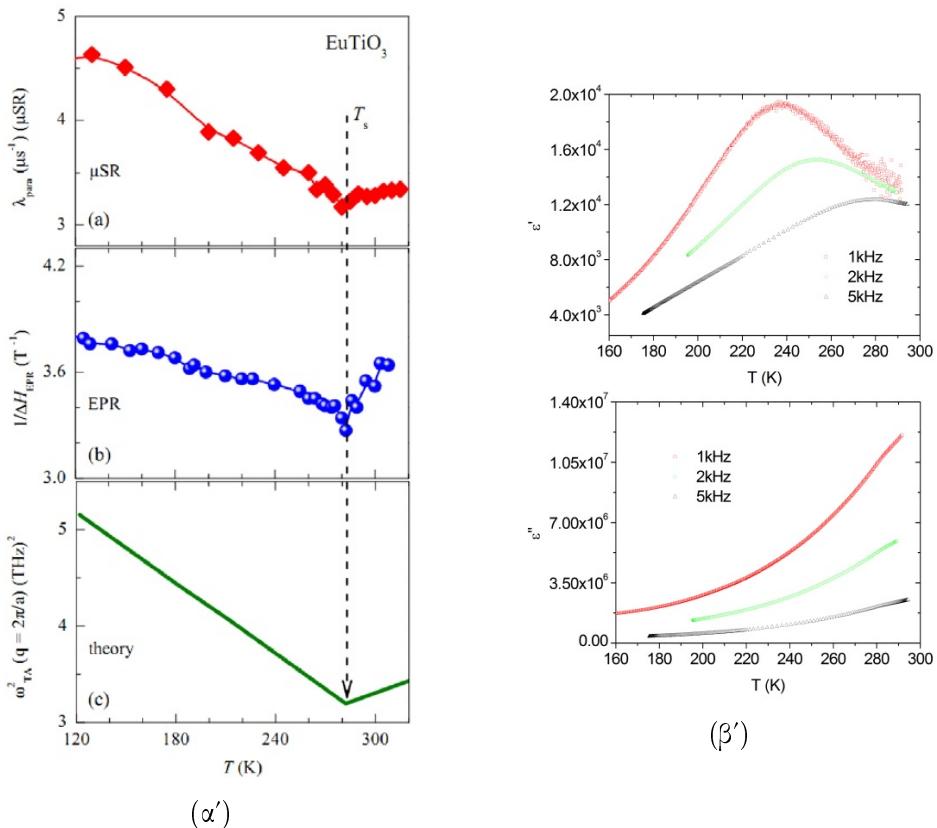
άξονα c οφείλεται στην αντίθετη περιστροφή γύρω από τον άξονα c των οκταεδρών που σχηματίζουν τα οξυγόνα μεταξύ δύο γειτονικών κυψελίδων ($a^0a^0c^-$ σε συμβολισμό Glazer).

Η δομική αλλαγή φάσης έχει καταγραφεί και με άλλες μεθόδους όπως μετρήσεις θερμοχωρητικότητας (εικόνα 2.5) [12, 13], όπου η εμφάνιση μιας ανωμαλίας στην θερμοχωρητικότητα στους 282 K συσχετίζεται με την μείωση της συμμετρίας του κρυστάλλου. Άλλες πειραματικές μέθοδοι όπως EPR [14], σκέδαση μυονίων [15] και διηλεκτρική φασματοσκοπία [12] (εικόνα 2.6) εμφανίζουν ανωμαλίες κοντά στην θερμοκρασία της δομικής αλλαγής φάσης.

Το γεγονός ότι τα δύο υλικά ΕΤΟ και STO έχουν τόσο μεγάλη απόκλιση στη θερμοκρασία της αλλαγής φάσης πάρα τις ομοιότητές τους, αποτέλεσε το αντικείμενο θεωρητικών μελετών βασισμένων σε υπολογισμούς από πρώτες αρχές στα πλαίσια της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (Density Function-



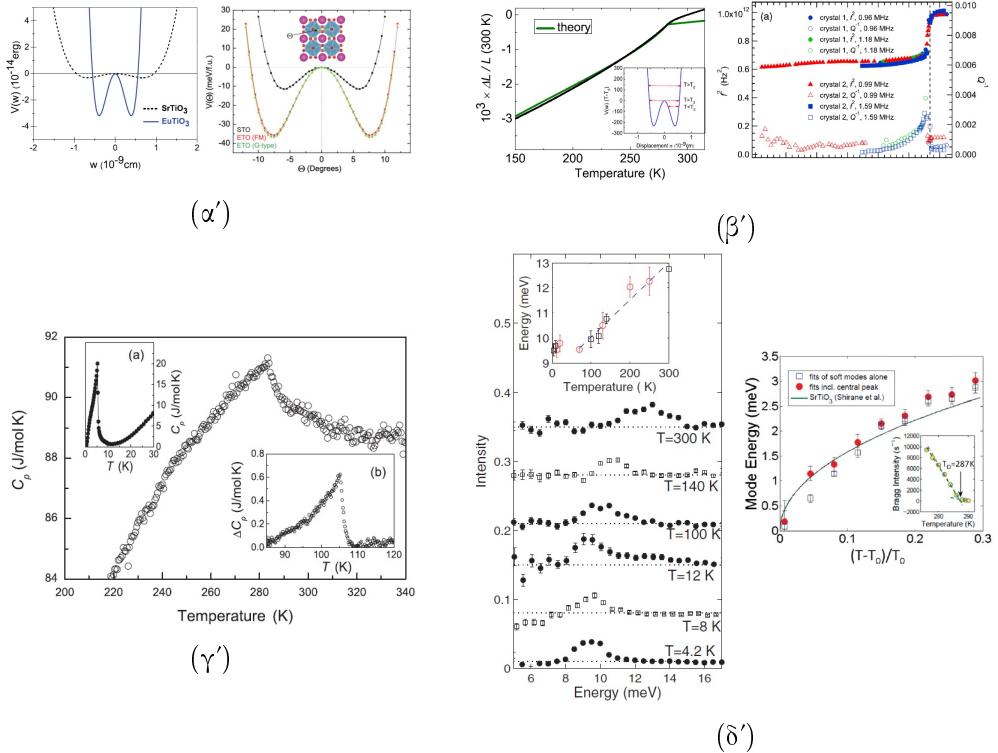
Σχήμα 2.5: Μετρήσεις θερμοχωρητικότητας σαν συνάρτηση της θερμοχρασίας α') για μονοκρύσταλλο ΕΤΟ [12] β') για πολυκρυσταλλικό ΕΤΟ[13]



Σχήμα 2.6: α') Σύγκριση αποτελεσμάτων από πείραμα EPR, σκέδασης μυονίων και θεωρητικών υπολογισμών για ΕΤΟ[14, 15]β') το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς σαν εξάρτηση της θερμοχρασίας [12]

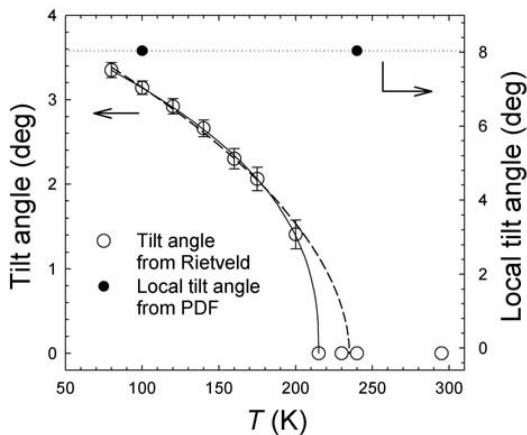
nal Theory) ή σε φαινομενολογικά μοντέλα όπου μέσω υπολογισμών δυναμικής πλέγματος υπολογίζονται οι σχέσεις διασποράς των φωνονίων. Οι μόνες προφανείς διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο υλικών είναι η πολύ μεγαλύτερη μάζα του Eu, που όμως δεν δικαιολογείται να έχει από μόνη της τόσο μεγάλη επίδραση, καθώς το ακουστικό φωνόνιο που συνδέεται με την δομική αλλαγή φάσης δεν έχει συνεισφορά από τα Eu. Από την ύπαρξη μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο ΕΤΟ συνάγεται ότι η σύζευξη σπιν-φωνονίων πρέπει να επιδρά και στη μορφή του τοπικού δυναμικού διπλού πηγαδιού (*double well potential*) που περιγράφει την περιστροφή των οκτάεδρων των οξυγόνων [13, 16]. Για το STO είναι πλατύ και ρηχό ενώ για το ΕΤΟ είναι στενό και βαθύ (εικόνα 2.7α'), έτσι παρόλο που η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ακουστικού φωνονίου που συνδέεται με την αλλαγή φάσης είναι σχεδόν ίδια για τα δύο υλικά, η δυναμική του πλέγματος είναι πολύ διαφορετική. Για το STO η αλλαγή φάσης έχει πιο πολύ την μορφή αλλαγής φάσης που συνδέεται με βαθμιαία μετατόπιση ιόντων *displacive phase transition* ενώ για το ΕΤΟ με αλλαγή φάσης τάξης-αταξίας *order-disorder phase transition* [16]. Πειράματα φασματοσκοπίας υπερήχων [17] θερμοχωρητικότητας [13] και μέτρησης τους γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής [18] όπου μια απότομη αλλαγή στην κλίση (εικόνα 2.7β',2.7γ') στους ≈ 282 K ότι η αλλαγή φάσης στο ΕΤΟ είναι πρώτης τάξης σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις. Εν αντιθέσει με αυτά τα αποτελέσματα, πειράματα ανελαστικής σκέδαση ακτίνων-X έδωσαν έδειξαν ότι η εξάρτηση της κορυφής του ακουστικού φωνονίου και της κορυφής Braggτου υπερπλέγματος (*superlattice*) (εικόνα 2.7δ') που σχετίζεται με την αλλαγή φάσης μοιάζει με αλλαγή φάσης δευτέρας τάξης, όπως ακριβώς και αυτή του STO [19]. Τα αντικρουόμενα αποτελέσματα σχετικά με το είδος της αλλαγής φάσης είναι μια ακόμα ένδειξη της περίπλοκης δυναμικής της δομικής αλλαγής φάσης του ΕΤΟ.

Ο προσδιορισμός της ακριβούς θερμοκρασίας όπου πραγματοποιείται η αλλαγή φάσης ήταν για μεγάλο διάστημα αντικείμενο αντιπαράθεσης καθώς ορισμένα πειραματικά δεδομένα από πειράματα XRD [12],[5],[6] τοποθετούσαν την αλλαγή φάσης κοντά στους 230 K. Η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου ή άλλου είδους κρυσταλλικές ατέλειες κατά την παρασκευή των δειγμάτων επηρεάζουν σημαντικά την αλλαγή φάσης [3]. Επιπλέον αναλυτική μελέτη PDF (*pair distribution function* [3] ανέδειξε ότι η τοπική συμμετρία του ΕΤΟ διαφέρει από την μακροσκοπική συμμετρία. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η τοπική συμμετρία φαίνεται να είναι τετραγωνική καθώς τα οκτάεδρα των οξυγόνων έχουν περιστραφεί κατά μια μη μηδενική τιμή (εικόνα 2.8), αυτές όμως οι περιστροφές δεν έχουν συμφωνία μακράς εμβέλειας κάτι που αλλάζει μόνο όταν η θερμοκρασία πέφτει κάτω από το T_S . Επιπλέον πειράματα EXAFS (*Extended X-ray Absorption fine Structure*) [20] σε δείγματα ΕΤΟ επιβεβαίωσαν ότι σε τοπική κλίμακα τα οξυγόνα καταλαμβάνουν δύο διακριτές θέσεις ήδη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος (εικόνα 2.9). Επίσης συγχρίνοντας τα φάσματα EXAFS



Σχήμα 2.7: α') Σύγκριση του δυναμικού διπλού πηγαδιού (*double well potential*) για το $EuTiO_3$ και το $SrTiO_3$ σαν συνάρτηση της απόστασης $Ti-O$ w και τις γωνίας περιστροφής των οκτάεδρων των οξυγόνων [13, 16] β') Μέτρηση του γραμμικού συντελεστή διαστολής όπου η απότομη αλλαγή στην κλίση στους ≈ 282 K είναι ενδεικτική μιας αλλαγής φάσης πρώτης τάξης[18] γ') Απότομη αλλαγή της θερμοχωρητικότητας οντά στην θερμοκρασία της δομικής αλλαγής φάσης [13] δ') Αποτελέσματα ανελαστικής σκέδασης ακτίνων-X που συγκλίνουν προς μια βαθμιαία δομική αλλαγή φάσης δευτέρας τάξης [19]

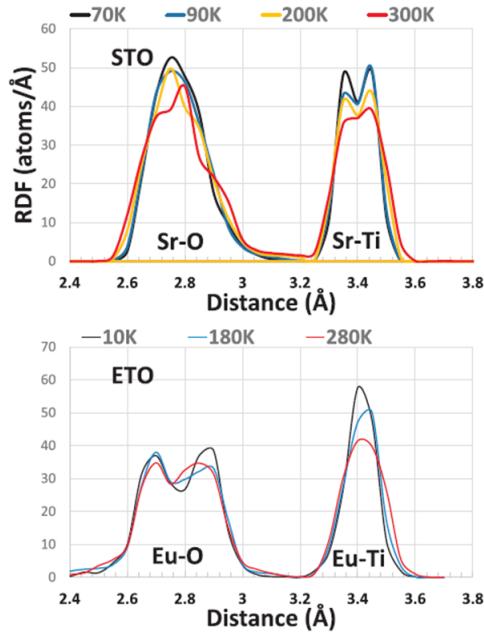
του ETO και του STO παρατηρούμε ότι το STO παρουσιάζει πολλαπλές θέσεις τόσο για το οξυγόνο όσο και για το τιτάνιο ήδη από υψηλές θερμοκρασίες. Το STO έχει ενδογενών μια είδους αταξία που εξηγεί την εμφάνιση έντονων κορυφών σκέδασης Raman δευτέρας τάξης (*second order Raman scattering*) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως παρόλο που τα δύο υλικά παρουσιάζουν τις ίδιες δομικές αλλαγές φάσεις σε τοπική κλίμακα έχουν σημαντικές διαφορές. Αυτές οι διαφορές οφείλονται και στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Eu στο ETO. Πειράματα σκέδασης μυονίων μSR ανέδειξαν την ύπαρξη ισχυρών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο ETO σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς στους 200K εμφανίζεται ανωμαλία στον ρυθμό μετάπτωσης των μυονίων η οποία επηρεάζεται από την ύπαρξη εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εικόνα 2.10) [21]. Αντίστοιχα σε μαγνητικές μετρήσεις που παρατηρήθηκε στην ίδια θερμοκρασία μια ανωμαλία στην μακροσκοπική μαγνήτιση (εικόνα 2.11) [21].



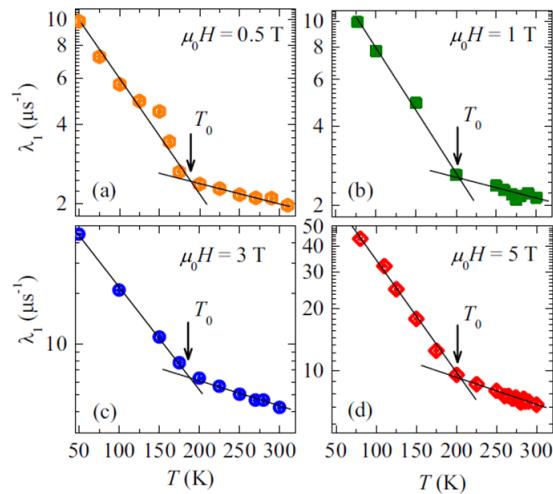
Σχήμα 2.8: Αντιπαραβολή της εξάρτηση της γωνίας περιστροφής των οκτάεδρων από την θερμοκρασία EuTiO₃ σε τοπική και μακρά εμβέλεια.

Η μόνη εναλλακτική εξήγηση που έχει δοθεί για τα πειραματικά δεδομένα, που αμφισβητεί την ύπαρξη μιας ξεκαθαρης αλλαγής φάσης από συμμετρία χώρου Pm-3m → I4mcm, βασίστηκε στην σύγχριση πειραματικών αποτελεσμάτων από πειράματα περίθλασης νετρονίων και XRD[23] όπου, ενώ δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στα περιθλαστιγράμματα XRD, ο υπολογισμός της θέσης των Eu από την περίθλαση νετρονίων δίνει ενδείξεις για αποσταθεροποίηση του Eu όπου πλέον ταλαντεύονται μεταξύ δύο θέσεων (εικόνα 2.12).

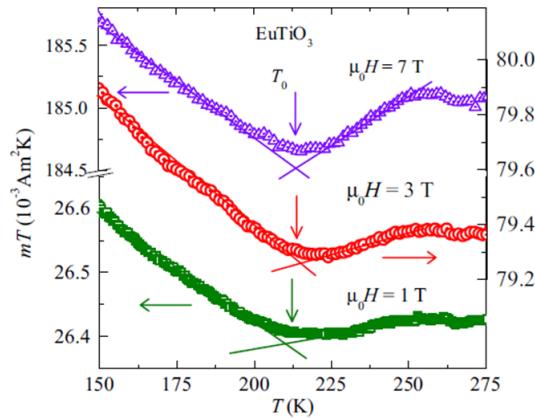
Από πειράματα Synchrotron XRD σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις πολυκρυσταλλικών δειγμάτων ETO έχει αποδειχτεί ότι οδηγούν σε μείωση συμμετρίας από κυβική σε τετραγωνική πάνω από ≈ 3 GPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος



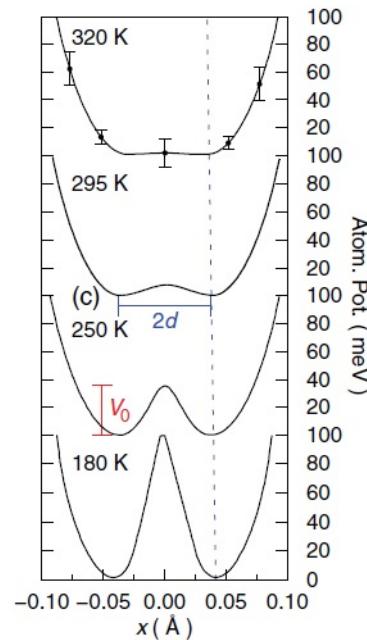
Σχήμα 2.9: Οι αποστάσεις του τιτανίου και του οξυγόνου από το Eu και το Sr όπως προέκυψαν από πειράματα EXAFS



Σχήμα 2.10: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού μετάπτωσης των μυονίων όπως προέκυψε από πείραμα μSR υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



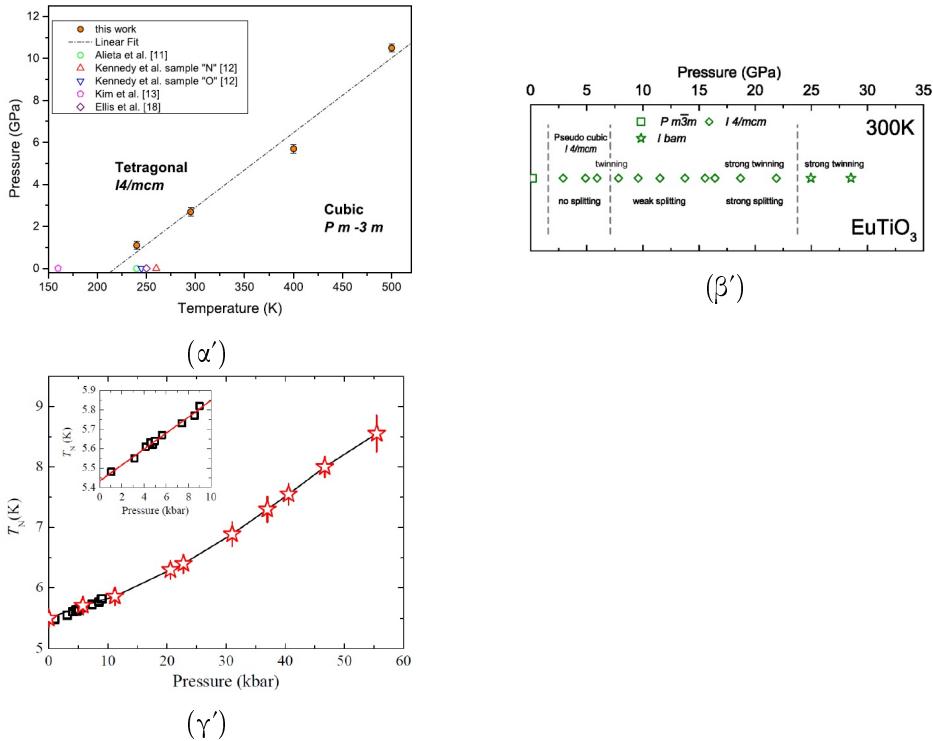
Σχήμα 2.11: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μακροσκοπικής μαγνήτισης υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου



Σχήμα 2.12: Εξέλιξη του τοπικού δυναμικού διπλού πηγαδιού *double well potential* του Eu όπως προέκυψε από περιθλασης νετρονίων [23].

[24]. Η ανάλυση των περιθλασιγραμμάτων αναδεικνύει σαν πιο πιθανή ομάδα συμμετρίας χώρου την $I4/mcm$ (εικόνα 2.13α'). Μετέπειτα πειράματα σε μονοκρυστάλλους ΕΤΟ ανέδειξαν και μια δεύτερη αλλαγή φάσης πάνω από τα

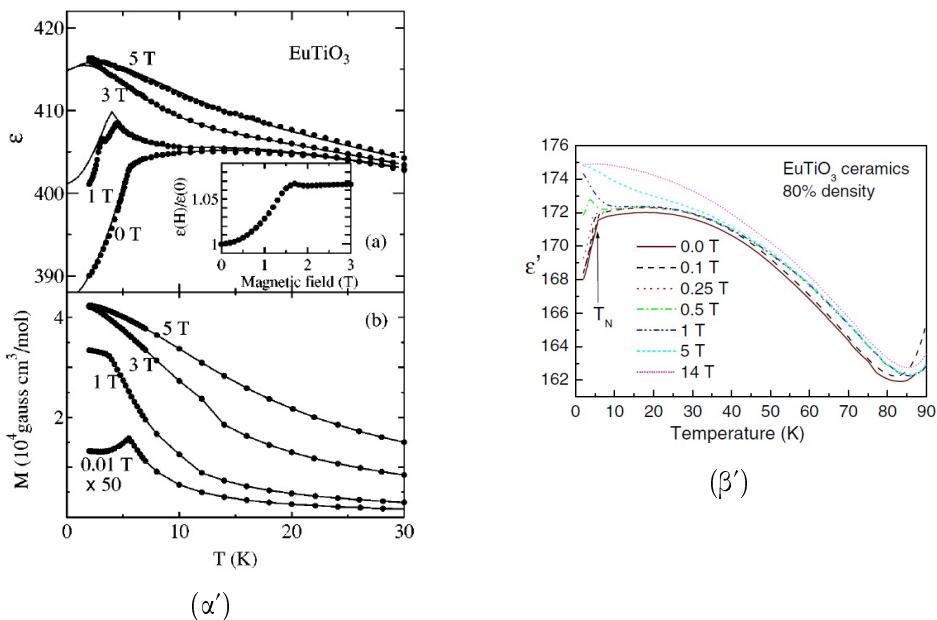
8 GPa στην ορθορομβική φάση με ομάδα συμμετρίας χώρου *Ibam*[25] (εικόνα 2.13β'). Επιπλέον οι υδροστατικές πιέσεις επιδρούν στην θερμοκρασία εμφάνισης αντιστοιχομαγνητισμού. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.13γ' η T_N αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης γραμμικά μέχρι το 1 GPa και μετά μη γραμμικά [26].



Σχήμα 2.13: α') Διάγραμμα φάσης πίεσης θερμοκρασίας όπως προέκυψε από μετρήσεις XRD σε πολυυρυσταλλικά δείγματα ΕΤΟ [24]β') Αναπαράσταση των αλλαγών φάσης σαν συνάρτηση της πίεσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπως προέκυψε από πειράματα XRD σε μονουρυστάλλους ΕΤΟ [25]γ') Μεταβολή της T_N σαν συνάρτηση της υδροστατικής πίεσης [26].

2.3 Μαγνητοηλεκτρική σύζευξη

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η επαναφορά του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας γύρω από το ΕΤΟ βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην ανακάλυψη της ισχυρής μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης που παρουσιάζει [2, 9]. Η διηλεκτρική συνάρτηση παρουσιάζει απότομη μεταβολή στην υερμοκρασία T_N η οποία μεταβάλλεται έντονα από την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εικόνα 2.14), κάτι που μαρτυρά ακριβώς την ύπαρξη ισχυρής μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης. Είναι σύνημες στα διηλεκτρικά υλικά η επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου να είναι αμελητέα στις διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Παρόλα αυτά στο ΕΤΟ υπάρχει ένα ενεργό κατά IR οπτικό μαλακό φωνόνιο που σχετίζεται με σιδηροηλεκτρική αστάθεια του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτό το οπτικό φωνόνιο επιδρά στην διηλεκτρική σταθερά και επειδή η κλίμακα της ενέργειας του είναι της τάξης των 10 meV, την κάνει συγκρίσιμη με την τυπική ενεργειακή κλίμακα των ενδογενών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 2.14: Η διηλεκτρική σταθερά κοντά στην υερμοκρασία μαγνητικής διάταξης T_N υπό την επίδραση διαφορετικών μαγνητικών πεδίων. α') [2] β') [9]

Η ύπαρξη ισχυρής μαγνητικής αλληλεπίδρασης είναι ένα από τα βασικά ζητούμενα χαρακτηριστικά από ένα υποψήφιο πολυφερροϊκό σύστημα καθώς σε μεγάλο βαθμό καθορίζει το αν θα είναι ισχυρή η αλληλεπίδραση μεταξύ της διάταξης των σπιν και της ηλεκτρικής πόλωσης. Πολυφερροϊκά συστήματα όπως

το TbMnO₃ παρουσιάζουν αντίστοιχα μεγάλες τιμές μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης. Η εμφάνιση ισχυρών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε θερμοκρασίες πολύ πιο πάνω από την T_N [27, 15] (εικόνα 2.6) δίνει ένα ακόμα προτέρημα στο ΕΤΟ σχετικά με πιθανή εμφάνιση πολυφερροϊσμού καθώς είναι σαφής ένδειξη ισχυρής αλληλεπίδρασης σπιν-φωνονίων. Αυτή η ισχυρή αλληλεπίδραση σπιν-φωνονίων, μπορεί εύκολα να περιγραφεί αν σκεφτεί ότι η κίνηση των οξυγόνων επιτης ουσίας αλλάζει την σύζευξη των Ευ που είναι δεύτεροι γείτονες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται μικρής εμβέλειας σιδηρομαγνητικές νανο-περιοχές οι οποίες ακολουθούν την δυναμική του πλέγματος. Αυτή η σύζευξη πλέγματος-σπιν έχει περιγραφεί θεωρητικά μέσω της σύζευξης του εγκάρσιου ακουστικού φωνονίου με έναν μαγνονικό κλάδο όπως και με το εγκάρσιο οπτικό μαλακό φωνόνιο κοντά στο κέντρο της ζώνης Brillouin [15] (εικόνα 2.6).

Μια άλλη ένδειξη πιθανής πολυφερροϊσμού είναι η δυνατότητα να επιδρά χανείς στην μαγνητική κατάσταση μέσω της εφαρμογής ενός ηλεκτρικού πεδίου. Για το ΕΤΟ έχει βρεθεί σε θερμοκρασίες κάτω από την T_N ότι ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να επιδράσει στην σχηματισμό μαγνητικών περιοχών[22] προκαλώντας αλλαγή της διεύθυνσης των σπιν [28].

2.4 Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης και ανάλυση συμμετρίας των $k=0$ κανονικών τρόπων ταλάντωσης

2.4.1 Ανάλυση συμμετρίας των αναμενόμενων κανονικών τρόπων ταλάντωσης

Εισαγωγή

Η εύρεση των κανονικών τρόπων ταλάντωσης για έναν κρύσταλλο συνίσταται στην εξεύρεση των ιδιοτιμών και των ιδιοσυναρτήσεων της χαμιλτονιανής του πλέγματος. Τα ιδιοδιανύσματα αυτά αποτελούν βάση σε συγκεκριμένους υποχώρους οι οποίοι καθορίζονται από την ομάδα συμμετρίας (*symmetry group*) της χαμιλτονιανής. Η ομάδα αυτή αποτελείται από όλες τις πράξεις συμμετρίας (περιστροφές περί αξόνων συμμετρίας, μεταθέσεις, αντιστροφές, ανακλάσεις ως προς επίπεδα) που αφήνουν αναλλοίωτο τον όρο της δυναμικής ενέργειας της χαμιλτονιανής. Στην περίπτωση των άπειρων κρυστάλλων χρησιμοποιούμε την ομάδα συμμετρίας χώρου (*space group*). Η ομάδα συμμετρίας χώρου αποτελείται από δύο υποομάδες, η πρώτη αποτελείται από το σύνολο των δυνατών μεταθέσεων T_R όπου $\mathbf{R} = \mathbf{na} + \mathbf{kb} + \mathbf{lc}$ είναι διανύσματα του πλέγματος. Η δεύτερη υποομάδα είναι η ομάδα συμμετρίας σημείου (*point group*), είναι ένα σύνολο πράξεων συμμετρίας που όλες αφήνουν αναλλοίωτο ένα συγκεκριμένο σημείο του χώρου [29]. Κάθε μη αναγώγιμη αναπαράσταση της υποομάδες που φτιάχνουν οι πράξεις μεταφοράς T_R χαρακτηρίζονται από ένα κυματάνυσμα \mathbf{k} στη ζώνη Brillouin του κρυστάλλου. Έτσι αντιμετωπίζονται πρώτα την μεταφορική συμμετρία του κρυστάλλου, κάθε κανονικός τρόπος ταλάντωσης χαρακτηρίζεται από ένα συγκεκριμένο κυματάνυσμα \mathbf{k} (που λέγεται και κρυσταλλική ορμή του φωνονίου). Καθώς όμως υπάρχουν και συμμετρίες σημείου, οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της μεταφορικής υποομάδας δεν είναι και μη αναγώγιμες αναπαράστασης της ομάδας συμμετρίας χώρου. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε σημείο \mathbf{k} της ζώνης Brillouin αντιστοιχούν διάφορα φωνόνια, καθένα από τα οποία έχει συγκεκριμένες ιδιότητες συμμετρίας ως προς την ομάδα σημείου (δηλαδή μετασχηματίζονται με συγκεκριμένο τρόπο κάτω από τις σημειακές πράξεις συμμετρίας). Επομένως οι μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της ομάδας συμμετρίας σημείου χαρακτηρίζουν τις συμμετρίες των φωνονίων. Αντί να χρησιμοποιήσουμε το απειροσύνολο της ομάδας συμμετρίας χώρου για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του κρυστάλλου ασχολούμαστε μόνο με την μοναδιαία κυψελίδων θεωρώντας το άπειρο σύνολο μεταθέσεων μεταξύ των μοναδιαίων κυψελίδων σαν πράξεις του ταυτοτικού στοιχείου [30]. Εξαιρώντας το απειροσύνολο των μεταθέσεων στο χώρο μένουν με ένα πεπερασμένο σύνολο πράξεων συμμετρίας

που λέγεται ομάδα παραγόντων (*factor group*), η οποία περιγράφει πλήρως την συμμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας. Η ομάδα παραγόντων δεν είναι ταυτόσημη με την ομάδα συμμετρίας σημείου. Οι βασικές διαφορές μεταξύ των δύο ομάδων είναι α) δεν χρειάζεται να υπάρχει ένα σημείο στη μοναδιαία κυψελίδα που να παραμένει αναλλοίωτο κάτω από όλες τις πράξεις συμμετρίας, επομένως δεν υπάρχει η απαίτηση όλοι οι άξονες περιστροφής και τα επίπεδα ανάκλασης να έχουν ένα κοινό σημείο, β) ένα σημείο ψεωρείται ότι παραμένει αναλλοίωτο όταν είτε δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη συμμετρίας, είτε μεταφέρεται σε ένα σημείο γειτονικής κυψελίδας το οποίο είναι προσβάσιμο με μία απλή μετατόπιση κατά μία μονάδα πλέγματος, γ) Μερικές από τις πράξεις συμμετρίας περιέχουν κλασματικές μεταθέσεις των πλεγματικών σταθερών όπως άξονες ελικώσεως (*screw axes*) και επίπεδα ολίσθησης (*glide planes*). Αυτές οι πράξεις κατατάσσονται στις ίδιες κλάσεις με τις αντίστοιχες πράξεις χωρίς την πράξη της μετάθεσης, δ) μπορεί να υπάρχουν περισσότερα από ένα σύνολα πράξεων συμμετρίας που να ανήκουν στην ίδια κλάση.

Κανόνες επιλογής

Στην οπτική φασματοσκοπία εξαιτίας της μικρής μεταφοράς ορμής περιορίζόμαστε στην μελέτη των φωνονίων κοντά στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Η ύπαρξη κέντρου αντιστροφής στην ομάδα συμμετρίας κάνει την ομοτιμία (*parity*) έναν καλό κβαντικό αριθμό καθώς χωρίζει τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις σε άρτιες και περιττές ως προς την πράξη της αντιστροφής. Για να είναι ένα φωνόνιο ενεργό κατά Raman με μη μηδενικό πλάτος σκέδασης πρέπει να έχει άρτια συμμετρία (+1) και επιπλέον να μετασχηματίζεται σύμφωνα με μια από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις ενός συμμετρικού τανυστή δευτέρας τάξης. Αντίθετα, για να είναι ένα φωνόνιο ενεργό κατά IR με μη μηδενικό πλάτος σκέδασης πρέπει να έχει περιττή συμμετρία (-1) και να μετασχηματίζεται σύμφωνα με μια από τις μη αναγώγιμης αναπαραστάσεις ενός διανύσματος. Οι κανόνες επιλογής που σχετίζονται με την ομοτιμία μπορεί να παραβιαστούν λόγω ύπαρξης αταξίας στο χρύσταλλο είτε λόγω της παραμόρφωσης της κυψελίδας του χρυστάλλου που μπορεί να οδηγήσει σε μετατόπιση ιόντων από κέντρα αντιστροφής με αποτέλεσμα ενεργά κατά IR φωνόνια να εμφανιστούν στο φάσμα Raman και το αντίστροφο. Αντίστοιχα ο περιορισμός της σκέδασης από το κέντρο της ζώνης Brillouin για την οπτική φασματοσκοπία ισχύει για άπειρων διαστάσεων χρυστάλλους. Αποκλίσεις από αυτή την προσέγγιση όπως σημειακές ατέλειες και πεπερασμένες διαστάσεις των χρυστάλλων (τυπικά μικρότερες από 100) μπορούν να προκαλέσουν σκέδαση και από άλλα σημεία της ζώνης Brillouin.

Ανάλυση συμμετρίας των φωνονίων της κυβικής φάσης

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα γίνει αναλυτική περιγραφή των αναμενόμενων κανονικών τρόπων ταλάντωσης της κυβικής φάσης με βάση την ανάλυση συμμετρίας παραγόντων. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συμμετρία της κυβικής φάσης του ΕΤΟ περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας χώρου $Pm-3m$ και έχει σύμμορφη ομάδα συμμετρίας σημείου την O_h . Στην μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν σύνολα πλεγματικών θέσεων όπου κάθε στοιχείο του συνόλου αυτού έχει ταυτόσημο περιβάλλον. Οι πλεγματικές θέσεις που ανήκουν στο ίδιο σύνολο καλούνται ισοδύναμες. Οι πράξεις συμμετρίας που συνδέονται με μια από αυτές τις θέσεις ορίζουν την ομάδα συμμετρίας θέσης (*site group*). Η ομάδα θέσης είναι υποσύνολο της ομάδας παραγόντων και είναι ισόμορφη με μια από τις 32 ομάδες συμμετρίας σημείου που επιτρέπονται στις κρυσταλλογραφικές δομές. Οι ισοδύναμες θέσεις μιας τυχαίας θέσης του κρυστάλλου προκύπτουν αν εφαρμόσουμε όλες τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας παραγόντων. Ο αριθμός των ισοδύναμων θέσεων n είναι ίσος με το πηλίκο της τάξης της ομάδας παραγόντων, H , προς την τάξη της ομάδας θέσης, h , δηλαδή $n=H/h$. Στην περίπτωση που μια πλεγματική θέση δεν έχει άλλη ισοδύναμη, δηλαδή $n=1$, τότε αποτελεί κέντρο αντιστροφής του κρυστάλλου. Επομένως στην κυβική φάση οι ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις για κάθε ιόν είναι : $n_{Eu}=H_{Oh}/h_{Oh}=1$, αντίστοιχα για το Ti $n_{Ti}=H_{Oh}/h_{Oh}=1$. Για τις ισοδύναμες θέσεις των οξυγόνων ισχύει $n_O=H_{Oh}/h_{D4h}=3$, άρα υπάρχουν τρεις ισοδύναμες θέσεις οξυγόνων ανά μοναδιαία κυψελίδα.

Το σύμβολο A χρησιμοποιείται για την μονοδιάστατη αναπαράσταση όπου ο μετασχηματισμός του κρυστάλλου είναι συμμετρικός ως προς την περιστροφή γύρω από τον κύριο άξονα συμμετρίας. Μια αναπαράσταση που είναι επίσης συμμετρική και ως προς άξονα κάθετο στον κύριο άξονα συμμετρίας συμβολίζεται A_1 , ενώ αν είναι αντισυμμετρική με A_2 . Με B συμβολίζεται μια μονοδιάστατη αντισυμμετρική ως προς τον κύριο άξονα αναπαράστασης, η οποία αν είναι συμμετρική ως προς άξονα κάθετο στον κύριο άξονα συμβολίζεται B_1 ενώ αν είναι αντισυμμετρική ως προς άξονα κάθετο στον κύριο άξονα συμβολίζεται με B_2 . Με το γράμμα E συμβολίζονται οι διπλά εκφυλισμένες αναπαραστάσεις, ενώ με T οι τριπλά εκφυλισμένες. Οι δείκτες g (gerade) και u (ungerade) αναφέρονται στις άρτιες και περιττές μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις ως προς την πράξη της αντιστροφής. Στον πίνακα 2.1 δίνονται οι χαρακτήρες των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων της κυβικής φάσης, όπου το ίχνος για μια πράξη συμμετρίας R σε καρτεσιανές συντεταγμένες δίνεται από τον τύπο

$$x_t(R) = \pm 1 + 2 \cos \phi \quad (2.1)$$

όπου το πρόσημο συν (+1) αντιστοιχεί σε δόκιμη περιστροφή (proper) δηλαδή η περιστροφή δεν εμπλέκει ανάκλαση ενώ το πρόσημο μείον (-1) σε μη δόκι-

O_h (m-3m)	1	4	2_{100}	3	2_{110}	-1	-4	m_{100}	-3	m_{110}	Συνάρτηση
Πολλαπλότητα	1	6	3	8	6	1	6	3	8	6	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_u	2	0	2	1	0	-2	0	-2	1	0	
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	(xy, xz, yz)
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	(x, y, z)
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	(J_x, J_y, J_z)
χ_τ	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	

Πίνακας 2.1: Πίνακας των χαρακτήρων των αναπαραστάσεων της ομάδας παραγόντων που είναι σύμμορφη με την ομάδα O_h

μη (improper) δηλαδή σε αντιστροφή, ανάκλαση ή συνδυασμός ανάκλασης με περιστροφή. Η ϕ είναι η γωνία της περιστροφής για μια πράξη συμμετρίας R .

Ο υπολογισμός όλων των συμμετριών των κανονικών τρόπων ταλάντωσης γίνεται με την ανάλυση της ομάδας παραγόντων. Στη μέθοδο αυτή εφαρμόζουμε όλες τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας παραγόντων σε κάθε άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας. Κάτω από μια συγκεκριμένη πράξη συμμετρίας R , θα υπάρχει ένας αριθμός των ατόμων $U(R)$ που θα παραμένουν αναλλοίωτα. Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται οι τιμές $U(R)$ στην περίπτωση του κυβικού ΕΤΟ.

Αντίστοιχα στον Πίνακα 2.2 φαίνονται τιμές του U για κάθε άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας. Κάθε ένα από αυτά τα άτομα θα συνεισφέρουν κατά x_t στο ίχνος της αντίστοιχης κλάσης της αναγώγιμης αναπαράστασης του πίνακα των κανονικών τρόπων ταλάντωσης. Επομένως η συνολική συνεισφορά από όλα τα άτομα σε μια αναγώγιμη αναπαράσταση της κάθε πράξης συμμετρίας R είναι το γινόμενο $U_R \cdot x_t$. Τα γινόμενα αυτά είναι επίσης οι χαρακτήρες της αναγώγιμης αναπαράστασης των ταλαντώσεων των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας. Η αναπαράσταση αυτή μπορεί να αναχθεί χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_R [U(R) \cdot x_t(R)] x_t(R) \quad (2.2)$$

ή εφόσον σε κάθε κλάση k τα $x_t(R)$ είναι ίδια η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί και στη μορφή

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_k [g_k U(R_k) \cdot x_t(R_k)] x_t(R_k) \quad (2.3)$$

O _h (m-3m)	1	4	2 ₁₀₀	3	2 ₁₁₀	-1	-4	m ₁₀₀	-3	m ₁₁₀
U _{Eu}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
U _{Ti}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
U _O	3	3	3	0	3	3	3	3	0	3
U _{Eu} ·χ _τ	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
U _{Ti} ·χ _τ	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
U _O ·χ _τ	9	3	-3	0	-3	-9	-3	3	0	3

Πίνακας 2.2: Ανάλυση της ομάδας παραγόντων της κυβικής φάσης του EuTiO₃

Άτομο	n _{A1g}	n _{A1u}	n _{A2g}	n _{A2u}	n _{Eg}	n _{Eu}	n _{T2u}	n _{T2g}	n _{T1u}	n _{T1g}
Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
O	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0

Πίνακας 2.3: Οι αριθμοί n_j για κάθε άτομο

όπου n_j είναι ο αριθμός που εκφράζει πόσες φορές εμφανίζεται η μη αναγώγιμη αναπαράσταση συμμετρίας Γ_j στην αναγώγιμη αναπαράσταση και επομένως είναι ο αριθμός των κανονικών τρόπων ταλάντωσης συμμετρίας Γ_j. Με βάση την σχέση 2.2 υπολογίζουμε την συνεισφορά κάθε ατόμου σε καθέναν από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις των κανονικών τρόπων ταλάντωσης (Πίνακας 2.3).

Με βάση τον πίνακα 2.3 προκύπτει ότι στην κυβική φάση το ΕΤΟ έχει τα εξής φωνόνια (πίνακας 2.4)

Ακουστικά φωνόνια	T _{1u}
Ανενεργά φωνόνια	T _{2u}
IR φωνόνια	Γ _{Eu} =T _{1u} , Γ _{Ti} =T _{1u} , Γ _O =2T _{1u}
Raman φωνόνια	-

Πίνακας 2.4: Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης της κυβικής φάσης του EuTiO₃

Άρα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στην κυβική φάση αναμένουμε τρία ενεργά κατά IR φωνόνια συμμετρίας T_{1u} και κανένα ενεργό κατά Raman φωνόνιο.

Ανάλυση συμμετρίας των φωνονίων της τετραγωνικής φάσης

Η διαδικασία της ανάλυσης της συμμετρίας των αναμενόμενων κανονικών τρόπων ταλάντωσης της τετραγωνικής φάσης είναι ίδια με αυτή της κυβικής

D _{4h} (4/mmm)	1	2	4	2 ₁₀₀	2 ₁₋₁₀	-1	m _z	-4	m ₁₀₀	m ₁₋₁₀	Συνάρτηση
Πολλαπλότητα	1	1	2	2	2	1	1	2	2	2	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x ² +y ² , z ²
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	J _z
B _{1g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	x ² -y ²
B _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	xy
E _g	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0	(xy,yz),(J _x ,J _y)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B _{1u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	
B _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	
E _u	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0	(x,y)
χ _τ	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1	

Πίνακας 2.5: Πίνακας των χαρακτήρων των αναπαραστάσεων της ομάδας παραγόντων που είναι σύμμορφη με την ομάδα D_{4h}

που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Επομένως, στον πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι χαρακτήρες των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων για την τετραγωνική φάση.

Όπως και για την κυβική φάση, ο αριθμός των ισοδύναμων θέσεων για κάθε ίόν που βρίσκεται μέσα στη θεμελιώδη κυψελίδα υπολογίζεται από το πηλίκο της τάξης της ομάδας προς την τάξη της τοπικής συμμετρίας του κάθε ίόντος. Έτσι για την τετραγωνική φάση, οι ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις για κάθε ίόν είναι Eu: n_{Eu}=H_{D4h}/h_{D2d}=16/8=2, αντίστοιχα για το Ti: n_{Ti}=H_{D4h}/h_{C4h}=16/8=2. Ενώ για τις ισοδύναμες θέσεις των οξυγόνων ισχύει: n_{O1}=H_{D4h}/h_{D4}=16/8=2 και n_{O1}=H_{D4h}/h_{C2v}=16/4=4. Άρα υπάρχουν δύο ισοδύναμες θέσεις για τα Eu,Ti και O₁ ενώ υπάρχουν τέσσερις ισοδύναμες θέσεις ανά μοναδιαία κυψελίδα για το O₂.

Αντίστοιχα στον πίνακα 2.6 φαίνονται τιμές του U για κάθε άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας. Κάθε ένα από αυτά τα άτομα θα συνεισφέρουν κατά x_t στο ίχνος της αντίστοιχης κλάσης της αναγώγιμης αναπαράστασης του πίνακα των κανονικών τρόπων ταλάντωσης. Επομένως, η συνολική συνεισφορά από όλα τα άτομα σε μια αναγώγιμη αναπαράσταση της κάθε πράξης συμμετρίας R είναι το γινόμενο U_R·x_t. Τα γινόμενα αυτά είναι επίσης οι χαρακτήρες της αναγώγιμης αναπαράστασης των ταλαντώσεων των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας:

Με βάση τον τύπο 2.2 υπολογίζουμε την συνεισφορά κάθε ατόμου σε κάθε έναν από τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις των κανονικών τρόπων ταλάντωσης (πίνακας 2.7).

Με βάση τον πίνακα 2.7 προκύπτει ότι στην τετραγωνική φάση το ΕΤΟ έχει

D _{4h} (4/mmm)	1	2	4	2 ₁₀₀	2 ₁₋₁₀	-1	m _z	-4	m ₁₀₀	m ₁₋₁₀
U _{Eu}	2	2	2	2	0	0	0	0	0	2
U _{Ti}	2	2	2	0	0	2	2	2	0	0
U _{O1}	2	2	2	2	2	0	0	0	0	0
U _{O2}	4	4	0	0	0	0	0	0	4	0
χ _τ	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
U _{Eu} ·χ _τ	6	2	-2	-2	0	0	0	0	0	2
U _{Ti} ·χ _τ	6	2	-2	0	0	-6	-2	2	0	0
U _{O1} ·χ _τ	6	2	-2	-2	-2	0	0	0	0	0
U _{O2} ·χ _τ	12	4	0	0	0	0	0	0	4	0

Πίνακας 2.6: Ανάλυση της ομάδας παραγόντων της τετραγωνικής φάσης του EuTiO₃

'Ατομο	n _{A1g}	n _{A2g}	n _{B1g}	n _{B2g}	n _{Eg}	n _{A1u}	n _{A2u}	n _{B1u}	n _{B2u}	n _{Eu}
Eu					1	1	1			1
Ti								1		1
O1					1			1		2
O2	1		1	1	1			1		2

Πίνακας 2.7: Οι αριθμοί n_j για κάθε άτομο

τα εξής φωνόνια (πίνακας 2.8):

Ακουστικά φωνόνια	A _{2u} +E _u
Ανενεργά φωνόνια	-
IR φωνόνια	$\Gamma_{Eu} = A_{2u} + E_u, \Gamma_{Ti} = A_{2u} + 2E_u, \Gamma_{O1} = A_{2u} + E_u, \Gamma_{O2} = A_{2u} + 2E_u$
Raman φωνόνια	$\Gamma_{Eu} = B_{2g}, \Gamma_{O1} = E_g, \Gamma_{O2} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} - E_g$

Πίνακας 2.8: Κανονικοί τρόποι ταλάντωσης της τετραγωνικής φάσης του EuTiO₃

Άρα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, στην τετραγωνική φάση αναμένουμε οχτώ ενεργά κατά IR φωνόνια ($5E_u + 3A_{2u}$) και εφτά ενεργά κατά Raman φωνόνια ($A_{1g} + 3E_g + B_{1g} + 2B_{2g}$).

Εν κατακλείδι, η αντιστοιχία των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων για τις δύο φάσεις στο κέντρο της ζώνη Brillouin και στο άκρο της παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 2.9, 2.10.

O _h (m-3m)	D _{4h} (4/mmm)
A _{1g}	A _{1g}
A _{1u}	A _{1u}
A _{2g}	B _{1g}
A _{2u}	B _{1u}
E _g	A _{1g} + B _{1g}
E _u	A _{1u} + B _{1u}
T _{1g}	A _{2g} + E _g
T _{1u}	A _{2u} + E _u
T _{2g}	B _{2g} + E _g
T _{2u}	B _{2u} + E _u

Πίνακας 2.9: Αντιστοιχία των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων για την κυβική και τετραγωνική φάση στο σημείο Γ (0,0,0) της ζώνης Brillouin

2.4.2 Μετρήσεις IR/Raman

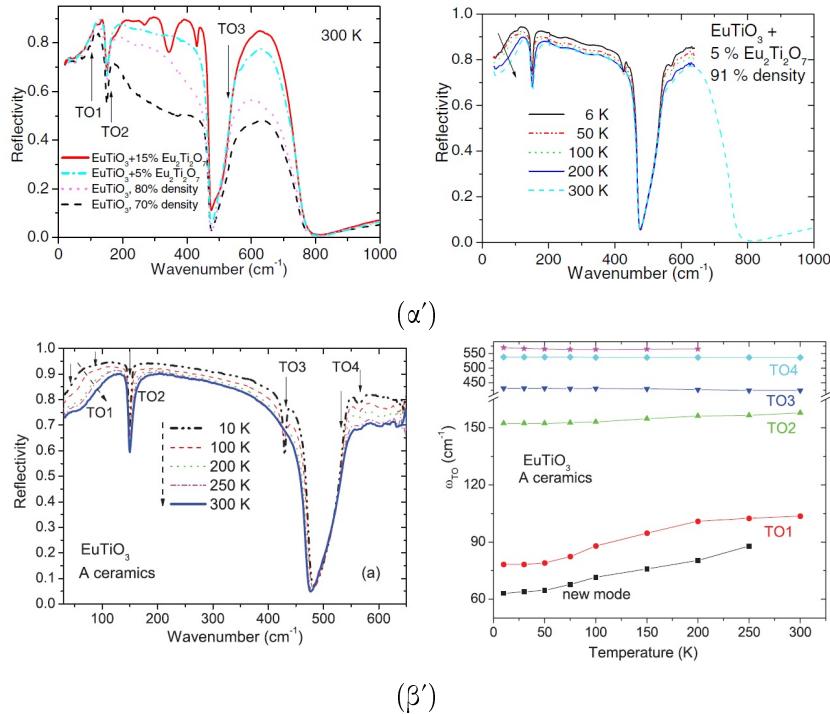
Από τις πρώτες πειρατικές μελέτες του ΕΤΟ ήταν μετρήσεις ανακλαστικότητας IR, όπου καταγράφηκαν για πρώτη φορά τα ενεργά κατά IR φωνόνια της κυβικής φάσης και η εξέλιξή τους με την θερμοκρασία (εικόνα 2.15) [9, 4, 31].

Οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων επηρεάζουν σημαντικά το φάσμα IR, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.15 [9]. Επιπλέον, όπως είναι εμφανές, η δομική

Pm-3m	I4/mcm
R ¹⁺	B _{1u}
R ₁₋	B _{1g}
R ₂₊	A _{2u}
R ₂₋	A _{2g}
R ₃₊	A _{2u} + B _{1u}
E _u	A _{1u} + B _{1u}
T _{1g}	A _{2g} + E _g
T _{1u}	A _{2u} + E _u
T _{2g}	B _{2g} + E _g
T _{2u}	B _{2u} + E _u

Πίνακας 2.10: Αντιστοιχία των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων για την κυβική και τετραγωνική φάση στο σημείο R (-1/2,1/2,1/2) της ζώνης Brillouin

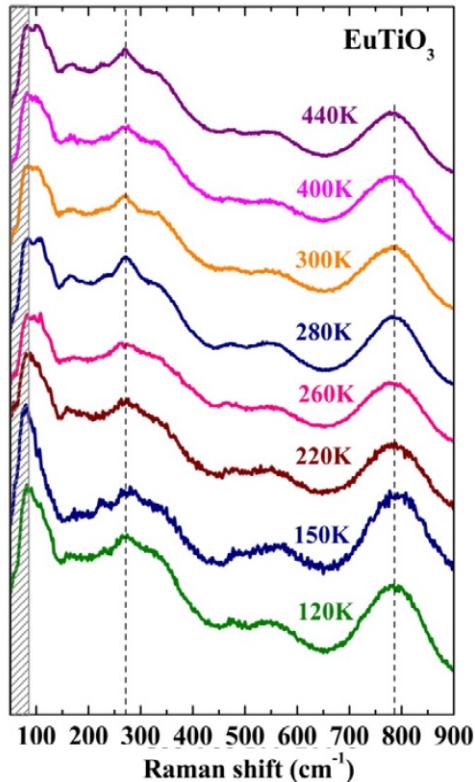
αλλαγή φάσης είναι δύσκολο να προσδιοριστεί από το φάσμα αν και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φωνονίων είναι η αναμενόμενη (εικόνα 2.15β')[4].



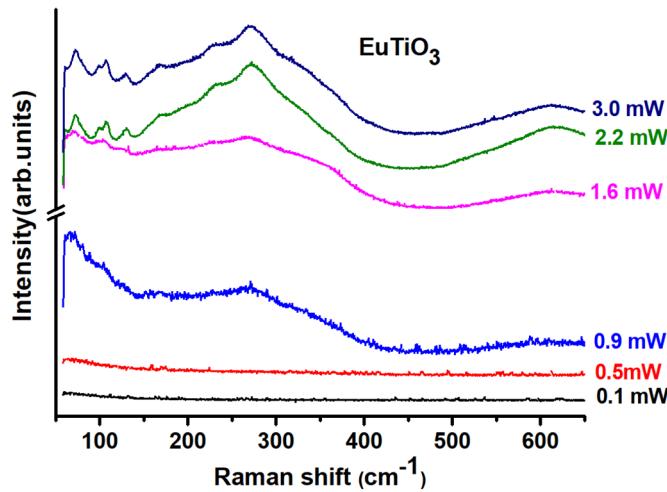
Σχήμα 2.15: α') Μετρήσεις ανακλαστικότητας στο υπέρυθρο σαν συνάρτηση της ποιότητας των δειγμάτων (περιεκτικότητα στη παρασιτική φάση Eu₂Ti₂O₇ και την πυκνότητα) αλλά και της θερμοκρασίας [9] β') Εξέλιξη των συχνοτήτων των ενεργών κατά IR φωνονίων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας [4]

Παρόλο που με βάση την ανάλυση συμμετρίας στην τετραγωνική φάση προβλέπονται 7 ενεργά κατά Raman φωνόνια, οι συχνότητες των οποίων έχουν προβλεφθεί από πρώτες αρχές [11], πειραματικά δεν έχουν παρατηρηθεί ακόμα και σε θερμοκρασίες πολύ πιο χαμηλές από τους 282 K. Μόνη εξαίρεση αποτελεί μια μελέτη σε μεικτούς κρυστάλλους Eu_xBa_{1-x}TiO₃ όπου παρουσιάζονται φάσματα Raman και για το EuTiO₃ (εικόνα 2.16)[32]. Λόγω της μεγάλης ισχύος της ακτινοβολίας καθώς και του ότι οι κορυφές είναι ορατές από την θερμοκρασία περιβάλλοντος και η θερμοκρασιακή τους μεταβολή είναι αμελητέα πιθανολογούμε ότι στην πραγματικότητα προκλήθηκε διάσπαση του υλικού σε επιμέρους οξείδια. Αναπαράγοντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες στα δικάμας δείγματα είδαμε ότι με χρήση μεγάλης ισχύος στο laser οι κρυσταλλίτες παραμορφώνονται μόνιμα και εμφανίζουν φαρδιές κορυφές Raman (εικόνα 2.17), κάτι που αποτελεί μια σαφής ένδειξη ότι το δείγμα αλλοιώνεται λόγω της θέρμανσης από το laser. Τα πειραματικά αποτελέσματα μιας πρόσφατης δουλειάς σε δείγματα ΕΤΟ με διάφορες περιεκτικότητες σε Eu⁺² και Eu⁺³ συμφωνούν με τα δικά μας και τονίζει αντίστοιχα ότι πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή

στην ισχύ του laser που χρησιμοποιείται σε πειράματα Raman, που πραγματοποιούνται σε ατμοσφαιρικό αέρα, καθώς προκαλείται έντονη οξείδωση των δειγμάτων [33].



Σχήμα 2.16: Εξέλιξη του φάσματος Raman για πολυχρυσταλλικό δείγμα ΕΤΟ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας όπως παρουσιάστηκε στην αναφορά [32].

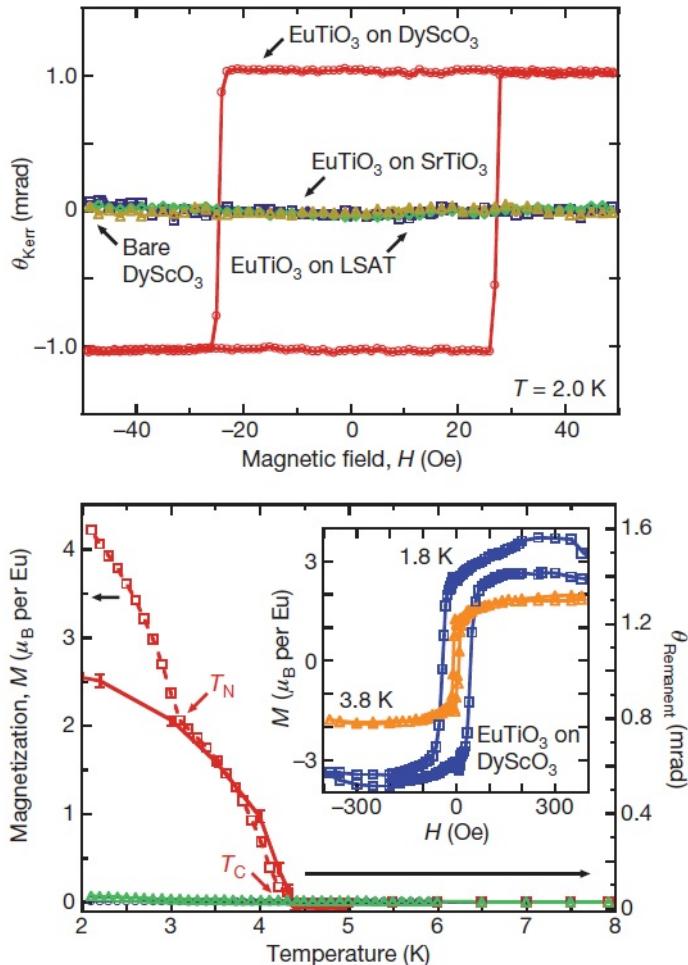


Σχήμα 2.17: Φάσματα Raman για διαφορετικές τιμές της ισχύος του laser

2.5 Λεπτά υμένια EuTiO₃

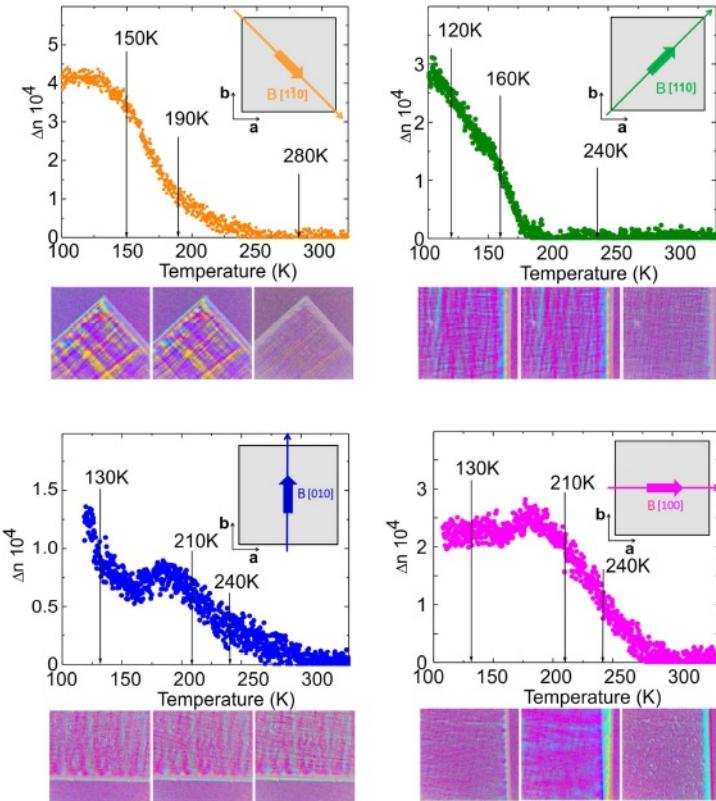
Η σύνθεση υψηλής ποιότητας λεπτών υμενίων EuTiO₃ αποτέλεσε σημείο καμπής καθώς οι πλειονότητα των τεχνολογικών εφαρμογών μικρο-νανο ηλεκτρονικής απαιτούν την σύνθεση υψηλής ποιότητας υμενίων [34]. Εν αντιθέσει με τα πολυκρυσταλλικά δείγματα, τα επιταξιακά υμένια εμφανίζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (άμεσο $\simeq 1$ meV και έμμεσο $\simeq 3$ eV [35, 34, 36]. Η τιμή του οπτικού χάσματος των υμενίων επηρεάζεται από την τάση που αναπτύσσεται λόγω του υποστρώματος [35]. Τα βασικά προβλήματα στη σύνθεση πολυκρυσταλλικών δειγμάτων EuTiO₃ με μενδόδους χημείας στερεάς κατάστασης ήταν οι παρασιτικές φάσεις, με κύρια την δομή του διπλού περιοβσκίτη Eu₂Ti₂O₇ που προκύπτει από την αλλαγή σθένους από Eu⁺² σε Eu⁺³ και το υψηλό ρεύμα διαφυγής (*leakage current*). Η παρουσία Eu⁺³ προκαλεί σημαντική αύξηση του ρεύματος διαφυγής και στα λεπτά υμένια. Η ύπαρξη Eu⁺³ είναι ο πιο σημαντικός λόγος αύξησης του ρεύματος διαφυγής καθώς μέσω ανόπτυσης μπορεί να μειωθεί η παρουσία του Eu⁺³ και άρα και του ρεύματος διαφυγής [37]. Οι κύριοι μηχανισμοί αγωγιμότητας σε επιταξιακά υμένια EuTiO₃ είναι οι εκπομπή Shottky και Fowler-Nordheim στο θερμοκρασιακό εύρος 200-300K για θετική και αρνητική τάση αντίστοιχα. Αυτοί οι μηχανισμοί αφορούν φαινόμενα αγωγιμότητας κοντά στην διεπιφάνεια μεταξύ ημιαγωγού και μεταλλικού ηλεκτροδίου. Μια από τις πιο σημαντικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρήθηκαν σε λεπτά υμένια EuTiO₃ ήταν η εμφάνιση διχρωισμού λόγω της επιδρασης ενός μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία πάνω των 100K, μέσα στην παραμαγνητική φάση του υλικού [34]. Η θερμοκρασία όπου εμφανίζεται διχρωισμός εξαρτάται

από την ένταση του μαγνητικού πεδίου όσο και από την διεύθυνση εφαρμογής (εικόνα 2.19). Αυτή η συμπεριφορά συνδέθηκε με την δυνατότητα ενός μαγνητικού πεδίου να προκαλεί περαιτέρω μείωση της κρυσταλλικής συμμετρίας δίνοντας έτσι επιπλέον ζεκάνθαρες ενδείξεις για την ύπαρξη μιας ισχυρής σύζευξης σπιν-πλέγματος. Στα επιταξιακά υμένια EuTiO₃ παρατηρήθηκαν ενδείξεις για μείωση της συμμετρίας από την κυβική φάση σε τετραγωνική χοντά στους 282 K [34, 35], όπως και στα πολυκρυσταλλικά δείγματα. Επιπλέον ανωμαλίες σε μετρήσεις διχρωισμού έχουν παρατηρηθεί και στους \approx 190 K και \approx 120 K οι οποίες επηρεάζονται έντονα από εξωτερικά μαγνητικά πεδία. Αυτές οι ανωμαλίες στον δείκτη διάθλασης έχουν συσχετιστεί με περαιτέρω μείωση της συμμετρίας από τετραγωνική σε ορθορομβική και μονοκλινής [34]. Η ανάπτυξη επιταξιακών υμενίων επανέφερε το EuTiO₃ σαν ένα πιθανό πολυφερροϊκό υλικό, καθώς φάνηκε ότι η κατάλληλη επιλογή υποστρώματος δίνει την δυνατότητα να εμφανιστεί σιδηρομαγνητισμός και σιδηροηλεκτρισμός λόγω της δισδιάστατης τάσης που αναπτύσσεται. Για πρώτη φορά παρατηρήθηκε σιδηροηλεκτρική αλλαγή φάσης στους 250 K και σιδηρομαγνητική αλλαγή φάσης στους 4.24 K σε λεπτά υμένια EuTiO₃ ανεπτυγμένα σε υπόστρωμα DyScO₃ με εφελκιστική τάση +1.1% (εικόνα 2.18) [38, 42]. Ο έλεγχος της μαγνητικής κατάστασης λεπτών υμενίων EuTiO₃ με χρήση ηλεκτρικού πεδίου και η μετάβαση από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική διάταξη πάνω από μια κρίσιμη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου αποδεικνύει ότι, η ισχυρή μαγνητοηλεκτρική σύζευξη που παρουσιάζουν τα πολυκρυσταλλικά δείγματα είναι εμφανείς και σε λεπτά υμένια, ενισχύοντας την δυνατότητα δημιουργίας πολυφερροϊσμού [39].

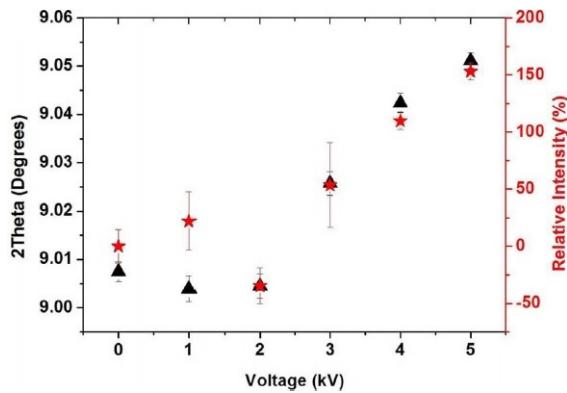


Σχήμα 2.18: Εξάρτηση του μαγνητικού -οπτικού φαινομένου Kerr από εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και της μαγνήτισης από την θερμοκρασία για επιταξιακό υμένιο ΕΤΟ υπό εφελκιστική τάση λόγω του υποστρώματος [38].

Πειράματα GIXRD που θα παρουσιαστούν στην παρούσα διατριβή έδειξαν ότι η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου [40] κάθετα στην επιφάνεια του υμενίου επιδρά σε ένα επιφανειακό στρώμα, όπου δημιουργεί μια πιεζοηλεκτρική φάση (εικόνα 2.20) καθώς απομακρύνει το Ti^{+4} από το κέντρο αντιστροφής.



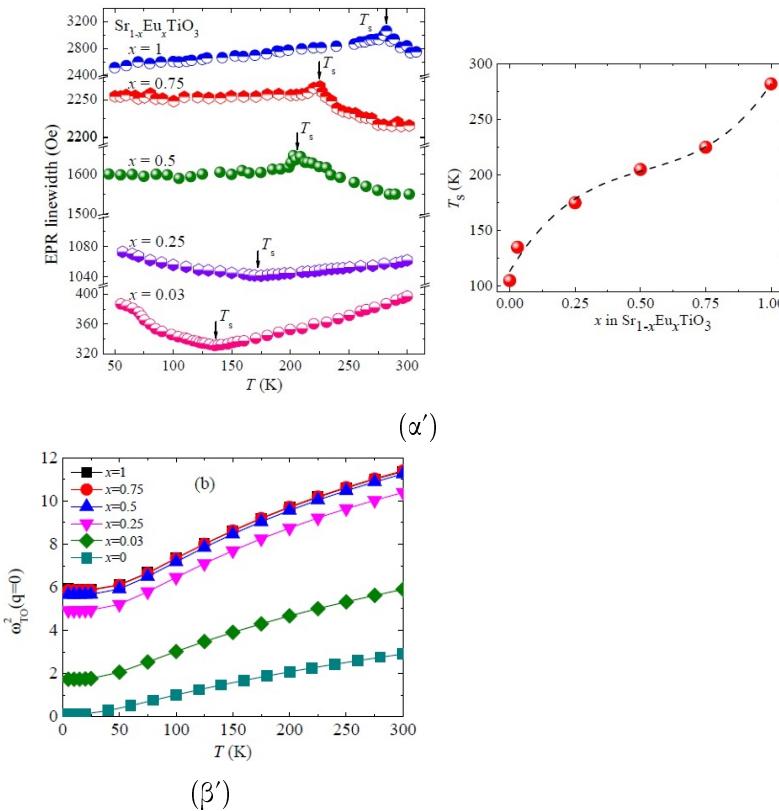
Σχήμα 2.19: Επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στη θερμοκρασία εμφάνισης δομικών αλλαγών φάσεως σε επιταξιακό υμένιο ΕΤΟ ανεπτυγμένο πάνω σε STO όπως παρατηρήθηκε από πειράματα διπλούθλαστικότητας [34].



Σχήμα 2.20: Επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στο πλέγμα επιταξιακού υμενίου ΕΤΟ ανεπτυγμένο πάνω σε STO όπως φαίνεται από την αλλαγή της γωνίας Bragg που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (001).

2.6 Μικτοί κρύσταλλοι $Eu_xSr_{1-x}TiO_3$

Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες του ΕΤΟ, όπως η υψηλότερη θερμοκρασία μετάβασης στην τετραγωνική φάση σε σχέση με το STO και η ύπαρξη μαγνητικών αλληλεπιδράσεων που επιδρούν στην δομική αλλαγή φάσης, έχανε απαραίτητη την μελέτη μεικτών κρυστάλλων $Eu_xSr_{1-x}TiO_3$, ώστε να κατανοηθεί η επίδραση της σταδιακής αντικατάστασης Eu^{+2} με Sr^{+2} . Πειράματα παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων (EPR) απέδειξαν ότι η θερμοκρασία της δομικής αλλαγής φάσης έχει μη γραμμική εξάρτηση από την περιεκτικότητα x σε Eu (εικόνα 2.21α'). Η αντικατάσταση των Eu^{+2} με Sr^{+2} έχει σημαντική επίδραση και στα οπτικά φωνόνια, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.21β', όπου πάλι έχουμε μη γραμμική επίδραση της αλλαγής του x στην εξάρτηση από την θερμοκρασία του μαλακού τρόπου ταλάντωσης [41].



Σχήμα 2.21: α') Αποτελέσματα πειραμάτων EPR σε μεικτούς κρυστάλλους $Eu_xSr_{1-x}TiO_3$ όπου δείχνουν την εξάρτηση της T_s από την περιεκτικότητα x [41] β') Αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών για την θερμοκρασιακή εξάρτηση του μαλακού οπτικού φωνονίου για τις διάφορες περιεκτικότητες x [41]

Η μη γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης και της συχνότητας των οπτικών φωνονίων από την συγκέντρωση x είναι μια ακόμα ένδειξη ότι η αντικατάσταση στο χρυσταλλικό πλέγμα του Eu⁺² με Sr⁺² δεν επιδρά εξαιτίας της αλλαγής της μάζας του ιόντος αλλά οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των Eu⁺² παίζουν σημαντικό ρόλο στις δομικές αλλαγές και την δυναμική του πλέγματος.

Βιβλιογραφία

- [1] Brous, I. Frankuchen, E. Banks, Acta Cryst. 6, 67 (1953).
- [2] Katsufuji and H. Takagi. Phys. Rev B, volume 64, 054415.
- [3] Mattia Allieta, Marco Scavini, Leszek Spalek, Valerio Scagnoli, Helen C. Walker, Christos Panagopoulos, Siddharth Saxena, Takuro Katsufuji and Claudio Mazzoli. Phys.Rev. B 85, 184107 (2012).
- [4] V. Goian, S. Kamba, O. Pacherov'a, J. Drahokoupil, L. Palatinus, M. Dušek, J. Rohlíček, M. Savinov, F. Laufek, W. Schranz, A. Fuith, M. Kachlík, K. Maca, A. Shkabko, L. Sagarna, A. Weidenkaff, and A.A. Belik. Phys. Rev. B 86, 054112 (2012).
- [5] Brendan J Kennedy, Gabriel Murphy, Emily Reynolds, Maxim Avdeev, Helen E R Brand and Taras Kolodiaznyi. J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 495901.
- [6] J. Köhler, R. Dinnebier and A. Bussmann-Holder. Phase Transitions 85 (2012).
- [7] P.A. Fleury, J.F. Scott, and J.M. Worlock. Phys. Rev. Lett. 21, 94 (1968).
- [8] K. A. Müller, H. Burkard . Phys. Rev. B. volume 19, number 7 (1979).
- [9] S. Kamba, D. Nuzhnny, P. Vaněk, M. Savinov, K. Knížek, Z. Shen, E. Šantavá, K. Maca, M. Sadowski and J. Petzelt. EPL, 80 (2007) 27002.
- [10] T.R. McGuire, M.W. Shafel, R.J. Joenk, H.A. Alperin and S.J. Pickart. Jour. Appl. Phys. volume 37 number 3 (1966).
- [11] Konstantin Z. Rushchanskii, Nicola A. Spaldin, and Marjana Ležaić. Phys. Rev. B 85, 104109 (2012).

- [12] Leszek J. Spalek. '*Emergent Phenomena Near Selected Phase Transitions*'. Phd Thesis, University of Cambridge (2012).
- [13] A. Bussmann-Holder, J. Köhler, R. K. Kremer and J. M. Law. Phys. Rev. B 83, 212102 (2011).
- [14] Z Guguchia, H Keller, J Köhler and A Bussmann-Holder. J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 492201 (4pp).
- [15] A. Bussmann-Holder, Z. Guguchia, J. Köhler, H. Keller, A. Shengelaya and A.R. Bishop. , New Journal of Physics 14 (2012) 093013.
- [16] J. L. Bettis, M. Whangbo, J. Köhler, A. Bussmann-Holder and A. R. Bishop. Phys. Rev. B 84, 184114 (2011).
- [17] L. J. Spalek, S. S. Saxena, C. Panagopoulos, T. Katsufuji, J. A. Schiemer and M. A. Carpenter. Phys. Rev. B 90, 054119 (2014).
- [18] P. G. Reuvekamp, R. K. Kremer, J. Köhler and A. Bussmann-Holder. Phys. Rev. B 90, 104105 (2014).
- [19] David S. Ellis, Hiroshi Uchiyama, Satoshi Tsutsui, Kunihisa Sugimoto, Kenichi Kato, Daisuke Ishikawa and Alfred Q. R. Baron. Phys. Rev. B 86, 220301(R) (2012).
- [20] A. Ansproks, C. Marini, T. Miyunaga, B. Joseph, A. Kuzmin, J. Purans, J. Timosenko, A. Bussmann-Holder, Rad. Phys. Chem. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.026>.
- [21] Z. Guguchia, H. Keller, R.K. Kremer, J. Köhler, H. Luetkens, T. Goko, A. Amato, and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B 90, 064413 (2014).
- [22] A. P. Petrović, Y. Kato, S. S. Sunku, T. Ito, P. Sengupta, L. Spalek, M. Shimuta, T. Katsufuji, C. D. Batista, S. S. Saxena and C. Panagopoulos. Phys. Rev. B 87, 064103 (2013).
- [23] D. Bessas, K. Z. Rushchanskii, M. Kachlik, S. Disch, O. Gourdon, J. Bednarcik, K. Maca, I. Sergueev, S. Kamba, M. Ležač, and R. P. Hermann. Phys. Rev. B 88, 144308 (2013)
- [24] P. Parisiades, E. Liarokapis, J. Köhler, A. Bussmann-Holder and M. Mezouar. Phys. Rev. B 92, 064102 (2015)
- [25] D. Bessas, K. Glazyrin, D. S. Ellis, I. Kantor, D. G. Merkel, V. Cerantola, V. Potapkin, S. van Smaalen, A. Q. R. Baron and R. P. Hermann. Phys. Rev. B 98, 054105 (2018).

- [26] Z Guguchia, K Caslin, R K Kremer, H Keller, A Shengelaya, A Maisuradze, J L Bettis Jr, J Köhler, A Bussmann-Holder and M-H Whangbo. *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 376002.
- [27] K Caslin, R K Kremer, Z Guguchia, H Keller, J Köhler and A Bussmann-Holder. *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 022202.
- [28] P. J. von Ranke, S. Gama, P. O. Ribeiro, A. Magnus G. Carvalho, B. P. Alho, T. S. T. Alvarenga, E. P. Nobrega, A. Caldas, V. S. R. de Sousa, P. H. O. Lopes, and N. A. de Oliveira. *Jour. Appl. Phys.* 118, 243901 (2015).
- [29] M. Tinkham. 'Raman Spectroscopy'. McGraw-Hill, 1964.
- [30] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto. *J. Raman Spectroscopy*. 10, 253 (1981).
- [31] S. Kamba, V. Goian, M. Orlita, D. Nuzhnyy, J. H. Lee, D. G. Schlom, K. Z. Rushchanskii, M. Le`zai`c, T. Birol, C. J. Fennie, P. Gemeiner, B. Dkhil, V. Bovtun, M. Kempa, J. Hlinka and J. Petzelt. *Phys. Rev. B* 85, 094435 (2012).
- [32] Bommareddy Poojitha, Km Rubi, Soumya Sarkar, R. Mahendiran, T. Venkatesan and Surajit Saha. *Phys. Rev. Mat.* 3, 024412 (2019).
- [33] V.V. Popov, A.P. Menushenkov, A. Yu Molokova, A.A. Ivanov, S.G. Rudakov, N.V. Boyko, A.A. Yastrebtsev, E.V. Khramov, R.D. Svetogorov, V.V. Kurilkin, et.al , *J. Alloys Compd.* 831 154752 (2020).
- [34] Annette Bussmann-Holder, Krystian Roleder, Benjamin Stuhlhofer, Gennady Logvenov, Iwona Lazar, Andrzej Soszyński, Janusz Koperski, Arndt Simon and Jürgen Köhler. *Scientific Reports* 7:40621 — DOI: 10.1038/srep40621.
- [35] Kai Jiang, Run Zhao, Peng Zhang, Qinglin Deng, Jinzhong Zhang, Wenwu Li, Zhigao Hu, Hao Yang and Junhao Chu.
- [36] J. H. Lee, X. Ke, N. J. Podraza, L. Fitting Kourkoutis, T. Heeg, M. Roeckerath, J. W. Freeland, C. J. Fennie, J. Schubert, D. A. Muller, P. Schiffer, and D. G. Schlom. *APL* 94, 212509 (2009)
- [37] R. Zhao, W. W. Li, L. Chen, Q. Q. Meng, J. Yang, H. Wang, Y. Q. Wang, R. J. Tang, and H. Yang. *APL* (2012).

- [38] June Hyuk Lee, Lei Fang3, Eftihia Vlahos, Xianglin Ke, Young Woo Jung, Lena Fitting Kourkoutis, Jong-Woo Kim, Philip J. Ryan, Tasilo Heeg, Martin Roeckerath, Veronica Goian, Margitta Bernhagen, Reinhard Uecker, P. Chris Hammel, Karin M. Rabe, Stanislav Kamba, Ju”rgen Schubert, John W. Freeland, David A. Muller, Craig J. Fennie, Peter Schiffer, Venkatraman Gopalan, Ezekiel Johnston-Halperin and Darrell G. Schlom. NATURE, Vol 466, 19 August 2010.
- [39] P.J. Ryan, J.-W. Kim, T. Birol, P. Thompson, J.-H. Lee, X. Ke, P.S. Normile, E. Karapetrova, P. Schiffer, S.D. Brown, C.J. Fennie and D.G. Schlom. Nat. Commun. 4:1334 doi: 10.1038/ncomms2329 (2013).
- [40] P. Pappas, M. Calamiotou, J. Köhler, A. Bussmann-Holder, and E. Liarokapis. Appl. Phys. Lett. 111, 052902 (2017).
- [41] Z. Guguchia, A. Shengelaya, H. Keller, J. Köhler, and A. Bussmann-Holder. Phys. Rev. B. 85 134113 (2012).
- [42] Katsuhisa Tanaka, Koji Fujita, Yuya Maruyama, Yoshiro Kususe, and Hideo Murakami. J. Mater. Res., Vol. 28, No. 8, Apr 28, 2013.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικές Μέθοδοι

3.1 Φασματοσκοπία Raman

3.1.1 Εισαγωγή

Η μελέτη γύρω από τα φαινόμενα σκέδασης του φωτός είναι πολύ παλιά. Από τις πρώτες μελέτες γύρω από φαινόμενα σκέδασης στην σύγχρονη επιστήμη είναι τα πειράματα του Tyndall το 19ο αιώνα, όπου παρατήρησε ότι το λευκό φως σκεδάζεται σε γωνία 90° από μικρά σωματίδια και ήταν επίσης μερικώς πολωμένο και μπλε. Με βάση αυτή την παρατήρηση κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το χρώμα και η πόλωση του φωτός του ουρανού οφείλεται σε σκέδαση από σωματίδια σκόνης. Το 1899 ο λόρδος Rayleigh αντιμετώπισε το σκεδαζόμενο φως από σφαιρικά σωματίδια με σχετική διαπερατότητα κ τα οποία αιωρούνται σε ένα μέσο με σχετική διαπερατότητα κ. Αν η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και η διάμετρος τους είναι μεγαλύτερη από το μήκος κύματος λ του φωτός ώστε να μπορούμε να θεωρήσουμε κάθε σωματίδια σαν ανεξάρτητο σκεδαστή, η ένταση του σκεδαζόμενο φωτός δίνεται από την σχέση:

$$I_S = I \frac{9\pi^2 NV^2}{2\lambda^4 r^2} \left(\frac{k - k_0}{k + 2k_0} \right)^2 (1 + \cos^2 \phi). \quad (3.1)$$

όπου I είναι η ένταση του μη πολωμένου προσπίπτοντος φωτός και N ο αριθμός των σκεδαζόντων σωματιδίων σε έναν όγκο V . Το σημείο της παρατήρησης απέχει απόσταση r και έχει γωνία ϕ σε σχέση με την αρχική διεύθυνση του φωτός. Η πιο σημαντική πληροφορία της εξίσωσης 3.1 είναι η εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από το λ^{-4} .

Στην περίπτωση που έχουμε ένα μέσο όπου η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων είναι συγκρίσιμη ή και μικρότερη από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας όπως στην περίπτωση μορίων, υγρών, κρυστάλλων ή και πολλών αερίων, δεν μπορούμε να θεωρήσουμε πλέον κάθε σωματίδιο σαν ανεξάρτητο σκεδαστή και

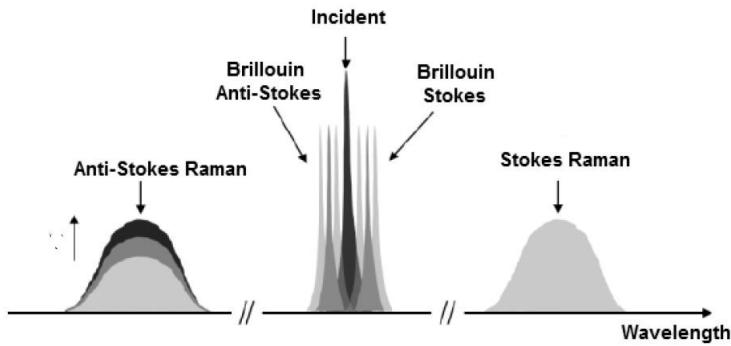
έτσι πλέον έχουμε συμφωνία (*coherence*) μεταξύ του σκεδαζόμενου φωτός από γειτονικά σωματίδια.

Η κατανόηση του φάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τον Brillouin το 1914-1922 τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το φάσμα του σκεδαζόμενου φωτός από διακυμάνσεις πυκνότητας ενός μέσου λόγω ακουστικών κυμάτων έχει συμμετρικές μπάντες πλευρικά από την κορυφή της ελαστικής σκέδασης. Ο διαχωρισμός αυτών των πλευρικών κορυφών εξαρτάται από την ταχύτητα διάδοσης των ακουστικών κυμάτων στο μέσο των οποίων το μήκος κύματος είναι κοντά σε αυτό του φωτός. Το 1923 ο Smekal μελέτησε την σκέδαση φωτός από ένα σύστημα με δύο κβαντισμένες ενεργειακές καταστάσεις και προέβλεψε την ύπαρξη κορυφών πλευρικών της κύριας κορυφής στο φάσμα σκέδασης. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε πειραματικά και περιγράφηκε το 1928 από τους Raman, Krishnan σε φως που σκεδάζεται από υγρά ενώ λίγες βδομάδες νωρίτερα στην Σοβιετική Ένωση οι Landsberg και Mandelstam παρατήρηση την ανελαστική σκέδαση του φωτός σε κρυστάλλους χαλαζία (quartz). Αυτή η ανελαστική σκέδαση του φωτός από μοριακές ή κρυσταλλικές ταλαντώσεις έμεινε γνωστή σαν φαινόμενο Raman. Η σκέδαση Raman προκαλείται από την διαμόρφωση της πολωσιμότητας ενός μέσου λόγω των ταλαντώσεων (ή άλλων συλλογικών διεγέρσεων). Λόγω του ότι η ανελαστική σκέδαση του φωτός είναι ένα φαινόμενο αρκετά ασθενικό, η εξέλιξη της φασματοσκοπίας Raman ήταν σχετικά αργή μέχρι το 1961, όταν ανακαλύφθηκε το laser He-Ne και η μετέπειτα ανάπτυξη των φασματομέτρων και των ανιχνευτικών διατάξεων που έδωσαν τεράστια ώθηση στην φασματοσκοπία Raman.

3.1.2 Ενεργός διατομή σκέδασης

Ένα τυπικό φάσμα σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι όπως στην εικόνα 3.1. Η κορυφή στη μέση του φάσματος είναι η συνεισφορά από τα φωτόνια που έχουν σκεδαστεί ελαστικά και ονομάζεται κορυφή Rayleigh. Οι υπόλοιπες κορυφές αφορούν την ανελαστική σκέδαση του φωτός. Το κομμάτι της σκέδασης Brillouin προκαλείται λόγω σκέδασης από ακουστικά κύματα που διαδίδονται σε κάποιο μέσο και οι συχνότητες των αντίστοιχων κορυφών είναι πολύ κοντά στην κορυφή της ελαστικής σκέδασης, με διαφορά της τάξης του 1 cm^{-1} . Το κομμάτι της σκέδασης Raman προκαλείται από την σκέδαση των εσωτερικών ταλαντώσεις των μορίων ή τις οπτικές ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος σε κρυστάλλους και η μετατόπιση των αντίστοιχων κορυφών από την κορυφή ελαστικής σκέδασης είναι μεγαλύτερη από 10 cm^{-1} μέχρι τιμές τις τάξης του 1000 cm^{-1} .

Το ανελαστικά σκεδαζόμενο φως χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες. Στο μέρος της σκέδαζόμενης ακτινοβολίας που έχει συχνότητα ω_S μικρότερη της αρχικής συχνότητας ω_I και ονομάζεται Stokes και σε εκείνο όπου η ω_{AS} είναι



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση του φάσματος του σκεδαζόμενου φωτός.

μεγαλύτερη από την ω_I και ονομάζεται Anti-Stokes. Κάθε σκεδαζόμενο φωτόνιο του φάσματος Stokes σχετίζεται με κέρδος ενέργειας ἡω από το δείγμα σύμφωνα με την σχέση:

$$\omega = \omega_I - \omega_S. \quad (3.2)$$

Αντίστοιχα το δείγμα χάνει ενέργεια ἡω για κάθε κάθε φωτόνιο της σκέδασης anti-Stokes όπου:

$$\omega = \omega_{AS} - \omega_I. \quad (3.3)$$

η μέτρηση του φάσματος Stokes για μια συγκεκριμένη γωνία σκέδασης μας δίνει την συνάρτηση:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S} \quad (3.4)$$

Η οποία εκφράζει είναι την διαφορική φασματική ενεργός διατομή και ορίζεται ως η απώλεια ενέργειας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία σαν αποτέλεσμα της σκέδασης σε όγκο V , σε μια στερεά γωνία $d\Omega$ με συχνότητα σκέδασης μεταξύ των τιμών ω_S και $d\omega_S$, διαιρεμένη με το γινόμενο του $d\Omega d\omega_S$ με την ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Αντίστοιχα, μια παρόμοια περιγραφή μπορεί να δοθεί και για το φάσμα anti-Stokes. Στην πλειοψηφία των πειραμάτων σκέδασης, η παρακάτω σχέση περιγράφει την συσχέτιση της διαφορικής ενεργού διατομής των φασμάτων Stokes και anti-Stokes:

$$n(\omega) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S} = (n(\omega) + 1) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_{AS}} \quad (3.5)$$

όπου ο ψερμικός παράγοντας Bose-Einstein δίνεται από την σχέση :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (3.6)$$

βλέπουμε δηλαδή από τον λόγο των ενεργών διατομών επομένως του φάσματος Stokes και anti-STokes ότι είναι συνάρτηση του $k_B T / \hbar \omega$, η ένταση του φάσματος anti-Stokes είναι μικρότερη.

Με ολοκλήρωση της διαφορικής φασματικής ενεργού διατομής σε ένα εύρος συχνοτήτων παίρνουμε την διαφορική ενεργό διατομή σύμφωνα με τον τύπο:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\omega_S \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S} \quad (3.7)$$

Η διαφορική ενεργός διατομή προσδιορίζει την συνολική σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε μια στερεά γωνία $d\Omega$. Με περαιτέρω ολοκλήρωση ως προς αυτή την στερεά γωνία παίρνουμε την ενεργό διατομή:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (3.8)$$

η οποία μας δίνει την συνολική σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε όλες τις διευθύνσεις του χώρου.

3.2 Μακροσκοπική Θεωρία σκέδασης

3.2.1 Ελαστική σκέδαση

Προσεγγίζοντας κλασικά την ελαστική σκέδαση θεωρούμε κάθε άτομο σαν ένα φορτίο e και μάζας m το οποίο βρίσκεται σε ένα αρμονικό δυναμικό. Η φυσική συχνότητα ταλάντωσης του ω_0 είναι ίση με μια ηλεκτρονιακή γραμμή απορρόφησης του ατόμου. Το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας E_I αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να ταλαντώνονται σε συχνότητα ω_I . Τα ταλαντεύομενα φορτία εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε συχνότητα ω_I και έτσι προκαλείται η σκέδαση του φωτός του οποίου η ένταση προκύπτει από τους κλασικού τύπους της ακτινοβολίας ηλεκτρικού διπόλου. Η διαφορική ενεργός διατομή για ένα άτομο που σκεδάζει είναι:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \omega_I^4}{(\omega_0^2 - \omega_I^2)^2 + \omega_I^2 \Gamma^2} (\epsilon_I \cdot \epsilon_S)^2. \quad (3.9)$$

όπου Γ είναι η σταθερά απόσβεσης της ταλάντωσης και ϵ_I, ϵ_S είναι τα μοναδιαία διανύσματα, που είναι παράλληλα στο ηλεκτρικό πεδίο της σκέδασης και προσπίπτουσας ακτινοβολίας αντίστοιχα. Η ποσότητα $r_e = 2.8 \times 10^{-15} \text{ m}$ είναι η κλασική τιμή της ακτίνας του ηλεκτρονίου.

Θεωρώντας την περίπτωση της μη πολωμένης προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ότι η ανίχνευση της σκέδασης ακτινοβολίας δεν επηρεάζεται από την πόλωση του φωτός, η εξίσωση 3.9 μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \omega_I^4}{(\omega_0^2 - \omega_I^2)^2 + \omega_I^2 \Gamma^2} \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \phi). \quad (3.10)$$

Στις οριακές περιπτώσεις όπου η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι πολύ μικρότερη της φυσικής συχνότητας ταλάντωσης ο τύπος της διαφορικής ενεργού διατομής γίνεται :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega_I}{\omega_0} (\epsilon_I \cdot \epsilon_S)^2 \quad (\omega_I \ll \omega_0). \quad (3.11)$$

όπου η εξίσωση 3.11 είναι επί της ουσίας ο νόμος του Rayleigh.

Αντίστοιχα αν η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη από την φυσική συχνότητα ταλάντωσης, η διαφορική ενεργός διατομή γίνεται:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 (\epsilon_I \cdot \epsilon_S)^2 \approx 7.9 \times 10^{-30} (\epsilon_I \cdot \epsilon_S)^2 \quad (\omega_0 \ll \omega_I). \quad (3.12)$$

όπου η εξίσωση 3.12 αναφέρεται στην σκέδαση φωτός από ελεύθερα ηλεκτρόνια που ονομάζεται σκέδαση Thomson. Στα πλαίσια αυτού του απλού μοντέλου περιγράφεται μόνο η περίπτωση της ελαστικής σκέδασης του φωτός καθώς, προκειμένου να προκύψουν οι ανελαστικοί όροι σκέδασης, πρέπει να προστεθούν αναρμονικοί όροι στο δυναμικό της ταλάντωσης ή να υπάρχει αναρμονική σύζευξη με άλλους αρμονικούς ταλαντωτές.

3.2.2 Ανελαστική σκέδαση

Θεωρούμε ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική με συχνότητα ω_I και χυματάνυσμα \mathbf{k}_I . Το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας περιγράφεται από την σχέση:

$$E_I^j(\mathbf{r}, t) = E_I^j \exp(-i\omega_I t + i\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{r}) + E_I^{j*} \exp(i\omega_I t - i\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{r}), j = x, y, z. \quad (3.13)$$

Η διέγερση του μέσου που προκαλεί την ανελαστική σκέδαση του φωτός περιγράφεται από μια χρονική και χωρική μεταβολή του πλάτους της που έχει την μορφή:

$$X(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \{ X(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + X^*(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.14)$$

όπου τα μιγαδικά πλάτη $X(\mathbf{q}, t)$ περιέχουν το πλάτος και την φάση της διέγερσης. Ο μεταχηματισμός Fourier του όρου $X(\mathbf{q}, t)$ σε σχέση με τον χρόνο είναι:

$$X(\mathbf{q}, t) = \int X(\mathbf{q}, t) \exp(-i\omega) d\omega. \quad (3.15)$$

Η πόλωση που προκαλεί η προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με βάση την συνάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου 3.13, στην περίπτωση απουσίας οποιασδήποτε διέγερσης στο μέσο, είναι:

$$\mathbf{P}^i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{ij}(\omega_I) \mathbf{E}_I^j(\mathbf{r}, t) \quad (3.16)$$

όπου $\chi^{ij}(\omega_I)$ είναι η πρώτης τάξης γραμμική διαπερατότητα του μέσου σε συχνότητα ω_I , όπου $i, j = x, y, z$. Η ύπαρξη μιας διέγερσης προκαλεί διαμόρφωση των κυματοσυναρτήσεων και κατ επέκταση των ενεργειακών επιπέδων του μέσου. Αυτές οι αλλαγές εξαρτώνται γραμμικά από το $X(\mathbf{r}, \tau)$, στα πλαίσια του πρώτου όρου της θεωρίας διαταραχών. Συνέπεια όλων αυτών είναι η προσθήκη ενός ακόμα όρου στην διαπερατότητα, επομένως η εξίσωση 3.16 αντικαθίσταται από την:

$$\mathbf{P}^i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 (\chi^{ij}(\omega_I) \mathbf{E}_I^j(\mathbf{r}, t) + \chi' X \mathbf{E}_I). \quad (3.17)$$

όπου η παράμετρος χ' είναι όρος διαπερατότητας που περιγράφει την διαμόρφωση που προκαλεί η διέγερση. Ο πρώτος όρος της 3.17 μεταβάλλεται με συχνότητα ίση με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και έτσι συνεισφέρει στο ελαστικό μέρος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, ενώ ο δεύτερος όρος μεταβάλλεται με συχνότητα διαφορετική της ω_I , αφού η παράμετρος X είναι χρονοεξαρτώμενη. Αυτό το μέρος της πόλωσης συνεισφέρει στην ανελαστική σκέδαση του φωτός. Πιο αναλυτικά, το γινόμενο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας 3.13 και του πλάτος της διέγερσης 3.14 μπορούν να χωριστούν σε δύο συνεισφορές. Μία αφορά την ανελαστική σκέδαση Stokes:

$$\mathbf{P}_S^i(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{K}_S} \{ \mathbf{P}_S^i(\mathbf{K}_S, t) \exp(i\mathbf{K}_S \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{P}_S^{i*}(\mathbf{K}_S, t) \exp(-i\mathbf{K}_S \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.18)$$

και αντίστοιχα για το anti-Stokes μέρος:

$$\mathbf{P}_{AS}^i(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{K}_{AS}} \{ \mathbf{P}_{AS}^i(\mathbf{K}_{AS}, t) \exp(i\mathbf{K}_{AS} \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{P}_{AS}^{i*}(\mathbf{K}_{AS}, t) \exp(-i\mathbf{K}_{AS} \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.19)$$

όπου $\mathbf{K}_S = \mathbf{k}_I - \mathbf{q}$ και $\mathbf{K}_{AS} = \mathbf{k}_I + \mathbf{q}$.

Ο μετασχηματισμός Fourier της πόλωσης Stoke ορίζεται ως:

$$\mathbf{P}_S^i(\mathbf{K}_S, t) = \int \mathbf{P}_S^i(\mathbf{K}_S, \omega_S) \exp(-i\omega_S t) d\omega_S. \quad (3.20)$$

αντικαθιστώντας στο δεύτερο όρο της 3.17 της έκφρασης για E_I, X και P_S από τις σχέσεις 3.13, 3.14, 3.15, 3.18 και 3.20 οδηγούσαμε σε μια κοινή χρονική έκφραση για όλους τους όρους:

$$\mathbf{P}_S^i(\mathbf{K}_S, \omega_S) = \epsilon_0 \chi^{ij}(\omega_I, -\omega) X^*(\mathbf{q}, \omega) E_I^j. \quad (3.21)$$

αντίστοιχα για το φάσμα anti-Stokes θα έχουμε:

$$\mathbf{P}_{AS}^i(\mathbf{K}_{AS}, \omega_{AS}) = \epsilon_0 \chi^{ij}(\omega_I, \omega) X(\mathbf{q}, \omega) E_I^j. \quad (3.22)$$

Αμφότερες οι πολώσεις Stokes και anti-Stokes είναι ανάλογες του μετασχηματισμού Fourier του πλάτους της διέγερσης. Επομένως, εμφανίζουν τυχαίες διακυμάνσεις ακολουθώντας τις διακυμάνσεις του $X_{\mathbf{q}, \omega}$. Η επίδραση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε αυτές τις τυχαίες διακυμάνσεις είναι να τις μετατοπίζει σε συχνότητα ω_I και έτσι έχουμε την εμφάνιση κορυφών σε συχνότητας $\omega_I \pm \omega$ κατά την ανίχνευση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Συνήθως η συχνότητα της διέγερσης είναι πολύ μικρότερη από την συχνότητα της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας, επομένως θέτουμε προσεγγιστικά την συχνότητα ω ίση με μηδέν στην έκφραση της διαπερατότητας δευτέρας τάξης. Η διαπερατότητα δευτέρας τάξης εκφράζει την αλλαγή της διαπερατότητας από μια στατική διέγερση της μορφής:

$$X(\mathbf{r}) = X_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + X_{\mathbf{q}}^* \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.23)$$

επομένως η δευτέρας τάξης διαπερατότητα μπορεί να γραφτεί ως:

$$\chi^{ij}(\omega_I, 0) = \chi^{ji}(\omega_I, 0) = \frac{\vartheta \chi^{ij}(\omega_I)}{\vartheta X_q^*} \quad (3.24)$$

η παραπάνω σχέση δίνει τις παραγώγους της διαπερατότητας (*susceptibility derivatives*).

3.2.3 Ακτινοβολούμενη Ισχύς

Ο υπολογισμός της διάδοσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και των πεδίων που δημιουργούν οι πολώσεις Stokes και anti-Stokes είναι περίπλοκες, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν έντονα φαινόμενα ανισοτροπίας στην σκέδαση και τις οπτικές ιδιότητες του υλικού αλλά επιπλέον τα αποτελέσματα εξαρτώνται από την γεωμετρία της περιοχής όπου συμβαίνει η σκέδαση του φωτός, αλλά και τα εξωτερικά όρια του υλικού. Στα πλαίσια αυτής της παραγράφου θα θεωρήσουμε την πιο απλή περίπτωση, όπου η σκέδαση λαμβάνει χώρα σε ένα ισότροπο μέσο και η επίδραση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του μέσου αλλά και

των εξωτερικών ορίων του θεωρούνται αμελητέα. Θεωρούμε έναν όρο του αναπτύγματος Fourier της πόλωσης Stokes:

$$\mathbf{P}_S \exp(-i\omega_s t + i\mathbf{K}_S \cdot \mathbf{r}) \quad (3.25)$$

Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την πόλωση Stokes θα έχει συχνότητα ω_s και η χωρική κατανομή του πλάτους του καθορίζεται από τις εξισώσεις του Maxwell

$$\nabla \times \nabla \mathbf{E} - \frac{\eta^2 - S\omega_S^2}{c^2} \mathbf{E} = \frac{\omega^2 + S}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{P}_S \exp(i\mathbf{K}_S \cdot \mathbf{r}) \quad (3.26)$$

Η λύση της παραπάνω εξισώσης χωρίζεται σε ένα ομογενές (λύση της ομογενούς διαφορικής εξισώσης) και ένα ανομοιογενές μέρος (λύση της διαφορικής του όρου με τον όρο ανομοιογένειας) και έχει την εξής μορφή:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_h \exp(i\mathbf{k}_S \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{E}_i \exp(i\mathbf{K}_S \cdot \mathbf{r}) \quad (3.27)$$

Το ομογενές κομμάτι της 3.27 αφορά την ελεύθερη διάδοση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με συχνότητα ω_s τα οποία υπάρχουν υπό την απουσία της πόλωσης Stokes. Αυτή η ομογενής λύση της 3.26 αντιστοιχεί σε ένα διαμήκες κύμα με

$$\mathbf{E}_h \cdot \mathbf{k}_S = 0 \quad (3.28)$$

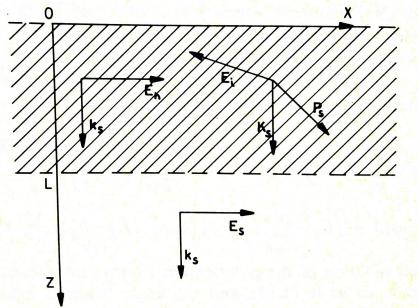
Το ανομοιογενές μέρος της 3.27 αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα το οποίο προκαλείται από την πόλωση Stokes με κυματάνυσμα \mathbf{K}_S που δεν είναι απαραίτητα ίσο με το κυματάνυσμα της ομοιογενούς περίπτωσης \mathbf{k}_S . Αντικατάσταση του δεύτερου όρου της 3.27 στην 3.26 και χρήση των εξισώσεων του Maxwell μας δίνει:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = i\mathbf{K}_S \cdot (\epsilon_0 \eta_S^2 \mathbf{E}_i \mathbf{P}_S) = 0 \quad (3.29)$$

που οδηγεί στην εξισώση

$$\mathbf{E}_i = \frac{k_S^2 \mathbf{P}_S - (\mathbf{K}_S \cdot \mathbf{P}_S) \mathbf{K}_S}{\epsilon_0 \eta_S^2 (K_S^2 - k_S^2)} \quad (3.30)$$

Προκειμένου να καταλήξουμε σε μια έκφραση για την ισχύ της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, υποθέτουμε μια διάταξη όπως της εικόνας 3.2, όπου η γραμμοσκιασμένη περιοχή αφορά το κομμάτι του μέσου όπου πραγματοποιείται η σκέδαση του φωτός (πρακτικά το μέρος του δείγματος που έχει εστιαστεί η προσπίπουσα ακτινοβολία), η οποία περικλείεται από μια ευρύτερη περιοχή που είναι το υπόλοιπο μέσο. Για απλότητα θεωρούμε ότι η περιοχή που συμβαίνει η σκέδαση είναι μια δισδιάστατη περιοχή πάχους L , με τις πλευρές κάθετες στην διεύθυνση όπου ανιχνεύεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία.



Σχήμα 3.2: Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αναπαριστά την περιοχή του μέσου όπου προσπίπτει η ακτινοβολία. Τα δύο σετ από βέλη αναπαριστούν τις δύο συνεισφορές του σκεδαζόμενου φωτός μέσα και έξω από το σκεδάζον μέσο.

Προφανώς το σκεδαζόμενο φως θα εκπέμπεται προς όλες τις διευθύνσεις, αλλά αγνοούμε όλες τις συνεισφορές που δεν δίνουν προς την διεύθυνση παρατήρησης, δηλαδή παράλληλα στο άξονα Z. Η ακτινοβολούμενη ισχύς ξεκινάει από μηδέν για $Z=0$ και για $Z>L$ σταματάμε να έχουμε σκεδαζόμενη ακτινοβολία καθώς περνάμε στην μη φωτισμένη περιοχή του δείγματος, όπου η πόλωση \mathbf{P}_S είναι μηδέν και το ηλεκτρικό πεδίο είναι

$$\mathbf{E}_S \exp(i\mathbf{k}_S \cdot \mathbf{r}), \quad (3.31)$$

$$\mathbf{E}_S \cdot \mathbf{k}_r = 0. \quad (3.32)$$

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.2, η συμμετρία της περιοχής που έχουμε διαλέξει περιορίζει τα διανύσματα \mathbf{K}_S και \mathbf{k}_S και όλα τα διανύσματα βρίσκονται στο επίπεδο ZX. Με βάση τις γνωστές συνοριακές συνθήκες της διάδοσης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στην ύλη, η συνιστώσα Z της ηλεκτρική μετατόπισης θα είναι μηδέν παντού και η συνοριακή συνθήκη παράλληλα στην διεπιφάνεια θα είναι:

$$E_h^X + E_i^X = 0 \quad (3.33)$$

$$E_h^X \exp(ik_S L) + E_i^X \exp(iK_S L) = E_S^X \exp(ik_S L). \quad (3.34)$$

Με αντικατάσταση στην 3.30 και εξάλειψη του ομογενούς όρου καταλήγουμε στην εξής σχέση για το ηλεκτρικό πεδίο της σκεδαζόμενη ακτινοβολίας:

$$E_S = \frac{k_S^2 \epsilon_S \cdot \mathbf{P}_S}{\epsilon_0 \eta_S^2 (K_S^2 - k_S^2)} \{ \exp[i(K_S - k_S)L] - 1 \} \quad (3.35)$$

Η συνολική ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προκύπτει από την ολοκλήρωση των πεδίων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε όλο το εύρος των

συχνοτήτων και με άθροιση της συνεισφοράς όλων των κυματανυσμάτων \mathbf{K}_S της 3.21. Στο αποτέλεσμα έχει ληφθεί υπόψιν ο μέσος όρος των διακυμάνσεων της πόλωσης Stokes:

$$I_S = 2\epsilon_0 c \eta_S \sum_{\mathbf{K}_S} \int d\omega_S \int d\omega'_S \frac{k_S^2 k_S'^2 < \boldsymbol{\varepsilon}_S \cdot \mathbf{P}_S^*(\mathbf{K}_S, \omega_S) \boldsymbol{\varepsilon}_S \cdot \mathbf{P}_S(\mathbf{K}_S, \omega'_S) >}{\epsilon_0^2 \eta_S^4 (K_S^2 - k_S^2)(K_S^2 - k_S'^2)} \\ \times \{ \exp[-i(K_S - k_S)L] - 1 \} \{ \exp[-i(K_S - k'_S)L] - 1 \} \quad (3.36)$$

Η 3.36 απλοποιείται σε:

$$I_S = \sum_{\mathbf{K}_S} \int d\omega_S \frac{2ck_S^4 < \boldsymbol{\varepsilon}_S \cdot \mathbf{P}_S^*(\mathbf{K}_S) \boldsymbol{\varepsilon}_S \cdot \mathbf{P}_S(\mathbf{K}_S) >_{\omega_S}}{\epsilon_0 \eta_S^3 (K_S^2 - k_S^2)^2} |\exp[i(K_S - k_S)L] - 1|^2 \quad (3.37)$$

3.2.4 Ο Τανυστής Πολωσιμότητας

Η σχέση μεταξύ της πόλωσης και του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να εκφραστεί εναλλακτικά ως $\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E}$ η οποία δείχνει ότι η πόλωση είναι ένας τανυστής δευτέρας τάξης και άρα ισχύει ότι

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

$$\hat{\eta} \quad M_p = \sum_{\rho} a_{\rho\sigma} E_{\sigma} \quad (3.38)$$

Ο τανυστής α είναι ένας συμμετρικός τανυστής [1], δηλαδή $\alpha^T = \alpha$ ή $\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}$. Επιπλέον μπορεί να αποδειχτεί ότι υπάρχει πάντα ένα σύστημα συντεταγμένων με άξονες (x', y', z') έτσι ώστε ο τανυστής $\alpha_{\rho\sigma}$ να είναι διαγώνιος και να ισχύει

$$\mathbf{M}' = a' \mathbf{E}' \quad (3.39)$$

Αυτοί οι άξονες ονομάζονται κύριοι άξονες πόλωσης και σε ένα κρύσταλλο ταυτίζονται ή είναι παράλληλοι με τους άξονες συμμετρίας που υπάρχουν στο σύστημα και είναι κάθετοι σε κάθε επίπεδο συμμετρίας. Γενικά είναι βολικό να οριστεί ένα σύστημα καρτεσιανών συντεταγμένων (x, y, z) με τέτοιο τρόπο ώστε να συμπίπτει με τους κύριους άξονες της κατάστασης ισορροπίας του κρυστάλλου. Στην κατάσταση ισορροπίας τα στοιχεία του τανυστή α είναι $\alpha_{\sigma\rho} = \delta_{\sigma\rho}$ $\alpha_{\sigma\rho}^{(0)}$ δηλαδή

$$\begin{pmatrix} a_{xx}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy}^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz}^{(0)} \end{pmatrix}$$

Η ύπαρξη θερμικών διακυμάνσεων σε ένα σύστημα το οδηγεί στο να βρίσκεται σε μια διαταραγμένη κατάσταση. Έτσι θα έχουμε ένα νέο σύστημα συντεταγμένων (x', y', z') που γενικά δεν συμπίπτει με το (x, y, z) . Τότε ο τανυστής της πόλωσης θα είναι και πάλι διαγώνιος ως προς το (x', y', z') αλλά όχι απαραίτητα ως προς το (x, y, z) . Σε αυτή την περίπτωση, αν αναπτύξουμε κάθε στοιχείο $a_{\rho\sigma}$ ως προς τις κανονικές συντεταγμένες Q_j θα έχουμε:

$$a_{\rho\sigma} = a_{\rho\sigma}^{(0)} + \sum_j a_{\rho\sigma,j} Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j' j''} a_{\rho\sigma,j' j''} Q_{j'} Q_{j''} + \dots \quad (3.40)$$

Γνωρίζοντας την συγκεκριμένη μορφή των κανονικών συντεταγμένων Q_j μπορούμε να ορίσουμε τις αλλαγές στα στοιχεία του τανυστή πολωσιμότητας ως εξής:

$$\Delta a_{\rho\sigma} = a_{\rho\sigma,j} Q_j = \left(\frac{\partial a_{\rho\sigma}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j \quad (3.41)$$

και επίσης έναν πίνακα με στοιχεία της μορφής

$$a_{\rho\sigma,j} = \left(\frac{\partial a_{\rho\sigma}}{\partial X_j} \right)_0 \quad (3.42)$$

Οπότε

$$\delta a^j = \begin{pmatrix} a_{xx,j} & a_{xy,j} & a_{xz,j} \\ a_{yx,j} & a_{yy,j} & a_{yz,j} \\ a_{zx,j} & a_{zy,j} & a_{zz,j} \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Αντικαθιστώντας την 3.40 στην 3.38 και υποθέτοντας ότι το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει την εξής μορφή

$$E_\sigma = E_{0\sigma} \cos \omega_0 t \quad (3.44)$$

και θεωρώντας ότι η διέγερση που προκαλεί την ανελαστική σκέδαση του φωτός είναι ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης του κρυστάλλου που μπορεί να εκφραστεί σαν μια αρμονική μεταβολή των κανονικών συντεταγμένων της μορφής:

$$Q_j = Q_{j0} \cos \omega_j t \quad (3.45)$$

καταλήγουμε στην σχέση για την πόλωση

$$M_p(t) = a_\rho \cos \omega_0 t + \sum_j b_{j\rho} [\cos(\omega_0 - \omega_j) + \cos(\omega_0 + \omega_j)] \quad (3.46)$$

με

$$a_\rho = \sum_\sigma a_{\rho\sigma}^0 E_{0\sigma} \quad (3.47)$$

και

$$b_{j\rho} = \frac{1}{2} Q_{j0} \sum_\sigma a_{\rho\sigma,j} E_{0\sigma} \quad (3.48)$$

Ο πρώτος όρος της 3.46 είναι επί της ουσίας η συνεισφορά της ελαστικής σκέδασης Rayleigh ενώ οι υπόλοιποι όροι σχετίζονται με την ανελαστική σκέδαση Raman όπου δίνουν κορυφές σε συχνότητες $\omega_0 \pm \omega_j$. Από την σχέση 3.48 είναι προφανές ότι ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j θα εμφανιστεί στο φάσμα Raman αν ένα τουλάχιστον από τα έξι στοιχεία του τανυστή $a_{\rho\sigma,j}$ του πίνακα $\delta\alpha^{(j)}$ είναι διαφορετικά του μηδενός. Στην περίπτωση αυτή ο κανονικός τρόπος ταλάντωσης Q_j είναι ενεργός κατά Raman. Εν γένει, αν ένας κανονικός τρόπος ταλάντωσης είναι ενεργός κατά Raman ή όχι εξαρτάται από την συμμετρία της κατάστασης ισορροπίας του συστήματος και από την συμμετρία του κανονικού τρόπου ταλάντωσης Q_j .

3.2.5 Μικροσκοπική Θεωρία Σκέδασης

Η μικροσκοπική περιγραφή της ενεργού διατομής σκέδασης βασίζεται στην περιγραφή της σύζευξης ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και μέσου σκέδασης με μια χαμιλτονιανή η οποία γράφεται ως εξής:

$$\hat{H}_R + \hat{H} + \hat{H}_{ER} \quad (3.49)$$

οι παραπάνω όροι αφορούν, σε αντιστοιχία, την συνεισφορά του πεδίου ακτινοβολίας, την χαμιλτονιανή που περιέχει την συνεισφορά και του πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της σκεδαζόμενης, ο δεύτερος όρος είναι η χαμιλτονιανή του μέσου σκέδασης και ο τελευταίος όρος είναι η χαμιλτονιανή της σύζευξης των ηλεκτρονίων του μέσου σκέδασης και της ακτινοβολίας. Η Χαμιλτονιανή του μέσου σκέδασης χωρίζεται σε δύο όρους, τον όρο \hat{H}_0 που είναι η χαμιλτονιανή των στοιχειωδών διεγέρσεων του μέσου και ένα όρο \hat{H}_I που είναι η χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης μεταξύ αυτών των διεγέρσεων, όπως παραδείγματος χάριν η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωνονίων, άρα:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I \quad (3.50)$$

Σε ένα φαινόμενο σκέδασης έχουμε μια μετάβαση από μια αρχική κατάσταση $|i\rangle$ σε μια τελική κατάσταση $|f\rangle$ του μέσου σκέδασης οι οποίες είναι ιδιοκαταστάσεις της \hat{H}_0 ,

$$\hat{H}_0|i\rangle = \hbar\omega_i|i\rangle \quad (3.51)$$

$$\hat{H}_0|f\rangle = \hbar\omega_f|f\rangle \quad (3.52)$$

Το πεδίο της ακτινοβολίας μεταβαίνει ταυτόχρονα από μια αρχική κατάσταση με n_I προσπίπτοντα φωτόνια και n_S και μια τελική κατάσταση με $n_I - 1$ $n_S + 1$ φωτόνια όπου,

$$\hat{H}_R|n_I, n_S\rangle = (n_I\hbar\omega_I + n_S\hbar\omega_S)|n_I, n_S\rangle \quad (3.53)$$

$$\hat{H}_R|n_I - 1, n_S + 1\rangle = ((n_I - 1)\hbar\omega_I + (n_S + 1)\hbar\omega_S)|n_I - 1, n_S + 1\rangle \quad (3.54)$$

Κατά την σκέδαση η μεταφορά ενέργειας στο μέσο είναι $\hbar\omega$ όπου

$$\omega = \omega_f - \omega_i \quad (3.55)$$

Η ενέργεια το ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σε ένα μέσο όπου ο συντελεστής διάλλασης η διαφέρει σημαντικά από την μονάδα και η μαγνητική διαπερατότητα του κενού έχει τιμή μ_0 :

$$U_R = \frac{1}{2} \int (\epsilon_0\eta^2 E^2 + \mu_0 H^2) dV \quad (3.56)$$

Άρα η κβαντισμένη έκφραση των πεδίων της ακτινοβολίας οδηγεί στους εξής τελεστές για το διανυσματικό δυναμικό και το ηλεκτρικό πεδίο:

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0\eta^2 V \omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \epsilon_{\mathbf{k}} \{ \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.57)$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0\eta^2 V} \right)^{1/2} \epsilon_{\mathbf{k}} \{ \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \} \quad (3.58)$$

Οι τελεστές δημιουργίας και καταστροφής για ένα φωτόνιο με κυματάνυσμα \mathbf{k} , συχνότητα $\omega_{\mathbf{k}}$ και πόλωση $\epsilon_{\mathbf{k}}$ είναι

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger |n_{\mathbf{k}}\rangle = (n_{\mathbf{k}} + 1)^{1/2} |n_{\mathbf{k}} + 1\rangle \quad (3.59)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}|n_{\mathbf{k}}> = n_{\mathbf{k}}^{1/2}|n_{\mathbf{k}} - 1> \quad (3.60)$$

Ας φανταστούμε την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με μια συλλογή από ηλεκτρόνια όπου το κάθε ηλεκτρόνιο έχει τελεστή ορμής \mathbf{p}_j και διάνυσμα θέσης \mathbf{r}_j . Το πεδίο της ακτινοβολίας συμπεριλαμβάνεται στην Χαμιλτονιανή που περιγράφει τα ηλεκτρόνια του συστήματος μέσω της αντικατάστασης

$$\hat{\mathbf{p}}_j \rightarrow +e\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) \quad (3.61)$$

και ως αποτέλεσμα η Χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-ακτινοβολίας γίνεται

$$\hat{H}_{ER} = \hat{H}'_{ER} + \hat{H}''_{ER} \quad (3.62)$$

όπου

$$\hat{H}'_{ER} = \frac{e^2}{2m} \sum_j \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) \quad (3.63)$$

$$\hat{H}''_{ER} = \frac{e}{m} \sum_j \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j \quad (3.64)$$

Ένας εναλλακτικός τρόπος για να περιγραφτεί η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ακτινοβολίας είναι η χρήση των τελεστών ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου αντί του τελεστή του διανυσματικού δυναμικού όπως κάναμε παραπάνω. Σε αυτή την μορφή ο χαμηλότερης τάξης όρος στο ανάπτυγμα, που δεν εξαρτάται από το \mathbf{k} , είναι ο όρος της ηλεκτρικής διπολικής αλληλεπίδρασης :

$$\hat{H}_{ED} = e \sum_j \hat{\mathbf{E}}(0) \cdot \mathbf{r}_j \quad (3.65)$$

οι όροι πρώτης τάξης ως προς \mathbf{k} σε αυτό το ανάπτυγμα είναι η μαγνητική διπολική και η ηλεκτρική τετραπολική αλληλεπίδραση. Μια αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ακτινοβολίας όπως η 3.65 περιγράφει πολύ καλά την περίπτωση ηλεκτρονίων δέσμων σε άτομα ή μόρια όπου η μικρή μεταφορά ορμής για ακτινοβολία στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα εγγυάται την σύγκλιση του αναπτύγματος παίρνοντας σαν αρχή τον πυρήνα. Το μέρος της ηλεκτρικής διπολικής αλληλεπίδρασης 3.65 είναι συνήθως κυρίαρχο σε ένα τέτοιο ανάπτυγμα και η μορφή του είναι αυτή της δυναμικής ενέργειας μιας ατομικής ή μοριακής διπολικής ροπής μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας.

Από την άλλη, μια αλληλεπίδραση όπως η 3.62 περιγράφει καλύτερα ηλεκτρόνια μέσα σε ένα κρύσταλλο. Πρώτα από όλα η Χαμιλτονιανή 3.62 εκφράζεται σε όρους $\exp(\pm ik \cdot \mathbf{r}_j)$ και ηλεκτρονιακής ορμής $\hat{\mathbf{r}}_j$ ενώ η Χαμιλτονιανή της

3.65 εξαρτάται από την θέση \mathbf{r}_j κάθε ηλεκτρονίου, κάτι που δείχνει ότι η πρώτη περιγραφή ταιριάζει πιο πολύ με την περιγραφή μέσω κυμάτων Bloch και του τελεστή ορμής που συνηθίζεται στην περιγραφή ηλεκτρονιακών καταστάσεων σε κρυστάλλους. Επιπλέον οι εκθετικοί παράγοντες της 3.62 εγγυώνται την διατήρηση της ορμής κατά τον υπολογισμό της ενεργούς διατομής. Από την άλλη, η έκφραση 3.65 δεν περιέχει ενσωματωμένη την διατήρηση της ορμής, η οποία μάλιστα δεν προβλέπεται για ηλεκτρόνια των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις Bloch δεν είναι περιορισμένες σε μια περιοχή της τάξης της ακτίνας Bohr αλλά εκτείνονται σε όλο τον κρύσταλλο.

Τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης για μια οποιαδήποτε διαδικασία σκέδασης με αρχική και τελική κατάσταση όπως οι 3.53, 3.54 περιλαμβάνει το γινόμενο των τελεστών $\hat{\mathcal{A}}_S^{\dagger} \hat{\mathcal{A}}_I$ και σε συνδυασμό με τις σχέσεις 3.59, 3.60 καταλήγουμε ότι ο ρυθμός μετάβασης μεταξύ των δυο καταστάσεων θα περιλαμβάνει το παράγοντα $(n_S+1)n_I$, όπου η συνεισφορά του πρώτου μέρους n_S αφορά την εξαναγκασμένη σκέδαση και ο δεύτερος όρος 1 του παράγοντα n_S+1 αφορά την αυθόρυμη σκέδαση. Επειδή σε πειράματα σκέδασης από τυπικές πηγές φωτός ο αριθμός των σκεδαζόμενων φωτονίων σε ένα στοιχειώδη όγκο είναι μικρός, μόνο η αυθόρυμη σκέδαση είναι σημαντική. Σε περιπτώσεις όπου γίνεται χρήση Laser πολύ υψηλής ισχύος μπορούμε να παρατηρήσουμε και φαινόμενα εξαναγκασμένης σκέδασης.

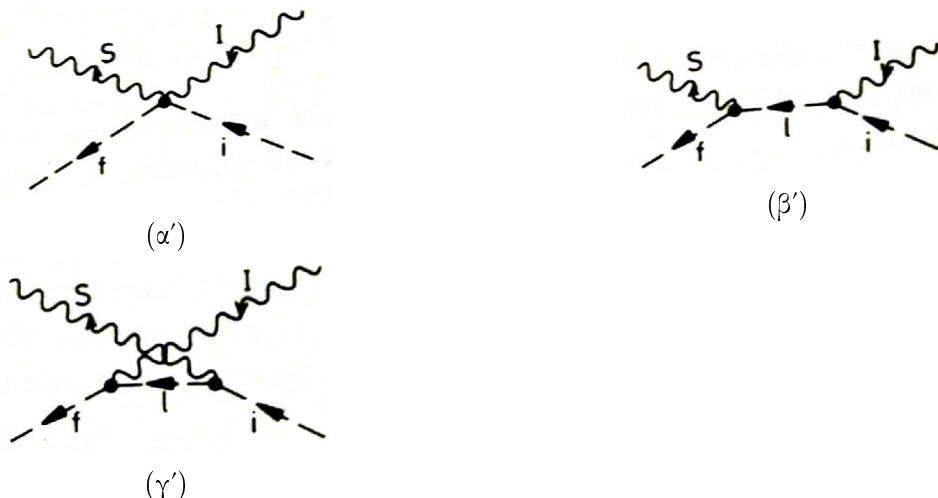
Όπως είναι προφανές και οι δύο όροι της 3.62 συνεισφέρουν στον τανυστή σκέδασης. Ο πρώτος όρος 3.63 της 3.62, έχει την εξής συνεισφορά στα στοιχεία του τανυστή σκέδασης :

$$\langle f, n_I-1, 1 | \hat{H}'_{ER} | i, n_I, 0 \rangle = \frac{\hbar e^2}{2m_e \eta_I \eta_S V (\omega_I \omega_S)^{1/2}} \boldsymbol{\epsilon}_I \cdot \boldsymbol{\epsilon}_S \eta_I^{1/2} \times \left\langle f \left| \sum_j \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right| i \right\rangle \quad (3.66)$$

στην περίπτωση σκέδασης φωτός στο ορατό φάσμα η μικρή τιμή του \mathbf{q} σε σχέση με την ζώνη Brillouin του κρυστάλλου οδηγεί σε πολύ μικρές τιμές στα στοιχεία του τανυστή σκέδασης για μεταβάσεις όπου έχουμε σημαντική αλλαγή στην ηλεκτρονιακή κατάσταση. Η συνεισφορά δηλαδή του όρου 3.63 που εξαρτάται από το $\epsilon n A^2$ είναι σε σκέδαση όπου η αρχική και τελική ηλεκτρονιακή κατάσταση είναι η ίδια.

Ο δεύτερος όρος της 3.62 εξαρτάται από το $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ είναι γραμμικός ως προς τους τελεστές δημιουργίας και καταστροφής, Η συνεισφορά αυτού του όρου στον τανυστή σκέδασης είναι δευτέρας τάξης. Τα στοιχεία του τανυστή σκέδασης που προκύπτουν από αυτό τον όρο της Χαμιλτονιανής περιλαμβάνουν και την ορμή των ηλεκτρονίων και έτσι επιτρέπουν την σκέδαση και μεταξύ διαφορετικής αρχικής και τελικής ηλεκτρονιακής κατάστασης. Ανάλογα με το είδος της διέγερσης η οποία προκαλεί την ανελαστική σκέδαση του φωτός έχουμε

και διαφορετική συνεισφορά των δυο όρων 3.63 και 3.64. Παραδείγματος χάριν σε σκέδαση από φωνόνια και μαγνόνια ο όρος 3.64 συνεισφέρει πιο πολύ στον τανυστή σκέδασης ενώ σε σκέδαση από ηλεκτρόνια αγωγιμότητας σε μέταλλα ή από πλασμόνια ο όρος 3.63 συνεισφέρει περισσότερο στον τανυστή σκέδασης. Στην εικόνα 3.3 φαίνεται διαγραμματικά οι διάφορες συνεισφορές στην σκέδαση. Στην δεξιά μεριά των διαγραμμάτων έχουμε τις αρχικές καταστάσεις της σκέδασης ενώ στην αριστερή μεριά είναι οι τελικές καταστάσεις. Αυτές οι καταστάσεις συνδέονται με τις αλληλεπιδράσεις που φαίνονται στην εικόνα με την σύμβαση ότι μια γραμμή της οποίας το βέλος κατευθύνεται προς (απομακρύνεται από) ένα σημείο αλληλεπίδρασης αντιστοιχεί σε ένα φωτόνιο/ηλεκτρονικές καταστάσεις που καταστρέφεται (δημιουργείται). Η εικόνα 3.3α' αναπαριστά την συνεισφορά από τον όρο της Χαμιλτονιανής που εξαρτάται από το A^2 ενώ οι εικόνες 3.3β', 3.3γ' αφορούν την συνεισφορά από τον όρο $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$.



Σχήμα 3.3: Διαγραμματική αναπαράσταση τριών ειδών σκέδασης α') πρώτης τάξης και β') γ') δευτέρας τάξης. Η αλληλεπίδραση στο διάγραμμα α') αντιστοιχεί στον όρο H_{ER} ενώ τα διαγράμματα β') και γ') αντιστοιχούν στον όρο eH_{ER} . Οι κυματιστές γραμμές αντιστοιχούν σε φωτόνια και οι διακεκομένες γραμμές ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

3.2.6 Μορφικά φαινόμενα (*Morphic Effects*)

Σε μια σειρά από εργασίες [2]-[6] ο Ε. Αναστασάκης μελέτησε την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων στα οπτικά φωνόνια στο $q \sim 0$, και τους κανόνες επιλογής της σκέδασης Raman και της απορρόφησης στο υπέρυθρο. Στην εργασία [5] παρουσίασε μια φαινομενολογική προσέγγιση, βασισμένη σε επιχειρήματα συμμετρίας, για την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου στα φάσματα Raman και IR

ενός μη μαγνητικού υλικού. Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης θεωρήθηκαν συνεισφορές στον τανυστή Raman γραμμικές ως προς το μαγνητικό πεδίο. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε αυτή την μελέτη μπορούν να εφαρμοστούν και στην περίπτωση ενός κρυστάλλου με μαγνητική διάταξη με την απαίτηση η μαγνητική ροπή ανά κυψελίδα να είναι μη-μηδενική, εξαιρείται δηλαδή η περίπτωση της αντισιδηρομαγνητικής διάταξης, καθώς το μαγνητικό πεδίο και η μαγνητική ροπή μετασχηματίζονται ως προς τις συμμετρίες του χώρου και του χρόνου.

Τυπό την παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου \mathbf{H} η Χαμιλτονιανή και οι ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος δεν είναι εν γένει πραγματικές[5]. Επομένως η Χαμιλτονιανή θα ικανοποιεί την σχέση:

$$H(\mathbf{H}) = H^*(-\mathbf{H}) \quad (3.67)$$

Μια έκφραση της Χαμιλτονιανής γραμμικής ως προς το μαγνητικό πεδίο που ικανοποιεί την 3.67 είναι η:

$$H(\mathbf{H}) = H^{(0)} + iH^{(1)}(\mathbf{H}) \quad (3.68)$$

όπου το πρώτο μέρος $H^{(0)}$ είναι πραγματικό και ανεξάρτητο από το μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} και το $H^{(1)}$ είναι πραγματικό και εξαρτάται γραμμικά από το μαγνητικό πεδίο. Αν ληφθούν υπόψιν και όροι υψηλότερης τάξης, τότε οι άρτιοι και περιττοί όροι θα συμπεριληφθούν στα $H^{(0)}$ και $H^{(1)}$ αντίστοιχα.

Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα ανά μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου μπορεί να οριστεί φαινομενολογικά ως η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας του κρυστάλλου ως προς ένα ηλεκτρικό πεδίο $E(\omega)$ σε μια συχνότητα ω . Υπό την παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου η Χαμιτλονιανή είναι καταλληλότερη σε σχέση με την ελεύθερη ενέργεια, έτσι:

$$\alpha_{\mu\lambda}^{(0)} \equiv \frac{\partial^2 H^{(0)}}{\partial E_\mu \partial E_\lambda}, \alpha_{\mu\lambda}(\mathbf{H}) \equiv \frac{\partial^2 H(\mathbf{H})}{\partial E_\mu \partial E_\lambda} \quad (3.69)$$

Στην περίπτωση που δεν υπάρχει κάποιο μαγνητικό πεδίο ο τανυστής δευτέρας τάξης $\alpha_{\mu\lambda}^{(0)}$ είναι ένας συμμετρικός και πραγματικός. Ενώ στην περίπτωση που υπάρχει ένα μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} ο τανυστής $\alpha_{\mu\lambda}(\mathbf{H})$ δεν είναι ούτε συμμετρικός ούτε πραγματικός. Μια έκφραση γραμμικής ως προς το μαγνητικό πεδίο που μπορεί να περιγράψει την πολωσιμότητα είναι:

$$\alpha_{\mu\lambda}(\mathbf{H}) \simeq \alpha_{\mu\lambda}^{(0)} + i\alpha_{\mu\lambda}^{(1)}(\mathbf{H}) = \alpha_{\mu\lambda}^{(0)} + if_{\mu\lambda\nu}H_\nu \quad (3.70)$$

Ο τανυστής $\alpha_{\mu\lambda}(\mathbf{H})$ ικανοποιεί τις εξής συνθήκες:

$$\alpha_{\mu\lambda}(\mathbf{H}) = \alpha_{\lambda\mu}(-\mathbf{H}) \quad (3.71)$$

και

$$\alpha_{\mu\lambda}(\mathbf{H}) = \alpha_{\lambda\mu}^*(\mathbf{H}) \quad (3.72)$$

Η πρώτη σχέση σχετίζεται με το υεώρημα του Onsager ενώ η δεύτερη εκφράζει την απαίτηση ο τανυστής της πολωσιμότητας να είναι ερμιτιανός, δεδομένου ότι δεν έχουμε απορρόφηση. Με βάση τις παραπάνω συνθήκες προκύπτει ότι

$$\alpha_{\mu\lambda}^{(0)} = \alpha_{\lambda\mu}^{(0)} \quad (3.73)$$

και

$$f_{\mu\lambda\nu} = \frac{\partial \alpha_{\mu\lambda}^{(1)}}{\partial H_v} = -f_{\lambda\mu\nu} \quad (3.74)$$

Ο τανυστής Raman για τα οπτικά φωνόνια με $\omega \approx 0$ ορίζεται ως:

$$\alpha_{\mu\lambda\sigma} = \frac{\partial \alpha_{\mu\lambda}}{\partial u_\sigma} \quad (3.75)$$

όπου u_σ είναι η σ συνιστώσα της μετατόπισης u_{sigma} που σχετίζεται με ένα φωνόνιο (j). Όταν $\mathbf{H} \neq 0$ ο τανυστής Raman Μπορεί να γραφτεί σε πρώτη προσέγγιση ω· προς το μαγνητικό πεδίο σαν:

$$\alpha_{\mu\lambda\sigma}(\mathbf{H}) \simeq \alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)} + i\alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(1)}(\mathbf{H}) = \alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)} + ib_{\mu\lambda\sigma\nu} H_v \quad (3.76)$$

Επομένως θα ισχύει ότι:

$$\alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)} = \alpha_{\lambda\mu\sigma}^{(0)} \quad (3.77)$$

και

$$b_{\mu\lambda\sigma\nu} = \frac{\partial f_{\mu\lambda\nu}}{\partial u_\sigma} = b_{\lambda\mu\sigma\nu} \quad (3.78)$$

Άρα ο τανυστής Raman που σχετίζεται με την παρουσία του μαγνητικού πεδίου πρέπει να είναι αντισυμετρικός ως προς τα μ, λ . Αυτά τα συμπεράσματα περί της συμμετρίας του τανυστή $b_{\mu\lambda\sigma\nu}$ είναι γενικά και δεν εξαρτώνται από την συγκεκριμένη συμμετρία του κρυστάλλου ή του εκάστοτε φωνονίου. Η εφαρμογή συγκεκριμένης συμμετρίας κρυστάλλου και φωνονίου θα επιφέρει περαιτέρω αλλαγές στα στοιχεία του τανυστή $b_{\mu\lambda\sigma\nu}$.

Για μια δεδομένη κρυσταλλική κλάση και ένα συγκεκριμένο φωνόνιο (j) ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών του τανυστή $b_{\mu\lambda\sigma\nu}$ είναι n_A το οποίο προκύπτει από την ισότητα:

$$\Gamma(f) \times \Gamma(j) = n_A A_1 + \dots \quad (3.79)$$

όπου A_1 είναι η πλήρως συμμετρική μη αναγώγιμη αναπαράσταση της ομάδας συμμετρίας σημείου του κρυστάλλου. Αντίστοιχα $\Gamma(j)$ είναι η αναπαράσταση με την οποία μετασχηματίζεται η μετατόπιση a_j που αντιστοιχεί στο φωνόνιο (j) και $\Gamma(f)$ η αναπαράσταση σύμφωνα με την οποία μετασχηματίζεται ο τανυστής $f_{\mu\nu}$ για την οποία ισχύει:

$$\Gamma(f) = [\Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E})]_A \times \Gamma(\mathbf{H}). \quad (3.80)$$

όπου $\Gamma(\mathbf{H})$ και $\Gamma(\mathbf{E})$ είναι οι αναπαραστάσεις με βάση τις οποίες μετασχηματίζονται το μαγνητικό πεδίο, \mathbf{H} , και το ηλεκτρικό πεδίο, \mathbf{E} . Ο όρος $[\Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E})]_A$ είναι το αντισυμμετρικό μέρος του γινομένου Kronecker $\Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E})$. Αφού το μαγνητικό πεδίο \mathbf{H} μετασχηματίζεται όπως το αντισυμμετρικό μέρος του γινομένου δύο αξονικών διανυσμάτων (*polar vectors*), επομένως η αναπαράσταση $\Gamma(\mathbf{H})$ είναι ισοδύναμη με την $[\Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E})]_A$ και επομένως

$$\Gamma(f) = \Gamma(\mathbf{H}) \times \Gamma(\mathbf{H}) \quad (3.81)$$

Από την άλλη το διάνυσμα \mathbf{H} είναι ένα ψευδοδιάνυσμα, ε την έννοια ότι μπορεί να γραφτεί ως το γινόμενο ενός διανύσματος και ενός βαθμωτού μεγέθους το οποίο αλλάζει πρόσημο με την εφαρμογή όλων των μη κανονικών περιστροφών (*improper rotations*) της ομάδας συμμετρίας σημείου. Ένα τέτοιο βαθμωτό μέγεθος θα έχει αναπαράσταση Γ_p . Αν η ομάδα συμμετρίας σημείου δεν περιέχει μη κανονικές περιστροφές τότε είναι προφανές ότι η αναπαράσταση Γ_p θα ταυτίζεται με την A_1 , επομένως $\Gamma(\mathbf{H}) = \Gamma_p \times \Gamma(\mathbf{E})$ και άρα:

$$\Gamma(f) = \Gamma_p \times \Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma_p \times \Gamma(\mathbf{E}) = \Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E}) \quad (3.82)$$

Από τις σχέσεις 3.79 και 3.82 οδηγούμαστε στη σχέση

$$\Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(j) = n_A A_1 + .. \quad (3.83)$$

ή εναλλακτικά

$$\Gamma(\mathbf{E}) \times \Gamma(\mathbf{E}) = n_j \Gamma(j) + .. \quad (3.84)$$

Όμως ο ακέραιος n_j στην εξίσωση 3.84 δίνει τον αριθμό των ανεξάρτητων συνιστωσών του μη συμμετρικού τανυστή Raman για ένα φωνόνιο (j). Αφού λοιπόν $n_A = n_j$ [2], συμπεραίνουμε ότι $b_{\mu\nu}$ είναι μηδέν για εκείνα τα φωνόνια (j) τα οποία δεν είναι ενεργά κατά Raman, είτε θεωρώντας συμμετρικό είτε αντισυμμετρικό τανυστή Raman. Με άλλα λόγια σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση ένα μαγνητικό πεδίο, σε πρώτη προσέγγιση μπορεί να επιδράσει μόνο στο φάσμα Raman εκείνων των φωνονίων που είναι εξαρχής ενεργά κατά Raman. Αντιθέτως η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να ενεργοποιήσει φωνόνια που δεν ήταν ενεργά κατά Raman [2]-[4].

3.3 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

3.3.1 Εισαγωγή

Η περίθλαση ακτίνων-Χ είναι ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη της δομής και των αλλαγών που υφίσταται μια ευρεία γκάμα υλικών. Ειδικά η χρήση εξειδικευμένων τεχνικών όπως, η υψηλής γωνιακής διακριτικής ικανότητας περίθλαση ακτίνων-Χ (*High Angular Resolution XRD*) σε πολυχρυσταλλικά υλικά και μονοχρυστάλλους και η περίθλαση ακτίνων-Χ εγγύς γωνίας πρόσπτωσης (*Grazing Incidence XRD*) για την μελέτη λεπτών υμείων έχουν αποτελέσει σημαντικό εργαλείο τόσο στην ανακάλυψη δομικών αλλαγών σε μια πληθώρα δομών όσο και στην ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό δομών με μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια συνοπτική παρουσίαση της σκέδασης των ακτίνων Χ όπου θα παρουσιαστούν τα βασικά χαρακτηριστικά και συμπεράσματα των δυο προσεγγίσεων που γίνονται στο φαινόμενο της σκέδασης των ακτίνων-Χ, της κινηματικής και της δυναμικής θεωρίας. Επιπλέον θα παρουσιαστούν τα βασικά χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας σύγχροτρον καθώς και την πληροφορία που μπορεί να αντλήσει κανείς από ένα περιθλαστήρα ακτίνων-Χ και ειδικά με την ανάλυση Rietveld.

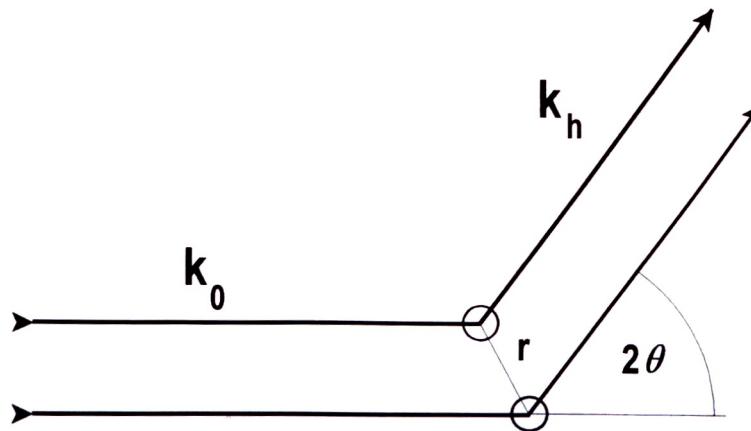
3.3.2 Κινηματική Θεωρία

Στην πιο απλή της προσέγγιση η κινηματική θεωρία υποθέτει ότι στη σκέδαζόμενη δέσμη μεταφέρεται ένα πολύ μικρό ποσό ενέργειας σε σχέση με την προσπίπτουσα, με άμεση συνέπεια φαινόμενα δευτερογενών περιθλάσεων να θεωρούνται αμελητέα. Αυτή η παραδοχή είναι αρκετά ακριβής για τις περισσότερες γεωμετρίες σκέδασης και ειδικά όταν έχουμε υλικά που έχουν ασθενική σκέδαση, δηλαδή λεπτά φιλμ, επιφανειακές δομές, μικρούς χρυστάλλους με ατέλειες και περιπτώσεις diffuse scattering. Οι υποθέσεις τις κινηματικής θεωρίας αποτυγχάνουν στην περίπτωση τέλειων χρυστάλλων. Παρ' όλες τις διαφορές μεταξύ της δυναμικής και της κινηματικής θεωρίας υπάρχουν, κάποιες έννοιες, που θα δούμε και παρακάτω, οι οποίες είναι κοινές για τις δύο θεωρίες όπως ο παράγοντας δομής και η γεωμετρία σκέδασης.

Ο παράγοντας Δομής

Τα κύματα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από δυο άτομα που βρίσκονται στην περιοδική δομή του χρυστάλλου και συγκεχριμένα σε μια θεμελιώδη κυψελίδα και απέχουν απόσταση r όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4 θα έχουν διαφορά φάσης:

$$\exp\left(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}\right) = \exp(-2\pi i (hu + kv + lw)) \quad (3.85)$$



Σχήμα 3.4: Γεωμετρία της περιόλασης Bragg.

για την ανάκλαση (hkl), όπου τα u,k,v είναι οι κλασματικές συντεταγμένες του διανύσματος \vec{r} . Αθροίζονται τα κύματα που σκεδάζονται από κάθε άτομο και τις φάσεις τους για όλη την κυψελίδα παίρνουμε τον παράγοντα δομής:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(-2\pi i (hu + kv + lw)) \quad (3.86)$$

όπου f_i ο ατομικός παράγοντας σκέδασης του ατόμου i . Αυτό το μέγεθος, πέρα από το άτομο στο οποίο αναφέρεται, εξαρτάται και από την γωνία θ , καθώς και το μήκος κύματος των ακτίνων-X. Η ποσότητα i παίρνει τέτοιες τιμές ώστε να διατρέξει όλα τα άτομα της κυψελίδας.

Πριν γίνει περαιτέρω ανάλυση της εξίσωσης 3.86, συνοψίζουμε τις υποθέσεις που έχουμε κάνει στα πλαίσια της κινηματικής θεωρίας.

1. Η σκέδαση ένταση είναι μικρή έτσι ώστε κάθε φαινόμενο δευτερεύουσας σκέδασης να θεωρείται αμελητέο. Συνέπεια αυτού είναι ότι ο δείκτης διάσλασης είναι μονάδα.
2. Το σημείο της παρατήρησης των σκέδασμενων ακτίνων-X είναι σε απόσταση πολύ μεγαλύτερη από οποιονδήποτε σύμφωνα σκεδάζοντα όγκο.
3. Τα σκέδασμενα κύματα από διαφορετικά άτομα είναι σχεδόν παράλληλα.

Ο ατομικός παράγοντας σκέδασης υπολογίζεται θεωρώντας τα ηλεκτρόνια του εκάστοτε ατόμου σαν κλασικούς ταλαντώτες οι οποίοι τίθενται σε εξαναγκασμένη ταλάντωση με την παρουσία του πεδίου των ακτίνων-X και στην

συνέχεια επανεκπέμπουν ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος με αυτό που τα έθεσε σε ταλάντωση. Αυτή η ελαστική σκέδαση, ή αλλιώς σκέδαση Thomson των ακτίνων-X σε γωνία 2θ σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία περιγράφεται από την σχέση:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{C^2 r_e^2}{R^2} \quad (3.87)$$

Όπου I η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, R η απόσταση παρατήρησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, r_e η ακτίνα του ηλεκτρονίου η οποία δίνεται από την σχέση:

$$r_e = \frac{e}{mc^2} \quad (3.88)$$

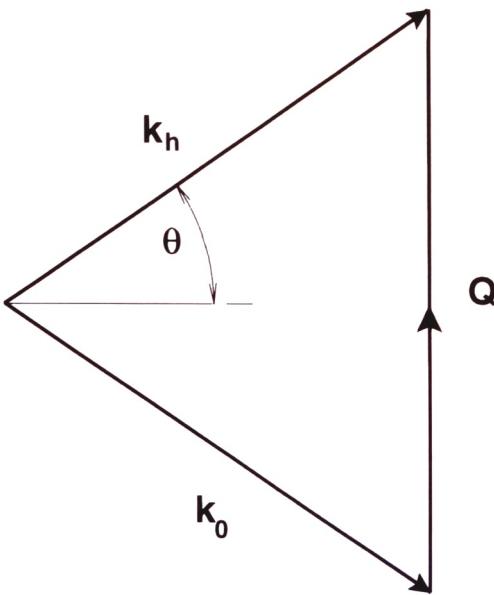
όπου ε το φορτίο του ηλεκτρονίου και m η μάζα ηρεμίας του. Η παράμετρος C στην εξίσωση 3.87 εξαρτάται από την πόλωση. Αν η πόλωση των ακτίνων X είναι κάθετη στο επίπεδο διασποράς τότε $C=1$ και τότε έχουμε σ πόλωση. Εάν οι ακτίνες X είναι πολωμένες παράληλα στο επίπεδο διασποράς τότε $C=\cos(2\theta)$ και έχουμε π πόλωση. Για την περίπτωση ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου η μόνη παράμετρος που προσδιορίζει τη γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης είναι η παράμετρος C . Η υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν κλασικοί ταλαντωτές, παρότι δεν είναι ακριβής, δεν αποτελεί και μια πολύ λάθος προσέγγιση της συμπεριφοράς τους στην περίπτωση της σκέδασης Thomson. Στην περίπτωση πολύ μικρών γωνιών 2θ μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλα τα ηλεκτρόνια είναι συγκεντρωμένα σε μια περιοχή και σκεδάζουν σύμφωνη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα ο ατομικός παράγοντας σκέδασης να ισούται με τον παράγοντα σκέδασης του ηλεκτρονίου επί τον ατομικό αριθμό του εκάστοτε ατόμου. Στην περίπτωση όμως όπου $2\theta > > 0$, τότε πρέπει να λάβουμε υπόψη και την φάση, καταλήγοντας έτσι σε κάτι παρόμοιο με τον παράγοντα δομής, μόνο που δεν θα έχουμε άμροισμα αλλά ολοκλήρωση, μιας και η κατανομή των ηλεκτρονίων θεωρείται συνεχής:

$$f_i = \int_{space} p(r) \exp \left(2\pi i \vec{Q} \cdot \vec{r} \right) dV \quad (3.89)$$

Όπου $\vec{Q} = \vec{k}_h - \vec{k}_0$ με \vec{k}_0 το διάνυσμα της προσπίπτουσας δέσμης και \vec{k}_h το διάνυσμα σκέδασης, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.5. Το μέτρο του διανύσματος Q όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.5 είναι:

$$Q = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (3.90)$$

Στην εξίσωση 3.89 το μέγεθος $p(r)dV$ είναι η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε έναν όγκο dV σε απόσταση r από τον πυρήνα και συνεπώς



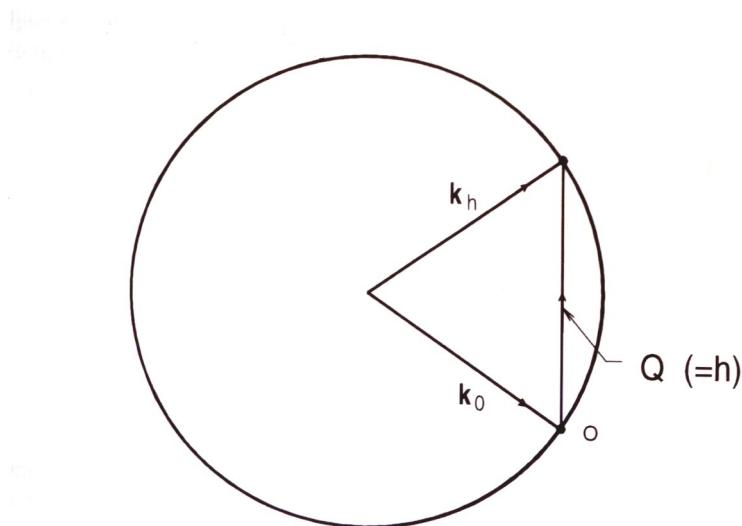
Σχήμα 3.5: Διανυσματική σχέση μεταξύ του διανύσματος της εισερχόμενης δέσμης \mathbf{k}_0 , του διανύσματος της σκεδαζόμενης δέσμης \mathbf{k}_h και του διανύσματος σκέδασης \mathbf{Q} .

το μέγεθος $p(r)$ είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα πιθανότητας. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι η σκεδαζόμενη ένταση είναι ο μετασχηματισμός Fourier της ηλεκτρονικής πυκνότητας. Τέλος παρατηρούμε ότι για ένα δεδομένο άτομο ο ατομικός παράγοντας σκέδασης είναι μόνο συνάρτηση του Q .

3.3.3 Γεωμετρία αντιστρόφου χώρου

Όπως έχουμε ήδη δει, η ιδέα του αντιστρόφου χώρου παίζει κυρίαρχο ρόλο στην ερμηνεία πειραμάτων σκέδασης ακτίνων-X καθώς, όπως θα δούμε και στην συνέχεια, οι εικόνες περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρυστάλλους και επιταξιακά φίλμ δεν είναι τίποτα άλλο παρά απεικονίσεις του μετασχηματισμού Fourier του αντίστροφου πλέγματος του κρυστάλλου. Μια άλλη σημαντική έννοια είναι η σφαίρα του Ewald. Από την στιγμή που ασχολούμαστε αποκλειστικά με την ελαστική σκέδαση των ακτίνων-X το μέτρο των διανύσμάτων είναι πάντα ίσο με $1/\lambda$. Επομένως μια σφαίρα ακτίνας $1/\lambda$ μπορεί να ορίσει όλα τα πιθανά διανύσματα της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης. Αυτή η σφαίρα είναι η σφαίρα του Ewald. Από το κέντρο της σφαίρας του Ewald διέρχεται το διάνυσμα της προσπίπτουσας δέσμης και καταλήγει στην αρχή των αξόνων που έχουμε ορίσει ενώ το διάνυσμα της σκεδαζόμενης δέσμης ζεκινά πάλι από το

κέντρο της σφαίρας του Ewald και καταλήγει σε ένα οποιοδήποτε σημείο πάνω στην επιφάνεια της σφαίρας. Το διάνυσμα σκέδασης ξεκινά από την αρχή των αξόνων και καταλήγει στο σημείο όπου καταλήγει και το διάνυσμα της σκεδαζόμενης δέσμης. Στην εικόνα 3.6 φαίνεται μια δισδιάστατη αναπαράσταση της σφαίρας του Ewald στον αντίστροφο χώρο.



Σχήμα 3.6: Η σφαίρα του Ewald στον αντίστροφο χώρο.

Κάποιοι κανόνες σχετικά με τον αντίστροφο χώρο είναι οι εξής :

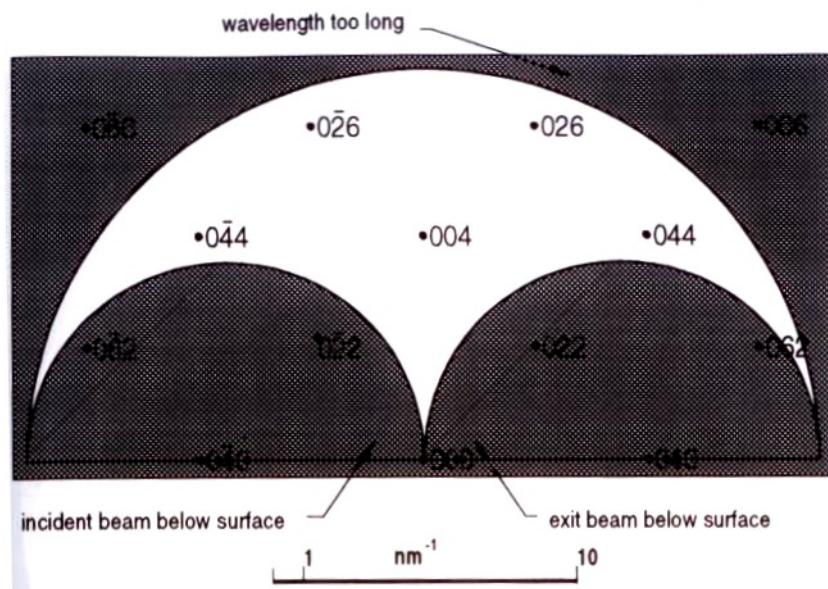
1. Το μέτρο στον αντίστροφο χώρο είναι αντίστροφη μονάδα μήκους
2. Όλες οι διευθύνσεις του πραγματικού χώρου διατηρούνται στον αντίστροφο χώρο
3. Τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου κατασκευάζονται από κάθε ένα από τα επίπεδα του πραγματικού-ευθύ χώρου ως εξής, η διεύθυνση του διανύσματος είναι κάθετη στο επίπεδο του πραγματικού χώρου και το μέτρο του διανύσματος είναι το αντίστροφο της απόστασης των αντίστοιχων επιπέδων στον ευθύ χώρο.
4. Το τέλος κάθε διανύσματος που ξεκινά από την αρχή των αξόνων είναι ένα σημείο του αντιστρόφου πλέγματος.

Επομένως, οι άξονες του αντιστρόφου χώρου είναι κάθετοι στα επίπεδα (100), (010) και (001) του ευθύ χώρου. Στην ειδική περίπτωση που έχουμε κρύσταλλο κυβικής, τετραγωνικής ή ορθορομβικής συμμετρίας ισχύει επίσης ότι οι άξονες

του αντίστροφου χώρου είναι παράλληλοι στις διευθύνσεις [100], [010] και [001] του ευθύ χώρου. Οι γενικοί τύποι υπολογισμού των αξόνων του αντιστρόφου χώρου από αυτούς του ευθύ είναι οι εξής:

$$a_1^* = \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot [a_2 \times a_3]}, a_2^* = \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot [a_3 \times a_1]}, a_3^* = \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot [a_1 \times a_2]} \quad (3.91)$$

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων-Χ ανάλογα με τον προσανατολισμό του κρυστάλλου σε σχέση με τις ακτίνες-Χ και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μόνο ένα κομμάτι του αντιστρόφου χώρου μπορεί να ικανοποιήσει την συνθήκη Bragg και επομένως να οδηγήσει σε περίθλαση όπως φαίνεται στην εικόνα 3.7.



Σχήμα 3.7: Οι προσβάσιμες περιοχές του αντιστρόφου χώρου για ένα δεδομένο μήκος κύματος. Όσα σημεία του αντιστρόφου χώρου βρίσκονται μέσα στην σκούρα περιοχή δεν μπορούν να ικανοποιήσουν την συνθήκη Bragg στις δεδομένες συνθήκες.

3.3.4 Δυναμική Θεωρία

Η υπόθεση της κινητικής θεωρίας ότι η μεταφορά ενέργειας στην σκεδαζόμενη δέσμη είναι μηδενική αποτυγχάνει πλήρως όταν δεν έχουμε πολύ λεπτά φιλμ ή πολύ μικρούς κρυσταλλίτες. Όσο το πάχος του κρυστάλλου αυξάνεται υπάρχει ένας κορεσμός της σκεδαζόμενης έντασης λόγω επιπλέον φαινομένων συμβολής που λαμβάνουν χώρα. Η εξίσωση που περιγράφει την σκεδαζόμενη

ένταση σαν συνάρτηση του πάχους του κρυστάλλου-φιλμ λόγω αυτών των φαινομένων αποκτά έντονα μη γραμμικό χαρακτήρα. Κεντρική ιδέα της δυναμικής θεωρίας είναι η αντιμετώπιση των ακτίνων-X της προσπίπτουσας αλλά και της περιθλάμενης δέσμης με βάση την πραγματική τους φύση: δηλαδή λύνουμε ένα πρόβλημα διάδοσης ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στην ύλη, στην κλασική του προσέγγιση τουλάχιστον στο βαθμό που δεν μιλάμε για φαινόμενα συντονισμού. Προκειμένου να κατανοήσουμε τι κύματα παράγονται εσωτερικά και εξωτερικά του κρυστάλλου, όταν αυτός φωτίζεται με ακτίνες-X, ξεκινάμε από τις εξισώσεις του Maxwell που καθορίζουν την διάδοσή τους:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \nabla \times \vec{H} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.92)$$

Έχουμε κάνει την υπόθεση ότι στις συχνότητες των ακτίνων-X για τις οποίες μιλάμε, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυστάλλου είναι μηδέν και η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι μονάδα. Για να προχωρήσουμε πρέπει να εισάγουμε κάπως πρώτον τα χαρακτηριστικά των ακτίνων-X, οι οποίες φωτίζουν το δείγμα και τις ιδιότητες του κρυστάλλου. Η πολωσιμότητα [8] του κρυστάλλου όσον αφορά την σκέδαση ακτίνων-X μπορεί να αποδοθεί με ένα άθροισμα Fourier της ηλεκτρικής επιδεκτικότητα για όλα τα διανύσματα \vec{h} του αντιστρόφου χώρου:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_h \chi_h \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (3.93)$$

και το χ_h μπορεί να γραφεί σε σχέση με τον παράγοντα δομής ω :

$$\chi_h = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_h \quad (3.94)$$

Όπου V_0 ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας με βάση την οποία υπολογίστηκε ο παράγοντας δομής. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι ο δείκτης διάθλασης για τις ακτίνες-X είναι σχεδόν μονάδα κάνουμε κάποιες απλοποιήσεις της εξίσωσης 3.92 και απαλείφοντας τον μαγνητικό παράγοντα καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\nabla \times \nabla \times D = -\frac{(1 + \chi)}{c^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} \quad (3.95)$$

Η μερική διαφορική εξίσωση 3.95 έχει λύσεις κυματικές συναρτήσεις. Έχοντας στο μυαλό μας την απαίτηση ικανοποίησης της συνθήκης Bragg καταλαβαίνουμε ότι αυτές οι κυματικές συναρτήσεις αφορούν επίπεδα κύματα ή άθροισμα επιπέδων κυμάτων. Στην συνέχεια ωστε ακολουθηθεί η σύμβαση ότι τα κυματανύσματα \vec{K}_0, \vec{K}_h αναφέρονται στο εσωτερικό του κρυστάλλου και τα κυματανύσματα \vec{k}_0, \vec{k}_h στο εξωτερικό του κρυστάλλου. Στο εσωτερικό του

κρυστάλλου τα επιτρεπόμενα κυματανύσματα πρέπει να διατηρούν την ορμή με βάση την εξίσωση:

$$\vec{K}_0 + \vec{h} = \vec{K}_h \quad (3.96)$$

Η εξίσωση 3.96 ονομάζεται συνθήκη Laue. 'Οπως παρατηρούμε η συνθήκη Laue είναι λιγότερο 'αυστηρή' σε σχέση με τον νόμο του Bragg, παρόλα αυτά και πάλι περιμένουμε ισχυρή περίθλαση κοντά στην συνθήκη Bragg. Τα κύματα που υπάρχουν μέσα στο κρύσταλλο θα πρέπει να έχουν την περιοδικότητα του κρυστάλλου. Συνεπώς η λύση της διαφορικής εξίσωσης 3.95 θα πρέπει να έχει την μορφή κυμάτων Bloch:

$$\vec{D} = \sum_h \vec{D}_h \exp\left(-2\pi i \vec{K}_h \cdot \vec{r}\right) \quad (3.97)$$

όπου το κυματάνυσμα \vec{K}_h συνδέεται με την εξίσωση 3.96. 'Ενα ποιοτικό επιχείρημα που δικαιολογεί την επιλογή μας να απαιτούμε οι λύσεις της διαφορικής να έχουν την μορφή κυμάτων Bloch είναι ότι τα κύματα που θα αναπτύσσονταν στο εσωτερικό του κρυστάλλου και δεν θα 'τηρούσαν' την συμμετρία του θα βρίσκονταν σε κατάσταση ισχυρής απόσβεσης. Στην προσέγγιση που κάνουμε θεωρούμε ότι μέσα στον κρύσταλλο μόνο δύο δέσμες είναι αρκετά ισχυρές και διαδίδονται, η περιιθλώμενη και η εμπρόσθια περιιθλώμενη δέσμη, όπου πρακτικά η πρώτη είναι δέσμη που προκύπτει μετά την περίθλαση και η δεύτερη είναι η συνέχεια της προσπίπτουσας. Με βάση αυτήν την υπόθεση οι εξισώσεις του Maxwell [9] για την διάδοση μέσα στον κρύσταλλο εκφράζονται με βάση τους δύο όρους που αφορούν ακριβώς τις δύο δέσμες που προαναφέραμε:

$$\left[k^2 (1 + \chi_0) - \vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0 \right] D_0 + k^2 C \chi_{\bar{h}} D_h = 0 \quad (3.98)$$

$$\left[k^2 (1 + \chi_0) - \vec{K}_h \cdot \vec{K}_h \right] D_h + k^2 C \chi_h D_0 = 0 \quad (3.99)$$

Η παράμετρος C είναι η παράμετρος πόλωσης και ισούται με $C = \vec{D}_0 \cdot \vec{D}_h$. Για την περίπτωση της σ πόλωσης η τιμή του είναι μονάδα και το διάνυσμα του ήλεκτρικού πεδίου είναι κάθετο στο επίπεδο διασποράς, ενώ στην περίπτωση της π πόλωσης η τιμή του είναι $\cos(2\Theta_B)$ και το διάνυσμα του ήλεκτρικού πεδίου είναι παράλληλο στο επίπεδο διασποράς. Εφαρμόζοντας την εξίσωση 3.96 όπου, επειδή το h είναι πραγματικό, ισχύει ότι $\text{Im}(\vec{K}_0) = \text{Im}(\vec{K}_h)$ και επομένως για να απλοποιήσουμε τις λύσεις των 3.98, 3.99 εισάγουμε πάλι την έννοια των παραμέτρων απόκλισης. Αυτοί οι παράμετροι εκφράζουν την απόκλιση των κυματανύσμάτων από την κινηματική προσέγγιση και ορίζονται ως:

$$a_0 = \frac{1}{2k} \left[\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0 - k^2 (1 + \chi_0) \right] \quad (3.100)$$

$$a_h = \frac{1}{2k} \left[\vec{K}_h \cdot \vec{K}_h - k^2 (1 + \chi_0) \right] \quad (3.101)$$

Επιπλέον $\alpha_0 \alpha_h = k^2 C^2 \chi_h \chi_{\bar{h}}$. Ο λόγος των πλατών της ηλεκτρικής μετατόπισης για τις δύο δέσμες μας δίνει και την βασική εξίσωση της δυναμικής θεωρίας για την προσέγγιση των δύο δεσμών:

$$\frac{D_h}{D_0} = \frac{2a_0}{C\chi_{\bar{h}}k} = \frac{C\chi_h k}{2a_h} \quad (3.102)$$

και επίσης

$$\left(\frac{D_h}{D_0} \right)^2 = \frac{a_0 \chi_h}{a_h \chi_{\bar{h}}} \quad (3.103)$$

3.3.5 Περιθλασίγραμμα πολυχρυσταλλικών υλικών

Ένα περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ ενός πολυχρυσταλλικού υλικού μπορεί να μας δώσει την πληροφορία:

1. σχετικά με τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας του χρυστάλλου από την γωνιακή θέση των κορυφών περίθλασης
2. Τον τύπο και τη θέση των ατόμων που περιέχονται στη μοναδιαία κυψελίδα από την ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών περίθλασης
3. Από την μορφή των κορυφών μπορούμε να εξάγουμε πληροφορία για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του περιθλασιμέτρου, το βαθμό μονοχρωματικότητας της ακτινοβολίας και από ιδιότητες του δείγματος όπως το μέγεθος των χρυσταλλιτών, την ύπαρξη ατελειών και την ύπαρξη μικροτάσεων (*microstrains*).

Η θέση του μεγίστου της κορυφής

Η γωνιακή θέση του μέγιστου (2θ) κάθε ανάκλαση Bragg σε ένα διάγραμμα προσδιορίζεται από τον νόμο του Bragg, $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, και την απόσταση d_{hkl} των επιπέδων περίθλασης με δείκτες Miller(hkl).

Για μια δούθείσα ομάδα επιπέδων (hkl) θεωρείται το αντίστοιχο διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος \mathbf{h}_{hkl} του οποίου το μέτρο είναι:

$$|\mathbf{h}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.104)$$

όπου το διάνυσμα \mathbf{h} μπορεί να αναλυθεί σε μια βάση του αντιστρόφου πλέγματος ως εξής:

$$\mathbf{h}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.105)$$

Προκειμένου να προσδιορίσουμε την απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων παίρνουμε το εσωτερικό γινόμενο μεταξύ δύο διανυσμάτων του αντιστρόφου πλέγματος ως εξής:

$$\mathbf{h} \cdot \mathbf{h} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2hla^*c^* \cos\beta^* + 2klb^*c^* \cos\alpha^* \quad (3.106)$$

όπου $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ είναι ο διαστάσεις και οι γωνίες της κυψελίδας του αντιστρόφου πλέγματος οι οποίες συνδέεται μεταξύ τους με την σχέση 3.91.

Η ολοκληρωμένη ένταση

Σε ένα περιθλαστήρα μέτρηση της μέγιστης έντασης I_{max} από ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα δεν μπορεί να συσχετιστεί εύκολα με την αναμενόμενη από την θεωρία ένταση της περιθλασης καθώς επιδρούν στην τιμή της μια σειρά από παράγοντες όπως το περιθλασμένο, τα πλεγματικά σφάλματα, το μέγεθος των κρυσταλλιτών κλπ. Επομένως η ένταση της περιθλώμενης δέσμης από ολόκληρο τον κρύσταλλο στην προσέγγιση της κινηματικής θεωρίας, ισούται με το άνθροισμα των εντάσεων των δεσμών που περιθλώνται από κάθε κρυσταλλίτη. Αντί της τιμής I_{max} πιο σημαντική είναι η ολοκληρωμένη ένταση I_{hkl} δηλαδή η ολική ενέργεια που περιθλάται από όλους τους κρυσταλλίτες προς τη διεύθυνση της ανακλώμενης. Συνήθως σε ένα πείραμα περιθλασης ακτίνων-X το δείγμα στρέφεται με μια σταθερή γωνία γύρω από έναν άξονα που είναι κάθετος στο επίπεδο που ορίζουν οι προσπίπτουσα και η ανακλώμενη δέσμη προκειμένου να αυξηθεί η στατιστική του περιθλασιγράμματος συνυπολογίζοντας την συνεισφορά από το σήμα περισσότερων κρυσταλλιτών.

Επομένως, σε ένα πείραμα περιθλασης ακτίνων-X, η ολοκληρωμένη ένταση μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά με ολοκλήρωση της περιθλώμενης έντασης που διέρχεται από την επιφάνεια του ανιχνευτή σε χρονικό διάστημα t και με ανιχνευτή επιφάνειας A και δίνεται από τον τύπο:

$$I_{hkl} = \int \int I dt dA \quad (3.107)$$

που αν υπολογιστεί οδηγεί στην εξής σχέση για την ολοκληρωμένη ένταση 9.61

$$I_{hkl} = \frac{I_0}{\omega} \frac{e^4}{m^2 c^4} F^2 \frac{\lambda^2}{V^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \quad (3.108)$$

όπου

I_0 η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης

ω η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του δείγματος

F ο παράγοντας δομής για την θεωρούμενη ανάλαση

λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας του χρυστάλλου

ο όρος $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ είναι η διόρθωση της πόλωσης

$1/\sin 2\theta$ είναι ο παράγοντας Lorentz που καθορίζεται από τη γεωμετρία της πειραματικής διάταξης.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ολοκληρωμένη ένταση, και για αυτό πρέπει να ληφθούν υπόψιν στον υπολογισμό της, είναι οι θερμικές ταλαντώσεις η πολλαπλότητα μιας κορυφής περίθλασης, η ύπαρξη προτυπωτέου προσανατολισμού στον χρύσταλλο, καθώς και οι διορθώσεις που εισάγονται λόγω φαινομένων απορρόφησης.

3.3.6 Η μορφή των κορυφών περίθαλσης

Κατά την διατύπωση του νόμου του Bragg θεωρούμε κάποιες ιδανικές συνθήκες οι οποίες είναι συγκεκριμένα ότι:

1. ο χρύσταλλος είναι απείρων διαστάσεων.
2. ο χρύσταλλος είναι τέλεια περιοδικός σε όλη την έκταση που ακτινοβολείται.
3. η ακτινοβολία είναι απόλυτα μονοχρωματική.

Αν οι παραπάνω αυτές συνθήκες ικανοποιούνται, το εύρος των κορυφών περίθλασης είναι θεωρητικά μια συνάρτηση δ. Βέβαια σε πραγματικές συνθήκες οι κορυφές περίθλασης αποκτούν ένα πεπερασμένο εύρος.

3.3.7 Εύρος κορυφής περίθλασης

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος για να οριστεί το εύρος μιας κορυφής περίθλασης είναι μέσω του εύρους ημίσειας τιμής (FWHM) το οποίο είναι το ολικό εύρος της κορυφής περίθλασης στο μέσο του μεγίστου της έντασης μετρούμενο έχοντας αφαιρέσει το υπόβαθρο.

Ένας δεύτερος τρόπος είναι το ολοκληρωμένο εύρος (integral breadth) το οποίο ορίζεται ως η ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής περίθλασης (εξαιρώντας το υπόβαθρο) προς την ένταση της κορυφής:

$$\beta_{1/2} = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) \cdot d(2\theta) \quad (3.109)$$

Ένας τρίτος ορισμός είναι μέσω της τυπικής απόκλισης των χαρακτηριστικών της κορυφής περίθλασης:

$$W_{2\theta} = \langle (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 \rangle = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 \cdot I(2\theta) \cdot d(2\theta)}{\int I(2\theta) \cdot d(2\theta)} \quad (3.110)$$

3.3.8 Η ανάλυση Rietveld

Ένα περιθλασίγραμμα από ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα είναι μια μονοδιάστατη προβολή της τρισδιάστατης εικόνας της περίθλασης στον αντίστροφο χώρο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι εύκολο να προκύψει όλη η πληροφορία για τον παράγοντα δομής και επομένως για την θέση των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα.

Η μέθοδος Rietveld είναι μια μεθόδοι λογιά προσαρμογής με βέλτιστο τρόπο ενός θεωρητικά υπολογισμένου περιθλασιγράμματος, το οποίο περιέχει όλες τις δομικές πληροφορίες ως προς το πειραματικό περιθλασίγραμμα [10]. Η βελτιστοποίηση γίνεται ταυτόχρονα σε όλα τα σημεία του περιθλασιγράμματος $y(2\theta_i)$, όπου y ο αριθμός των φωτονίων που έχει καταγράψει ο ανιχνευτής. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται μια αρχική γνώση της δομής του κρυστάλλου. Η γωνιακή κατανομή της έντασης $I_k(2\theta)$ μιας ανάκλασης Bragg, η οποία μετράται από τον ανιχνευτή, είναι η συνέλιξη της περιθλώμενης δέσμης $f(2\theta)$ και μιας συνάρτησης $g(2\theta)$ που καθορίζεται από το όργανο:

$$I_k(2\theta) = \int f_k(2\theta - 2\theta') \cdot g(2\theta) \cdot d(2\theta') \quad (3.111)$$

όπου $f(2\theta)$ είναι ο παράγοντας δομής που περιέχει όλη την πληροφορία για την δομή του κρυστάλλου.

Η γωνιακή κατανομή της έντασης για ολόκληρο το περιθλασίγραμμα $y(2\theta)$ ισούται με:

$$y(2\theta) = y^b(2\theta) + \sum I_k(2\theta) \quad (3.112)$$

όπου $y^b(2\theta)$ είναι η ένταση του υποβάθρου. Η άθροιση στο δεύτερο μέρος της 3.112 είναι άθροιση σε όλες τις ανακλάσεις hkl οι οποίες συνεισφέρουν στην περίθλαση σε γωνία 2θ , η οποία έχει ένταση $I_k \simeq I_k F_k(2\theta - 2\theta_k)$ όπου I_k είναι η

αναμενόμενη ολοκληρωμένη ένταση και $F_k(2\theta)$ η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ των κορυφών.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ένταση $y(2\theta_i)$ στο i -οστό σημείο μέτρησης $2\theta_i$ δίνεται από την σχέση:

$$y(2\theta_i) = y^b(2\theta_i) + \sum_k I_k F_k(2\theta_i - 2\theta_k) \quad (3.113)$$

Στα πλαίσια της ανάλυσης Rietveld το πολυχρυσταλλικό δείγμα θεωρείται ότι έχει μια δεδομένη δομή. Βάσει των δεδομένων αυτής της δομής υπολογίζονται οι προβλεπόμενες τιμές της έντασης $y^{cal}(2\theta_i)$ από την εξίσωση 3.113. Στην συνέχεια οι θεωρητικές τιμές της έντασης συγχρίνονται με τις πειραματικές $y^{obs}(2\theta_i)$ για όλα τα σημεία $2\theta_i$ του περιθλασιγράμματος. Με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων βελτιστοποιείται η διαφορά μεταξύ της θεωρητικής και πειραματικής έντασης μεταβάλλοντας σταδιακά τις διάφορες παραμέτρους που υπεισέρχονται στον υπολογισμό της έντασης. Οι παράμετροι αυτοί μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

1. σε εκείνες που επηρεάζουν το περιθλασιγράμμα άλλα δεν εξαρτώνται από την δομή του κρυστάλλου, όπως οι παράμετροι της συνάρτησης σχήματος των κορυφών, το υπόβαθρο κλπ.
2. αυτές που σχετίζονται με την δομή, όπως οι κρυσταλλικές σταθερές, οι θέσεις των ατόμων κλπ.

Μετά από κάθε βελτιστοποίηση υπολογίζονται οι λεγόμενοι R -δείκτες (R -factors) οι οποίοι σχετίζονται με την ποιότητα της προσαρμογής. Οι κυριότεροι είναι οι R και R_{wp} που στηρίζονται στη διαφορά θεωρητικών και πειραματικών τιμών της έντασης καθώς και ο R_f που στηρίζεται στην αντίστοιχη διαφορά των παραγόντων δομής. Αν η τιμή των R -δεικτών είναι μεγαλύτερη από μια αποδεκτή τιμή μεταβάλλονται εκ νέου οι παράμετροι δομής και επαναλαμβάνεται η διαδικασία έως ότου οι τιμές που θα προκύψουν να είναι οι καλύτερες δυνατές, κάτω από ένα προκαθορισμένο όριο.

3.3.9 Διαπλάτυνση κορυφών

Γενικά

Η διαπλάτυνση των κορυφών σε ένα περιθλασιγράμμα μπορεί να διαχωριστεί σε δύο βασικές αιτίες:

1. το μέγεθος των κρυσταλλιτών (size effect).

2. την εμφάνιση τάσεων στους κρυσταλλίτες που προκαλούν μικρο-παραμορφώσεις (*microstrain effect*).

Η πρώτη περίπτωση εξαρτάται από το μέγεθος των περιοχών που δίνουν σύμφωνη σκέδαση, οι οποίες δεν ταυτίζονται κατ' ανάγκη με τις πραγματικές διαστάσεις των κρυσταλλιτών του υλικού, αλλά μπορεί να είναι μικρότερες λόγω ύπαρξης σφαλμάτων επιστοίβασης (*stacking faults*) ή διδυμιών (*twinning*). Η δεύτερη περίπτωση προέρχεται από οποιαδήποτε ατέλεια του πλέγματος όπως εξαρμόσεις, αντικαταστάσεις, κενές θέσεις κλπ. Ένας χρήσιμος τύπος που δίνει μια καλή προσέγγιση για το μέγεθος των περιοχών που περιύλοιν σύμφωνα (ειδικά στις περιπτώσεις που η τάση στο εσωτερικό των κρυσταλλιτών είναι πολύ μικρή), είναι ο τύπος του Scherrer ο οποίος συνδέει το εύρος της κορυφής με το μέγεθος των περιοχών σύμφωνης σκέδασης[7],

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.114)$$

όπου τ το μέγεθος των κρυσταλλιτών, K ένας παράγοντας που εξαρτάται από την μορφή των κρυσταλλιτών που συνήθως είναι κοντά στην μονάδα και β η διαπλάτυνση της κορυφής.

Διαπλάτυνση κορυφών λόγω της επίδρασης του οργάνου

Η μετρούμενη πειραματική κατανομή έντασης $I(2\theta)$ μιας κορυφής περίύλασης είναι η συνέλιξη της συνάρτησης του οργάνου $g(2\theta)$ και της φυσικής κατανομής της έντασης $f(2\theta)$ που δίνεται από την σχέση:

$$h(x) = g(x) * f(x) + background \quad (3.115)$$

Η κατανομή του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας $\omega(2\theta)$ και οι διαπλατύνσεις που εισάγονται λόγω γεωμετρίας του πειράματος $\gamma(2\theta)$ συνήθως θεωρούνται ως χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου οργάνου και καθορίζουν την συνάρτηση $g(2\theta)$ μέσω της συνέλιξης:

$$g(2\theta) = \omega(2\theta) * \gamma(2\theta) \quad (3.116)$$

Ατέλειες του πλέγματος προκαλούν διαπλάτυνση των ιδανικών κορυφών περίύλασης. Συνεπώς η συνάρτηση $f(2\theta)$ περιέχει την πληροφορία για τις ατέλειες των μικροκρυσταλλιτών. Όπως αναφέρθηκε και πριν, εξαρμόσεις, κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα, συσσωματώματα και ανομοιογένεια οδηγούν σε διαπλάτυνση των κορυφών λόγω του φαινομένου της παραμόρφωσης του πλέγματος (*strain effect*) ενώ σειρά εξαρμόσεων όπως, όρια μεταξύ περιοχών, σφάλματα επιστοίβασης, διδυμίες και άλλα τα οποία διασπούν τους κρυσταλλίτες σε μικρότερες περιοχές προκαλούν διαπλάτυνση λόγω φαινομένου μεγέθους (*size effect*).

Το εύρος των κορυφών περίθλασης ενός τέλειου χρυστάλλου, όπως προβλέπεται από την δυναμική θεωρία περίθλασης ονομάζεται εύρος Darwin και είναι της τάξης των μερικών δεύτερων της μοίρας (arc-seconds). Συνεπώς στην προσέγγιση της κινηματικής θεωρίας οι φυσικές κορυφές περίθλασης $f(2\theta)$ ενός τέλειου χρυστάλλου θεωρούνται συναρτήσεις δ και επομένως η πειραματική κατανομή στην περίπτωση τέλειων χρυστάλλων αντιστοιχεί στην διαπλάτυνση μόνο εξάιτίας του οργάνου.

Προσδιορισμός της ενδογενούς διαπλάτυνσης κορυφών $f(2\theta)$

Το πρώτο βήμα για να αναλύσει κανείς την διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης είναι να προσδιορίσει τη συνάρτηση $f(2\theta)$ από την πειραματική $h(2\theta)$ αφαιρώντας την επίδραση του οργάνου. Για το σκοπό αυτό απαιτείται μια προσεκτική μέτρηση του περιθλασιγράμματος ενός κατάλληλου χρυστάλλου-προτύπου που παρουσιάζει ελάχιστη, σχεδόν μηδενική, διαπλάτυνση. Η μορφή αυτού του περιθλασιγράμματος μπορεί να θεωρηθεί ως η συνάρτηση $g(2\theta)$ του οργάνου.

Η επιλογή της μεθόδου για να προσδιοριστούν οι παράμετροι της φυσικής κατανομής διαπλατυμένων κορυφών του δείγματος $f(2\theta)$ είναι πολύ σημαντική για την ανάλυση της διαπλάτυνσης των κορυφών. Βασικά υπάρχουν δυο τρόποι με τους οποίους μπορεί κανείς να ακολουθήσει αυτή την διαδικασία:

1. Η μέθοδος της αποσυνέλιξης (*Deconvolution approach*) όπου η φυσική κατανομή $f(2\theta)$ προκύπτει από τις πειραματικές κορυφές $h(2\theta)$ χρησιμοποιώντας την προσδιορισμένη από πριν κατανομή του οργάνου χωρίς να απαιτείται η ύπαρξη κάποιου *a priori* μοντέλου για την συνάρτηση $f(2\theta)$.
2. Η μέθοδος της συνέλιξης (*Convolution approach*) όπου σε αντίθεση με την προηγούμενη μέθοδο, η συνάρτηση $f(2\theta)$ προκύπτει από την προσαρμογή στην πειραματική κατανομή με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων της θεωρητικής κατανομής που υπολογίζεται σύμφωνα με την συνέλιξη 3.115. Στην περίπτωση αυτή είναι γνωστά τα $h(2\theta)$ και $g(2\theta)$ αλλά όχι η κατανομή $f(2\theta)$. Θεωρείται ότι η κατανομή $f(2\theta)$ ακολουθεί κάποιο συγκεκριμένο μοντέλο, οι παράμετροι του οποίου προσδιορίζονται από την προσαρμογή στο πειραματικό περιθλασιγράμμα, γεγονός που κάνει αυτή τη προσέγγιση να εξαρτάται από το μοντέλο που θα προαποφασιστεί.

Και οι δύο προσεγγίσεις έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η μέθοδος αποσυνέλιξης δεν εξαρτάται από ένα προαποφασισμένο μοντέλο αλλά είναι πιο ευαίσθητη στο να αποτύχει ή να είναι ασταθής. Από την άλλη, η διαδικασία της συνέλιξης είναι πάντα σταθερή όμως, εκτός από τα συστηματικά σφάλματα που εισάγονται από ένα πιθανόν ανεπαρκές μοντέλο της φυσικής κατανομής διαπλατυμένων κορυφών, η διαδικασία ελαχιστοποίησης μέσω των ελαχίστων

τετραγώνων μπορεί να παγιδευτεί σε ένα τοπικό ελάχιστο. Επιπλέον απαιτείται προσοχή, καθώς ο μικρότερος δείκτης προσαρμογής (R factor) δεν μπορεί να είναι το μόνο κριτήριο για το αν μια λύση είναι αποδεκτή.

3.3.10 Ανάλυση της διαπλάτυνσης

Μετά την διόρθωση της πειραματικής κατανομής έντασης από την επίδραση του οργάνου μπορούμε να προχωρήσουμε στην ανάλυση της κατανομής των διαπλατυσμένων κορυφών. Η συνάρτηση περίθλασης $f_k(2\theta)$ ενός μικρού τέλειου κρυσταλλίτη έχει εύρος κορυφών μερικά δεύτερα της μοίρας το οποίο επομένως μπορεί να αγνοηθεί. Στην περίπτωση πολυκρυσταλλικής σκόνης οι πραγματικοί κρυσταλλίτες εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική περίπτωση. Μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις ανάλογα με τα αν το πολυκρυσταλλικό δείγμα αποτελείται από:

1. κρυσταλλίτες πολύ μικρού μεγέθους (10-100 Å).
2. κρυσταλλίτες με μέγεθος περίπου 1μμ αλλά που ο καθένας έχει λίγο διαφορετικό d.
3. κρυσταλλίτες ικανοποιητικού μεγέθους περίπου 1μμ οι οποίοι είναι ελαστικά παραμορφωμένοι, έχουν κρυσταλλικές ατέλειες ή είναι ελαστικά παραμορφώσιμοι και έχουν κρυσταλλικές ατέλειες.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις εμφανίζεται διακύμανση των γωνιών Bragg και επομένως μια διαπλάτυνση των κορυφών.

Η διαπλάτυνση λόγου 'μεγέθους' (*size effect*) η οποία μπορεί να εκφραστεί με το ολοκληρωμένο εύρος β_s , περιγράφει όλες τις πιθανές επιρροές που μπορούν να ομαδοποιηθούν σε περιοχές που σκεδάζουν σύμφωνα. Ο όρος διαπλάτυνσης λόγω παραμόρφωσης' (*size effect*) η οποία εκφράζεται με το ολοκληρωτικό εύρος β_D , περιλαμβάνει επιρροές από κάθε διαταραχή του κανονικού πλέγματος που προκαλούν ελαστικές παραμορφώσεις $\Delta d/d$.

Ο Scherrer έδειξε ότι το ολοκληρωτικό εύρος $\beta_s(2\theta)$ της συνάρτησης $f_k(2\theta)$ λόγω του μεγέθους του κρυστάλλου δίνεται από τη σχέση:

$$\beta_s(2\theta) = (K \cdot \lambda) / (< D >_v \cdot \cos\theta) \quad (3.117)$$

όπου K είναι μια σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυσταλλίτη και γενικά η τιμή της είναι κοντά στη μονάδα και 'D', νο το μέσο μέγεθος των περιοχών σύμφωνης σκέδασης. Από το τύπο του Scherrer 3.116 προκύπτει ότι στον αντίστροφο χώρο η διαπλάτυνση λόγω μεγέθους β_s είναι ανεξάρτητη της τάξης ανάλασης και ανεξάρτητη της γωνίας περίθλασης.

Στην περίπτωση που οι σχετικά μεγάλοι κρυσταλλίτες είναι ελάχιστα παραμορφωμένοι και η διαπλάτυνση οφείλεται μόνο στην παραμόρφωση, ο Wilson έδειξε ότι το ολοκληρωτικό εύρος λόγω παραμόρφωσης β_D δίνεται από τη σχέση:

$$\beta_D(2\theta) = 4 \frac{\delta d}{d_{hkl}} \tan(\theta) \quad (3.118)$$

Οι Stokes και Wilson εισήγαγαν την έννοια της φαινομενικής μέγιστης παραμόρφωσης η οποία για την περίπτωση όπου υπάρχουν ελαστικές παραμορφώσεις και κρυσταλλικές ατέλειες, σε αναλογία με την 3.116 μπορεί να γραφτεί ως:

$$\eta = \beta_D(2\theta) \cot\theta \quad (3.119)$$

από τις σχέσεις 3.116 και 3.119 προκύπτει για την μέγιστη μικροπαραμόρφωση ότι:

$$\eta = 4e \tan\theta (1/\tan\theta) = 4e \quad (3.120)$$

από την σχέση 3.118 προκύπτει ότι η διαπλάτυνση στον αντίστροφο χώρο λόγω παραμόρφωσης β_v εξαρτάται από την τάξη της ανάκλασης και τη γωνία περίθλασης.

3.3.11 Διαχωρισμός της διαπλάτυνσης λόγω μεγέθους και παραμόρφωσης

Η διαπλάτυνση στον αντίστροφο χώρο λόγω μεγέθους είναι ανεξάρτητη της γωνίας ανάκλασης ενώ η αντίστοιχη λόγω παραμόρφωσης παρουσιάζει γωνιακή εξάρτηση. Αυτό το γεγονός αποτελεί την βάση για τον διαχωρισμό μεταξύ των δύο αιτιών διαπλάτυνσης.

Τόσο η διαπλάτυνση λόγω μεγέθους όσο και λόγω παραμόρφωσης παρουσιάζονται ταυτόχρονα. Έτσι η φυσική κατανομή έντασης f είναι μια συνέλιξη των αντίστοιχων κατανομών της διαπλάτυνσης λόγω παραμόρφωσης I_D και της διαπλάτυνσης λόγω μεγέθους I_S :

$$f = I_S * I_D \quad (3.121)$$

Στα πλαίσια της μεθόδου ολοκληρωμένων ευρών πρέπει να υποθέσουμε εκ των προτέρων ένα είδους κατανομής τόσο για την συνάρτηση I_S και την I_D

Αν υποθέσουμε ότι τόσο η I_S όσο και η I περιγράφονται από μια κατανομή Gauss τότε προκύπτει ότι

$$\beta^2 = \beta_S^2 + \beta_D^2 = \left(\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} \right)^2 = \frac{1}{\langle D \rangle_v^2} + \frac{4e^2 4 \sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (3.122)$$

όπου $\langle D \rangle_v^2$ είναι ο μέσος όρος των περιοχών σύμφωνης σκέδασης και 4e η μέγιστη παραμόρφωση.

Στον αντίστροφο χώρο προκύπτει αντίστοιχα:

$$\beta^{*2} = \frac{1}{\langle D \rangle_v^2} + 4e^2 d^{*2} \quad (3.123)$$

όπου $d^* = \frac{1}{d}$ και $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$

Από την κλίση της ευθείας $\beta^* = f(d^*)$ προσδιορίζεται η τιμή της μέγιστης παραμόρφωσης ενώ από την τεταγμένη στην αρχή των αξόνων το μέγεθος της περιοχής σύμφωνης σκέδασης. Η ευθεία αυτή ονομάζεται διάγραμμα Williamson-Hall.

3.4 Περιθλασιγράμματα επιταξιακών υμενίων

3.4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τα βασικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα επιταξιακά λεπτά υμένια και την πειραματική προσέγγιση που ακολουθεί κανείς ώστε να μπορέσει να κάνει έναν πλήρη χαρακτηρισμό του υμενίου. Ειδικά στην χρήση λεπτών υμενίων στις τεχνολογικές εφαρμογές η ανάγκη ακριβούς προσδιορισμού όλων των ιδιοτήτων του υμενίου παίζει καθοριστικό ρόλο, αφού επηρεάζουν σημαντικά τις υπόλοιπες φυσικές του ιδιότητες αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο αστοχίας της διάταξης. Τα βασικά χαρακτηριστικά που μπορεί να εμφανίζει ένα λεπτό υμένιο κατά την παρασκευή του, που αποτελούν πρακτικά αποκλίσεις από την ιδεατή περίπτωση όπου έχουμε ανάπτυξη ενός τέλειου μονοχρυστάλλου πάνω στο υπόστρωμα, εξαρτώνται πρώτα και κύρια από την συσχέτιση των φυσικών ιδιοτήτων που έχει το υμένιο με το υπόστρωμα. Καταρχάς, αν η διαφορά των χρυσταλλικών σταθερών μεταξύ του υμενίου και του υποστρώματος είναι σημαντική, μπορεί να έχουμε το λεγόμενο mismatch που οδηγεί πρακτικά στην δημιουργία μιας κατανομής τάσεων στο υμένιο ή/και σε παραμόρφωσή του. Όταν το mismatch ξεπεράσει μια τιμή που εξαρτάται από τα συγκεκριμένα υλικά, μπορεί να έχουμε πρακτικά αποκόλληση του φιλμ όπου πλέον έχει τις χρυσταλλικές σταθερές που θα είχε αν ήταν μονοχρύσταλλος και όχι την χρυσταλλική σταθερά που του 'επιβάλει' το υπόστρωμα. Άλλες 'παρεκκλίσεις' των επιταξιακών λεπτών υμενίων είναι η ύπαρξη αποπροσανατολισμού μεταξύ φιλμ υποστρώματος, εμφάνιση dislocations που μπορεί να έχουν διάφορες μορφές (Threading dislocations, edge dislocations κλπ), καμπυλότητα συνολικά του υμενίου ή/και ύπαρξη μωσαϊκότητας (mosaicity) δηλαδή περιοχές του υμενίου που έχουν κλίση μεταξύ τους. Τέλος μπορεί να υπάρχει συνολική ανομοιογένεια στο φιλμ, δηλαδή το υμένιο να μην επιδεικνύει

όλα τα χαρακτηριστικά, από άποψη κρυσταλλικής δομής και defects σε όλη την έκταση του.

Όπως προαναφέραμε, το πιο βασικό χαρακτηριστικό που πρέπει να προσδιοριστεί πρώτα είναι το mismatch της κρυσταλλικής σταθεράς υμενίου-υποστρώματος. Η ύπαρξη mismatch (δηλαδή Δd) ή κλίσης (δηλαδή $\Delta\theta$) θα μας δώσει διπλές (ή πολλαπλές εν γένει) κορυφές στην rocking curve. Η rocking curve είναι η καταγραφή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από μια γωνία ενός συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού επιπέδου. Καταλαβαίνουμε δηλαδή ότι με τον σχεδιασμό του κατάλληλου πειράματος και την καταγραφή της μορφής της rocking curve και την σύγκριση της σε κάποιες περιπτώσεις με την μορφή της κορυφής που αντιστοιχεί στο ίδιο κρυσταλλογραφικό επίπεδο σε ένα πείραμα καταγραφής 2θ μπορούμε να κάνουμε έναν χαρακτηρισμό του υμενίου ως προς τα σφάλματα (defects) που έχει. Στον πίνακα 3.1 συνοψίζονται οι επιδράσεις που έχουν τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υμενίου στην μορφή της rocking curve.

Προσδιορισμός των παραμέτρων ενός επιταξιακού υμενίου

Για να δούμε πως πειραματικά μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που αναφέραμε προηγουμένως θα κάνουμε την υπόθεση ότι έχουμε ένα υμένιο με πάχος που κυμαίνεται από 0.5μm μέχρι 5μm το οποίο παρουσιάζει λόγω mismatch μια ευδιάκριτη κορυφή δίπλα σε αυτή του υποστρώματος. Θεωρούμε ότι έχουμε καταγράψει την rocking curve μιας συμμετρικής ανάκλασης (της (001) για παράδειγμα αφού δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο).

Mismatch

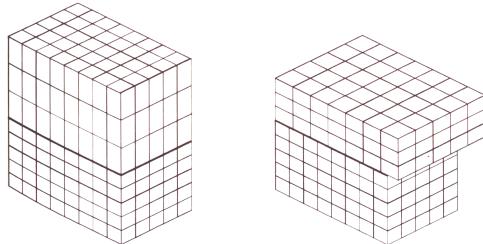
Η διαφορά της κορυφής του υποστρώματος από αυτή του υμενίου έχει καταγραφεί και ας την ονομάσουμε $\delta\theta$. Αυτή η διαφορά σχετίζεται με την αλλαγή της απόστασης των επιπέδων που είναι παράλληλα στην επιφάνεια του υμενίου (εικόνα 3.8) και δίνεται από την σχέση:

$$\Delta d/d = -\Delta\theta \cot\theta \quad (3.124)$$

Παρατηρούμε ότι αυτή η παράμετρος μπορεί να υπολογιστεί κατευθείαν από την στιγμή που έχουμε την rocking curve. Εδώ όμως πρέπει να έχουμε στο μυαλό μας ότι το επιταξιακό υμένιο είναι περιορισμένο καθώς ‘αναγκάζεται’ τουλάχιστον στα πρώτα στρώματα που αναπτύσσονται να υιοθετεί την κρυσταλλική σταθερά του υποστρώματος, και πολλές φορές αποκτά μια παραμόρφωση. Επομένως αυτό το mismatch που υπολογίσαμε δεν ταυτίζεται με το mismatch που θα βρίσκαμε αν χρησιμοποιούσαμε την τιμή της κρυσταλλικής σταθεράς

Χαρακτηριστικά υλικού	Επίδραση στην rocking curve	Χαρακτηριστικά που το διαφοροποιούν
Mismatch	Διαχωρισμός κορυφών υποστρώματος-υμενίου	Δεν αλλάζει με περιστροφή του δείγματος
Αποπροσανατολισμός με υπόστρωμα (Misorientation)	Διαχωρισμός κορυφών υποστρώματος-υμενίου	Αλλάζει πρόσημο με περιστροφή του δείγματος
Εξαρθρώσεις	Διευρύνεται η κορυφή	Η διεύρυνση δεν εξαρτάται από το μέγεθος της δέσμης ούτε από την θέση πάνω στο φιλμ
Μωσαικότητα	Διευρύνεται η κορυφή	Η διεύρυνση μπορεί να αλλάζει ανάλογα με το μέγεθος της δέσμης μέχρι το μέγεθος των περιοχών που εμφανίζουν το mosaicity
Καμπυλότητα	Διευρύνεται η κορυφή	Η διεύρυνση αλλάζει γραμμικά με το μέγεθος της δέσμης και η κορυφή μετακινείται συμμετρικά ανάλογα με την θέση πάνω στο υμένιο
Χαλάρωση του υμενίου (Relaxation)	Αλλάζει ο Διαχωρισμός κορυφών υποστρώματος-υμενίου	Διαφορετική επίδραση σε συμμετρικές και ασύμμετρες ανακλάσεις
Πάχος	Επηρεάζει την ένταση των κορυφών	Η ολοκληρωμένη ένταση αυξάνει με το πάχος του υμενίου μέχρι μια τιμή
Ανομοιογένεια	Η μορφή αλλάζει ανάλογα με την θέση πάνω στο δείγμα	Μπορεί να γίνει χαρτογράφηση μεμονωμένων χαρακτηριστικών

Πίνακας 3.1



Σχήμα 3.8: Παράδειγμα mismatch μεταξύ υμενίου και υποστρώματος

που έχει υπό κανονικές συνθήκες το υλικό του υμενίου. Ο υπολογισμός του πραγματικού mismatch, m , όπως ονομάζεται, χρησιμοποιεί τις κρυσταλλικές σταθερές του υμενίου α_i και του υποστρώματος α_s υπό κανονικές συνθήκες και δίνεται από τον τύπο:

$$m = \frac{(\alpha_i - \alpha_s)}{\alpha_s} \quad (3.125)$$

Αποπροσανατολισμός του υποστρώματος (Substrate misorientation)

Τα υποστρώματα είναι συχνά κομμένα σε μια συγκεκριμένη γωνία σε σχέση με κάποια κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Αυτό σημαίνει ότι μετά την ανάπτυξη του υμενίου θα υπάρχει ένας σχετικός αποπροσανατολισμός των αντίστοιχων κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων του υμενίου σε σχέση με αυτές του υποστρώματος. Ο τρόπος για να μετρήσουμε τον αποπροσανατολισμό είναι να περιστρέψουμε το δείγμα 180° και να δούμε αν θα μετακινηθεί η κορυφή που αντιστοιχεί σε μια γωνία Bragg που διαλέξαμε. Αν μετακινηθεί αυτή η μετακίνηση είναι περίπου η διπλάσια της γωνίας αποπροσανατολισμού.

Κλίση (Tilt)

Αν το υμένιο έχει κάποια κλίση σε σχέση με το υπόστρωμα θα δούμε μια μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στο υμένιο σε σχέση με αυτή του υποστρώματος χωρίς να έχει αλλάξει κάτι στην σύνθεση του υμενίου. Η μετατόπιση της κορυφής λόγω ύπαρξης της μικρής απόκλισης μεταβάλλεται ανάλογα με την απόλυτη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης σε σχέση με την επιφάνεια, θεωρώντας ότι το δείγμα περιστρέφεται περί τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να διακρίνουμε τον διαχωρισμό κορυφών (*splitting*) λόγω ύπαρξης απόκλισης σε σχέση με εκείνο που προέρχεται καθαρά από lattice mismatch. Επομένως, θεωρώντας ότι το

δείγμα μας έχει περιστραφεί γύρω από τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνειά του κατά γωνία α , η αναμενόμενη μετατόπιση της κορυφής του υμενίου από την θέση που θα είχε αν δεν υπήρχε καθόλου απόκλιση είναι $\beta \cos \alpha$, όπου β η γωνία απόκλισης. Για να μετρήσουμε το πραγματικό διαχωρισμό κορυφών χρειάζεται να περιστρέψουμε το δείγμα 180° σε σχέση με την αρχική του θέση και να πάρουμε τον μέσο όρο των διαχωρισμού των κορυφών ως εξής:

$$\Delta\theta = (\Delta\theta_0 + \Delta\theta_{180}) / 2 \quad (3.126)$$

Παρόλα αυτά η εξίσωση 3.126 δεν φτάνει ώστε να προσδιορίσουμε σωστά την πραγματική απόκλιση διότι δεν γνωρίζουμε αν η πρώτη μας μέτρηση (δηλαδή για περιστροφή 0° του δείγματος γύρω από άξονα κάθετο στην επιφάνεια) ήταν στην διεύθυνση όπου η απόκλιση έχει την μέγιστη τιμή της. Χρειάζεται επομένως να γίνει και μια τρίτη μέτρηση (συνήθως γίνεται σε 90° περιστροφή σε σχέση με την αρχική θέση), όπου η απόκλιση της κορυφής που μετρήσαμε στις τρεις (ή και παραπάνω) μετρήσεις σχηματίζουν μια ημιτονοειδή καμπύλη. Η μέγιστη απόκλιση που παρατηρούμε σε αυτή την ημιτονοειδή καμπύλη είναι και η πραγματική τιμή της απόκλισης. Συγκεκριμένα ας υποθέσουμε ότι στο δείγμα μας έχουμε πραγματοποιήσει τρεις μετρήσεις για 0° , 90° και 180° και έχουμε καταγράψει τις αντίστοιχες τιμές του splitting $\Delta_0, \Delta_{90}, \Delta_{180}$ οι οποίες εξαρτώνται από την γωνία απόκλισης που την έχουμε συμβολίσει β και από την γωνία ω που είναι η αρχική γωνία του δείγματος περί τον κάθετο στην επιφάνεια άξονα. Οι τιμές του (splitting) που καταγράψαμε εκφράζονται με τις εξής σχέσεις:

$$\Delta_0 = \beta \cos \omega \quad (3.127)$$

$$\Delta_{90} = \beta \cos (90 + \omega) = -\beta \sin \omega \quad (3.128)$$

$$\Delta_{180} = \beta \cos (180 + \omega) = -\beta \cos \omega \quad (3.129)$$

Από τις εξισώσεις 3.127 και 3.128 έχουμε:

$$\tan \omega = \frac{\Delta_{90}}{\Delta_0} \quad (3.130)$$

Αντικαθιστώντας την 3.130 σε κάποιες από τις προηγούμενες μπορούμε να βρούμε την γωνία β που αντιστοιχεί στην απόκλιση.

Εξαρθρώσεις (Dislocations)

Οι εξαρθρώσεις αναπτύσσονται κυρίως σε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη είναι η περίπτωση όπου έχουμε μια διεπιφάνεια με μεγάλο mismatch, επομένως

εμφανίζονται εξαρθρώσεις στην διεπιφάνεια προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν τις αναπτυσσόμενες τάσεις. Η δεύτερη περίπτωση είναι να αναπτυχθούν εξαρθρώσεις μέσα στο ίδιο το υμένιο κατά την διάρκεια της ανάπτυξής του, λόγω παραδείγματος χάρις εγκλεισμάτων που παγιδεύτηκαν στο κρυσταλλικό πλέγμα του αναπτυσσόμενου υμενίου ή λόγω πλαστικών παραμορφώσεων που προέκυψαν από θερμικές ή μηχανικές τάσεις. Η ανάπτυξη εξαρθρώσεων στην διεπιφάνεια μεταξύ υποστρώματος και υμενίου επιδρά όπως είδαμε καθοριστικά στην κατανομή που θα έχουν οι τάσεις μέσα στο υμένιο. Η ύπαρξη εξαρθρώσεων μπορεί να εμφανιστεί σε μετρήσιμες μετατοπίσεις ασύμμετρων κορυφών. Βέβαια όσο οι δομές γίνονται όλο και πιο περίπλοκες είναι όλο και πιο δύσκολο να ξεχωρίσουμε ποιο φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί σε ύπαρξη εξαρθρώσεων στην διεπιφάνεια και πιο στην μορφολογία του υμενίου του ίδιου. Για αυτό πολλές φορές η τοπογραφία μπορεί να δώσει μια ξεκάθαρη εικόνα για την κατανομή των εξαρθρώσεων στο υμένιο. Εν γένει οι εξαρθρώσεις μέσα στα υμενια δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο προσανατολισμό και άρα έχουμε κατά μέσο όρο συνεισφορά προς όλες τις διευθύνσεις. Επομένως αναμένουμε μια διεύρυνση της rocking curve και όχι μια μετατόπισή της προς μια συγκεκριμένη φορά. Ένα απλό μοντέλο που περιγράφει την διεύρυνση σε σχέση με μια εκτίμηση της πυκνότητας των εξαρθρώσεων [11]:

$$\rho = \frac{\beta^2}{9b^2} \quad (3.131)$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα των εξαρθρώσεων σε cm^{-1} , β είναι η διεύρυνση της rocking curve σε ακτίνια και b είναι το διάνυσμα Burger σε εκατοστά[12].

Καμπυλότητα/μωσαικότητα (Curvature / mosaicity)

Εάν το δείγμα μας έχει καμπυλωθεί τότε θα υπάρχει μια διεύρυνση στην rocking curve. Εάν υποθέσουμε ότι η ακτίνα καμπυλότητας είναι R και η διάμετρος της δέσμης είναι s , η γωνιακή αλλαγή της γωνίας πρόσπτωσης πάνω στο δείγμα θα είναι s/R .

Ο προσδιορισμός της καμπυλότητας γίνεται εύκολα με το να μετατοπίζεται το δείγμα κατά x και να μετράμε την αλλαγή $\delta\theta$ της απόλυτης θέσης της κορυφής Bragg και επομένως η ακτίνα καμπυλότητας είναι:

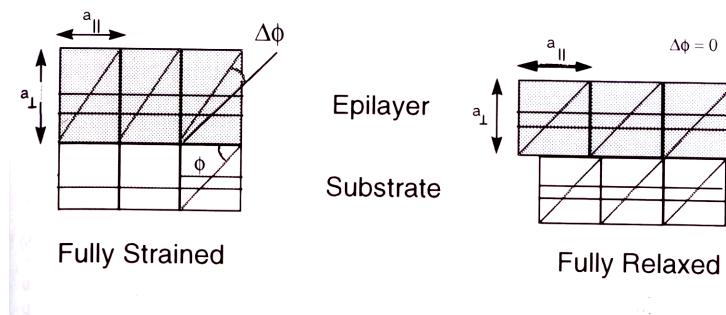
$$R = \frac{s}{\delta\theta} \quad (3.132)$$

Η εξίσωση 3.132 μας δίνει την καμπυλότητα με βάση έναν άξονα κάθετο στο επίπεδο διασποράς, εάν υπάρχει κλίση και προς την άλλη διεύθυνση μπορεί να χρειαστεί να περιστραφεί το δείγμα κατά 90° και να ξαναγίνει η ίδια μέτρηση ώστε να προσδιοριστεί και η άλλη συνιστώσα. Έχοντας παρατηρήσει κανείς ότι

το δείγμα του παρουσιάζει καμπυλότητα αν γνωρίζει το μέτρο ελαστικότητας και έχει μετρήσει τις ακριβείς διαστάσεις του δείγματος μπορεί να χρησιμοποιήσει τους κλασικούς τύπους της κάμψης και να έχει μια καλή εκτίμηση των τάσεων που έχουν αναπτυχθεί στο δείγμα.

Χαλάρωση του υμενίου (Relaxation)

Προκειμένου να εξεταστεί αν ένα φιλμ είναι υπό τάση, δηλαδή αν έχει παραμορφωθεί έτσι ώστε να έχει υιοθετήσει τις κρυσταλλικές σταθερές του υποστρώματος στο επίπεδο παράλληλα σε αυτό ή αν είναι relaxed πρέπει να προσδιορίσουμε τις κρυσταλλικές σταθερές του παράλληλα στην επιφάνεια (in plane) και κάθετα σε αυτήν (out of plane). Για την πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούμε μια συμμετρική ανάκλαση (το διάνυσμα σκέδασης είναι κάθετο στην επιφάνεια) ενώ για την δεύτερη μια ασύμμετρη (το διάνυσμα σκέδασης σχηματίζει γωνία διαφορετική των 90 μοιρών) με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη γωνία με την επιφάνεια.



Σχήμα 3.9: Παραδείγματα υμενίου σε τάση (Fully Strained) και ελεύθερο (Fully Relaxed)

Από τις εξισώσεις 3.127 και 3.130 είναι εμφανές ότι ο διαχωρισμός των κορυφών (splitting) μεταβάλλεται αν περιστρέψουμε το δείγμα κατά 180° γύρω από τον άξονα που είναι κάθετος στην επιφάνεια του. Αντιθέτως στην περίπτωση του διαχωρισμού λόγω mismatch η περιστροφή δεν έχει κάποια επίδραση. Επομένως πραγματοποιώντας κανείς πειράματα grazing incidence ή grazing exit μπορεί να ξεχωρίσει τον διαχωρισμό των κορυφών λόγω tilt ή πραγματικού mismatch. Στην εικόνα 3.5 φαίνονται οι γεωμετρίες αυτών των δύο τεχνικών σε σχέση με την κλασική γεωμετρία σκέδασης Bragg.

Έστω ότι κάνουμε δύο μετρήσεις, μια σε γεωμετρία grazing incidence και μια σε γεωμετρία grazing exit και μετράμε αντίστοιχα δύο διαχωρισμούς κορυ-

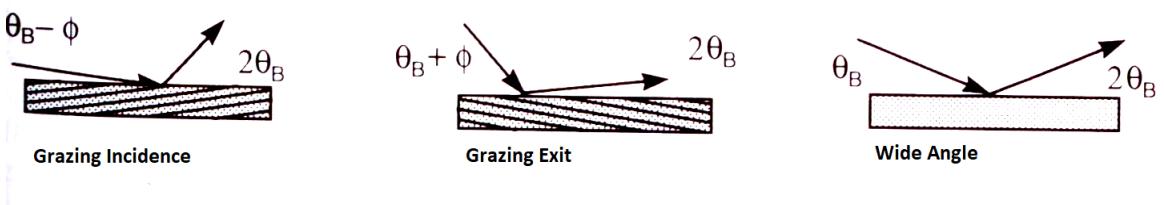
φών splitting και τα οποία θα είναι διαφορετικά λόγω της διαφορετικής γεωμετρίας. Πιο συγκεκριμένα για τις δύο γεωμετρίες έχουμε:

Grazing Incidence:

$$\Delta\theta_i = \delta\theta + \delta\phi \quad (3.133)$$

Grazing Exit:

$$\Delta\theta_e = \delta\theta - \delta\phi \quad (3.134)$$



Σχήμα 3.10: Παράδειγμα γεωμετρίας Grazing Incidence, Grazing Exit και γεωμετρία ευρείας γωνίας Wide Angle αντίστοιχα

Επομένως με βάση τις εξισώσεις 3.133 και 3.134 μπορούμε να προσδιορίσουμε τις τιμές $\delta\theta$ και $\delta\phi$. Ας θεωρήσουμε για απλότητα ότι το υλικό του υποστρώματος έχει κυβική συμμετρία με κρυσταλλική σταθερά a . Ορίζουμε ότι το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι λ , η γωνία Bragg είναι θ και φ η γωνία του κρυσταλλογραφικού επιπέδου ανάκλασης και της φυσικής επιφάνειας. Η πρώτη περίπτωση που εξετάζουμε είναι το υμένιο να έχει υιοθετήσει την κρυσταλλική σταθερά του υποστρώματος στο επίπεδο και να έχει μια τετραγωνική παραμόρφωση κατά τον άξονα ανάπτυξης, δηλαδή όπου και οι κρυσταλλικές σταθερές του υμενίου. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 3.133 και 3.134 και γνωρίζοντας τα λ , θ_s, φ_s έχουμε:

$$\theta_l = \theta_s + \delta\theta \quad (3.135)$$

$$\phi_l = \phi_s + \delta\phi \quad (3.136)$$

Από την εξίσωση των αποστάσεων των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της τετραγωνικής δομής:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_l^2} + \frac{l^2}{c_l^2} \quad (3.137)$$

Την ποθέτουμε ότι η επιφάνεια του κρυστάλλου είναι η (001) ο τύπος που δίνει την γωνία μεταξύ δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων στην τετραγωνική δομή είναι:

$$\sec^2 \phi_l = \frac{c_l^2}{l^2} \left\{ \frac{h^2 + k^2}{a_l^2} + \frac{l^2}{c_l^2} \right\} \quad (3.138)$$

Συνδυάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις καταλήγουμε σε μια έκφραση για τις κρυσταλλικές σταθερές:

$$c_l = \frac{l\lambda}{2\sin\theta_l \cos\phi_l} \quad (3.139)$$

και

$$\alpha_l = \frac{l\lambda}{2\sin\theta_l} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{l^2}} \quad (3.140)$$

Το επί τοις εκατό relaxation υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$R = \frac{\alpha_l - \alpha_s}{\alpha_l^R - \alpha_s} \times 100 \quad (3.141)$$

Όπου α_l^R είναι η κρυσταλλική σταθερά της κυβικής δομής του υλικού του υμενίου όταν δεν είναι στην μορφή επιταξιακού υμενίου. Εάν γνωρίζουμε τον λόγο Poisson ν του υμενίου για οποιεσδήποτε διαζονικές τάσεις $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}$ η τάση στην τρίτη διεύθυνση είναι:

$$\epsilon_{zz} = -(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \left\{ \frac{v}{1-v} \right\} \quad (3.142)$$

Αφού $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = (\alpha_l^R - \alpha_s)/\alpha_l^R$ και $c_l = \alpha_l^R(1 + \epsilon_{zz})$ προκύπτει ότι:

$$c_l = \alpha_l^R \left\{ 1 - \frac{2(\alpha_l^R - \alpha_l)}{\alpha_l^R} \right\} \left\{ \frac{v}{1-v} \right\} \quad (3.143)$$

$$\alpha_l^R = \frac{c_l - 2\alpha_l \left(\frac{v}{1-v} \right)}{1 - 2 \left(\frac{v}{1-v} \right)} \quad (3.144)$$

Πάχος (Thickness)

Μια από τις βασικές επιδράσεις που έχει το πάχος του υμενίου στο περιθλασίγραμμα είναι η σχετική ένταση των κορυφών του υμενίου σε σχέση με αυτές του υποστρώματος. Αν η υπό μελέτη δομή είναι απλή τότε η ένταση της κορυφής του υμενίου αυξάνει μονότονα με το πάχος του. Το μέγεθος που εξετάζουμε είναι η ολοκληρωμένη ένταση δηλαδή το εμβαδόν κάτω από την κορυφή

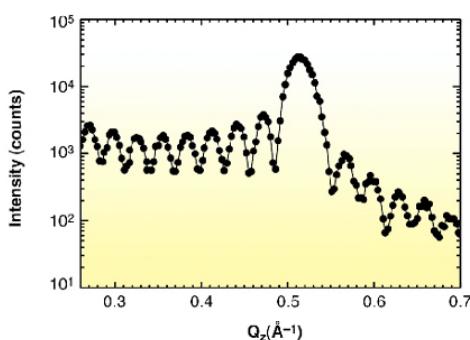
και όχι το ύψος της κορυφής καθώς επί παραδείγματι η ύπαρξη εξαρθρώσεων μπορεί να μειώσει την ένταση αλλά ταυτόχρονα να διαπλατύνει μια κορυφή με αποτέλεσμα αν κανείς παρατηρούσε μόνο το ύψος της και ήθελε να βγάλει κάποιο συμπέρασμα για το πάχος του υμενίου να οδηγηθεί σε λάθη. Στην εικόνα 3.6 βλέπουμε το παράδειγμα μιας rocking curve, όπου πλευρικά από την κορυφή του υμενίου βλέπουμε κάποιες ταλαντώσεις που ονομάζονται thickness fringes. Η προέλευση τους είναι η συμβολή των διαδοχικών ανακλάσεων που κάνουν οι ακτίνες X στην διεπιφάνεια υμενίου υποστρώματος και είναι ένα πολύ καλό μέσο για να μετράμε το πάχος του υμενίου. Ας υποθέσουμε ότι αυτές οι κορυφές συμβολής έχουν μια απόσταση μεταξύ τους. Στην περίπτωση που είμαστε σε διάταξη ανάκλασης (*reflection mode*) ισχύει ο τύπος :

$$\Delta\theta_p = \frac{\lambda \sin(\phi \pm \theta)}{tsin2\theta_B} \quad (3.145)$$

Όπου πάλι ϕ είναι η γωνία μεταξύ του χρυσταλλογραφικού επιπέδου που περιθλά και της φυσικής επιφάνειας του υμενίου. Το πρόσημο '+' αντιστοιχεί στην γεωμετρία grazing incident ενώ το '-' στην γεωμετρία grazing exit. Από την εξίσωση 3.145 μπορούμε να καταλήξουμε σε έναν τύπο για το πάχος του υμενίου παίρνοντας σαν παράδειγμα την περίπτωση συμμετρικής ανάκλασης:

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\theta_p \cos\theta_B} \quad (3.146)$$

Η εξίσωση βλέπουμε ότι δεν εξαρτάται με κάποιον τρόπο από τις ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού παρά μόνο από την γωνία Bragg και την γεωμετρία του πειράματος. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περιοχή των ακτίνων X ο δείκτης διάθλασης που κανονικά θα εμφανιζόταν στον τύπο είναι σχεδόν ένα για όλα τα υλικά.



Σχήμα 3.11: Παράδειγμα ταλαντώσεων εκατέρωθεν από κορυφή περίθλασης λόγω πάχους το υμενίου

3.5 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων-X X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

3.5.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων-X (XAS) είναι μια τεχνική που μπορεί να δώσει πληροφορίες για της ηλεκτρονικές, δομικές και μαγνητικές ιδιότητες της ύλης. Στην φασματοσκοπία απορρόφησης Ακτίνων-X ένα φωτόνιο απορροφάται από ένα άτομο και προκαλεί την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από μια στάθμη κοντά στον πυρήνα (*core state*) σε μια άδεια στάθμη πάνω από το επίπεδο Fermi. Η ενεργός διατομή της απορρόφησης εξαρτάται από την ενέργεια και από το συγκεκριμένο στοιχείο. Προκειμένου να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο, το προσπίπτον φωτόνιο πρέπει να έχει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια αυτού του ενεργειακού επιπέδου. Η ενέργεια δηλαδή που έχει μια ακμή απορρόφησης αντιστοιχεί στην ενέργεια του ενεργειακού επιπέδου κοντά στον πυρήνα, το οποίο είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου κάνοντας έτσι την φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων-X επιλεκτική ως προς τα στοιχεία.

3.5.2 Αλληλεπίδραση ακτίνων-X με την ύλη

Σε ένα πείραμα XAS οι ακτίνες-X απορροφώνται από το δείγμα σύμφωνα με τον νόμο των Lambert-Beer:

$$I(\omega) = I_0(\omega) e^{-\mu(\omega)x} \quad (3.147)$$

όπου $I(\omega)$ η ενέργεια της διαδιδόμενης δέσμης μέσα από το υλικό και $I_0(\omega)$ η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης. Με x συμβολίζεται η διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο δείγμα και $\mu(\omega)$ ο συντελεστής της απορρόφησης.

Καθώς η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο το ηλεκτρικό της πεδίο το θέτει σε ταλάντωση. Για τη περιγραφή της ακτινοβολίας χρησιμοποιούμαστο διανυσματικό δυναμικό του πεδίου **A**. Αυτό το διανυσματικό δυναμικό περιγράφεται από ένα επίπεδο κύμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας:

$$\mathbf{A} = \mathbf{e}_q A_0 \cos(kx - \omega t) = \frac{1}{2} \mathbf{e}_q A_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (3.148)$$

Η Χαμιλτονιανή που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια μπορεί να περιγραφεί στα πλαίσια της θεωρίας διαταραχών από μια διαταραχή πρώτης τάξης από την εξής σχέση:

$$H_1 = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad (3.149)$$

Η Χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασης H_1 περιγράφει την δράση του διανυσματικού δυναμικού \mathbf{A} πάνω στον τελεστή της ορμής \mathbf{p} του ηλεκτρονίου. Το ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E} είναι συγγραμμικό με το διανυσματικό δυναμικό, και αυτός ο όρος μπορεί να κατανοηθεί σαν η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου πάνω στις ροπές του ηλεκτρονίου.

Ο γνωστός χρυσός κανόνας του Fermi δηλώνει ότι κάθε μετάβαση έχει πιθανότητα W μεταξύ μιας αρχικής κατάστασης του συστήματος Ψ_i και μιας τελικής κατάστασης Ψ_f δίνεται από τον τύπο:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | T | \Psi_i \rangle|^2 \delta_{E_F - E_i - \hbar\omega} \quad (3.150)$$

Η αρχική και η τελική κατάσταση των κυματοσυναρτήσεων αποτελείται επί της ουσίας από ένα ηλεκτρονικό μέρος που αφορά τα ηλεκτρόνια και ένα τα φωτόνια. Το μέρος που αφορά τα φωτόνια συνυπολογίζει την καταστροφή ενός φωτονίου κατά την διαδικασία της απορρόφησης. Η συνάρτηση δέλτα στην 3.150 φροντίζει για την διατήρηση της ενέργειας και τα στοιχεία του πίνακα στην 3.150 των ρυθμό μετάβασης.

Ο τελεστής μετάβασης T περιέχει όλες της δυνατές μεταβάσεις και μπορεί να χωριστεί σε επιμέρους όρους που αντιστοιχούν στην μετάπτωση ενός φωτονίου. Σε πρώτη προσέγγιση ο τελεστής μετάβασης ισούται με τον πρώτο όρο της διαταραγμένης Χαμιλτονιανής $T_1 = H_1$. Ο ρυθμός μετάβασης μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων W μπορεί να βρεθεί υπολογίζοντας τα στοιχεία του πίνακα του τελεστή μετάβασης T_1 . Αντικαθιστώντας το διανυσματικό πεδίο στην διαταραγμένη Χαμιλτονιανή έχουμε:

$$T_1 \propto \sum_q (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}) e^{ik \cdot r} \quad (3.151)$$

Αναπτύσσοντας σε μια σειρά Taylor το εκθετικό η 3.151 μπορεί να γραφτεί ως:

$$T_1 \propto \sum_q [(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}) + i(\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (3.152)$$

ο πρώτος όρος της 3.152 περιέχει τον όρο που αφορά της μετάβασης μέσω αλληλεπίδρασης ηλεκτρικής διπολικής ροπής ενώ ο δεύτερος όρος περιέχει της μεταβάσεις μέσω τετραπολικής αλληλεπίδρασης. Η τιμή του όρου $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ μπορεί να υπολογιστεί από την ενέργεια της ακμής απορρόφησης και τον ατομικό αριθμό:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \approx \sqrt{\hbar \omega_{edge}} / 80Z \quad (3.153)$$

Για τις K-ακμές απορρόφησης η τιμή α αυτού του όρου είναι της τάξης του 0.03. Επειδή η πιθανότητα μετάβασης είναι ανάλογη του τετραγώνου των

στοιχείων του πίνακα μετάβασης επομένως η πιθανότητα μετάβασης μέσω του τετραπολικού όρου προς την διπολική προσέγγιση είναι της τάξης του 10^{-3} άρα σε αυτά τα πλαίσια ο διπολικός όρος της 3.152 κυριαρχεί και αυτή είναι η λεγόμενη διπολική προσέγγιση. Τέλος μέσω της σχέσης αντιμετάθεσης μεταξύ του τελεστή ορμής και θέσης μπορούμε να γράψουμε τον τελεστή μετάβασης στην γνωστή μορφή του τελεστή της απορρόφησης ακτίνων-Χ στα πλαίσια της διπολικής προσέγγισης:

$$T_1 = \sum_q (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.154)$$

Αντικαθιστώντας αυτό τον τελεστή στον χρυσό κανόνα του Fermi έχουμε:

$$W_{fl} \propto \sum_q |\langle \Phi_f | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | \Phi_i \rangle|^2 \quad (3.155)$$

Αυτή η εξίσωση είναι βασική για την κατανόηση της φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων-Χ. Περιμένουμε δηλαδή ότι όταν ένα άτομο αλληλεπιδράσει με ακτίνες-Χ ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται και σε συγκεκριμένη ενέργεια μια απότομη αύξηση της απορρόφησης θα παρουσιαστεί. Αυτή η απότομη αύξηση της απορρόφησης είναι η λεγόμενη γραμμή απορρόφησης του συγκεκριμένου ατόμου. Η ενέργεια της ακμής απορρόφησης καθορίζεται από την ενέργεια σύζευξης (*binding energy*) ενός ηλεκτρονιακού επιπέδου κοντά στον πυρήνα (*core level*). Ακριβώς η ενέργεια της ακμής απορρόφησης είναι χαρακτηριστική και αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση μιας μετάβασης από την θεμελιώδη στάθμη στην ακατάληπτη κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας. Στην διαδικασία αυτής της ηλεκτρονικής μετάβασης θεωρούμε ότι τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν ούτε επηρεάζονται από αυτή την μετάβαση και επιπλέον κατά την μετάβαση του ηλεκτρονίου από την θεμελιώδη κατάσταση δημιουργείται μια οπή στην θεμελιώδη κατάσταση. Γράφοντας την αρχική κυματοσυνάρτηση c που θα έχει την μορφή ενός επιπέδου κοντά στον πυρήνα (*core level*) και της τελικής κατάσταση c που θα έχει την μορφή κυματοσυνάρτησης ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου. Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης θα είναι :

$$|\langle \Phi_f | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | \Phi_i \rangle|^2 = |\langle \Phi_i c e | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | \Phi_i \rangle|^2 = |\langle \epsilon | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | c \rangle|^2 = M^2 \quad (3.156)$$

Η συνάρτηση δ στην εξίσωση 3.155 δείχνει ότι σε ένα πείραμα XAS παρατηρούμε την πυκνότητα ρ των μη κατειλημμένων καταστάσεων:

$$I_{XAS} \sim M^2 \rho \quad (3.157)$$

Οι κανόνες επιλογής στην απορρόφηση ακτίνων-Χ καθορίζονται από την απαίτηση τα στοιχεία του πίνακα M στα πλαίσια της διπολικής προσέγγισης να είναι μη μηδενικά. Αυτό συμβαίνει όταν ο τροχιακός κβαντικός αριθμός της τελικής κατάστασης διαφέρει κατά 1 από αυτόν της αρχικής κατάστασης ($\Delta L = \pm 1$) και το σπιν διατηρείται ($\Delta S = 0$). Ξεφεύγοντας από την διπολική προσέγγιση όπου ο τετραπολικός όρος συνυπολογίζεται, έχουμε μεταβάσεις όπου οι τροχιακοί κβαντικοί αριθμοί διαφέρουν κατά 2. Στα πλαίσια της διπολικής προσέγγισης η μορφή των ακμών απορρόφησης μοιάζουν με την συνέλιξη μιας λορεντζιανής με την προβολή των ημικατειλημένων καταστάσεων ($\Delta L \pm 1$) (*partial density of states*) στο άτομο που απορροφά τις ακτίνες-Χ. Αυτή η λορεντζιανή διεύρυνση οφείλεται στον πεπερασμένο χρόνο ζωής του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής και στην αβεβαιότητα της ενέργειας σύμφωνα με την αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg. Πιο ακριβής προσδιορισμός της μορφής των ακμών απορρόφησης μπορεί να γίνει αν η αδιατάρακτη πυκνότητα καταστάσεων αντικατασταθεί από την πυκνότητα καταστάσεων υπό την παρουσία του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής. Αυτή προσέγγιση μπορεί να δώσει σχετικά ακριβείς προβλέψεις για το αναμενόμενο φάσμα XAS όταν οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων στην τελική κατάσταση είναι σχετικά ασθενικές. Τέτοια παραδείγματα είναι οι μεταβάσεις $1s \rightarrow 4p$ (ακμές απορρόφησης K) των $3d$ μετάλλων.

3.5.3 Αποκλίσεις από την προσέγγιση του ενός ηλεκτρονίου

Στην προηγούμενη ενότητα θεωρήσαμε ότι κατά την μετάβαση στην τελική κατάσταση τα ηλεκτρόνια έχουν αμελητέα αλληλεπίδραση. Σε πολλά υλικά όμως αυτή η συνθήκη δεν ισχύει καθώς υπάρχουν ισχυρά συσχετιζόμενα ηλεκτρόνια, ή εντοπισμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις όπως στην περίπτωση των καταστάσεων $3d$ των μετάλλων μετάπτωσης και των καταστάσεων $4f$ των σπάνιων γαιών. Επομένως, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων ή και η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με την οπή που δημιουργήθηκε στην αρχική κατάσταση πρέπει να ληφθεί υπόψιν. Η ύπαρξη τέτοιων αλληλεπιδράσεων προκαλεί εν γένει την εμφάνιση πολλαπλότητας στις καμπές απορρόφησης ακτίνων-Χ. Προκειμένου αυτή η πολλαπλότητα να είναι παρατηρήσιμη σε ένα πραγματικό σύστημα πρέπει οι παράμετροι Slater-Condon στην αρχική κατάσταση να είναι μεγαλύτεροι ή ίδιας τάξης με την αλληλεπίδραση σπιν τροχιάς που διαχωρίζει τις ακμές. Ένα απλό και επιτυχημένο μοντέλο για την περιγραφή τέτοιων διεγέρσεων είναι το μοντέλο πεδίου συνδέσμων (*ligand field model*). Ξεκινώντας από ένα ατομικό μοντέλο κάνουμε την παραδοχή ότι μόνο οι αλληλεπιδράσεις εντός του ατόμου που απορροφά τις ακτίνες-Χ είναι σημαντικές. Οποιεσδήποτε αλληλεπιδράσεις με γειτονικά άτομα και εξαιτίας του περιβάλλοντος που βρίσκεται το άτομο αντι-

μετωπίζονται σαν διαταραχές. Στα πλαίσια αυτού του μοντέλου διαμορφώνεται μια Χαμιλτονιανή της μορφής:

$$H_{atom} = \sum_N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_N k(r_i) l_i \cdot s_i \quad (3.158)$$

όπου ο πρώτος όρος είναι η κινητική ενέργεια, ο δεύτερος είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-πυρήνα, ο τρίτος όρος είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων και ο τελευταίος όρος είναι η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς. Η λύση της εξίσωσης Schrodinger με την παραπάνω Χαμιλτονιανή είναι δύσκολη κυρίως λόγω του όρου της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων, ο οποίος δεν μπορεί να θεωρηθεί ως διαταραχή. Μια προσέγγιση σε αυτό το πρόβλημα είναι να ξεχωρίσουμε το σφαιρικό μέσο όρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων από το μη σφαιρικό. Η νέα μορφή της Χαμιλτονιανής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων θα είναι:

$$H'_{ee} = H_{ee} - \langle H_{ee} \rangle = \sum_{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (3.159)$$

Η κινητική ενέργεια και η αλληλεπίδραση με τον πυρήνα είναι ίδια για όλα τα ηλεκτρόνια σε μια δεδομένη ηλεκτρονιακή διάταξη¹ επομένως οι μόνοι όροι που καθορίζουν την τιμή της ενέργειας των διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων σε μια δεδομένη ηλεκτρονιακή διάταξη του συστήματος είναι οι H'_{ee} και H_{soc} .

3.5.4 Καθορισμός των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων λόγω απορρόφησης ακτίνων-Χ

Προσδιορισμός ατομικών καταστάσεων

Η ατομική κατάσταση ενός ατόμου προσδιορίζεται από τον υπολογισμό της συνολικής στροφορμής L και του σπιν S όλων των ηλεκτρονίων του συστήματος. Η περιγραφή μιας ατομικής κατάστασης γίνεται με τον συμβολισμό $^{2S+1}X_J$, όπου το σύμβολο X καθορίζεται από την συνολική στροφορμή L και άρα παίρνει τιμές S,P,D,F. Η ποσότητα $2S+1$ ονομάζεται πολλαπλότητα σπιν και η συνολική ορμή $J=L+S$. Ανάλογα με το πόσο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς καθορίζεται και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η σύζευξη της τροχιακής ορμής και του σπιν μεταξύ των ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση όπου η αλληλεπίδραση σπιν τροχιάς είναι ασθενική, κυρίως δηλαδή σε ελαφρούς πυρήνες, η τροχιακή

¹Με τον όρο ηλεκτρονιακή διάταξη εννοούμε την κατανομή όλων των ηλεκτρονίων στα εκάστοτε τροχιακά

ορμή L και τα σπιν S των μεμονωμένων ηλεκτρονίων αθροίζονται ξεχωριστά ώστε να δώσουν την συνολική ορμή J, αυτή σύζευξη λέγεται σύζευξη RS από τα ονόματα των Russell-Saunders που την πρότειναν ή αλλιώς LS σύζευξη. Στην περίπτωση που η αλληλεπίδραση σπιν τροχιάς είναι ισχυρή σε σχέση με την άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων η τροχιακή ορμή και το σπιν κάθε ηλεκτρονίου είναι συζευγμένες και έτσι για κάθε ένα ηλεκτρόνιο υπολογίζεται η συνολική στροφορμή j και στην συνέχεια οι ολικές ορμές όλων των ηλεκτρονίων συζευγνύονται για να δώσουν την συνολική ορμή J του συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση η ηλεκτρονιακή διάταξη διαχωρίζεται σε ενεργειακά επίπεδα ανάλογα με την τιμή του j και η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων θεωρείται ως μια διαταραχή της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς αυτών των επιπέδων. Αυτή η σύζευξη λέγεται σύζευξη jj. Πολλά βαριά στοιχεία όπως οι σπάνιες γαίες υπακούν σε έναν ενδιάμεσο τρόπο σύζευξης μεταξύ των δύο οριακών περιπτώσεων RS και jj σύζευξης.

Η κατανομή των διαθέσιμων ηλεκτρονίων στα τροχιακά ενός ατόμου δεν γίνεται με τυχαίο τρόπο αλλά υπακούει στην απαίτηση της ελαχιστοποίησης της ενέργειας του συστήματος. Ο Hund βασιζόμενος σε πειραματικά αποτελέσματα διατύπωσε τρεις κανόνες οι οποίοι είναι γνωστοί ως οι κανόνες του Hund ώστε να εξασφαλίζεται η ελαχιστοποίηση της ενέργειας:

1. Ελάχιστη ενέργεια έχουν οι ατομικές καταστάσεις με μέγιστο σπιν S.
2. Μεταξύ των καταστάσεων με μέγιστο σπιν αυτές με μέγιστη στροφορμή L έχουν την ελάχιστη ενέργεια.
3. Η αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς καθορίζει ότι ελάχιστη ενέργεια έχει η ατομική κατάσταση με $J=L-S$ εάν είναι κάτω από το ήμισυ κατειλημμένο το τροχιακό και η ατομική κατάσταση $J=L+S$ αν το τροχιακό είναι πάνω από το ήμισυ κατειλημμένο.

Ο πρώτος κανόνας του Hund επί της ουσίας είναι μια εφαρμογή της απαγορευτικής αρχής του Pauli που λέει ότι ηλεκτρόνια με παράλληλα σπιν πρέπει να καταλαμβάνουν διαφορετικά τροχιακά το οποίο οδηγεί σε μεγάλη απομάκρυνση μεταξύ των ηλεκτρονίων ελαχιστοποιώντας την ενέργεια. Επί παραδείγματι σε μια ηλεκτρονιακή διάταξη $3d^5$ η ατομική κατάσταση με την ελάχιστη ενέργεια είναι η 6S όπου τα 5 ηλεκτρόνια έχουν τοποθετηθεί σε 5 διαφορετικά τροχιακά και όλα έχουν παράλληλα σπιν. Στην περίπτωση της ηλεκτρονιακής διάταξης $3d^2$ ο πρώτος κανόνας του Hund προβλέπει ότι οι ατομικές καταστάσεις 3P και 3F είναι εξίσου καταστάσεις ελάχιστης ενέργειας, με βάση όμως τον δεύτερο κανόνα και όπως έχει διαπιστωθεί και πειραματικά η ατομική κατάσταση 3F είναι η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας καθώς όσο πιο υψηλό το τροχιακό τόσο πιο πολύ ελαχιστοποιείται η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Τέλος ο τρίτος

κανόνας του Hund στο παράδειγμα των ηλεκτρονιακών διατάξεων $3d^8$ και $3d^2$ οι ατομικές καταστάσεις ελάχιστης ενέργειας είναι 3F_4 και 3F_2 αντίστοιχα καθώς στην πρώτη περίπτωση έχουμε περισσότερο από το ήμισυ κατάληψη του τροχιακού ενώ στην δεύτερη λιγότερο.

Ακμές απορρόφησης L_{II-III} των μετάλλων μετάβασης

Σε ηλεκτρονιακές διατάξεις μετάλλων μετάβασης όπου τα τροχιακά είναι πλήρως συμπληρωμένα η απορρόφηση ακτίνων-X οδηγεί στην διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το $2p$ τροχιακό στην άδεια κατάσταση $3d$ και η ηλεκτρονιακή μετάβαση μπορεί να περιγραφεί ως $2p^63d^0 \rightarrow p^53d^1$. Η θεμελιώδης κατάσταση έχει συμμετρία 1S_0 ενώ η διεγερμένη κατάσταση μπορεί να είναι μια από τις ${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3, {}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}$ και ${}^3F_{2,3,4}$. Οι ενέργειες των τελικών καταστάσεων επηρεάζονται από τις παραμέτρους Slater-Condon για την $2p3d$, την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς του $2p$ και του $3d$ τροχιακού. Τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης μπορούν να υπολογιστούν από την σχέση:

$$I_{XAS} \propto \langle 3d^0 | \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{r} | 2p^5 3d^1 \rangle^2 \quad (3.160)$$

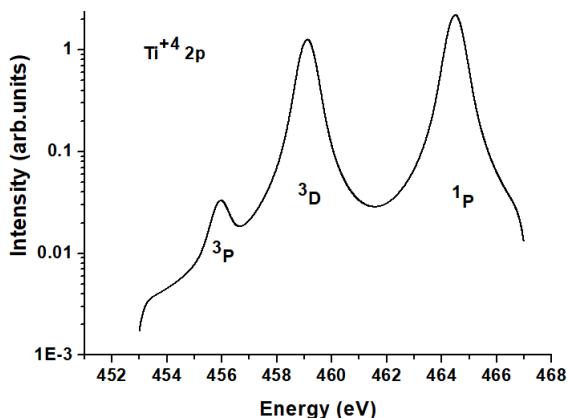
ή μπορεί να εκφραστεί με τα σύμβολα των ατομικών καταστάσεων ως:

$$I_{XAS} \propto \langle [{}^1S_0] | [{}^1P_1] | [{}^{1,3}P_{DF}] \rangle^2 \quad (3.161)$$

Η συμμετρία της διπολικής μετάβασης είναι 1P_1 , σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής της διπολικής προσέγγισης, ισχύει ότι $\Delta J=+1,0,-1$ αλλά όχι $J'=J=0$. Στα πλαίσια της σύζευξης LS ισχύει ότι $\Delta S=0$ και $\Delta L=1$. Με την εφαρμογή των κανόνων επιλογής της διπολικής προσέγγισης οι δυνατές τελικές καταστάσεις μειώνονται αρκετά. Η αρχική κατάσταση έχει $J=0$ άρα η τελική κατάσταση πρέπει να έχει $J=1$ και άρα μόνο τρεις από τους όρους που παρουσιάστηκαν προηγουμένους μη μηδενική ένταση δίνουν οι όροι ${}^1P_1, {}^3P_1$ και 3D_1 . Ο υπολογισμός του $2p$ φάσματος απορρόφησης ανάγεται επί της ουσίας στον υπολογισμό του πίνακα ενέργειας για την τελική κατάσταση $J=1$. Ο πίνακας της ενέργειας αποτελείται από τους όρους που σχετίζονται με τα ολοκληρώματα Slater της αλληλεπίδρασης δυο ηλεκτρονίων (H_{ee}) και τους όρους αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς για το $2p$ τροχιακό (H_{SOC-2p}) και $3d$ τροχιακό (H_{SOC-3d}). Λαμβάνοντας υπόψιν την συνεισφορά όλων αυτών των όρων το φάσμα απορρόφησης αναμένεται να έχει την εξής μορφής²:

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.12 η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας είναι η 3P η οποία έχει διαχωριστεί από την 3D λόγω της αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς της $2p$ κατάστασης. Η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς μαζί με τις τιμές

²Ο υπολογισμός του φάσματος απορρόφησης $2p$ του Ti^{+4} υπολογίστηκε με χρήση του λογισμικού CTM4XAS



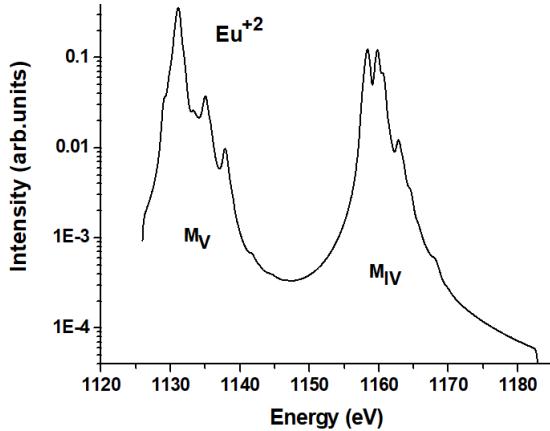
Σχήμα 3.12: Το φάσμα απορρόφησης του Ti^{+4} για την μετάβαση $2p^63d^0 \rightarrow p^53d^1$

των παραμέτρων Slater-Condon καθορίζουν την ύπαρξη έντασης πριν την ακμή απορρόφησης όπως φαίνεται στην 3.12.

Ακμές απορρόφησης M_{IV-V} σπάνιων γαιών

Οι σπάνιες γαίες ή λανθανίτες έχουν ηλεκτρονιακή διάταξη $4f^n5d^0(1)6s^2$. Συνήθως στην στερεά κατάσταση οι σπάνιες γαίες έχουν σθένος τρία οπότε στον υπολογισμό των φασμάτων απορρόφησής τους συνηθίζεται να υσεωρούνται τρισθενείς και να μην λαμβάνεται υπόψιν η ύπαρξη των εξωτερικών τροχιακών $5d$ και $6s$ καθώς δεν επηρεάζουν σημαντικά το φάσμα απορρόφησης. Τα $4f$ ηλεκτρόνια είναι πολύ εντοπισμένα στο χώρο και η αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον είναι ελάχιστη. Καθορίζουν τις μαγνητικές ιδιότητες των υλικών και συμμετέχουν ελάχιστα στον σχηματισμό χημικών δεσμών. Η μελέτη υλικών που έχουν σπάνιες γαίες επικεντρώνεται συνήθως στο φάσμα απορρόφησης ακτίνων-X των ακμών $M_{IV-V}(3d \rightarrow 4f)$ και $N_{IV-V}(4d \rightarrow 4f)$. Στην περίπτωση της ακμής M_{IV-V} η διαδικασία απορρόφησης μπορεί να περιγραφεί ως $4f^n \rightarrow 3d^0 4f^{n+1}$. Ο αριθμός των δυνατών καταστάσεων της τελικής ηλεκτρονιακής διάταξης είναι εν γένει πολύ μεγάλος παρόλο που στα φάσματα απορρόφησης μόνο οι μεταβάσεις που ικανοποιούν τον κανόνα επιλογής $\Delta J=0,\pm 1$ είναι προσπελάσιμες. Μερικές γενικές παρατηρήσεις είναι ότι τα φάσματα απορρόφησης χωρίζονται σε τρεις διακριτές ομάδες κορυφών. Αυτό είναι ιδιαίτερα ορατό στην ακμή M_{IV} για τις πιο ελαφριές σπάνιες γαίες και στην M_V για τις πιο βαριές. Αυτός ο διαχωρισμός των κορυφών οφείλεται στην αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς η οποία ομαδοποιεί τις κορυφές με το ίδιο J . Μια άλλη παρατήρηση είναι ότι ο λόγος της έντασης των κορυφών M_V/M_{IV} είναι 1:1 για τα πρώτα στοιχεία

της σειράς των λανθανιτών αλλά αυξάνει καθώς πηγαίνουμε προς τα πιο βαριά στοιχεία. Ένα παράδειγμα φάσματος απορρόφησης για $\text{Eu}^{+2}(3\text{d}^{10}4\text{f}^7 \rightarrow 3\text{d}^94\text{f}^8)$ φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 3.13:



Σχήμα 3.13: Το φάσμα απορρόφησης του Eu^{+2} για την μετάβαση $3\text{d}^{10}4\text{f}^7 \rightarrow 3\text{d}^94\text{f}^8$

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.12 η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας είναι η ${}^3\text{P}$ η οποία έχει διαχωριστεί από την ${}^3\text{D}$ λόγω της αλληλεπίδραση σπιν τροχιάς της 2p κατάστασης. Η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς μαζί με τις τιμές των παραμέτρων Slater-Condon καθορίζουν την ύπαρξη έντασης πριν την ακμή απορρόφησης όπως φαίνεται στην 3.12.

3.5.5 Διαχωρισμός κορυφών λόγω του κρυσταλλικού πεδίου

Όταν ένα ιόν βρίσκεται σε μια κρυσταλλική θέση υπόκειται σε κάποιες συμμετρίες που επιφέρουν άρση του εκφυλισμού κάποιων ακμών απορρόφησης σε σχέση με την περίπτωση που θεωρούσαμε το ιόν στο κενό. Αυτή η άρση προκαλείται από το γεγονός ότι η παρουσία του κρυσταλλικού ηλεκτροστατικού πεδίου επηρεάζει την χαμιλτονιανή η οποία μετατρέπεται ως εξής:

$$H_{\text{CrystalField}} = H_{\text{atom}} + H_{\text{field}} \quad (3.162)$$

όπου το πρώτο μέρος είναι η χαμιλτονιανή το ατόμου που είδαμε και στην προηγούμενη ενότητα και το δεύτερο μέρος είναι επί της ουσίας ένας όρος ηλεκτροστατικού πεδίου

$$H_{\text{field}} = -e\phi(r) \quad (3.163)$$

Αυτός ο ηλεκτροστατικός όρος αποτελείται από το φορτίο e και το δυναμικό $\phi(r)$ το οποίο περιέχει όλη την πληροφορία για το περιβάλλον που βρίσκεται το ιόν. Το δυναμικό μπορεί να εκφραστεί σαν ένα ανάπτυγμα σφαιρικών αρμονικών συναρτήσεων

$$\phi(r) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} r^L A_{LM} Y_{LM}(\psi, \phi) \quad (3.164)$$

Αυτός ο ηλεκτροστατικός όρος υπερερείται ως μια διαταραχή στην χαμιλτονιανή του ατόμου. Αυτό σημαίνει επί της ουσίας ότι πρέπει να υπολογιστούν τα στοιχεία του πίνακα του δυναμικού $\phi(r)$ σε σχέση με τις κυματοσυναρτήσεις των ατομικών τροχιακών. Επί παραδείγματι για την περίπτωση ενός 3d τροχιακού πρέπει να υπολογιστούν τα στοιχεία $\langle 3d|\phi|3d \rangle$. Κανείς μπορεί να διαχωρίσει τα στοιχεία αυτού του πίνακα σε ένα σφαιρικό μέρος και ένα ακτινικό μέρος. Το ακτινικό μέρος περιγράφει την ένταση της αλληλεπίδρασης με το χρυσταλλικό πεδίο ενώ το σφαιρικό κομμάτι περιέχει την πληροφορία για την συμμετρία του τροχιακού και της χρυσταλλικής θέσης.

Κυβικό Κρυσταλλικό Πεδίο

Σε πολλά χρυσταλλικά υλικά όπως μέταλλα μετάβασης τα ιόντα καταλαμβάνουν χρυσταλλικές θέσεις όπου έχουν έξι ή οχτώ γείτονες, που αντιστοιχούν στις έξι ή δέρες ή τις οχτώ γωνίες του κύβου που περικλείει το ιόν αντίστοιχα, οι οποίοι διαμορφώνουν μια τοπική οκταεδρική συμμετρία που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας σημείου O_h . Η συμμετρία ενός ατόμου περιγράφεται από την συνεχή ομάδα SO_3 της οποίας υποομάδα είναι η O_h . Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η αλλαγή των ατομικών καταστάσεων με την μείωση συμμετρίας από SO_3 σε O_h :

SO_3	O_h
S	A_1
P	T_1
D	$E+T_2$
F	$A_2+T_1+T_2$
G	$A_1+T_1+T_2+E$

Πίνακας 3.2: Μετασχηματισμός της συμμετρίας των τροχιακών από την περίπτωση του ελεύθερου ατόμου SO_3 στην περίπτωση ατόμου τοποθετημένου σε χρυσταλλογραφική θέση οκταεδρικής συμμετρίας

Όπως βλέπουμε στον πίνακα 3.2, ένα τροχιακό συμμετρίας S έχει συμμετρία A_1 σε περιβάλλον οκταεδρικής συμμετρίας. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι

ένα τροχιακό στην ομάδα σημείου O_h μετασχηματίζεται σύμφωνα με τον χαρακτήρα A_1 , δηλαδή το τροχιακό σ παραμένει αναλλοίωτο από όλες τις πράξεις συμμετρίας της ομάδας. Αντιθέτως ένα τροχιακό p δεν παραμένει αναλλοίωτο αλλά μετασχηματίζεται σύμφωνα με τον χαρακτήρα T_1 όταν βρεθεί σε πλεγματική θέση συμμετρίας O_h . Ένα τροχιακό d διαχωρίζεται σε καταστάσεις E και T_2 με βάση τον πίνακα χαρακτήρων της ομάδας. O_h . Είναι γνωστό ότι οι ακμές απορρόφησης των $3d$ ηλεκτρονίων διαχωρίζονται σε μια t_{2g} και μια e_g όταν βρίσκονται σε θέση οκταεδρικής συμμετρίας. Όπως παρατηρούμε ο τελεστής της διπολικής μετάβασης έχει συμμετρία T_1 . Όταν η συμμετρία του χρυστάλλου είναι O_h δεν υπάρχει διπολική γωνιακή εξάρτηση της απορρόφησης ακτίνων-X. Ο τελεστής τετραπολικής μετάβασης έχει συμμετρία $E+T_2$ και άρα σπάει σε δύο τελεστές που σημαίνει ότι υπάρχουν διαφορετικές τετραπολικές μεταβάσεις σε δύο διευθύνσεις

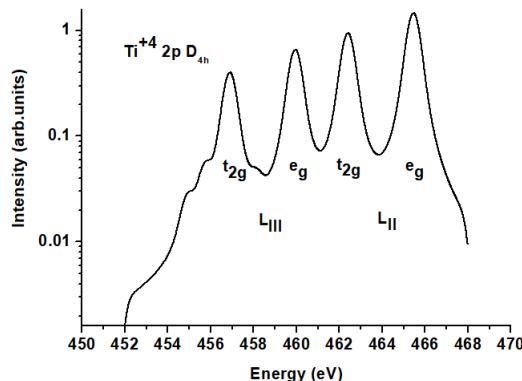
Τετραγωνικό χρυσταλλικό πεδίο

Μειώνοντας την συμμετρία περαιτέρω από O_h σε D_{4h} βλέπουμε στον πίνακα 3.3 τον περαιτέρω διαχωρισμό των ατομικών καταστάσεων

O_h	D_{4h}
A_1	A_1
A_2	B_1
T_1	$E+A_2$
T_2	$E+B_2$
E	A_1+B_1

Πίνακας 3.3: Μετασχηματισμός της συμμετρίας των τροχιακών από την περίπτωση του ατόμου σε χρυσταλλογραφική θέση με συμμετρία O_h στην περίπτωση ατόμου τοποθετημένου σε θέση συμμετρίας D_{4h} .

Το ατομικό τροχιακό σ παραμένει πάλι αναλλοίωτο και η αναπαράστασή του έχει χαρακτήρα A_1 . Το p διαχωρίζεται σε $E+A_2$ και το τροχιακό d αναλύεται σε $A_1+B_1+E+B_2$. Ο τελεστής διπολικής προσέγγισης σε αυτή την περίπτωση έχει συμμετρία $E+A_2$ που σημαίνει ότι υπάρχουν δύο διπολικοί τελεστές και υποδεικνύει ότι υπάρχει γωνιακή εξάρτηση της απορρόφησης ακτίνων-X. Ο τετραπολικός τελεστής στην συμμετρία D_{4h} διαχωρίζεται σε τέσσερις τελεστές το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν τέσσερις τετραπολικές μεταβάσεις σε διαφορετικές διευθύνσεις. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται οι ακμές απορρόφησης L_{II}/L_{III} για την περίπτωση ιόντος Ti^{+4} σε χρυσταλλογραφική θέση D_{4h} θεωρώντας την παράμετρο $10D_q$ που καθορίζει την ισχύ του χρυσταλλικού πεδίου ίση με 3.04eV :



Σχήμα 3.14: Το φάσμα απορρόφησης του Ti^{+4} για την μετάβαση σε κρυσταλλικό πεδίο συμμετρίας D_{3h} .

3.6 Κυκλικός Μαγνητικός Διχρωισμός Ακτίνων-X (X-Ray Magnetic Circular Dichroism)

3.6.1 Εισαγωγή

Ο κυκλικός μαγνητικός διχρωισμός ακτίνων-X είναι μια τεχνική που χρησιμοποιεί πολωμένες ακτίνες-X με σκοπό την μελέτη συστημάτων που παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες ακόμα και σε μικροσκοπική κλίμακα. Επί της ουσίας η πολωμένη ακτινοβολία που χρησιμοποιείται έχει ενέργεια κοντά σε κάποια από τις ακμές απορρόφησης του υλικού. Το σήμα XMCD είναι επομένως η διαφορά στο συντελεστή απορρόφησης μεταξύ μιας δεξιόστροφα και μίας αριστερόστροφα πολωμένης προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η χρησιμότητα του σήματος XMCD προκύπτει από το γεγονός ότι η ενεργός διατομή απορρόφησης είναι ανάλογη του ' M ' που είναι η μέση τιμής της μακροσκοπικής μαγνητικής ροπής. Για την μελέτη συστημάτων όπου οι μαγνητικές ιδιότητες προκύπτουν από εντοπισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις όπως παραδείγματος χάριν τα 4f τροχιακά των σπάνιων γαιών, χρησιμοποιούνται ακτίνες-X μικρής ενέργειας (< 3keV). Αυτή η περίπτωση είναι και η πιο συνηθισμένη πρακτική σε πειράματα XMCD.

3.6.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

Η πηγή του μαγνητικού διχρωισμού βρίσκεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη. Στην περίπτωση των ακτίνων-X η απορρόφηση δεν συνδέεται με την απευθείας αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου Β της ακτινοβολίας και του σπιν του ηλεκτρονίου, αλλά σχετίζεται με την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιακού που επί της ουσίας συνδέει τα σπιν με τον πραγματικό χώρο.

Για την περιγραφή του XMCD θα ακολουθήσουμε μια ημικλασική προσέγγιση θεωρώντας την ακόλουθη χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης:

$$H_{int} = - \left[\sum_i \frac{q_i}{m} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) - \sum_i \frac{q^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2 \right] - \left[\sum_i g_i \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_i) \right] \quad (3.165)$$

Το τελευταίο κομμάτι της χαμιλτονιανής περιέχει την εξάρτηση από το σπιν. Αυτός ο όρος δεν επιδρά στο χωρικό μέρος της κυματοσυνάρτησης και δεν μπορεί να συνδέσει, σε πρώτη προσέγγιση, την αρχική και τελική κατάσταση κατά την απορρόφηση ακτίνων-X. Αυτός ο όρος που περιέχει το σπιν και αφορά την διπολική μαγνητική κατανομή του XMCD είναι αμελητέος καθώς ο κύριος κβαντικός αριθμός της αρχικής και τελικής κατάστασης είναι διαφορετικός. Επομένως μπορούμε σε πρώτη προσέγγιση να υποθέσουμε ότι η αρχική και τελική κυματοσυνάρτηση παραμένουν ορθογώνιες κατά την διαδικασία της απορρόφησης και τα στοιχεία του πίνακα $\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ είναι μηδέν. Εν κατακλείδι μόνο ο πρώτος όρος της 3.165 συμμετέχει στην απορρόφηση ακτίνων-X. Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο η πιθανότητα μετάβασης από την αρχική θέση $|i\rangle$ και την τελική θέση $|f\rangle$ περιγράφεται από τον χρυσό κανόνα του Fermi:

$$\Gamma_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |\langle f | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.166)$$

Όπως και στη προηγούμενη ενότητα κάνουμε την υπόθεση ότι μόνο ένα ηλεκτρόνιο επηρεάζεται κατά την διάρκεια της απορρόφησης των ακτίνων-X, που σημαίνει ότι οι κβαντικοί αριθμοί μόνο ενός ηλεκτρονίου αλλάζουν ενώ τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια παραμένουν ανεπηρέαστα. Ο όρος 3.166 δεν εξαρτάται από το σπιν άρα κατά την απορρόφηση το συνολικό σπιν διατηρείται (Δm_s). Η εξάρτηση της απορρόφησης από το σπιν εισάγεται από την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς είτε στην τελική κατάσταση είτε στην θεμελιώδη κατάσταση. Εν γένει η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιακού είναι ισχυρότερη στις ηλεκτρονικές καταστάσεις κοντά στον πυρήνα από ότι αυτές κοντά στην ζώνη σύμβασης αφού η ισχύς της αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς εξαρτάται από την ισχύ του δυναμικού που ωφίσταται το ηλεκτρόνιο (ή η οπή).

Η χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης 3.165 εξαρτάται από την πόλωση $\boldsymbol{\varepsilon}$ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αν το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας περιστρέφεται γύρω από το διάνυσμα διάδοσης, έχουμε κυκλικά πολωμένο φως. Κάνοντας μια αυθαίρετη σύμβαση για το ποια περιστροφή θεωρείται αριστερόστροφη και ποια δεξιόστροφη ορίζουμε τα εξής δύο διανύσματα πόλωσης:

Για αριστερόστροφα πολωμένο φως:

$$\epsilon^+ = \frac{e_x + ie_y}{\sqrt{2}} \quad (3.167)$$

Για δεξιόστροφα πολωμένο φως:

$$\epsilon^- = \frac{e_x - ie_y}{\sqrt{2}} \quad (3.168)$$

Τα διανύσματα θέσης μπορούν να εκφραστούν σαν

$$r = xe_x + ye_y + ze_z \quad (3.169)$$

και επομένως οι διπολικοί τελεστές έχουν την εξής εξάρτηση από την πόλωση:

$$r \cdot \epsilon^+ = (x + iy) \quad (3.170)$$

$$r \cdot \epsilon^- = (x - iy) \quad (3.171)$$

χρησιμοποιώντας σφαιρικές συντεταγμένες

$$x = r \sin \theta \cos \phi = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^1 - Y_1^{-1}) \quad (3.172)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi = i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_1^1 + Y_1^{-1}) \quad (3.173)$$

$$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{\pi}{3}} r (Y_1^0) \quad (3.174)$$

και οι διπολικοί τελεστές εκφράζονται σαν συνάρτηση των σφαιρικών αρμονικών ως εξής:

$$r \cdot \epsilon^+ = (x + iy) = -r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^1 \quad (3.175)$$

$$r \cdot \epsilon^- = (x - iy) = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^{-1} \quad (3.176)$$

Τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης που είναι μη μηδενικά είναι αυτά που ικανοποιούν τους εξής κανόνες επιλογής:

$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \quad (3.177)$$

και

$$\Delta m_l = m_{lf} - m_{li} = \pm 1 \quad (3.178)$$

όπου το +1 αντιστοιχεί σε αριστερόστροφη πόλωση και το -1 σε δεξιόστροφη.

και

$$\Delta m_s = 0 \quad (3.179)$$

Τέλος η ενεργός διατομή για αριστερόστροφη πόλωση (σ_+) και δεξιόστροφη πόλωση (σ_-) είναι:

$$\sigma_{\pm} = 4\pi^2 \hbar \omega \alpha \sum_{fi} \left| \left\langle i \mid \mp \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^{-1} | f \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.180)$$

το οποίο δίνει την παράμετρο R που είναι επι της ουσίας το σήμα XMCD:

$$R = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \quad (3.181)$$

Οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται για να μην είναι μηδενικός ο παράγοντας R είναι:

1. πρέπει να υπάρχει αλληλεπίδραση σπιν-τροχιακού στην τελική κατάσταση της διέγερσης, είτε λόγω της οπής (*core-hole*) είτε στο φωτοηλεκτρόνιο.
2. μακροσκοπική μαγνήτιση με την διεύθυνση της μαγνήτισης μη κατακόρυφη στην διεύθυνση διάδοσης της εισερχόμενη ακτινοβολίας.
3. μια κυκλικά πολωμένη δέσμη ακτινοβολίας

3.6.3 Κανόνες Αθροίσματος (Sum Rules)

Από το σήμα XMCD γίνεται να προσδιοριστούν οι μέσες τιμές της γωνιακής στροφορμής ' L_z ' και του σπιν ' S_z ' χρησιμοποιώντας δυο μαγνητοοπτικούς κανόνες αθροίσματος. Το τροχιακό μέρος της μαγνητικής ορμής m_L προκύπτει από μια σειρά από παράγοντες όπως η αλληλεπίδραση Coulomb, η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιακού, ο υβριδισμός και η παρουσία κρυσταλλικού πεδίου. Ο κανόνας αθροίσματος για τον υπολογισμό της τροχιακής ορμής για μια μετάβαση από θεμελιώδη κατάσταση με τροχιακό κβαντικό αριθμό I σε ένα τροχιακό σύνενος με τροχιακό κβαντικό αριθμό I' με η λεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:

$$\frac{\int_{J-+J+} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{J-+J+} (\mu^+ - \mu^- + \mu^0) d\omega} = -\frac{\langle 0|L_z|0\rangle}{ln_h} \quad (3.182)$$

όπου n_h είναι ο αριθμός των οπών στο τροχιακό 1 και: ' L_z ' η μέση τιμή της z συνιστώσας του τελεστή της τροχιακής ορμής L . Η ολοκλήρωση γίνεται πάνω στο όθροισμα των J^- και J^+ όπου $J_{\pm} = c \pm 1/2$.

Αντίστοιχα ο κανόνας αυθροίσματος για τον υπολογισμό του σπιν είναι:

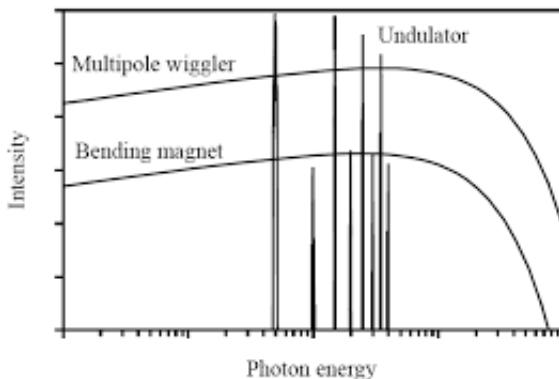
$$\frac{\int_{J+} (\mu^+ - \mu^-) d\omega - \frac{c+1}{c} \int_{J-} (\mu^+ - \mu^-) d\omega}{\int_{J++J-} (\mu^+ - \mu^- + \mu^0) d\omega} = \frac{-2}{3n_h} \left(\langle 0|S_z|0\rangle + \frac{2l+3}{l} \langle 0|T_z|0\rangle \right) \quad (3.183)$$

T_z είναι ο διπολικός μαγνητικός τελεστής ο οποίος περιγράφει την συσχέτιση μεταξύ του σπιν και της ηλεκτρονιακής κατανομής γύρω από το άτομο που απορροφά τις ακτίνες-X. Εν γένει ο όρος ' T_z ' εξαρτάται από την θερμοκρασία και την κρυσταλλική συμμετρία και γενικά είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ακριβώς για ένα σύστημα και επομένως είναι αντικείμενο προσεγγίσεων.

3.7 Ακτινοβολία Σύγχροτρον

Η ακτινοβολία σύγχροτρον είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται από φορτισμένα, ελαφριά σωματίδια (χυρίως ηλεκτρόνια και ποζιτρόνια) που κινούνται με σχετικιστικές ταχύτητες τα οποία αποκλίνουν από την ευθύγραμη πορεία τους λόγω της παρουσίας ενός μαγνητικού πεδίου. Παρόλο που στα πρώτα χρόνια μετά την ανακάλυψη της ακτινοβολίας σύγχροτρον θεωρούνταν απλά ένα παρασιτικό φαινόμενο στη διαδικασία επιτάχυνσης φορτισμένων σωματιδίων, σήμερα αξιοποιείται σε μια τεράστια γκάμα από την φυσική στερεάς κατάστασης μέχρι την βιολογία και την χημεία. Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εγκαταστάσεων σύγχροτρον παγκόσμια με τέταρτης γενιάς εγκαταστάσεις σύγχροτρον να αναπτύσσονται αυτή την περίοδο. Σε μια εγκατάσταση σύγχροτρον επί της ουσίας έχουμε έναν κυκλικό επιταχυντή ηλεκτρονίου όπου το μαγνητικό πεδίο που είναι απαραίτητο για την εκτροπή της δέσμης μεταβάλεται με τον χρόνο με τρόπο που είναι συγχρονισμένος με την αλλαγή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων έτσι ώστε η δέσμη να κινείται σε μία σταθερή τροχιά. Η παραγωγή της ακτινοβολίας σύγχροτρον γίνεται με την χρήση είτε διπολικών μαγνητών που εκτρέπουν απότομα την δέσμη των ηλεκτρονίων (*bending magnets*) είτε συσκευών εισαγωγής (*insertion devices*). Οι συσκευές εισαγωγής (ID) χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες τους *Undulators* και τους *Wigglers*. Οι *Undulators* είναι διατάξεις που εξαγκάζουν την δέσμη των ηλεκτρονίων να ακολουθήσει μια περιοδική κυματιστή τροχιά με αποτέλεσμα το

μέτωπο της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από κάθε εκτροπή των ηλεκτρονίων να συμβάλει δίνοντας έτσι, ενισχυτική συμβολή σε κάποιες ενέργειες όπου έχουμε ισχυρή ακτινοβολία σύγχρονη και ακυρωτική σε άλλες. Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι το φάσμα εκπομπής ενός *Undulator* είναι διακριτό. Ο *Wiggler* είναι μια αρκετά παρόμοια διάταξη με την διαφορά ότι τώρα η δέσμη των ηλεκτρονίων εκτρέπεται πιο πολύ από την συστοιχία των μαγνητών του, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι σε μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους από ότι σε έναν *Undulator*, με αποτέλεσμα να μην έχουμε φαινόμενα συμβολής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Σαν αποτέλεσμα το φάσμα εκπομπής ενός *Wiggler* είναι συνεχές όπως ενός *bending magnet*. Το πλεονέκτημα που έχουν οι *Wigglers* έναντι των *bending magnets* είναι ότι σε κάθε εκτροπή που υφίσταται η δέσμη μέσα σε έναν *Wiggler* ο αριθμός των φωτονίων που εκπέμπονται είναι της ίδιας τάξης όπως σε έναν *bending magnet* άρα εν τω συνόλο ένας *Wiggler* δίνει μια αρκετά πιο λαμπρή ακτινοβολίας από έναν *bending magnet*. Στην εικόνα 3.15 συγχρίνουμε τα φάσματα εκπομπής για τις τρεις πηγές ακτινοβολίας σύγχροτρον. Όπως είναι προφανές οι *Undulators* έχουν την μεγαλύτερη λαμπρότητα και ακολουθούν οι *Wigglers* το συνεχές φάσμα των οποίων είναι πλεονέκτημα σε κάποιες περιπτώσεις όπως σε κάποιες φασματοσκοπικές τεχνικές.



Σχήμα 3.15: Σύγκριση του φάσματος εκπομπής για τις διάφορες πηγές ακτινοβολίας σύγχροτρον

Όπως αναφέρθηκε και πριν η ακτινοβολία σύγχροτρον είναι ένα σχετικιστικό φαινόμενο του οποίου η περιγραφή μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη. Την αλλαγή του μήκους όπως προκύπτει από τον μετασχηματισμό Lorentz και η σχετικιστική μετατόπιση Doppler. Όπως είναι γνωστό όταν μαι ράβδο μήκους L ταξιδεύει με ταχύτητα v προς έναν ακίνητο παρατηρητή τότε αυτός θα δει την ράβδο να έχει μήκος

$$L\sqrt{1-v^2/c^2} = \frac{L}{\gamma} \quad (3.184)$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός και γ ο γνωστός σχετικιστικός παράγοντας Lorentz. Στο αδρανιακό σύστημα των ηλεκτρονίων το μαγνητικό πεδίο του *Undulator* κινείται προς τα ηλεκτρόνια με σχετικιστική ταχύτητα. Αν στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου βλέπουμε μια περίοδο μαγνητών λ_u του *Undulator* τότε τα ηλεκτρόνια παρατηρούν πεδίο μαγνητών λ_u/γ .

Αντίστοιχα για την μετατόπιση Doppler η συχνότητα του φωτός που παρατηρεί ένας στατικός παρατηρητής είναι f . Αντίστοιχα f' είναι η συχνότητα που εκπέμπεται από μια πηγή που κινείται και θ' είναι η γωνία παρατήρησης. Ο τύπος που συνδέει τις δύο συχνότητες είναι:

$$f = \gamma f' (1 - \beta \cos \theta') \quad (3.185)$$

Όταν η πηγή κινείται προς τον παρατηρητή $\theta' = \pi$ ο τύπος γίνεται:

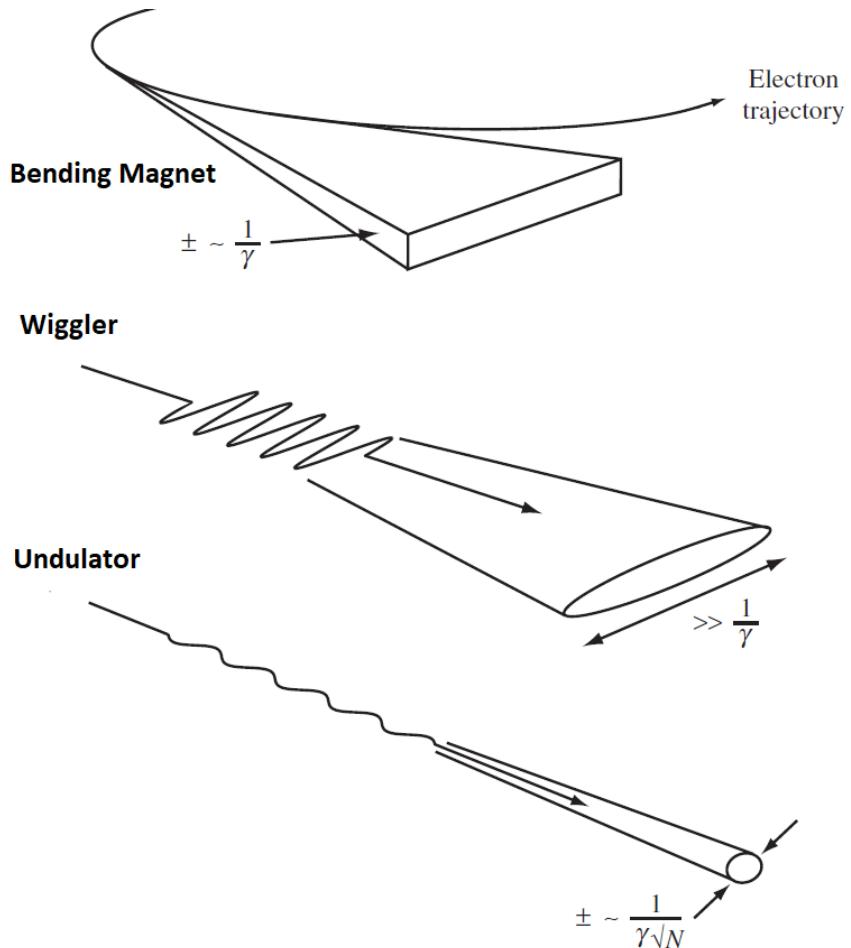
$$f = \gamma f' (1 + \beta) \quad (3.186)$$

Συνδυάζοντας αυτές τις δύο σχέσεις 3.184 και 3.185 προκύπτει ότι το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ακτινοβολία μήκους κύματος λ_u/γ και καθώς ταξιδεύει προς τον παρατηρητή το μήκος κύματος μειώνεται περαιτέρω κατά 2γ . Επομένως το μήκος κύματος που παρατηρείται είναι της τάξης $\lambda_u/2\gamma^2$. Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις σύγχροτρον η ενέργεια της δέσμης είναι της τάξης των μερικών GeV και επομένως η τιμή του παράγοντα γ είναι μερικές χιλιάδες και άρα ένας *Undulator* με περίοδο μαγνητών μερικά εκατοστά θα παράξει ακτινοβολία μήκους κύματος μερικών νανομέτρων. Στο κινούμενο σύστημα αναφοράς του ηλεκτρονίου, το ηλεκτρόνιο ταλαντώνεται αρμονικά και επομένως εκπέμπει την γνωστή ακτινοβολίας δίπολου η οποία έχει μια γωνιακή κατανομή $\sin^2 \theta'$. Σαν αποτέλεσμα της μετατόπισης Doppler η γωνιακή κατανομή μετατρέπεται σε:

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta'}{\gamma (\cos \theta' - \beta)} \quad (3.187)$$

Επομένως το σημείο όπου το ηλεκτρικό δίπολο έχει μηδέν πλάτος ($\theta' = \pi$) συμβαίνει σε γωνία $\theta = 1/\gamma$ όταν $\beta \sim 1$. Επομένως, αφού ο παράμετρος γ είναι της τάξης των χιλιάδων ο παρατηρητής βλέπει την ακτινοβολία να εκπέμπεται σε έναν λεπτό κώνο της τάξης των milliradian. Επιπλέον το μέγιστο της εκπομπής είναι ορθογώνια στην διεύθυνση της επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων και επιτέλους ο κώνος της ακτινοβολίας εκπέμπεται ακτινικά στην κυκλική τροχιά της δέσμης ηλεκτρονίων. Η εικόνα 3.16 για τις διάφορες πηγές ακτινοβολίας σύγχροτρον. Στην περίπτωση των *Undulators* λόγω των φαινομένων συμβολής

ο κώνος της ακτινοβολίας είναι ακόμα πιο στενός κατά έναν παράγοντα \sqrt{N} όπου N είναι ο αριθμός των περιόδων της συσκευής εισαγωγής.



Σχήμα 3.16: Σύγχριση της γωνιακής κατανομής της ακτινοβολίας των πηγών ακτινοβολίας σύγχροτρον

Βιβλιογραφία

- [1] J.F.Nye, ‘Physical properties of Crystals’, *Claderon Press*, Oxford,1957.
- [2] E. Anastassakis and E. Rurstein. *J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 197 I. Vol. 32. pp. 3 13-326.
- [3] E. Anastassakis and E. Rurstein. *J. Phys. Chem. Solids* Pergamon Press 1971. Vol. 32, pp. 563-570.
- [4] E. Anastassakis, E. Rurstein, A. Maradudin and R. Minnick. *Phys. Chem. Solids.* 1972. Vol. 33. pp. 519-531.
- [5] E. Anastassakis, E. Rurstein, A. Maradudin and R. Minnick. *J. Phys. Chem. Solids*, 1972, Vol. 33, pp. 1091- 1103.
- [6] E. Anastassakis and E. Rurstein. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 5, 1972.
- [7] P.Scherrer, *Nachr.Gött.*, 2,98-100(1918).
- [8] M.Hart, ‘Characterization of crystal growth defects in X-ray methods’, *Plenum Press, New York*, 1980.
- [9] B.W.Batterman, H.Cole, *Rev.Mod. Phys*, 36,681, 1966.
- [10] R.A. Young ,’The Rietveld Method’, International Union of Crystallography, Oxford University Press (1993).
- [11] P.B Hirsch, ‘Mosaic structure’, Chapter 6 in Progress in metal physics, *Pergamon, New York*, 1956
- [12] V.M. Kaganer, R. Kohler, M. Schmidbauer, R.Opitz , B.Jenischen, *Phys Rev B*. 55, 1973

Κεφάλαιο 4

Πειραματικές διατάξεις

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο ωα παρουσιαστούν οι βασικές πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή δύον των πειραμάτων. Το μεγαλύτερο μέρος των διατάξεων αφορά το εργαστήριο οπτικής φασματοσκοπίας και το εργαστήριο περίθλασης ακτίνων-X του Τομέα Φυσικής της σχολής ΣΕΜΦΕ. Ένα σημαντικό μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του σύγχροτρον Elettra στην Τεργέστη για τις οποίες ωα δούθον τα βασικά χαρακτηριστικά τους καθώς και οι όποιες διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος μας.

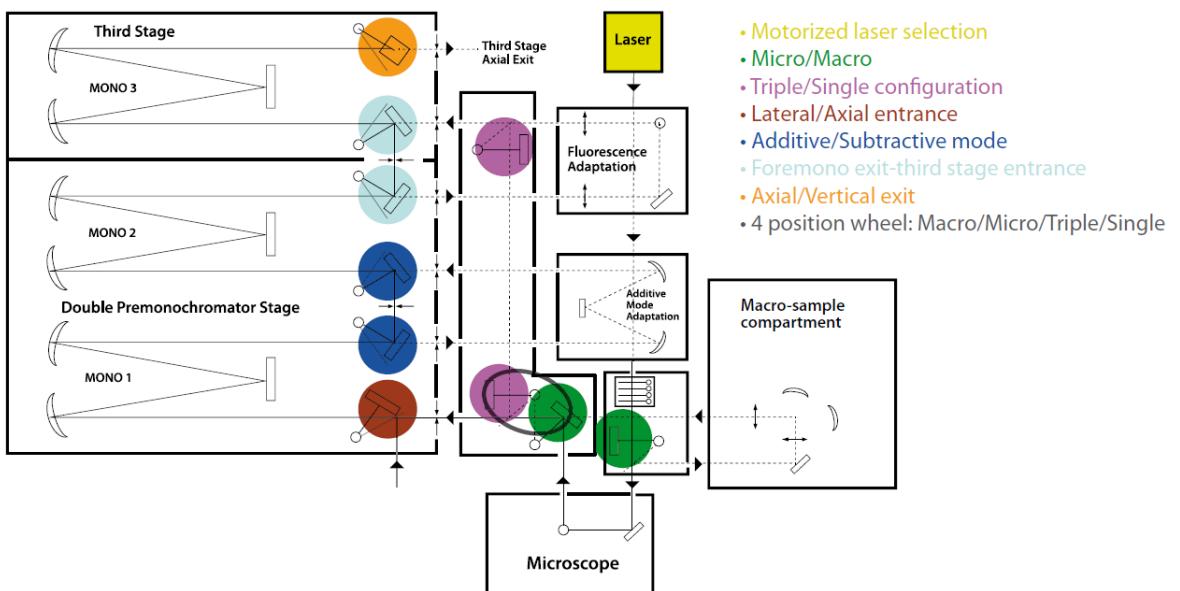
4.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman

Το σύνολο των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων και ο μονοκρύσταλλος ΕΤΟ που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή έγιναν υπό συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών (ως και 80K). Ορισμένα πολυκρυσταλλικά δείγματα μελετήθηκαν και σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ως 80K. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις micro-Raman με *in-situ* εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου μέσω διάταξης η οποία κατασκευάστηκε από εμάς και περιγράφετε παρακάτω. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις micro-Raman με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τόσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου χρησιμοποιήθηκε μια σειρά από μόνιμους μαγνήτες νεοδυμίου. Η λήψη φασμάτων micro-Raman σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις έγινε με ένα τριπλό φασματόμετρο T64000 Jobin-Yvon εφοδιασμένο με καταγραφή

μέσω CCD (Charge Coupled Devise) ψήξεως υγρού αζώτου και μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό x 40 (για τις μετρήσεις σε συνθήκες υψηλών υδροστατικών πιέσεων και ηλεκτρικού πεδίου) ή x100 (για τις μετρήσεις σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης). Για τη οπτική διέγερση των υλικών χρησιμοποιήθηκε laser αερίου Ar+ και ένα laser στερεάς κατάστασης που εκπέμπουν μονοχρωματικό και πολωμένο ορατό φως. Τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ήταν τα 514.5 nm και 532 nm. Για τις μετρήσεις σε υψηλές πιέσεις μέχρι και 8 Gpa, χρησιμοποιήθηκε μια κυψελίδα άκμονος διαμαντιού (K.A.D.) τύπου Merrill- Bassett. Οι μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες (80-300K) έγιναν σε συνθήκες φευδο- υδροστατικότητας με τη χρησιμοποίηση του χρυσού στάτη της Oxford, που θα αναφερθεί παρακάτω, κατάλληλα τροποποιημένου για την τοποθέτηση της κυψελίδας σε αυτόν. Στην παραγραφο αυτή γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των μετρητικών διατάξεων και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και της μεθόδου και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη φασμάτων micro- Raman σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις, καθώς και in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού/μαγνητικού πεδίου.

4.3 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης σκέδασης Raman

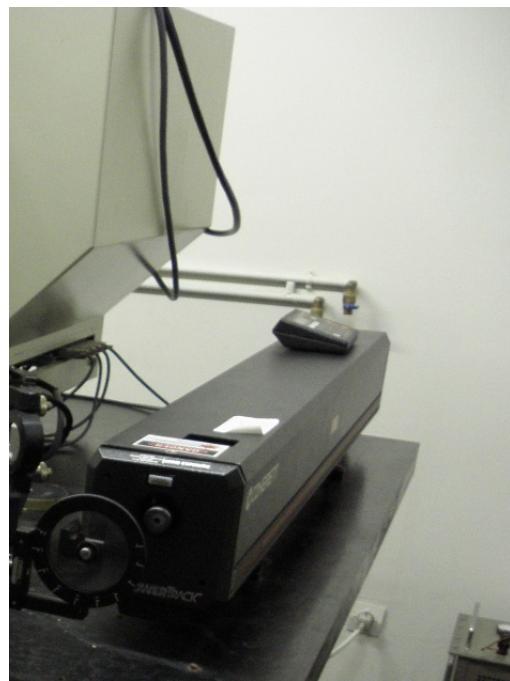
Ένα διάγραμμα της πειραματικής διάταξης φαίνεται στην εικόνα 4.1. Το laser αερίου (εικόνα 4.2), εκτός από το ορατό φως, εκπέμπει και γραμμές πλάσματος (plasma lines) και ένα ασθενές υπόβαθρο (συνεχές φάσμα) από την καθοδική αίγλη, που είναι δυνατόν να βρεθούν στην μετρούμενη Stokes ή anti-Stokes περιοχή του φάσματος. Επιπλέον και το laser στερεάς κατάστασης εκπέμπει παρασιτικές γραμμές στην φασματική περιοχή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας. Για την απόρριψη αυτών των γραμμών πλάσματος και του υποβάθρου η εκπεμπόμενη από το λέιζερ δέσμη διέρχεται από ένα ρυθμιζόμενο φίλτρο διέγερσης (SPEX 1450 Tunable Excitation Filter monochromator) (4.3). Το φίλτρο αυτό αποτελείται από έναν μικρό καθρέπτη ο οποίος αυξάνει τη διάμετρο του ίχνους του λέιζερ στο φράγμα περίθλασης, αφού αυτό ανακλαστεί πρώτα στο μεγάλο καθρέπτη, ένα φράγμα περίθλασης, περιοχής λειτουργίας 400-633 nm, εύρους ζώνης διέλευσης 0.5 nm (ή $17-20 \text{ cm}^{-1}$ αναλόγως του μήκους κύματος), βαθμού απόδοσης 50%, 1200 εγχαράξεων/mm και διαστάσεων $12.7 \times 12.7 \text{ mm}$, το οποίο προκαλεί φασματική διασπορά του εισερχόμενου φωτός λέιζερ και ένα μεγάλο καθρέπτη ο οποίος μετά τη δεύτερη μεγάλη ανάκλαση της δέσμης που έχει πλέον υποστεί διασπορά, εστιάζει και κατευθύνει το φως διαμέσου της σχισμής εξόδου. Οι γραμμές πλάσματος εμποδίζονται από



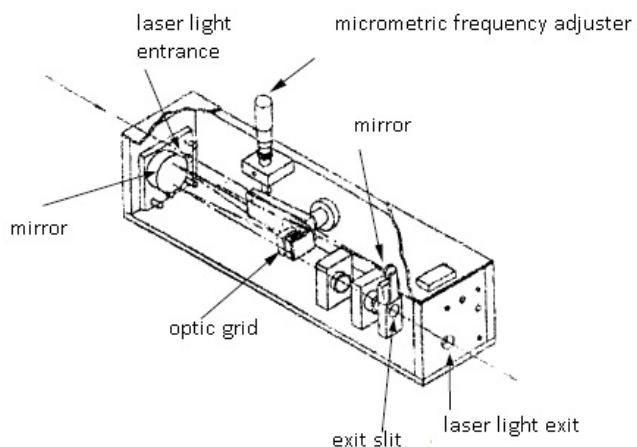
Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη Raman

το σώμα της σχισμής. Η επιλογή του μήκους κύματος επιτυγχάνεται μέσω ενός μικρομετρικού συνδεδεμένου με τη βάση στήριξης του οπτικού φράγματος.

Ένας απορροφητής δέσμης χρησιμοποιείται στην περίπτωση που η φωτεινή ισχύς του λέιζερ δεν μπορεί να μειωθεί κάτω από ένα όριο χωρίς να παρουσιάσει αστάθεια λειτουργίας ή άλλα προβλήματα. Κατόπιν, η δέσμη διέρχεται από έναν περιστροφέα πόλωσης μέσω του οποίου ρυθμίζουμε την κατεύθυνση της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός στο δείγμα. Στη συνέχεια η δέσμη οδηγείται στο μικροσκόπιο, όπου το μεγαλύτερο μέρος της ανακλάται, με τη βοήθεια ενός διαχωριστή δέσμης (beam splitter), στον αντικειμενικό φακό, κάτω από τον οποίο έχει τοποθετηθεί το δείγμα (ή η K.A.Δ., στην περίπτωση μετρήσεων με υψηλές πιέσεις στη θερμοκρασία δωματίου). Ταυτόχρονα σκεδαζόμενο φως συλλέγεται από τον ίδιο φακό και μέσω του διαχωριστή δέσμης οδηγείται στην είσοδο του φασματομέτρου. Στην περίπτωση μετρήσεων σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις, η σκεδαζόμενη δέσμη, πριν την είσοδο της στο φασματόμετρο διέρχεται από μία οπή (pinhole), της οποίας η διάμετρος ρυθμίζεται ανάλογα (συνήθως ελαττώνεται) για την απόρριψη της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από τα διαμάντια της κυψελίδας. Η επιλογή της πόλωσης του σκεδαζόμενου φωτός γίνεται με τη βοήθεια ενός αναλυτή, ο οποίος παρεμβάλλεται στη δέσμη πριν την είσοδό της στο φασματόμετρο. Ο συνδυασμός του αναλυτή με τον περιστροφέα πόλωσης, επιτρέπει την επιλογή των διευθύνσεων πόλωσης του



Σχήμα 4.2: Το laser ιόντων Ar^+ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα micro-Raman

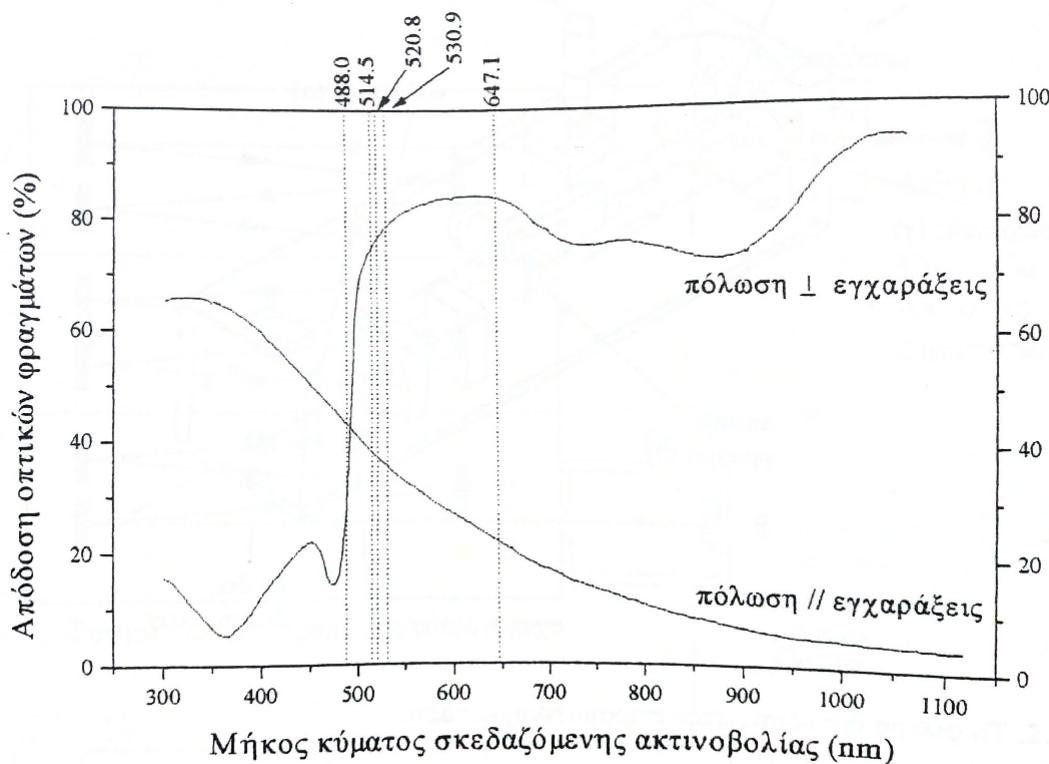


Σχήμα 4.3: Το φίλτρο διέγερσης για την αφαίρεση των γραμμών πλάσματος

σκεδαζόμενου και του προσπίπτοντος φωτός ώστε να συμπίπτουν με ορισμένες κρυσταλλικές διευθύνσεις του δείγματος. Έτσι επιτυγχάνονται οι κανόνες επιλογής της σκέδασης Raman, με τους οποίους καθίσταται δυνατός ο έλεγχος

των στοιχείων του τανυστή Raman των φωτονίων της υπό μελέτη ένωσης. Η απόδοση των οπτικών φραγμάτων είναι διαφορετική όταν η πόλωση του σκεδαζόμενου από αυτά φωτός είναι παράλληλη ή κάθετη στις εγχαράξεις τους. (4.4) και εξαρτάται από το μήκος κύματος της δέσμης laser. Έτσι ανάλογα με τις γεωμετρίες σκέδασης που ενδιαφέρουν κάθε φορά και το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ που επιλέγεται, γίνεται προσπάθεια ώστε ο αναλυτής (μετά από τους απαραίτητους ελέγχους με λήψεις των ίδιων φασμάτων με και χωρίς αναλυτή) να μην χρησιμοποιείται. Αυτή η πρακτική βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα των φασμάτων, καθώς και ο αναλυτής απορροφά προσεγγιστικά τα 2/3 της διερχόμενης από τη σκεδαζόμενη δέσμη. Μέσα στο φασματόμετρο με κατάλληλη περιστροφή των ολογραφικών φραγμάτων περιύλασης, αφού απορριφθεί η ελαστικά σκεδαζόμενη δέσμη (Rayleigh) του laser, επιλέγεται και οδηγείται αναλυμένο επάνω στην υψηλής ευαισθησίας (Ρεύμα σκότους: 1 ηλεκτρόνιο/κυψελίδα/ ώρα) επιφάνεια του CCD εκείνο το τμήμα της σκεδαζόμενης δέσμης που περιέχει τις διεγέρσεις (φωτόνια, μαγνόνια, κλπ.) που ενδιαφέρουν. Ανάλογα με το ποιο μέρος της σκεδαζόμενης δέσμης έχει οδηγηθεί αναλυμένο στον ανιχνευτή, μπορεί να ληφθεί ένα τμήμα του φάσματος Stokes ή anti-Stokes του υλικού. Ο ανιχνευτής τύπου κάμερα CCD είναι μια σύγχρονη, πολύ υψηλής ευαισθησίας, τεχνική πολυκαναλικής καταγραφής δεδομένων που μας επιτρέπει την ταυτόχρονη καταγραφή όλης της φασματικής περιοχής χωρίς να πρέπει να γίνεται μετακίνηση των φραγμάτων κατά την μέτρηση.. Η καταγραφή της αναλυμένης δέσμης εκτελείται πάνω σε μια επιφάνεια χωρισμένη σε πολύ μικρές φωτοευαίσθητες κυψελίδες (pixels). Σε κάθε κυψελίδα αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό φορτίο ανάλογο του αριθμού των προσπίπτοντων σε αυτό φωτονίων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η δισδιάστατη χωρική απεικόνιση των συχνοτήτων της αναλυμένης φωτεινής δέσμης. Επιπλέον, η επιφάνεια του CCD φύγεται με υγρό άζωτο για τη μείωση του ρεύματος σκότους (dark current), δηλαδή του θερμικού θορύβου όταν δεν προσπίπτει καθόλου φως. Το πλήθος και οι διαστάσεις των κυψελίδων του ανιχνευτή (άζονας ενέργειας ή διασποράς 1152 κυψελίδες x 22.5 μm/ κυψελίδα= 25.9mm, άζονας εγκάρσιος στη διασπορά 298 κυψελίδες x 22.5 μm/ κυψελίδα= 6.7 mm) θέτουν όρια στη φασματική περιοχή που μπορεί ταυτόχρονα να σαρωθεί από το φασματόμετρο και καθορίζουν τη διακριτική ικανότητά του. Επειδή, κατ' αναλογία με την ανάλυση λευκού φωτός από πρίσμα, η διασπορά που προκαλούν τα οπτικά φράγματα εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας σε αυτά ακτινοβολίας (αύξουσα συνάρτηση του μήκους κύματος) η φασματική περιοχή που μπορεί ταυτόχρονα να σαρωθεί από το φασματόμετρο εξαρτάται από το μήκος κύματος της γραμμής laser που χρησιμοποιείται. Κατά συνέπεια, το ίδιο ισχύει και για την διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου. Επιπλέον το λογισμικό του φασματόμετρου παρέχει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης των κυψελίδων κατά ομάδες των 2,3,4 κλπ. κυψελίδων κατά μήκος και των δύο αξόνων του ανιχνευτή. Αυτό ση-

μαίνει ότι το φορτίο που μετράται στις κυψελίδες του ανιχνευτή που ανήκουν στην ίδια ομάδα, αθροίζεται και αντιστοιχίζεται σε μία “συνισταμένη κυψελίδα”. Το πλεονέκτημα αυτής της ομαδοποίησης (binning) των κυψελίδων ανά m σε πλήθος είναι ότι βελτιώνει το λόγο σήματος (S , signal) προς θόρυβο (N , noise) του φάσματος, S/N κατά έναν παράγοντα: S/N (binning m) = S/N (binning 1) \sqrt{m} σε σχέση με την ομαδοποίηση ανά μια κυψελίδα. Το μειονέκτημα είναι ότι έτσι ελαττώνεται η διακριτική ικανότητα (ΔI) του φασματομέτρου, προφανώς κατά έναν παράγοντα: ΔI (binning m) = $1/m$ (binning 1). Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ομαδοποίηση ανά μια κυψελίδα μόνο.



Σχήμα 4.4: Απόδοση των οπτικών φραγμάτων του φασματομέτρου ως συνάρτηση του μήκους κύματος για πόλωση του εισερχόμενου μονοχρωματικού φωτός κάθετα και παράλληλα στις εγχαράξεις τους

Στη συνέχεια μια μονάδα επικοινωνίας συνδέει το CCD με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή ελέγχου. Αυτή η μονάδα τροφοδοτεί με ισχύ το CCD και ενισχύει και ψηφιοποιεί το σήμα του, δηλαδή το ηλεκτρικό φορτίο ανά κυψελίδα. Το σήμα, τέλος, αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή με τη μορφή ενός φάσματος, όπου στον ένα άξονα είναι οι συχνότητες (ή οι κυψελίδες) και στον

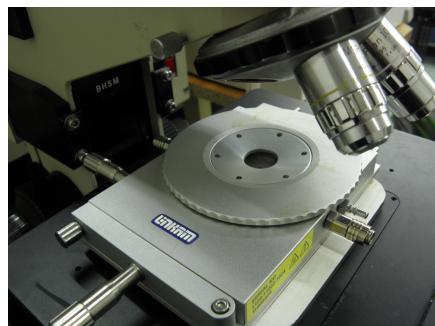
άλλο άξονα η ένταση του φωτός (ή αριθμός φωτονίων/κυψελίδα).

Επιπροσθέτως, όμως πρέπει να αναφερθεί ότι ένα πολύ βασικό στοιχείο για τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση της προσφερόμενης ακρίβειας από το όργανο είναι η βαθμονόμηση του. Καθώς το τμήμα της σκεδαζόμενης δέσμης που προσπίπτει στον φωτοευαίσθητο ανιχνευτή ελέγχεται από τη θέση των φραγμάτων περίθλασης και των διαφόρων σχισμών και τα εξαρτήματα με τη σειρά τους ελέγχονται ή αποτελούνται από διάφορα μηχανικά μέρη, είναι αναμενόμενο να υπάρχουν μικρομεταβολές της φασματικής περιοχής που ανιχνεύεται από το φασματόμετρο. Αυτές οι μεταβολές, της τάξης μερικών cm^{-1} , μπορεί να οφείλονται είτε στις μη γραμμικές μετατοπίσεις των φραγμάτων περίθλασης σε περίπτωση αλλαγής φασματικής περιοχής, είτε σε φαινόμενα διαστολής/συστολής λόγω μεταβολών στη υερμοκρασία δωματίου. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση του χαρακτηριστικού φωτονίου του χρυσταλλικού Si (521 cm^{-1}) από ένα κομμάτι Si που τοποθετείται αντί του δείγματος κάτω από τον αντικειμενικό φακό του μικροσκοπίου, είτε με τη χρήση κάποιας ηλεκτρονικής διέγερσης εκπεμπόμενης από μια λυχνία ευγενούς αερίου (He, Xe, Kr) που τοποθετείται λίγο πριν την είσοδο του φασματομέτρου, σε περίπτωση που η περιοχή λειτουργίας αυτού δεν περιλαμβάνει συχνότητες κοντά στα 521 cm^{-1} . Στις περισσότερες περιπτώσεις η ανιχνευόμενη μετατόπιση ήταν μικρότερη από 0.3 cm^{-1} και δε λαμβανόταν υπόψη, ενώ όταν έφτανε τα $2-3 \text{ cm}^{-1}$, γινόταν άμεσα βαθμονόμηση του οργάνου.

4.4 Περιγραφή και λειτουργία του χρυσενικού συστήματος

Στην παρούσα διατριβή οι μετρήσεις χαμηλών υερμοκρασιών πραγματοποιήθηκαν με την χρήση της κυψελίδας χαμηλών υερμοκρασιών Oxford η οποία κατά την χρήση της βρίσκεται σε κενό και μιας κυψελίδας Linkham στην οποία το δείγμα βρίσκεται σε ατμόσφαιρα αερίου αζώτου (εικόνα 4.5).

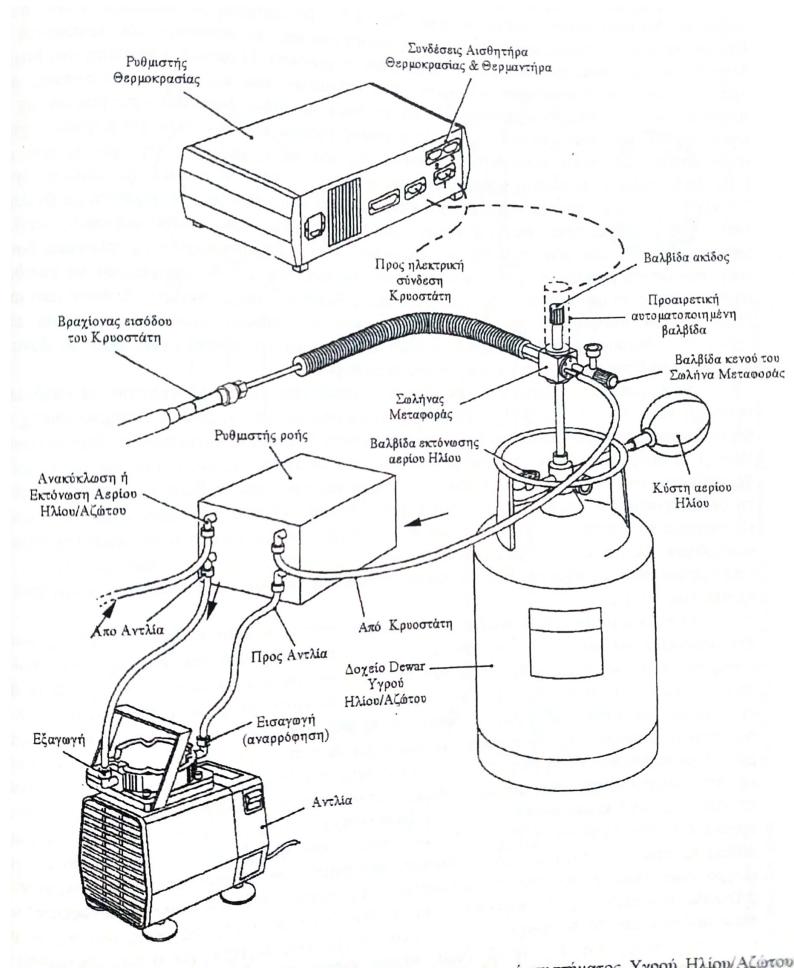
Όπως και σε όλες τις περιπτώσεις μετρήσεων σε χαμηλές υερμοκρασίες, για την αποτελεσματική χρήση του υγρού αζώτου λαμβάνεται μέριμνα κατά το σχεδιασμό ώστε να μειωθεί η εισχώρηση υερμότητας στο σύστημα από τρεις κύριες πηγές: α) Αγωγή υερμότητας από αέρια-περιορίζεται με τη δημιουργία κενού στο χώρο του δείγματος, β) Αγωγή από μεταλλικά μέρη περιορίζεται με τη χρήση υλικών χαμηλής υερμικής αγωγιμότητας και υψηλής μηχανικής αντοχής για τη μεταφορά του υγρού αζώτου υπό κενό. Το μέσο μεταφοράς, συνήθως σωλήνας, έχει την ελάχιστη δυνατή διατομή και το μέγιστο δυνατό μήκος λαμβάνοντας υπ' όψιν τους περιορισμούς στις διαστάσεις. Η ενθαλπία του εκτονουμένου αερίου χρησιμοποιείται για την ελαχιστοποίηση της εισαγόμενης



Σχήμα 4.5: Ο κρυοστάτης της Linkham

από το περιβάλλον θερμότητας, γ) Αγωγή από ακτινοβολία, το φορτίο θερμότητας από ακτινοβολία περιορίζεται σε ανεκτά επίπεδα με την εισαγωγή μιας μεταλλικής θωράκισης που διατηρείται σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία.

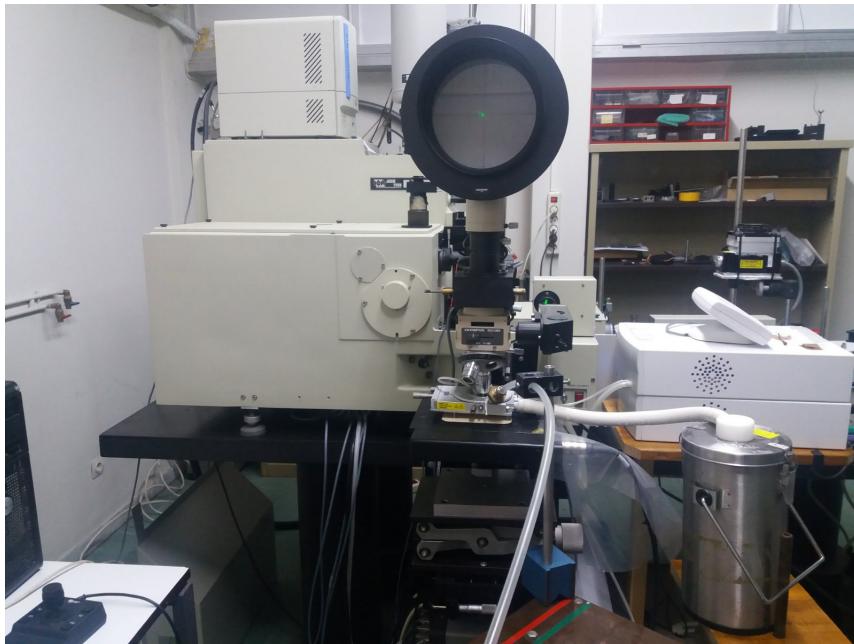
Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν κρυοστάτες ανοικτού κυκλώματος (ή συνεχούς ροής), του οποίου η ολοκληρωμένη αναπαράσταση του κρυοστάτη της Oxford φαίνεται στην εικόνα 4.8. Οι κρυοστάτες ανοικτού κυκλώματος δεν διαθέτουν εσωτερική αποθήκη για την κρυογενική ουσία (υγρό ή αέριο). Το ρευστό παρέχεται διαφορώς στον κρυοστάτη με ελεγχόμενο τρόπο από ένα ξεχωριστό δοχείο αποθήκευσης μέσω ενός μονωμένου σωλήνα μεταφοράς. Ο σωλήνας μεταφοράς, με τη βοήθεια υποπίεσης μέσω μίας αντλίας, οδηγεί το υγρό άζωτο σε έναν εναλλάκτη θερμότητας (συνήθως κατασκευασμένο από χαλκό) κοντά στο χώρο του δείγματος. Το ρευστό, σε αέρια πλέον φάση, επιστρέφοντας από τον εναλλάκτη ψύχει τη θωράκιση ακτινοβολίας του συστήματος και ρέει εκτός του κρυοστάτη. Ένας αισθητήρας θερμοκρασίας και ένα θερμαντήρας, τοποθετούνται στον εναλλάκτη και χρησιμοποιούνται από έναν ρυθμιστή θερμοκρασίας για την εξισορρόπηση της ψυκτικής ισχύος της κρυογενικής ουσίας και τον έλεγχο της θερμοκρασίας πάνω στο δείγμα. Η θερμοκρασία στον εναλλάκτη μπορεί να διατηρηθεί σταθερή σε οποιαδήποτε θερμοκρασία πάνω από το σημείο βρασμού της κρυογενικής ουσίας. Οι κρυοστάτες στην παρούσα διατριβή λειτουργησαν με υγρό άζωτο. Με το υγρό άζωτο μπορούν να επιτευχθούν ονομαστικές θερμοκρασίες μέχρι 71K. Ένα σχεδιάγραμμα του συστήματος κυκλοφορίας άζωτου της Oxford φαίνεται στην εικόνα 4.6. Στην περίπτωση του κρυογενικού συστήματος της Linkham το εξωτερικό δοχείο αποθήκευσης του άζωτου και ο σωλήνας μεταφοράς φαίνονται στην εικόνα 4.7 ενώ η αντλία υποπίεσης είναι ενσωματωμένη στην κεντρική μονάδα του κρυογενικού που φαίνεται στην εικόνα 4.7.



Σχήμα 4.6: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης κυκλοφορίας υγρού αζώτου του χρυογενικού συστήματος της Oxford

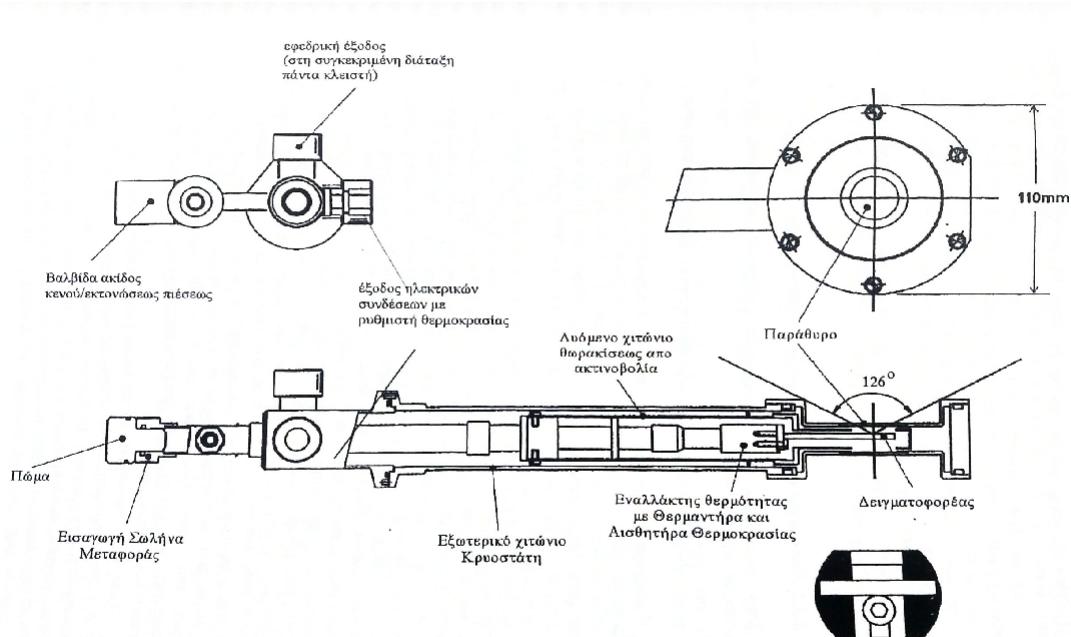
4.4.1 Περιγραφή του χρυογενικού συστήματος

Ένα σχήμα του χρυοστάτη της Oxford, που είναι ειδικά κατασκευασμένος για οπτικές μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών, φαίνεται στην εικόνα 4.8. Το δείγμα τοποθετείται πάνω στον δειγματοφορέα, ο οποίος έχει ρυθμιζόμενη απόσταση από το παράθυρο του χρυοστάτη. Ο δειγματοφορέας είναι προσδεδεμένος πάνω στον εναλλάκτη. Η οπτική πρόσβαση στο δείγμα γίνεται μέσω των



Σχήμα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης κυκλοφορίας υγρού αζώτου του κρυογενικού συστήματος της Linkham

παραθύρων. Ο χώρος του δείγματος και το χιτώνιο προστασίας από ακτινοβολία είναι θερμικά μονωμένα από το θερμοκρασίας δωματίου περιβάλλον με το εξωτερικό χιτώνιο του κρυοστάτη. Αυτός ο χώρος τίθεται υπό κενό προτού αρχίσει η ψύξη στον κρυοστάτη, αλλά προστατεύεται κατά της απότομης αύξησης της πίεσης από μια βαλβίδα εκτόνωσης που είναι ταυτόχρονα και η βαλβίδα μέσω της οποίας αντλείται ο χώρος. Το κενό της τάξης των 10^{-5} mbar (τιμή κενού κοντά στην αντλία), διατηρείται με άντληση καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης, με τη βοήθεια μίας turbo-μοριακής αντλίας υποστηριζόμενης από μία μηχανική περιστροφική αντλία με κρυοπαγίδα (η τελευταία βοηθά στην παγίδευση μορίων, π.χ. ελαίου της μηχανικής αντλίας, που θα μπορούσαν να κινηθούν αντίθετα προς τη φορά αντλησης). Ο κρυοστάτης διαθέτει δύο παράθυρα. Καθένα από αυτά είναι μόνιμα προσαρμοσμένο στη φλάντζα του εξωτερικού χιτωνίου, η οποία είναι κατάλληλα διαμορφωμένη για να επιτρέπει στο δείγμα να τοποθετηθεί όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην εσωτερική επιφάνεια του παραθύρου. Ο συγκεκριμένος σωλήνας μεταφοράς που χρησιμοποιήθηκε (εικόνα 4.6) έχει σχεδιασθεί για λειτουργία με πολύ χαμηλές απώλειες. Το κατακόρυφο άκαμπτο στέλεχος του σωλήνα βυθίζεται αργά έως ότου έλθει σε επαφή με τον πυθμένα του δοχείου (dewar), ενώ το άλλο άκαμπτο άκρο του εισάγεται στην υποδοχή του κρυοστάτη μέχρι να έλθει σε επαφή με τον εναλλάκτη. Με αυτόν τον



Σχήμα 4.8: Σκαρίφημα του χρυοστάτη της Oxford (πλάγια όψη και μερική άνοιψη)

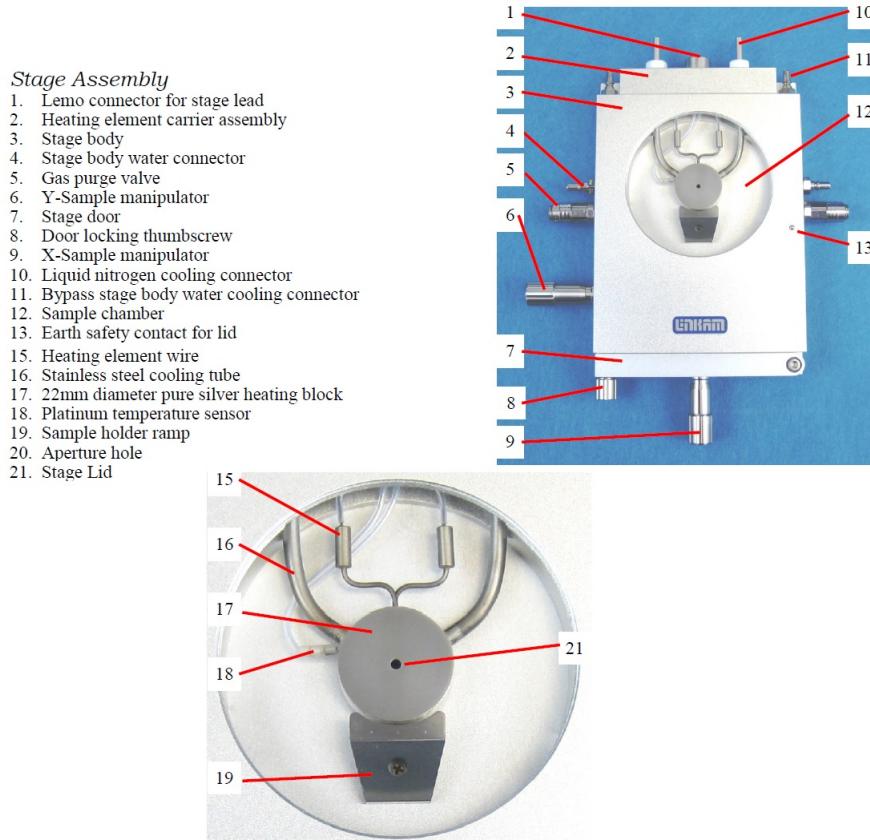
τρόπο, ο χώρος πάνω από την επιφάνεια του υγρού αζώτου στο δοχείο αποθήκευσης διατηρείται σε πίεση κοντά στην ατμοσφαιρική. Μια αντλία αερίου ροής δημιουργεί υποπίεση (ως προς την ατμοσφαιρική). Η διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται με την αναρρόφηση της αντλίας μεταξύ του δοχείου αποθήκευσης και του σωλήνα επιστροφής από “χρυοστάτη”, εξαναγκάζει τη ροή του υγρού χρυογενικού από το δοχείο έως τον εναλλάκτη όπου έχουμε και εξαέρωση του χρυογενικού υγρού καθώς έρχεται σε επαφή με τον εναλλάκτη που βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία. Το ψυχρό αέριο εκτονούμενο από τον χρυοστάτη ρέει κατά μήκος του σωλήνα μεταφοράς και η ενθαλπία του αερίου χρησιμοποιείται για τη θερμική θωράκιση της ροής του υγρού μέσα στον σωλήνα από το περιβάλλον. Ο σωλήνας μεταφοράς διαμέτει χώρο που παραμένει υπό κενό, της τάξης των 10^{-4} mbar (τιμή κενού κοντά στην αντλία), μέσω μίας βαλβίδας εκκένωσης όμοιας με αυτή του χρυοστάτη. Για τη σωστή και οικονομική λειτουργία του χρυοστάτη αυτό το κενό πρέπει να ελέγχεται μία φορά το μήνα ή και συχνότερα και πάντα πρίν την ενάρξη μίας σειράς μετρήσεων.

Η αντλία (εικόνα 4.6) χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της ροής δια μέσου του κρυοστάτη. Είναι μια αντλία διαφράγματος που λειτουργεί χωρίς έλαιο λίπανσης με ονομαστική παροχή 42 lt/min και διαρροή αέρα $^{\circ} 10 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Ο ρυθμιστής ροής, για τον έλεγχο της ροής της κρυογενικής ουσίας δια μέσου του κρυοστάτη, διαθέτει μια βαλβίδα για την αυξομείωση της υποπίεσης κοντά στην είσοδο της αντλίας, μαζί με έναν μετρητή αυτής της υποπίεσης (μανόμετρο με αναφορά την ατμοσφαιρική πίεση). Υπάρχει επίσης ένας μετρητής ροής μετά την έξοδο του κρυογενικού αερίου από την αντλία, βαθμονομημένος σε 1/h (λίτρα/ώρα) υγρού ηλίου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διατριβής χρησιμοποιήθηκε μόνο υγρό αζωτοεπομένως, λόγω του διαφορετικού ιεζώδους οι ενδείξεις του ροομέτρου, πρέπει να διαιρούνται δια του 2 για να λαμβάνεται υπόψιν η διαφορετική πυκνότητα του αερίου αζώτου.

Ο κρυοστάτης της Linkham έχει πιο απλή κατασκευή (εικόνα 4.9). Το δείγμα τοποθετείται πάνω στον εναλλάκτη μέσα στον οποίον γίνεται η κυκλοφορία του υγρού αζώτου το οποίο αποθηκεύεται σε εξωτερικό δοχείο. Η κυκλοφορία του αζώτου επιτυγχάνεται με τον δημιουργία υποπίεσης. Μέρους του αζώτου που εξατμίζεται διοχετεύεται στο εσωτερικό της κυψελίδας ώστε να διατηρείται μια ατμόσφαιρα κατά το δυνατόν χαμηλή σε υδρατμούς ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία κρυσταλλών πάγου κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Για να αποφύγουμε την δημιουργία πάγου στην αρχή των μετρήσεων διοχετεύουμε στο εσωτερικό της κυψελίδας αέριο αζωτοεπομένως μέχι την μέγιστη δυνατή πίεση που παρέχει η συσκευή αφήνοντας ανοιχτή μια άπω τις πλαϊνές βαλβίδες με σκοπό να εξέλιθει το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας που έχει παγιδευτεί μέσα στην κυψελίδα.

Στις μονάδες ελέγχου και των δύο κρυοστατών υπάρχει ένας ρυθμιστής θερμοκρασίας που συνδέεται με τον κρυοστάτη με κατάλληλη υποδοχή. Είναι βαθμονομημένος σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης του θερμοζεύγους που βρίσκεται μέσα στον κρυοστάτη (καμπύλη αντιστοιχίας θερμοκρασίας- τάσης). Ο ρυθμιστής θερμοκρασίας μετατρέπει έτσι το σήμα της τάσης που λαμβάνει από το θερμοζεύγος στη σωστή θερμοκρασία στην ουδόνη του και είναι σε θέση να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία (σε περίπτωση που αυτή είναι διαφορετική από την χαμηλότερη που μπορεί να επιτύχει το σύστημα) ελέγχοντας τον θερμαντήρα του κρυοστάτη μέσω ενός συστήματος αυτόματου ελέγχου.



Σχήμα 4.9: Βασικά μέρη του χρυοστάτη Linkham

4.5 Μετρήσεις σε συνθήκες υψηλών υδροστατικών πιέσεων

Στην παράγραφο αυτή γίνεται μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη φασμάτων micro-Raman σε υψηλές υδροστατικές πιέσεις.

4.5.1 Η Κυψελίδα Ακμονος Διαμαντιού

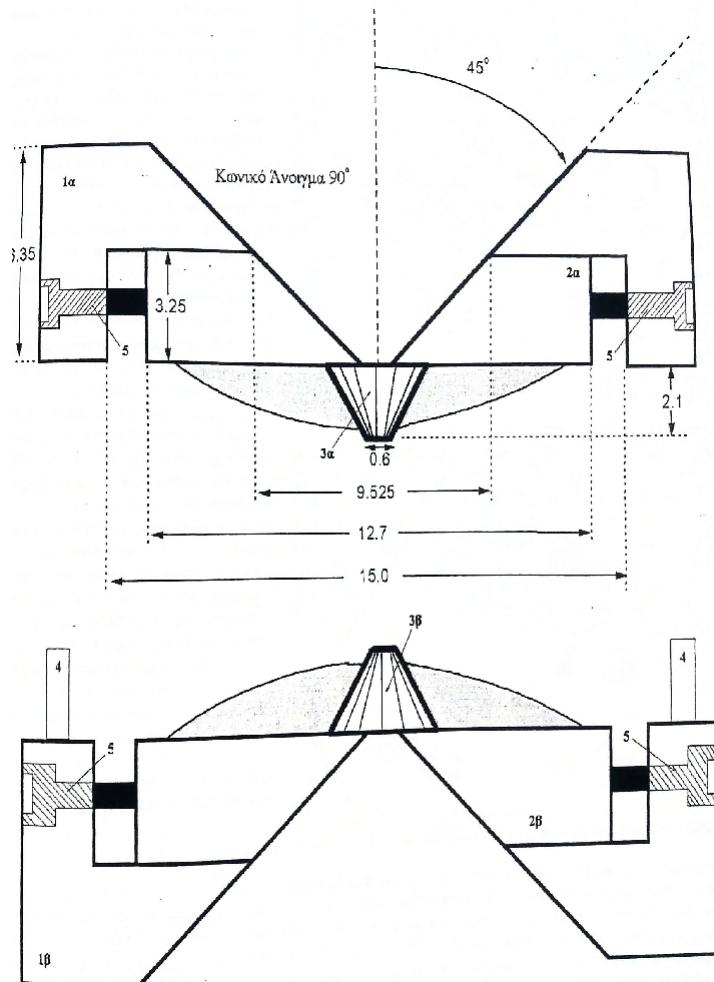
Η βασική αρχή της Κ.Α.Δ. (DAC) είναι πολύ απλή. Ένα μεταλλικό παρέμβυσμα, με μια μικρή οπή στο κέντρο του, τοποθετείται μεταξύ των επιπέδων και παράλληλων επιφανειών των δύο αντιθέτως κείμενων διαμαντιών. Στην οπή του παρεμβύσματος τοποθετείται ένα μικρό κομμάτι δείγματος και ένα, ακόμη μικρότερο, κομμάτι (μεγέθους περίπου 20 μm) του υλικού που χρησιμοποιείται

για τη βαθμονόμηση της πίεσης (στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε Si ή GaP). Τέλος, η οπή γεμίζεται με το μέσο μετάδοσης (υγρό ή αέριο) της υδροστατικής πίεσης (στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε μείγμα μεθανόλης- αιθανόλης σε αναλογία 4:1). Το δείγμα υπόκειται σε πίεση όταν μια εξωτερική δύναμη ασκείται στις βάσεις των δύο διαμαντιών έτσι ώστε να σπρώχνονται τα δύο αντιθέτως κείμενα διαμάντια το ένα ως προς το άλλο.

Μέχρι τώρα έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι Κ.Α.Δ., που κατατάσσονται, όμως, σε πέντε μεγάλες κατηγορίες με βάση (α) τον τρόπο με τον οποίο παράγεται η εξωτερική δύναμη που σπρώχνει τα διαμάντια και (β) τους διαφορετικούς μηχανισμούς που μπορούν να σχεδιαστούν για την ευθυγράμμιση των ακμόνων. Η Κ.Α.Δ. που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα υψηλών πιέσεων της εργασίας αυτής είναι η κυψελίδα τύπου Merrill-Bassett, σχεδιάγραμμα της οποίας φαίνεται στην εικόνα 4.10. Η κυψελίδα αυτή είναι φτιαγμένη από ανοξείδωτο ατσάλι και το σχήμα της είναι τριγωνικό, με τις τρεις γωνίες στρογγυλεμένες. Το μήκος από τη βάση του τριγώνου ως το κέντρο καμπυλότητας είναι 31.5 mm, ενώ το πάχος της, με τα διαμάντια στη θέση τους, είναι 17.5 mm.

Στην εικόνα 4.10 φαίνονται τα μέρη από τα οποία αποτελείται η Κ.Α.Δ. τύπου Merrill-Bassett. Αρχικά, έχουμε τις πλατίνες (*platens*) (εικόνα No1α και 1β 4.10), από ανοξείδωτο ατσάλι, πάνω στις οποίες στηρίζονται τα ατσάλινα δισκία (εικόνα 4.10) που, με τη σειρά τους, αποτελούν τις βάσεις στήριξης των διαμαντιών (No 3α και 3β, εικόνα 4.10). Η κάθε πλατίνα έχει πάχος 6.35 mm. Στην κάτω πλατίνα (No1β εικόνα 4.10) είναι συμμετρικά στερεωμένοι (συμμετρία ως προς τον 3ης τάξης άξονα που διέρχεται από το κέντρο της πλατίνας) τρεις ατσάλινοι άξονες κυλινδρικού σχήματος, ύψους 9.05 mm και διαμέτρου 3.25 mm, και σε απόσταση 19.20 mm μεταξύ τους έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα ισοσκελές τρίγωνο (No4 εικόνα 4.10). Η επάνω πλατίνα (No1α εικόνα 4.10) (επίσης πάχους 6.35 mm) έχει τρεις οπές, διαμέτρου 3.25 mm (No1 εικόνα 4.10), στις αντίστοιχες συμμετρικές θέσεις με αυτές των κυλινδρικών άξονων της κάτω πλατίνας, έτσι ώστε οι άξονες αυτοί να διέρχονται ακριβώς από αυτές. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε την όσο το δυνατόν καλλίτερη διατήρηση της παραλληλίας των πλατινών (και κατ' επέκταση των διαμαντιών), όταν αυτές πλησιάζουν μεταξύ τους κατά την εφαρμογή της πίεσης.

Στις δύο πλατίνες υπάρχουν ακόμη τρεις οπές, επίσης συμμετρικά ανοιγμένες (συμμετρία ως προς τον 3ης τάξης άξονα που διέρχεται από το κέντρο της πλατίνας) ώστε να σχηματίζουν ισοσκελές τρίγωνο. Από κάθε οπή διέρχεται μια βίδα με κεφαλή τύπου Allen, που σφίγγοντας την κάθε βίδα διαδοχικά την μια μετά την άλλη επιτυγχάνουμε την παραγωγή της πίεσης. Στην εικόνα 4.10 (No5) παρατηρούμε ακόμη τρεις βίδες, σε κάθε πλατίνα, με κεφαλή τύπου Allen. Ο άξονας της κάθε βίδας είναι παράλληλος προς τα επίπεδα των πλατινών. Οι βίδες αυτές, αφενός μεν, αποτελούν τα στηρίγματα των ατσάλινων δισκίων (No2 εικόνα 4.10), που, όπως είπαμε είναι οι βάσεις στήριξης των διαμαντιών)



Σχήμα 4.10: Απλό σχέδιο της κυψελίδας Merrill-Bassett που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων υψηλών υδροστατικών πιέσεων

και αφετέρου, σε περίπτωση αποκόλλησης των διαμαντιών, χρησιμοποιούνται για να επιτύχουμε παράλληλες μικρομετατοπίσεις των δισκίων, είτε σφίγγοντας είτε χαλαρώνοντας τις βίδες, ώστε να επαναφέρουμε τις "ενεργές" επιφάνειες των διαμαντιών την μια πάνω στην άλλη με τέτοιο τρόπο ώστε να ταυτίζονται οι δύο 20ης τάξης άξονες συμμετρίας των διαμαντιών και η επιφάνεια του ενός να είναι στραμμένη ως προς την άλλη κατά $1/2 \times 360\text{μοίρες}/20 = 9$ μοίρες. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη, καθώς στην αντίθετη περίπτωση υπάρχει μεγάλος κίνδυνος καταστροφής των διαμαντιών λόγω των τάσεων που μπορούν να αναπτυχθούν, ιδιαίτερα σε μεγάλες πιέσεις. Η μεταλλική βάση με την βοήθεια της οποίας στηρίζεται το παρέμβυσμα στο κάτω διαμάντι, έχει στο κέντρο της μια

οπή διαμέτρου 5.9 mm, δηλαδή, λίγο μικρότερη από αυτή του παρεμβύσματος έτσι ώστε να στηρίζεται το παρέμβυσμα. Για τη καλύτερη σταθερότητα του παρεμβύσματος συνήθως χρησιμοποιείται και μια κοινή κόλλα, στην περίπτωση μετρήσεων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ή κόλλα κενού, στην περίπτωση μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η βάση αυτή τοποθετείται ανάμεσα στις δύο πλατίνες και, για το λόγο αυτό, έχει επιπλέον, δύο τριάδες οπών έτσι ώστε να διέρχονται οι τρεις ατσάλινοι άξονες της κάτω πλατίνας και οι τρεις βίδες που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή της πίεσης.

4.5.2 Διαμάντια

Τα διαμάντια που χρησιμοποιούνται στις K.A.D. προέρχονται συνήθως από πολύτιμους λίθους σε κοπή μπριγιάν (brilliant-cut). Κύριος σκοπός είναι η μικρότερη δυνατή απώλεια βάρους και ο σχηματισμός γωνιών ολικής ανάκλασης, για μεγαλύτερη φωτεινότητα. Συνήθως, οι δυο άκμονες διαμαντιού της ίδιας K.A.D. είναι όμοιοι ως προς το σχήμα και εμβαδό των επιπέδων επιφανειών τους. Όμως υπάρχουν και εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα, στην περίπτωση της K.A.D. τύπου Bassett, όπου χρησιμοποιούνται δύο διαμάντια όμοια ως προς το βάρος (1/8 καράτια) αλλά με διαφορετικές επίπεδες επιφάνειες (0.5-0.3 mm έναντι 1.8 mm). Ακόμη πρέπει να σημειωθεί ότι, σημαντικό ρόλο παίζει και το χρώμα του διαμαντιού το οποίο καθορίζεται από τις προσμίξεις αζώτου ή βορίου. Τα διαμάντια με προσμίξεις είναι, γενικά, ανθεκτικότερα σε διατμητικές τάσεις, όμως εμφανίζουν εκτεταμένη φωταύγεια (luminescence). Γενικά, η φωταύγεια δεν αποτελεί εμπόδιο στις μετρήσεις περιύλασης ακτίνων-X. Όμως, σε οπτικές μετρήσεις, όπως είναι οι μετρήσεις Raman, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, καθώς η φωταύγεια που δημιουργείται εξαίτιας της σκέδασης του φωτός από τα διαμάντια, εμφανίζεται ως ένα υψηλό υπόβαθρο (background) στα φάσματα, που πολλές φορές υπερκαλύπτει το σήμα της σκέδαζόμενης κατά Raman ακτινοβολίας. Μια λύση στο πρόβλημα της φωταύγειας των οπτικών μετρήσεων είναι τα εντελώς καθαρά διαμάντια, τα οποία δεν εμφανίζουν καθόλου φωταύγεια, αλλά είναι όμως πολύ σπάνια και συνεπώς έχουν υπερβολικά υψηλό κόστος. Για αυτό, στην κυψελίδια της εργασίας αυτής τοποθετήθηκαν διαμάντια τύπου I, τα οποία επιδεικνύουν υψηλή διάδοση (high transmittance) στην περιοχή του ορατού φωτός, γεγονός που επιτρέπει την εκπεμπόμενη από το λείζερ δέσμη φωτός να προσεγγίσει το υπό μελέτη δείγμα, που βρίσκεται στην οπή του παρεμβύσματος. Τέλος, η “ενεργή” επιφάνεια και η τράπεζα των διαμαντιών αυτής της εργασίας έχουν σχήμα εικοσαγώνου με μήκος διαγωνίου 0.6 και 4 mm, αντίστοιχα, ενώ, το ύψος του κάθε άκμονα είναι 2.1 mm (εικόνα 4.10) και ζυγίζει 1/6 καράτια.

4.5.3 Παρέμβυσμα

Το παρέμβυσμα είναι ένα μεταλλικό κυκλικό δισκίο που χρησιμοποιείται για την συγκράτηση του μέσου μετάδοσης της υδροστατικής πίεσης. Επιπλέον, δρα και ως δακτύλιος στήριξης, εμποδίζοντας τυχόν αποτυχία των ακμόνων εξαιτίας συγκέντρωσης τάσεων (stress) στις άκρες των “ενεργών” επιφανειών, επειδή προεξέχει γύρω από τα διαμάντια.

4.5.4 Μέσα μετάδοσης της υδροστατικής πίεσης

Λέγοντας μέσο μετάδοσης υδροστατικής πίεσης εννοούμε το μέσο που μεταδίδει ομοιόμορφα την πίεση προς όλες τις κατευθύνσεις. Το μέσο αυτό πρέπει να είναι σε ρευστή μορφή και να μην αντιδρά χημικά με το υπό μελέτη υλικό. Τα υδροστατικά όρια ρευστών που χρησιμοποιούνται ως μέσα μετάδοσης πίεσης έχουν καθοριστεί με τη βοήθεια μικρών κομματιών ρουμπινιού, που τοποθετούνται στην οπή του παρεμβύσματος, η οποία αφού γεμίσει με το υπό μελέτη μέσο μετάδοσης, “σφραγίζεται” με τον πάνω ακμονα[1]. Η υδροστατικότητα ελέγχεται, καταρχάς, με το πλάτος των γραμμών Raman του ρουμπινιού (ή του Si). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το πλάτος των γραμμών Raman του Si και του GaP για τον έλεγχο της υδροστατικότητας. Ο λόγος που δεν χρησιμοποιήθηκε ρουμπίνι για την ευθυγράμμιση της πίεσης είναι ότι για να πάρουμε το φάσμα του ρουμπινιού, έπρεπε να γίνεται συνεχώς αλλαγή της φασματικής περιοχής, που αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μετατόπιση των ολογραφικών φραγμάτων του φασματομέτρου και συνεπώς την απευθυγράμμιση του οργάνου. Αν υπάρχει διαπλάτυνση των γραμμών του ρουμπινιού (ή του Si) σημαίνει ότι υπάρχει άρση της υδροστατικότητας. Επιπλέον, μετρώντας την τιμή της πίεσης από όλα τα κομμάτια του ρουμπινιού (ή του Si) που έχουν κατανεμηθεί μέσα στην οπή ελέγχεται η ομοιογένεια στην μετάδοση της πίεσης. Έτσι λοιπόν, ανάλογα έχει βρεθεί ότι, το μίγμα μεθανόλης-αιθανόλης, αναλογίας 4:1, παραμένει υδροστατικό για πιέσεις μέχρι και περίπου 10 GPa [2], σε θερμοκρασία δωματίου. Δεδομένου ότι η K.A.D. της παρούσης διατριβής προσεγγίζει πιέσεις της τάξης των 8 GPa, το μίγμα μεθανόλης- αιθανόλης 4:1 ήταν το μέσο μετάδοσης που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των φασμάτων micro-Raman της εργασίας αυτής, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

4.5.5 Βαθμονόμηση της υδροστατικής πίεσης

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η ενέργεια της κορυφής του Si και του GaP για βαθμονόμηση της υδροστατικότητας. Λεπτομέρειες για την

απόκριση των δυο υλικών σε συνθήκες υδροστατικών πιέσεων βλέπε τις αναφορές [3],[4].

4.5.6 Μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων σε θερμοκρασία δωματίου

Στις μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων σε θερμοκρασία δωματίου η Κ.Α.Δ. τοποθετείται κάτω από το μικροσκόπιο του τριπλού φασματομέτρου. Στο μικροσκόπιο προσαρμόζεται φακός μεγέθυνσης x 40. Η πιθανότητα της τοπικής θέρμανσης των δειγμάτων από την δέσμη του λέιζερ θεωρείται μικρή. Βέβαια, για να αποκλειστεί εντελώς το ενδεχόμενο τοπικής θέρμανσης, το επίπεδο της ισχύος της δέσμης πάνω στο δείγμα διατηρείται πάντα κάτω από 2 mW.

4.5.7 Μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες

Για τις μετρήσεις υψηλών πιέσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες (ως 80K) η Κ.Α.Δ. προσαρμόζεται μέσα στον κρυοστάτη της Oxford (εικόνα 4.11) και στο μικροσκόπιο τοποθετείται ο φακός μεγέθυνσης x40. Το μέσο μετάδοσης της πίεσης είναι επίσης ένα μείγμα μεθανόλης- αλκοόλης 4:1. Ακόμη, χρησιμοποιούνται τρία μικρά κομμάτια κρυσταλλικού πυριτίου, το ένα εντός της Κ.Α.Δ., το δεύτερο εκτός της Κ.Α.Δ. αλλά εντός του κρυοστάτη και το τρίτο σε κανονικές συνθήκες, έτσι ώστε να μπορεί να γίνεται η βαθμονόμηση της πίεσης, να διαχωρίζεται η επίδραση της πίεσης από αυτήν των χαμηλών θερμοκρασιών και, επιπλέον, να ελέγχεται και να διορθώνεται, όταν είναι απαραίτητο, τυχόν απευθυγράμμιση του φασματομέτρου κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης.

4.6 Μετρήσεις Raman με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

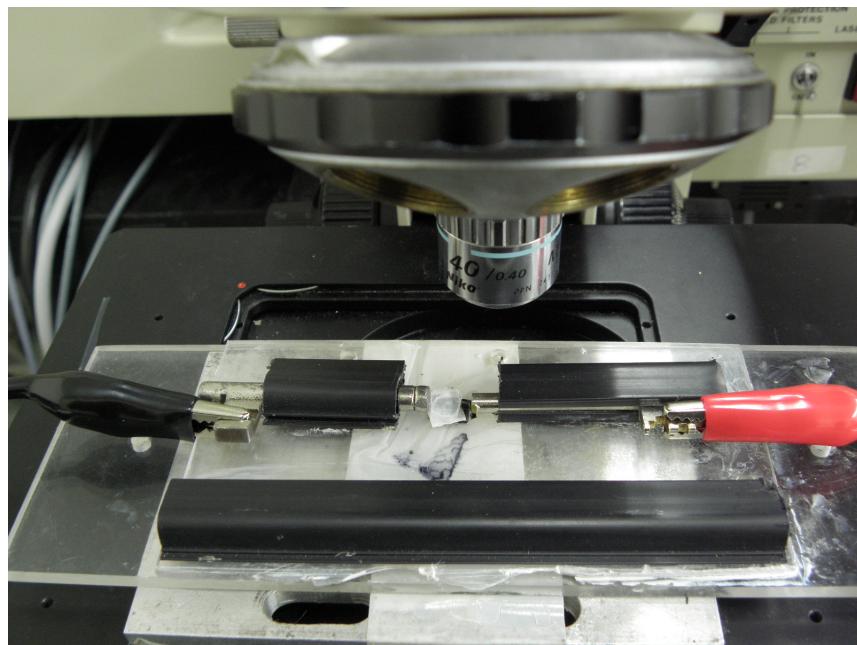
Για την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου κατασκευάστηκε μια διάταξη που έχει την μορφή ενός κλασικού πυκνωτή με δύο ηλεκτρόδια αριστερά και δεξιά και το δείγμα στην μέση (εικόνα 4.12). Αυτή η διάταξη τοποθετούνται κάτω από το μικροσκόπιο, όπου ήταν αναγκαστική η χρήση του φακού με μεγέθυνση x40 για την αποφυγή της δημιουργίας σπινθήρα. Η βάση της διάταξης ήταν φτιαγμένη από ένα κομμάτι plexiglass ώστε να αποφευχθεί η ηλεκτρική εκκένωση προς την κινούμενη τράπεζα του μικροσκοπίου. Από τα δύο ηλεκτρόδια το ένα ήταν κολημένο ενώ το δεύτερο είχε την δυνατότητα να κινείται μέσα σε



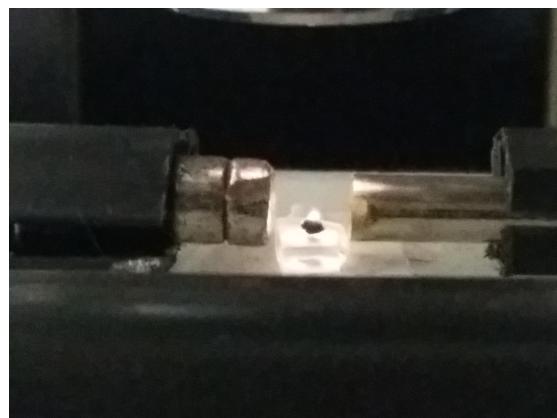
Σχήμα 4.11: Προσαρμογή της K.A.D μέσα στον κρυοστάτη της Oxford.

έναν πλαστικό οδηγό ώστε να είναι εφικτή η ρύθμιση του χάσματος του πυκνωτή. Σε όλες τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το χάσμα ήταν ρυθμισμένο στο 1cm. Ένα μικρό κομμάτι plexiglass τοποθετήθηκε ανάμεσα στα ηλεκτρόδιο και πάνω σε αυτό τοποθετούνταν το δείγμα έτσι ώστε να είναι εξασφαλισμένο ότι το δείγμα θα βρίσκεται στην περιοχή που το ηλεκτρικό πεδίο είναι ομογενές, δηλαδή στο κέντρο των ηλεκτροδίων (εικόνα 4.13).

Για την υψηλή τάση χρησιμοποιήθηκε ένα τροφοδοτικό από ένα laser He-Ne το οποίο είχε έξοδο συνεχής τάση μέχρι 9 kV (εικόνα 4.14). Για λόγους ασφαλείας η μέγιστη τάση που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν 6 kV. Για την μείωση της τάσης χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη με δέκα αντιστάσεις των 1.2 MΩ σε σειρά (εικόνα 4.15). Με την σύνδεση κάθε αντίστασης σε μια από τις εξόδους της εικονιζόμενης κλέμας δίνεται η δυνατότητα να επιλεχθεί η εφαρμοζόμενη τάση. Εκτός από το τροφοδοτικό υψηλής τάσης που παρουσιάστηκε κατασκευάσαμε και ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης, που χρησιμοποιήθηκε κυρίως στα πειράματα XRD. Σε αυτό το τροφοδοτικό χρησιμοποιήθηκε



Σχήμα 4.12: Διάταξη επιβολής υψηλής τάσης προσαρμοσμένη κάτω από το μικροσκόπιο.

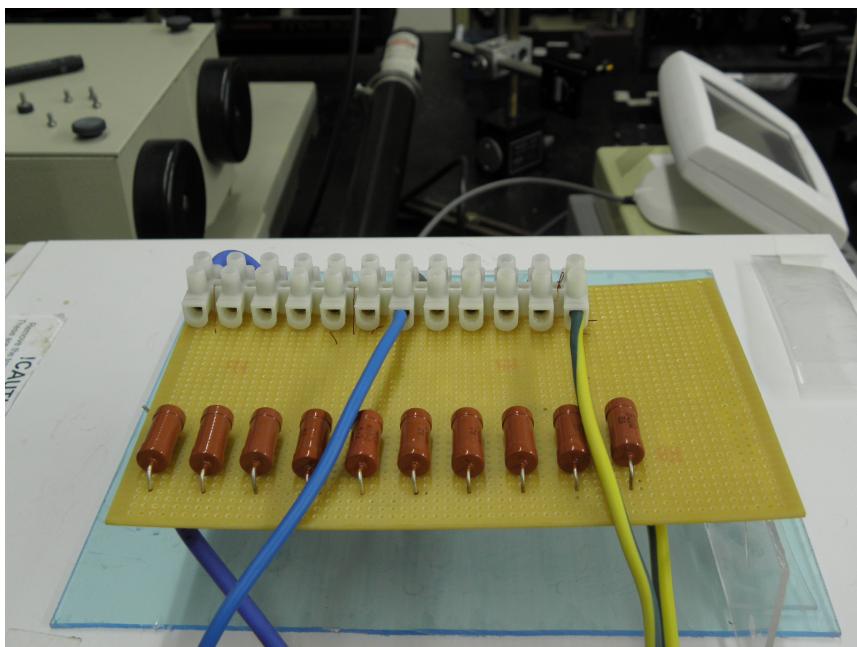


Σχήμα 4.13: Το δείγμα τοποθετημένο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.

ένας μετασχηματιστής 220V σε 10 kV. Μια γέφυρα από διόδους και πυκνωτές υψηλής τάσης πραγματοποιούσε διπλή ανόρθωση στην τάση εξόδου. Για τον έλεγχο της πραγματικής τάσης που εφαρμόζεται γινόταν μέτρηση με την χρήση ειδικού probe, που κατασκευάστηκε μετατρέποντας ένα κοινό καλώδιο πολυμέτρου στο οποίο προσαρμόστηκε μια σειρά από αντιστάσεις ώστε να γίνεται μια συγκεκριμένη πτώση τάσης, τέτοιο ώστε ένα κοινό πολύμετρο να μπορεί να μετρήσει την τάση.



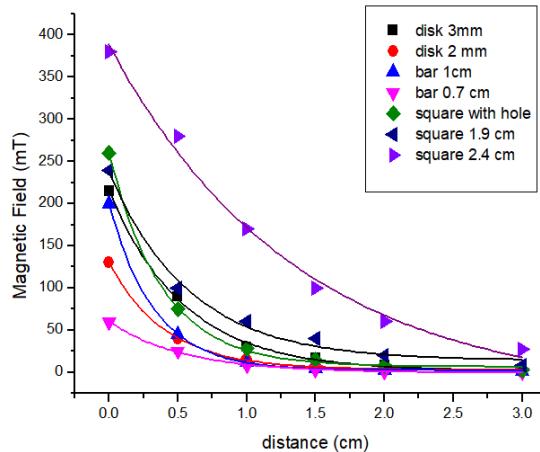
Σχήμα 4.14: Τροφοδοτικό υψηλής τάσης.



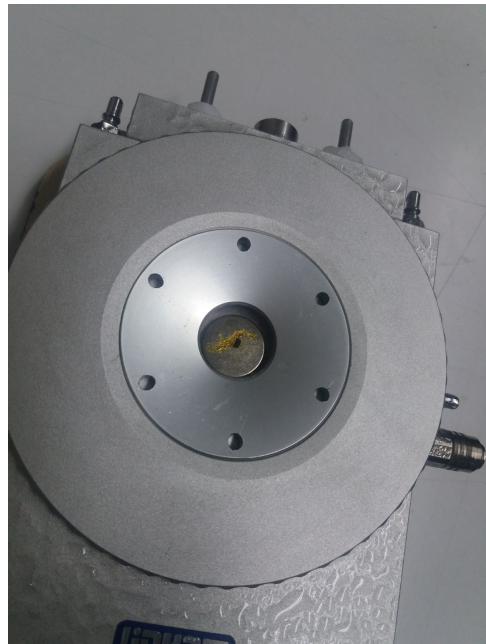
Σχήμα 4.15: Διάταξη σε σειρά αντιστάσεων που προκαλεί πρώση τάσεως από την μια αντίσταση στην άλλη δίνοντας την δυνατότητα διαφορετικών τάσεων εξόδου.

4.7 Μετρήσεις Raman με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Για τις μετρήσεις micro-Raman με ταυτόχρονη εφαρμογή μαγνητικού πεδίου χρησιμοποιήθηκε μια σειρά από μόνιμους μαγνήτες νεοδυμίου οι οποίοι τοποθετούνται πίσω από το δείγμα. Ανάλογα με τον μαγνήτη που χρησιμοποιούνται και την απόσταση του μαγνήτη από το δείγμα είχαμε διαφορετικό μαγνητικό πεδίο στην επιφάνεια του δείγματος. Επειδή δεν υπήρχε τρόπος να μετρηθεί το μαγνητικό πεδίο στην επιφάνεια του δείγματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του μαγνητικού πεδίου με χρήση μαγνητόμετρου με όλο το σετ των μαγνητών σε διαφορετικές αποστάσεις και με βάση αυτά τα στοιχεία βρίσκουμε προσεγγιστικά την τιμή του μαγνητικού πεδίου. Για τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών με τον κρυοστάτη της Oxford ο μαγνήτης προσδέθηκε στον δειγματοφορέα/εναλλάκτη θερμότητας, πίσω από το δείγμα, με την χρήση δύο κομματιών plexiglass που συνδέονται με δύο ορειχάλκινες βίδες. Στον κρυοστάτη της Linkham οι μαγνήτης στερεώνονται στον εναλλάκτη της θερμοκρασίας με λίγη κόλλα κενού και το δείγμα τοποθετούνται στην επιφάνεια του μαγνήτη (εικόνα 4.17). Επιπλέον με κατάλληλη μετατροπή της βάσης του κρυοστάτη υπήρχε η δυνατότητα τοποθέτησης που μεγάλου παραληλεπίπεδου μαγνήτη των 2.4 cm εξωτερικά του κρυοστάτη (εικόνα 4.18)



Σχήμα 4.16: Μείωση του μαγνητικού πεδίου σαν συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του μαγνήτη για μια σειρά μαγνητών διαφορετικών μεγεθών και σχήματος.



Σχήμα 4.17: Κυκλικός μαγνήτης νεοδυμίου τοποθετημένος μέσα στην κυψελίδα Linkham



Σχήμα 4.18: Παραλληλεπίπεδος μαγνήτης νεοδυμίου τοποθετημένος εκτός του κρυοστάτη Linkham ακριβώς πίσω από το δείγμα

4.8 Μετρήσεις XRD στην διάταξη υψηλής διακριτικής ικανότητας (High Resolution)

Ο χαρακτηρισμός του επιταξιακού υμενίου πραγματοποιήθηκε στο περιθλασμέτρο MRD X'Pert PRO της PANalytical υψηλής διακριτικής ικανότητας

του Τομέα Φυσικής (εικόνα 4.19).



Σχήμα 4.19: Περιθλασίμετρο MRD X'Pert PRO του Τομέα Φυσικής.

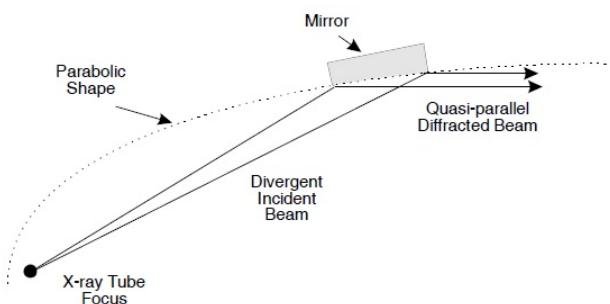
Η πηγή που χρησιμοποιήθηκε ήταν μια υδρόψυκτη πηγή χαλκού που είχε δυνατότητα παραγωγής 2.2 kW μέγιστης ισχύος με μέγιστη τάση λειτουργίας τα 60 kV και μέγιστο ρεύμα τα 55 mA. Η πηγή είχε ρυθμιστεί ώστε η δέσμη να έχει γραμμική διατομή (line focus) και όχι σημειακή (point focus). Ο περιορισμός της δέσμης μπορούσε να πραγματοποιηθεί με χρήση μεταλλικών μασκών διαφόρων μεγεθών, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.20 προκειμένου να ελέγχουμε την περιοχή του δείγματος που ακτινοβολείται.



Σχήμα 4.20: Μεταλλικές μάσκες για την διαμόρφωση της δέσμης.

Προκειμένου η αποκλίνουσα δέσμη που εξέρχεται από την πηγή να μετατραπεί σε μια σχεδόν παράλληλη δέσμη, χρησιμοποιούνται οι λεγόμενοι πολυστρωματικοί προβολικοί καθρέπτες που λειτουργούν όπως φαίνεται στην εικόνα 4.21. Αυτοί οι καθρέπτες είναι πρακτικά πολυστρωματικοί κρύσταλλοι υψηλής καθαρότητας που έχουν κοπεί με συγκεκριμένο τρόπο και έχουν ενσωματωθεί κατάλληλα σε ένα housing, το οποίο τοποθετείται σε συγκεκριμένη θέση στο

περιθλασίμετρο σε σχέση με την πηγή. Χάρη στο παραβολικό τους σχήμα και την μεταβαλλόμενη απόσταση των στρωμάτων τους, κάνουν εφικτή την μετατροπή της δέσμης σε μια σχεδόν παράλληλη δέσμη. Αυτοί οι καθρέπτες έχουν σχεδόν 65% ανακλαστικότητα στις K_a γραμμές ενώ οι K_b σχεδόν κόβονται εντελώς, μόνο ένα 0.5% ανακλάται. Μια απλή μέθοδος για περαιτέρω μείωση της K_b γραμμής είναι η χρήση ενός μειωτήρα νικελίου (foil attenuator).

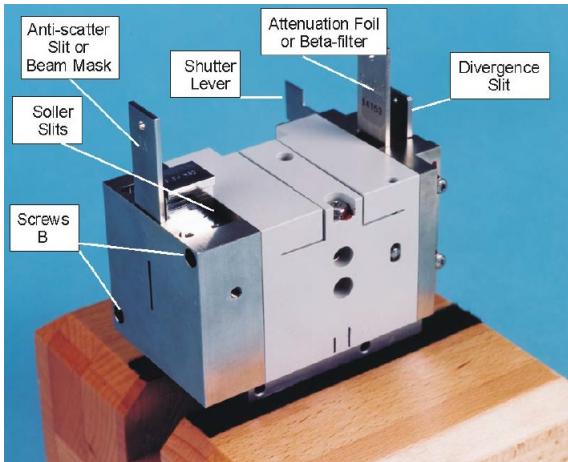


Σχήμα 4.21: Σχεδιάγραμμα που παρουσιάζει την βασική λειτουργία ενός παραβολικού καθρέφτη.

Στην εικόνα 4.22 βλέπουμε το housing ενός παραβολικού κατόπτρου πάνω στο οποίο υπάρχουν και άλλα στοιχεία όπως το κλείστρο (shutter) που ενεργοποιείται για να απομονώσει της ακτίνες-X, η μάσκα της δέσμης και οι μεταλλικές σχισμές (divergence slit) που ανάλογα με το άνοιγμα τους (εκφράζεται σε κλάσμα της μοίρας πχ $1/2^\circ$, $1/4^\circ$) μας επιτρέπουν να ρυθμίζουμε το ύψος της δέσμης μας. Επιπλέον βλέπουμε μετά τον παραβολικό καθρέπτη την ύπαρξη μιας διάταξης που λέγεται Soller slit. Αυτά τα slits είναι μια συστοιχία παράλληλων μεταλλικών ελασμάτων που σκοπό έχουν να χρατούν την δέσμη εστιασμένη.

Στην εικόνα 4.23 βλέπουμε τον ανιχνευτή που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα. Ο ανιχνευτής αποτελείται από έναν κυλινδρικό θάλαμο που περιέχει ένα μείγμα αερίων ζένου-μεθανίου και τα εισερχόμενα φωτόνια περνάνε από ένα παράθυρο βηρυλλίου διαστάσεων 20mm x 24mm. Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής έχει μέγιστη απόδοση για τις χαρακτηριστικές γραμμές $Cu K_a$.

Η διάταξη που περιγράφωμε μέχρι τώρα αποτελεί μια διάταξη διπλού άξονα, όχι όμως με την μέγιστη γωνιακή ανάλυση. Στην μέτρηση των rocking curves, όπου υέλουμε την μεγαλύτερη δυνατή ανάλυση, αντικαταστήσαμε το παραβολικό καθρέφτη με ένα μονοχρωμάτορα, ο οποίος πρακτικά είναι ένας κρύσταλλος γερμανίου υψηλής καθαρότητας, που έχει κοπεί με συγκεκριμένο τρόπο παράλληλα σε κάποια κρυσταλλογραφικά επίπεδα (συνήθως το (220) ή το (440)), ώστε να σχηματιστεί ένα άνοιγμα (εικόνα 4.24) από όπου η δέσμη περνά και εξέρχεται αφού έχει υποστεί τέσσερις ανακλάσεις. Ας υποθέσουμε ότι η δέσμη της πηγής μας έχει κάποια διασπορά ως προς το μήκος κύματος. Εάν

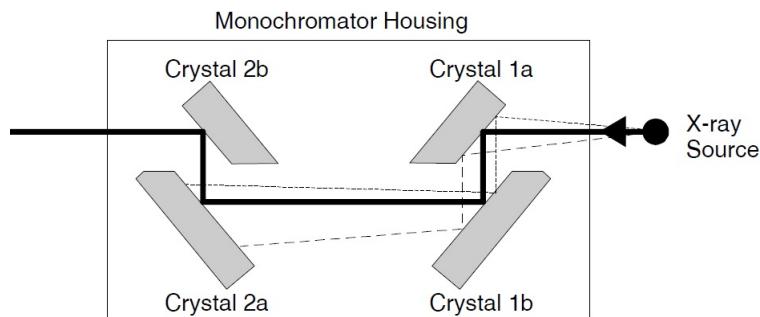


Σχήμα 4.22: Ο παραβολικός καθρέφτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

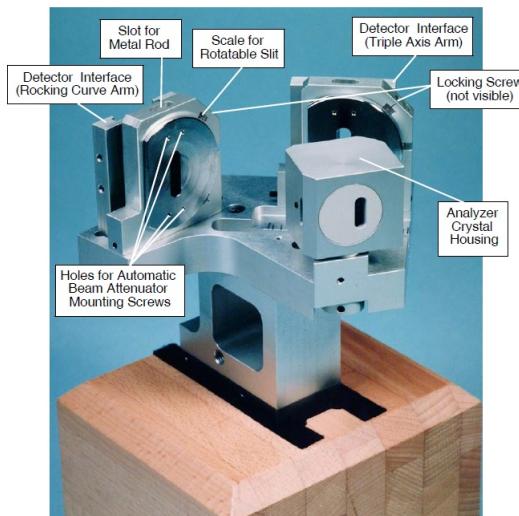


Σχήμα 4.23: Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα

προσανατολίσουμε τον μονοχρωμάτορα με τέτοιο τρόπο ώστε μόνο η K_{a1} επί παραδείγματι να πληρεί την συνθήκη Bragg και για τους τέσσερις κρυστάλλους (πρακτικά και για τις τέσσερις φορές που ανακλάται), τότε μόνο αυτή θα εξέλθει και οποιαδήποτε άλλη ακόμα και η K_{a2} θα αποκοπεί. Επιπλέον, λόγω του ότι η δέσμη που εξέρχεται είναι πρακτικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία από έναν τέλειο μονοκρύσταλλο, πετυχαίνουμε να έχει πολύ μικρή απόκλιση. Στην διάταξη του διπλού άξονα, όπως έχουμε πει, ο ανιχνευτής είναι τελείως ανοιχτός και δεν έχει κάτι μπροστά του. Στην διάταξη τριπλού άξονα όμως μπροστά από τον ανιχνευτή είναι ο αναλυτής κρύσταλλος. Στην εικόνα 4.25 φαίνεται η βάση που τοποθετήσαμε μπροστά από τον ανιχνευτή και, ανάλογα ποια μπορεί ρυθμίζουμε να έχει η σκεδαζόμενη δέσμη και που να βρίσκεται ο ανιχνευτής, μπορούμε να εναλλάσσουμε τη διάταξη από διπλού σε τριπλού άξονα.



Σχήμα 4.24: Σχεδιάγραμμα ενός μονοχρωμάτορα διπλού χρυστάλλου.



Σχήμα 4.25: Διάταξη αναλυτή χρυστάλλου που τοποθετείται μπροστά από τον ανιχνευτή στην διάταξη τριπλού άξονα.

4.9 Μετρήσεις XRD στις εγκαταστάσεις σύγχροτρον Elettra

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια σύντομη περιγραφή των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων μας στις εγκαταστάσεις του Elettra Sincrotrone στην Τεργέστη. Το Elettra sincrotron αποτελεί ένα storage ring τρίτης γενιάς με ενέργεια δέσμης ηλεκτρονίων 2 και 2.4 GeV και λαμπρότητα 10^{19} photons/mm²/mrad²/0.1% bw. Πραγματοποιήσαμε πειράματα XRD στις δέσμες XRD1 και MCX καθώς και πειράματα UV Raman στην δέσμη IUVX και πειράματα ανακλαστικότητας IR στην δέσμη SISSI.

4.9.1 Η δέσμη XRD1

Οι ακτίνες X στη δέσμη XRD1 παράγονται από έναν πολυπολικό wiggler και στη συνέχεια το λευκό φως που παράγεται περιορίζεται στα 4 keV από μια σειρά από ψυχώμενα στρώματα γραφίτη. Στην συνέχεια η δέσμη περνά από τον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένας διπλός κρύσταλλος πυριτίου κομμένος στην διεύθυνση (111), ο οποίος περιορίζει την ενέργεια των φωτονίου σε ένα εύρος από 4 keV μέχρι 21 keV με ακρίβεια 2eV. Ο μονοχρωμάτορας φύγεται από ένα ακλειστό σύστημα ψύξης. Η εξασφάλιση της παραλληλότητας των δύο κρυστάλλων του μονοχρωμάτορα επιτυγχάνεται με την ύπαρξη μιας πιεζοηλεκτρικής διάταξης που μετακινεί τον δεύτερο κρύσταλλο και άρα, με περιοδική ευθυγράμμιση, οι δύο κρύσταλλοι μπορούν να βρίσκονται σε συνθήκη άριστης παραλληλότητας. Η ροή φωτονίων που επιτυγχάνεται στην δέσμη είναι 1012-1013 ph/sec. Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά της δέσμης είναι το μέγεθος του spot που φτάνει στο δείγμα το οποίο είναι 0.7 x 0.2 mm², καθώς και η γωνιακή απόκλιση η οποία είναι 2.3 mrad x 0.3 mrad. Το περιθλασμένο που χρησιμοποιείται είναι Huber Kappa goniometer, το οποίο συνδυάζεται με έναν δισδιάστατο ανιχνευτή Pilatus 2M (εικόνα 4.26), ο οποίος είναι ένας ανιχνευτής τεχνολογίας CMOS και ο αισθητήρας είναι από πυρίτιο πάχους 320 μm. Το μέγεθος των pixels είναι 172 μm και οι διαστάσεις του ανιχνευτή σε pixels είναι 1475 x 1679 pixels. Προκειμένου να αυξηθεί η γωνιακή ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από κατάλληλα διαμορφωμένες πλάκες αλουμινίου οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ώστε να ανυψωθεί ο ανιχνευτής με αποτέλεσμα σε κάθε μέτρηση να καταγράφονται ημικύκλια του περιθλασίγραμματος των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων. Επί της ουσίας δηλαδή αξιοποιούμε διπλάσια pixels για την αναπαράσταση του ίδιου περιθλασιγράμματος και άρα πετυχαίνουμε σχεδόν διπλασιασμό της γωνιακής ανάλυσης.

Μετρήσεις Πολυκρυσταλλικών δειγμάτων

Για τις μετρήσεις XRD σε πολυκρυσταλλικά δείγματα, χρησιμοποιούσαμε ένα κομμάτι του δείγματος το οποίο, αφού μετατρεπόταν σε μια λεπτή σκόνη με την βοήθεια ειδικού γουδιού, τοποθετούνταν σε γυάλινα τριχοειδή (*capillaries*) διαμετρήματος 0.1,0.2 mm συνήθως ή 0.3 mm σε κάποιες περιπτώσεις. Το τριχοειδές στερεωνόταν σε μια γωνιομετρική κεφαλή η οποία στην συνέχεια προσαρμοζόταν στο γωνιόμετρο. Αφού γίνει η κατάλληλη ευθυγράμμιση ώστε να εξασφαλιστεί ότι η δέσμη των ακτίνων X βρίσκεται εντός του δείγματος, συλλέγαμε περιθλασιγράμματα με κατάλληλο χρόνο έκθεσης και με ταυτόχρονη περιστροφή του δείγματος γύρω από τον άξονα που είναι παράλληλος στο τριχοειδές ώστε να αυξήσουμε την στατιστική. Σε κάποιες περιπτώσεις στις μετρήσεις με ηλεκτρικό πεδίο επιλέχθηκε το τριχοειδές να παραμένει ακίνητο



Σχήμα 4.26: Δισδιάστατος ανιχνευτής 2M Pilatus

κατά την διάρκεια της μέτρησης έτσι ώστε να έχουμε την δυνατότητα να παρακολουθούμε τις αλλαγές μεμονωμένων κρυσταλλιτών κατά την διάρκεια της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου. Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε ένα υλικό του οποίου η κρυσταλλική σταθερά είναι γνωστή με μεγάλη ακρίβεια και επίσης δεν παρουσιάζει διεύθυνση κορυφών λόγω τάσεων ή μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών. Στην δικιά μας περίπτωση χρησιμοποιήσαμε το υλικό LaB₆ στο ίδιο τριχοειδές με αυτό που χρησιμοποιήσαμε για τα δείγματά μας.

Μετρήσεις επιταξιακών υμενίων

Οι μετρήσεις των επιταξιακών υμενίων έγινε σε γεωμετρία Grazing Incidence που απαιτούσε κατάλληλη προσαρμογή του γωνιομέτρου σε αυτή την γεωμετρία. Τα υμένια τοποθετούνταν σε κατάλληλους δειγματοφορείς οι οποίοι τοποθετούνταν σε κοινές γωνιομετρικές κεφαλές. Προκειμένου να ευθυγραμμιστεί ο άξονας περιστροφής της γωνιομετρικής κεφαλής με την κάθετο στην επιφάνεια του υμενίου χρησιμοποιήθηκε μια δέσμη φωτός από ένα laser He-Ne. Περιστρέφοντας την γωνιομετρική κεφαλή ανά 90° και παρακολουθώντας την κίνηση της ανακλώμενης δέσμης από την επιφάνεια του υμενίου μπορούμε να εκτιμήσουμε την διόρθωση που απαιτείται. Με διαδοχικές διορθώσει στην γωνιομετρική κεφαλή επιτυγχάνεται η ανακλώμενη να μην κινείται κατά την περιστροφή της γωνιομετρικής κεφαλής. Αλλάζοντας την κλίση του δείγματος μπορεί κανείς να επιλέξει την γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας στο δείγμα και περιστρέφοντας το δείγμα γύρω από την κάθετο στην επιφάνεια του κα-

ταγράφεται το περιυλασίγραμμα των χρυσταλλογραφικών επιπέδων που είναι κάθετα στην επιφάνεια, όπως ορίζεται από την συγκεκριμένη γεωμετρία.

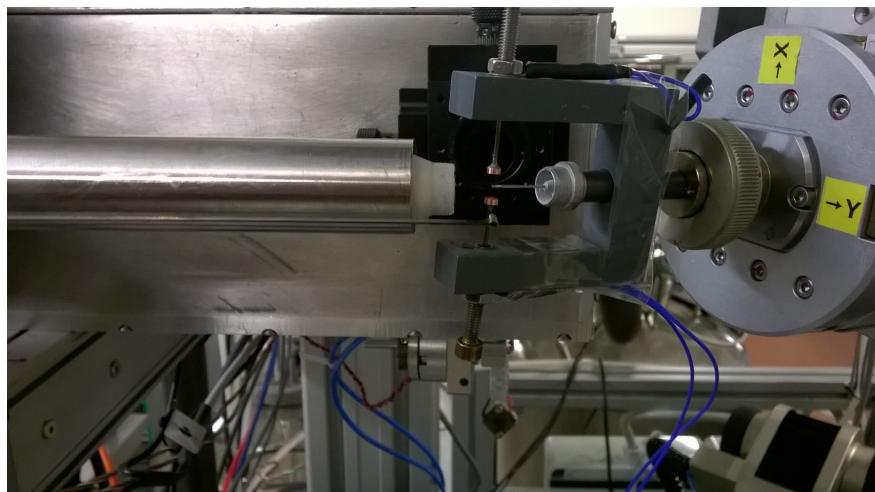
Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Για όλες τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη XRD1 χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη ροής αζώτου μέσω πίδακα (*cryostream cooler*) της Oxford. Αυτή η διάταξη συνδέεται με ένα δοχείο αποθήκευσης υγρού αζώτου (*dewar*) από όπου αντλείται αζώτο το οποίο διαχέεται με την μορφή πίδακα (*jet*) προς το τριχοειδές με ροή ανάλογη με την επιθυμητή θερμοκρασία. Η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται στην άκρη του στομίου της διάταξης με αποτέλεσμα να υπάρχει μαι πολικισμός, εκ των πραγμάτων, σε σχέση με την πραγματική θερμοκρασία του δείγματος. Βασικό μειονέκτημα αυτής της διάταξης είναι οι δονήσεις που μεταφέρονται στο τριχοειδές μέσω του πίδακα αζώτου και επιπλέον πρέπει ο πίδακας αζώτου να περικλείει πλήρως το τριχοειδές ώστε να περιορίζεται στο ελάχιστο η διαφορά θερμοκρασίας που καταγράφεται από την πραγματική θερμοκρασία του δείγματος, καθώς και να αποφεύγεται η δημιουργία πάγου πάνω στο δείγμα κάτι που θα επηρεάζει τα περιυλασιγράμματα. Κάθε παρέκκλιση από αυτή την γεωμετρία δυσχεράινει αρκετά τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών. Τέτοιες αποκλίσεις στα δικά μας πειράματα είχαμε στην περίπτωση των επιταξιακών υμενίων καθώς η επιφάνεια των δειγμάτων ήταν συγκρίσιμη (σε κάποιες περιπτώσεις και λίγο μεγαλύτερη) με το εύρος του πίδακα αζώτου. Αυτό οδήγησε σε σημαντικές διαφορές μεταξύ της ονομαστικής θερμοκρασίας και της πραγματικής (έως και 30 K) καθώς και μια βαθύμιδα θερμοκρασία στην επιφάνεια του δείγματος.

Μετρήσεις υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Η *in-situ* εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στα πειράματα XRD πραγματοποιήθηκε με την χρήση ενός πλαστικού ικριώματος και δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων τα οποία επί της ουσίας σχημάτιζαν ένα πυκνωτή, με το δείγμα να βρίσκεται ενδιάμεσα των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση των μετρήσεων με πολυχρυσταλλικά δείγματα τα ηλεκτρόδια ήταν κυλινδρικά και το τριχοειδές ήταν τοποθετημένο στην μέση (εικόνα 4.27). Για τις μετρήσεις με επιταξιακό υμένιο τα ηλεκτρόδια ήταν μεταλλικά ελάσματα ώστε να καλύπτουν όλη την επιφάνεια του υμενίου. Το υμένιο ακουμπούσε στο κάτω έλασμα, το οποίο ήταν γειωμένο, πλησιάζοντας το πάνω έλασμα μπορούσε κανείς να ρυθμίσει το χάσμα του πυκνωτή (εικόνα 4.28). Η υψηλή τάση εφαρμόζονταν από το ίδιο τροφοδοτικό που χρησιμοποιήσαμε και στις μετρήσεις Raman. Στις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών με ταυτόχρονη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου πραγματοποιήθηκαν με την τοποθέτηση του Cryostream cooler όπως και στην περίπτωση χωρίς την

εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο να μην σχηματίζεται πάγος στα ηλεκτρόδια, κάτι που θα μπορούσε να οδηγήσει σε δημιουργία σπινθήρα μεταξύ τους σε συνθήκες υψηλής τάσης.



Σχήμα 4.27: Διάταξη εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου και χαμηλών θερμοκρασιών σε πολυκρυσταλλικά δείγματα.



Σχήμα 4.28: Διάταξη εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου σε επιταξιακό υμένιο

Μετρήσεις υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου

Μετρήσεις με *in-situ* εφαρμογή μαγνητικού πεδίου πραγματοποιήθηκαν μόνο για το επιταξιακό υμένιο. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν κάποιοι από τους μόνιμους μαγνήτες του σετ που χρησιμοποιήθηκε και στις μετρήσεις micro-Raman. Χρησιμοποιήθηκαν δύο δειγματοφορείς ανάλογα με την διεύθυνση εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου. Στην περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο ήταν κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος, τοποθετούσαμε το υμένιο σε έναν δειγματοφορέα ο οποίος είχε κατεργαστεί ώστε ένας μεγάλος παραλληλεπίπεδος μαγνήτης να μπορεί να στερεωθεί και πάνω του να κολληθεί το δείγμα (εικόνα 4.29). Για την περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο πρέπει να είναι παράλληλο στην επιφάνεια του δείγματος, κατασκευάστηκε ειδικός αλουμινένιος δειγματοφορέας όπου αριστερά και δεξιά μπορούσαν να προσαρμοστούν τετραγωνικοί μαγνήτες οι οποίοι διέθεταν μια τρύπα στο κέντρο τους και συγκρατιόνταν από μια κεντρική ορειχάλκινη βίδα (εικόνα 4.30). Το ύψος των μαγνητών ρυθμίζο-

νταν έτσι ώστε και το υμένιο να βρίσκεται εντός του μαγνητικού πεδίου αλλά και οι μαγνήτες να μην σκιάζουν την εισερχόμενη ακτινοβολία.



Σχήμα 4.29: Η διάταξη εφαρμογής μαγνητικού πεδίου κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος

4.9.2 Η δέσμη MCX

Οι ακτίνες-X της δέσμης MCX παράγονται από έναν διπολικό μαγνήτη εκτροπής ηλεκτρονίων (*bending magnet*). Η παραγόμενη ακτινοβολία έχει εύρος ενέργειας φωτονίων 6 -20 keV. Η ακτινοβολία στην συνέχεια εστιάζεται πάνω σε έναν μονοχρωμάτορα πυριτίου από έναν κυλινδρικό καθρέφτη. Αφού η δέσμη περάσει από τον μονοχρωμάτορα και επιλεχθεί η επιθυμητή ενέργεια προσπίπτει πάλι σε έναν κυλινδρικό καθρέφτη ο οποίος επαναεστιάζει την δέσμη. Το γωνιόμετρο της δέσμης είναι ένα γωνιόμετρο τεσσάρων κύκλων της Hubert με δυνατότητα μετρήσεων τόσο υμενίων όσο και πολυχρυσταλλικών δειγμάτων. Στο πλαίσιο των πειραμάτων μας χρησιμοποιήσαμε μόνο πολυχρυσταλλικά δείγματα με την ίδια διάταξη που περιγράφτηκε στην ενότητα που περιγράφεται η δέσμη XRD1. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήσαμε ήταν ένας σπινθηριστής, επομένως τα περιθλασιγράμματα είναι μονοδιάστατα σε σχέση με τα 2D περιθλασιγράμματα που ανιχνεύαμε στη δέσμη XRD1. Βασικό χαρακτηριστικό της δέσμης MCX είναι η μεγάλη γωνιακή διακριτική ικανότητα (*angular high resolution*)



Σχήμα 4.30: Η διάταξη εφαρμογής μαγνητικού πεδίου παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος

της τάξης των 0.01° . Για την βαθμονόμηση του συστήματος χρησιμοποιήσαμε χλωριούχο νάτριο (NaCl) συγκεκριμένων προδιαγραφών.

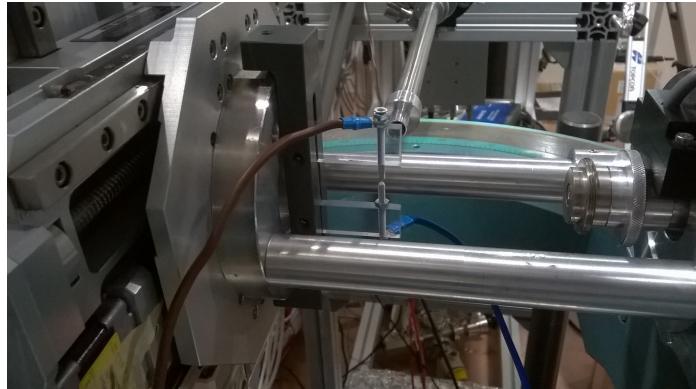
Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Για όλες τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη MCX χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη ροής αζώτου μέσω πίδακα (*cryostream cooler*) της Oxford όμοιο με αυτό που χρησιμοποιήσαμε στην δέσμη XRD1. Λόγω της διάταξης του γωνιομέτρου ο cryostream cooler δεν μπορούσε να τοποθετηθεί αντιδιαμετρικά από το τριχοειδές (εικόνα 4.31). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την συγκέντρωση μεγάλης ποσότητας πάγου πάνω στο τριχοειδές με αποτέλεσμα να είναι δύσκολες οι μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών.

Μετρήσεις υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Για τις μετρήσεις με *in-situ* εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιήσαμε το ίδιο ιαρίωμα με τα κυλινδρικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήσαμε στη δέσμη XRD1 (εικόνα 4.31). Λόγω της κατεύθυνσης που έχει ο cryostream cooler, δεν επέτρεπε την ταυτόχρονη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στις χαμηλές θερ-

μοκρασίες, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης πάγου στα ηλεκτρόδια και στο τριχοειδές.



Σχήμα 4.31: Η διάταξη εφαρμογής υψηλής τάσης με τα δύο ηλεκτρόδια όπως είχε προσαρμοστεί πάνω στο γωνιόμετρο

4.10 Μετρήσεις UV Raman στις εγκαταστάσεις σύγχροτρον Elettra

4.10.1 Η δέσμη IUVS

Τα πειράματα UV Raman πραγματοποιήθηκαν στη δέσμη IUVS του σύγχροτρον Elettra. Η ακτινοβολία παράγεται από έναν undulator με δυνατό εύρος ενέργειας 4.6-40 eV. Η εστίαση της δέσμης πριν τον μονοχρωμάτορα γίνεται από έναν σφαιρικό καθρέφτη πυριτίου. Ο μονοχρωμάτορας είναι τύπου Czerny-Turner. Το σκεδαζόμενο από το δείγμα φως συλλέγεται και αναλύεται από έναν φασματόμετρο της Princeton Instruments που αποτελείται από τρεις μονοχρωμάτορες, με δυνατότητα χρήσης του καθενός ανεξάρτητα η και όλων μαζί. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι μια κάμερα CCD της Princeton Instruments (εικόνα 4.32). Στο πλαίσιο των πειραμάτων μας δεν χρησιμοποιήσαμε την ακτινοβολία σύγχροτρον αλλά ένα laser με μήκος κύματος 266 nm που ήταν διαθέσιμο στη δέσμη. Για την βαθμονόμηση του συστήματος χρησιμοποιήσαμε ένα διάλειμμα κυκλοεξάνης (cyclohexane). Τα πειράματα έγιναν σε γεωμετρία οπισθοσκέδασης (*backscatetring*) αλλά και σε γεωμετρία ευρείας γωνίας.

Μετρήσεις Χαμηλών Θερμοκρασιών

Για τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκε ένας κρυοστάτης της Linkham ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα micro-Raman



Σχήμα 4.32: Το τριπλό φασματόμετρο και τα οπτικά της πειραματικής διάταξης στη δέσμη IUVS

(εικόνα 4.33). Ο τρόπος λειτουργίας του χρυοστάτη είναι ίδιος με αυτόν της διάταξης που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα micro-Raman. Προκειμένου το παράθυρο του χρυοστάτη να είναι διαπερατό στο υπεριώδες αντικαταστήσαμε το συνηθισμένο παράθυρο χαλαζία του χρυοστάτη με ένα παράθυρο CaF_2 .

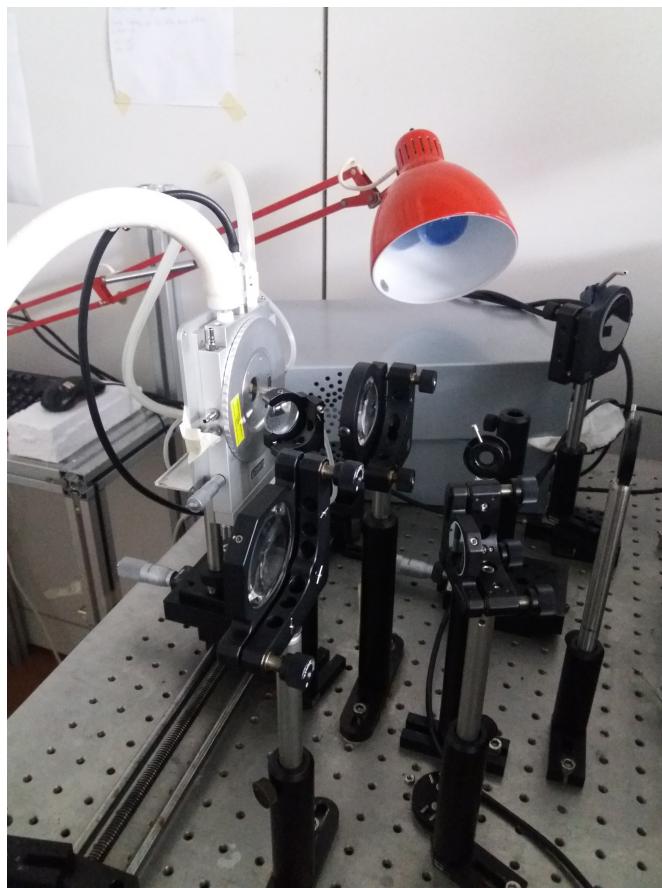
Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Για την in-situ εφαρμογή μαγνητικού πεδίου χρησιμοποιήθηκαν κυκλικοί μόνιμοι μαγνήτες νεοδυμίου (από το ίδιο σετ που χρησιμοποιήσαμε και στα πειράματα micro Raman), οι οποίοι τοποθετούνται πάνω στον δειγματοφορέα του χρυοστάτη και πάνω στον μαγνήτη κολλούσαμε το δείγμα.

4.11 Μετρήσεις IR στις εγκαταστάσεις σύγχροτρον Elettra

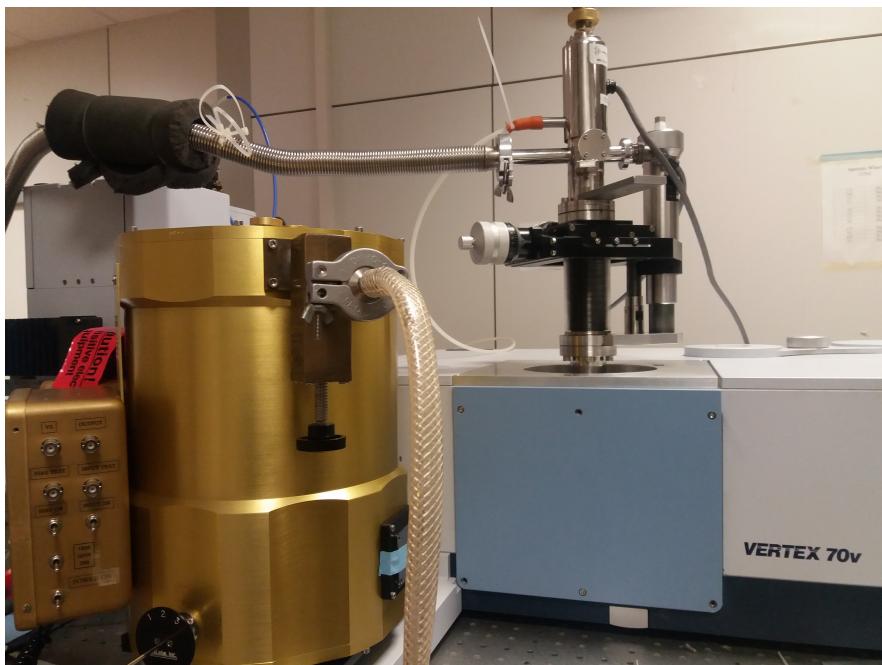
4.11.1 Η δέσμη SISSI

Τα πειράματα ανακλαστικότητας IR σε λεπτά υμένια ETO πραγματοποιήθηκαν στη δέσμη SISSI στις εγκαταστάσεις του Elettra. Η ακτινοβολία στη δέσμη



Σχήμα 4.33: Ο χρυσοστάτης τοποθετημένος στην οπτική τράπεζα.

SISSI προέρχεται από έναν διπολικό μαγνήτη εκτροπής ηλεκτρονίων (*bending magnet*). Η ακτινοβολία περνάει από μια σειρά ελλειψοειδών και σφαιρικών καυθερεφτών πριν φτάσει στα οπτικά του συμβολόμετρου. Το συμβολόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα VERTEX70V της Bruker Με φασματικό εύρος $5\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$. Στα πειράματά μας αξιοποιήσαμε το φασματικό εύρος που χαρακτηρίζεται ως εγγύς υπέρυθρο (*FarInfraRed*) με τυπικό φασματικό εύρος $15\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε ήταν σε διάταξη ανακλαστικότητας. Το ανακλώμενο φάσμα ανιχνευόταν με την χρήση τόσο του εσωτερικού ανιχνευτή DTGS όσο και ενός βολόμετρου. Το βολόμετρο είναι ένας ανιχνευτής που μας δίνει το πλεονέκτημα της ανίχνευσης χαμηλής έντασης σημάτων και χυρίως στις πιο χαμηλές συχνότητες της φασματικής περιοχής (αριστερά της εικόνας 4.34). Για τον υπολογισμό της απόλυτης ανακλαστικότητας χρησιμοποιήσαμε έναν επιχρυσωμένο καυθέρητη του οποίου το φάσμα καταγράφεται πριν από κάθε μέτρηση. Με την κανονικοποίηση του φάσματος του δείγματος με αυτό του καυθέρητη είχαμε την απόλυτη ανακλαστικότητα.



Σχήμα 4.34: Το βολόμετρο στα αριστερά τοποθετημένο στο συμβολόμετρο

Μετρήσεις Χαμηλών Θερμοκρασιών

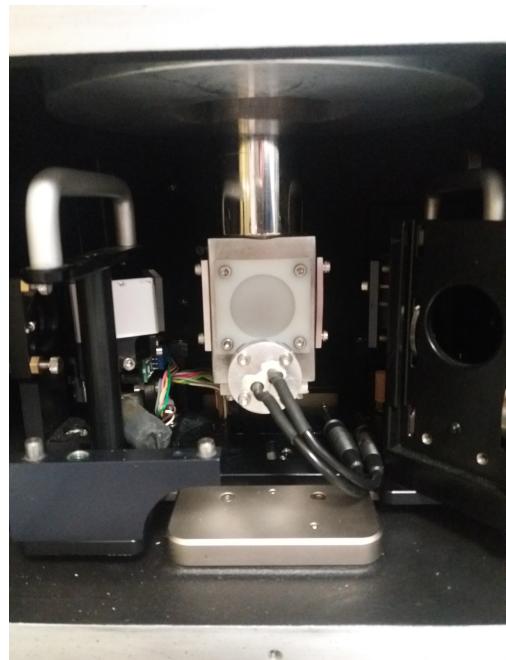
Για της μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήσαμε έναν κρυοστάτη ο οποίος συνδεόταν με εύκαμπτο σωλήνα μεταφοράς με δοχείο αποθήκευσης υγρού αζώτου ή ηλίου. Στον δειγματοφορέα του κρυοστάτη υπήρξε η δυνατότητα να τοποθετηθούν ταυτόχρονα μέχρι τρέια δείγματα καθώς υπήρχε ελευθερία κατακόρυφης κίνησης του (εικόνα 4.35). Στον κρυοστάτη χρησιμοποιήσαμε παράθυρο πολυαιθυλενίου (εικόνα 4.36) και πολυπροπυλενίου. Το παράθυρο πολυαιθυλενίου έχει το πλεονέκτημα ότι είναι αρκετά παχύ ώστε να μην δημιουργούνται μοτίβα συμβολής από τις πολλαπλές ανακλάσεις του φωτός, όμως είναι αδιαφανές επομένως δεν υπάρχει οπτική επαφή με το δείγμα. Από την άλλη, το παράθυρο πολυπροπυλενίου είναι διαφανές αλλά επειδή είναι αρκετά λεπτό δίνει έντονες παρεμβολές λόγω συμβολής.

Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιήσαμε δύο μόνιμους μαγνήτες νεοδυμίου 0.4T και 0.2T. Οι μαγνήτες τοποθετήθηκαν πίσω από το δείγμα στον δειγματοφορέα που χρησιμοποιείται στην διάταξη ανακλαστικότητας (εικόνα 4.37). Για μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες τοποθετήθηκε μόνο ο μαγνήτης των 0.2 T ο οποίος στηρίχτηκε στο πίσω μέρος του δειγματοφορέα



Σχήμα 4.35: Ο δειγματοφορέας του χρυσοστάτη με τοποθετημένο ένα από τα επιταξιακά υμένια και ένα κομμάτι επιχρυσωμένου καθρέφτη.



Σχήμα 4.36: Ο χρυσοστάτης με το παράθυρο πολυαιθυλενίου του χρυσοστάτη με την βοήθεια ενός χάλκινου ελάσματος.



Σχήμα 4.37: Ο μαγνήτης των 0.4 T με ένα από τα επιταξιακά υμένια τοποθετημένος στον δειγματοφορέα για τις μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

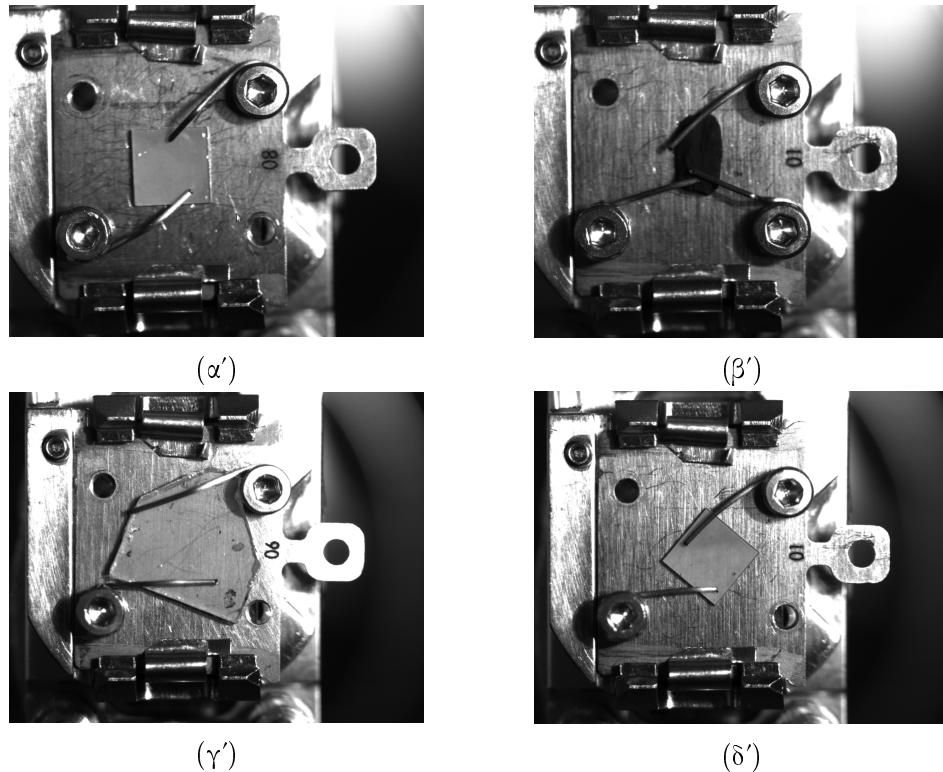
4.12 Μετρήσεις XAS στις εγκαταστάσεις σύγχροτρον SOLARIS

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγράψουμε τα πειράματα XAS και XMCD που πραγματοποιήθηκαν στο σύγχροτρον SOLARIS. Το σύγχροτρον SOLARIS βρίσκεται στην Κρακοβία είναι ένα νέο σύγχροτρον τρίτης γενιάς με ενέργεια δέσμης 1.5 GeV. Αυτή την στιγμή λειτουργούν δύο δέσμες ενώ αρχετές είναι υπό κατασκευή. Τα πειράματα μας πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη PEEM/XAS

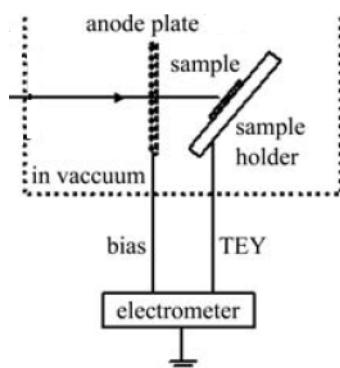
4.12.1 Μετρήσεις XAS/XMCD

Τα πειράματα XAS/XMCD πραγματοποιήθηκαν σε τρία επιταξιακά υμένια πάχους 1μμ και ένα πολλυχρυσταλλικό δείγμα ETO. Τα δείγματα τοποθετούνταν στον θάλαμο υπερυψηλού κενού (*UHV chamber*) με την χρήση εδικών δειγματοφορέων (εικόνα 4.38). Το δείγμα ακτινοβολείται και η ανίχνευση γίνεται με την συλλογή των ηλεκτρονίων που παράγονται σαν αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης *Total Electron Yield mode*. Πιο συγκεκριμένα αυτός ο τρόπος ανίχνευσης βασίζεται στην ανίχνευση όλων των ηλεκτρονίων που παράγονται από την αλληλεπίδραση με την ακτινοβολία (ηλεκτρόνια Auger δευτερεύοντα ηλεκτρόνια κλπ) σε όλο το ενεργειακό φάσμα. Αυτό γίνεται με την συγκέντρωση από έναν ηλεκτρόδιο ανόδου των ηλεκτρονίων που φεύγουν από την επιφάνεια του ακτινοβολούμενου δείγματος (ενώ το ίδιο το δείγμα βρίσκεται σε επαφή με την κάθοδο) τα οποία στην συνέχεια μετριούνται από ένα ηλεκτρόμετρο (εικόνα 4.39). Χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου ανίχνευσης είναι ότι επειδή στη-

ρίζεται στην ανίχνευση των ηλεκτρονίων που παράγονται, το μέρος του υλικού από το οποίο συλλέγουμε πληροφορία είναι ένα στρώμα λίγων nm χοντά στην επιφάνεια του δείγματος.



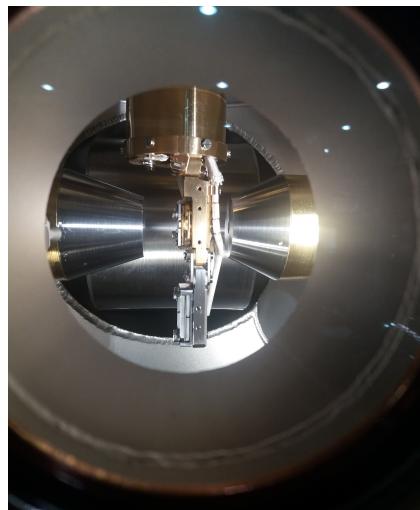
Σχήμα 4.38: Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα XAS/XMCD πάνω στους ειδικούς δειγματοφορείς



Σχήμα 4.39: Σχεδιάγραμμα των βασικών στοιχείων της πειραματικής διάταξης ενός πειράματος XAS με μέθοδο ανίχνευσης Total Electron Yield.

Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Οι μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών πραγματοποιήθηκαν με χρήση υγρού αζώτου/ηλίου. Ο δειγματοφορέας ήταν επί τη ουσίας ενσωματωμένος στον κρυοστάτη. Το μαγνητικό πεδίο εφαρμοζόταν με την χρήση ενός ηλεκτρομαγνήτη ο οποίος ήταν ενσωματωμένος στο θάλαμο υπερυψηλού κενού. Ο ηλεκτρομαγνήτης ψυχόταν με την χρήση υγρού αζώτου και είχε ικανότητα μέγιστου μαγνητικού πεδίου 0.2 T. Η κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου ήταν κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος και άρα παράλληλο στην διεύθυνση της εισερχόμενης ακτινοβολίας (εικόνα 4.40)



Σχήμα 4.40: Η διάταξη του ηλεκτρομαγνήτη και ο δειγματοφορέας μεταξύ των δυο πόλων του μαγνήτη

Βιβλιογραφία

- [1] G.J.Piermarini,S.Block and J.S. Barnett, *J. Appl. Phys.* , 44, 5377 (1973).
- [2] T.Kenichi, *J.Appl.Phys.*, 89, 662 (2001).
- [3] B.A.Weinstein and G.J. Piermarini, *Phys.Rev.*, B 12 (1975) 1172.
- [4] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, Y.S. Raptis, V. Stergiou, E. Anastassakis, H.L. Hartnagel, A. Vogt, B. PreÅvot and C. Schwab, *phys. stat. sol.* 211, 281 (1999).

Κεφάλαιο 5

Υπολογισμοί από πρώτες αρχές

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν κάποιοι αρχικοί υπολογισμοί σε περοβισκίτες που παρουσιάζουν παραπλήσιες δομές με το γνωστό πολυφερροϊκό υλικό BiFeO_3 . Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα εμφάνισης πολυφερροϊσμού και σε άλλα συστήματα με αντικατάσταση του Fe. Τέλος έγινε μια διερεύνηση του κατά πόσο με αντικατάσταση του Eu με κάποια άλλη σπάνια γαία διατηρώντας την ίδια κρυσταλλική δομή θα μπορούσε να οδηγήσει σε υλικά που θα παρουσίαζαν παρόμοια συμπεριφορά με το EuTiO_3 . Η περαιτέρω διερεύνηση αυτών των ερωτημάτων είναι αναγκαία καθώς τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι πρωτόλεια. Όλοι οι υπολογισμοί που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν στο εθνικό υπερυπολογιστικό σύστημα ‘ARIS’.

5.2 Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας DFT

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν πολύ συνοπτικά οι βασικές αρχές της θεμελιώσης της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας. Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας DFT είναι μία από τις πιο δημοφιλής και επιτυχημένες κβαντομηχανικές προσεγγίσεις υπολογισμών από πρώτες αρχές σε προβλήματα φυσικής στερεάς κατάστασης και φυσικοχημείας. Σήμερα εφαρμόζεται κατά κόρον για τον υπολογισμό της ενέργειας σύνδεσης μορίων σε προβλήματα χημείας, της ηλεκτρονιακές καταστάσεις, το ενεργειακό χάσμα και τη δομή στερεών

στη φυσική στερεάς κατάστασης κλπ. Η DFT οφείλει αυτήν την ευρεία γκάμα εφαρμογών στη γενικότητα των θεμελιωδών εννοιών της και την ευελιξία που έχει κανείς κατά την εφαρμογή της. Παρά αυτήν την ευελιξία η DFT βασίζεται σε ένα καλά θεμελιωμένο εννοιολογικό πλαίσιο.

Η συνήθης προσέγγιση στην επίλυση ενός προβλήματος κβαντομηχανικής μέσω της εξίσωσης του Schrödinger είναι πρώτον ο καθορισμός του συστήματος επιλέγοντας την μορφή του δυναμικού $v(r)$, που αντικαθιστάτε στην εξίσωση Schrödinger, η επίλυση αυτής της εξίσωσης ως προς την κυματοσυνάρτηση Ψ και στη συνέχεια, ο υπολογισμός των διαφόρων φυσικών ποσοτήτων μέσω των αναμενόμενων τιμών των αντίστοιχων τελεστών. Μια από αυτές τις παρατηρήσιμες φυσικές ποσότητες είναι η πυκνότητα σωματιδίων:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.1)$$

Μέσα από την προσπάθεια για την επίλυση προβλημάτων πολλών σωμάτων αναπτύχθηκαν πολλές ισχυρές μέθοδοι για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger. Το πρόβλημα με αυτές τις μεθόδους είναι ότι σε ρεαλιστικά συστήματα με αρκετές δεκάδες ή και εκατοντάδες άτομα η απαίτηση σε υπολογιστικούς πόρους για την επίλυσή τους είναι τεράστια. Εδώ είναι που η DFT δίνει μια ρεαλιστική εναλλακτική λύση, ίσως λιγότερο ακριβής, [1]. Στα πλαίσια της DFT μη σχετικιστικά συστήματα που αλληλεπιδρούν με δυνάμεις Coulomb διαφέρουν μόνο ως προς το δυναμικό τους $n(r)$ και προσδιορίζεται ο τρόπος χειρισμού των τελεστών \hat{T} (τελεστής κινητικής ενέργειας) και \hat{U} (τελεστής αλληλεπιδρασης Coulomb) [2]. Επιπλέον η DFT παρέχει έναν τρόπο συστηματικής μετατροπής ενός προβλήματος πολλών σωμάτων, όπου υπάρχει ο τελεστής \hat{U} , σε ένα πρόβλημα ενός σώματος χωρίς τον τελεστή \hat{U} . Αυτό γίνεται με την χρήση της πυκνότητας σωματιδίων $n(r)$ σαν την βασική παρατηρήσιμη φυσική ιδιότητα με βάση την οποία θα υπολογίζονται και όλες οι άλλες.

Μπορούμε να συνοψίσουμε την βασική ιδέα της θεωρίας του συναρτησιακού πυκνότητας στην εξής ακολουθία: η γνώση της πυκνότητας $n(r)$ συνεπάγεται γνώση της κυματοσυνάρτησης και του δυναμικού και επομένως όλων των παρατηρήσιμων φυσικών ιδιοτήτων. Αν και αυτή η ακολουθία περιγράφει την εννοιολογική δομή της DFT, δεν αντιπροσωπεύει την αλληλουχία των ενεργειών σε πραγματικές εφαρμογές της.

Βασικό θεμέλιο της DFT είναι το θεώρημα Hohenberg-Kohn. Αυτό το θεώρημα δηλώνει ότι δεδομένης μιας ηλεκτρονιακής πυκνότητας $n_0(r)$ για την θεμελιώδη κατάσταση είναι δυνατόν να υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ της θεμελιώδους κατάστασης. Αυτό σημαίνει καταρχάς ότι Ψ_0 είναι ένα συναρτησιακό της n_0 . Κατ' επέκταση όλες οι παρατηρήσιμες ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης θα είναι αντίστοιχα συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας n_0 .

Με άλλα λόγια η Ψ_0 και η n_0 είναι δυο ισοδύναμες συναρτήσεις με την έννοια ότι περιέχουν την ίδια πληροφορία για το σύστημα. Για μια δεδομένη θεμελιώδης κατάσταση με πυκνότητα $n_0(\mathbf{r})$ μπορούμε να γράψουμε αυτή την απαίτηση ως εξής:

$$E_{u,o} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (5.2)$$

όπου $E_{u,0}$ δηλώνει την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης στο δυναμικό $u(\mathbf{r})$. Η παραπάνω εξίσωση μας λέει ότι για πυκνότητα $n_0(\mathbf{r})$ η κυματοσυνάρτηση της θεμελιώδους κατάστασης Ψ_0 παράγει την $n_0(\mathbf{r})$ και ελαχιστοποιεί την ενέργεια. Για μια τυχαία πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ ορίζουμε το συναρτησιακό:

$$E_u[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (5.3)$$

Αν αυτή η πυκνότητα διαφέρει από αυτήν της θεμελιώδους κατάστασης, τότε η Ψ η οποία παράγει την n είναι διαφορετική από την κυματοσυνάρτηση Ψ_0 της θεμελιώδους κατάστασης και σύμφωνα με το θεώρημα μεταβολών (*variational principle*) το ελάχιστο που προκύπτει από την $E_u[n]$ είναι μεγαλύτερο, ή το πολύ ίσο, με την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Επομένως το συναρτησιακό $E_u[n]$ ελαχιστοποιείται από την πυκνότητα n_0 και η ελάχιστη τιμή του είναι $E_{u,0}$.

Η DFT μπορεί να εφαρμοστεί με πολλούς τρόπους. Η ελαχιστοποίηση μιας συνάρτησης της ενέργειας που συζητήσαμε μέχρι αυτό το σημείο είναι γενικά ένας απλός τρόπος όμως όχι ο πιο αποδοτικός. Πολύ ευρύτερα χρησιμοποιούμενη είναι η προσέγγιση των Kohn-Sham. Είναι ενδιαφέρον ότι αυτή η προσέγγιση οφείλει την επιτυχία της, εν μέρει στο γεγονός ότι δεν επιλύει τα προβλήματα χρησιμοποιώντας απλά μια πυκνότητα σωματιδίων (ή φορτίων), αλλά χρησιμοποιεί ένα είδος κυματοσυνάρτησης. Κατά συνέπεια, η DFT με αυτή την προσέγγιση είναι σαν μια θεωρία ενός σωματιδίου παρόλο που τα φαινόμενα πολλών σωμάτων εξακολουθούν να συμπεριλαμβάνονται μέσω του συναρτησιακού ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης (*exchange-correlation functional*). Πιο συγκεκριμένα η υπόθεση των Kohn-Sham θεωρεί ότι η θεμελιώδης κατάσταση του αρχικού συστήματος των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων είναι ισοδύναμο με το νέο σύστημα μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Αυτό οδηγεί σε εξισώσεις ανεξάρτητων σωματιδίων για το δεύτερο σύστημα οι οποίες μπορούν να επιλυθούν επακριβώς (στην πραγματικότητα επιλύονται με αριθμητικές μεθόδους) και το δύσκολο κομμάτι της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων έχει ενσωματωθεί όπως είπαμε στο συναρτησιακό ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης της πυκνότητας. Λύνοντας αυτές τις εξισώσεις βρίσκει κανείς την πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης και την ενέργεια του αρχικού συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με ακρίβεια που καθορίζεται από την ακρίβεια των προσεγγίσεων των συναρτησιακών ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης. Οι πιο γνωστές

προσεγγίσεις για τα συναρτησιακά ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης είναι η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation) και η προσέγγιση γενικευμένης κλίσης της πυκνότητας (General Gradient Approximation). Στην περίπτωση της προσέγγισης LDA θεωρούμε ότι η ενέργεια της ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης είναι απλά ένα ολοκλήρωμα σε όλο τον χώρο με την πυκνότητα της ενέργειας σε κάθε σημείο να θεωρούμε ότι είναι ίδια όπως σε ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων. Η προφανής διαφορά στην περίπτωση των συναρτησιακών GGA είναι ότι τώρα λαμβάνεται υπόψιν και η κλίση της πυκνότητας ∇n εκτός από την πυκνότητα n .

5.3 Υπολογισμοί DFT σε συστήματα όμοια του BiFeO_3

Στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν αποτελέσματα από την συστηματική μελέτη περοβσκιτών όμοιων του BiFeO_3 . Σκοπός αυτής της μελέτης είναι η διερεύνηση της ύπαρξης κοινών κρυσταλλικών δομών του BiFeO_3 με άλλους γνωστούς περοβσκίτες όπως το BiCoO_3 , BiCrO_3 και το BiMnO_3 . Για όλους τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης PBE το οποίο είναι ένα GGA συναρτησιακό, ενώ τα φευδοδυναμικά άνηκαν στην προσέγγιση Plane Augmented Wave. Μετά από ελέγχους σύγκλισης της ολικής ενέργειας σε σχέση με την ενέργεια κατωφλίου που χρησιμοποιήθηκε και τα σημεία του αντιστρόφου χώρου καταλήξαμε στην χρήση 250 Ry για την ενέργεια κατωφλίου και ομοιόμορφο πλέγμα $6 \times 6 \times 6$ για τον αντίστροφο χώρο. Για την ορθότερη περιγραφή των εντοπισμένων d-τροχιακών του Fe χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση GGA+U. Για τις τιμές του δυναμικού Hubbard έγινε συστηματική μελέτη ξεκινώντας από $U=0$ eV μέχρι $U=5$ eV. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση του λογισμικού Quantum Espresso [3]. Στους πίνακες 5.1-5.4 βλέπουμε τις σχετικές ολικές ενέργειες για τα τέσσερα υλικά ξεκινώντας από την κυβική συμμετρία ($\text{Pm}-3\text{m}$) μέχρι την μονοκλινή ομάδα συμμετρίας χώρου $\text{C}2\text{c}$ για διαφορετικές τιμές του U .

Όπως βλέπουμε στον πίνακα 5.1 η κρυσταλλική δομή με την μικρότερη ενέργεια είναι η ρομβοεδρική $\text{R}\bar{3}\text{c}$ με αντισιδηρομαγνητικό προσανατολισμό, στην οποία παρουσιάζει της πολυφερροϊκές του ιδιότητες. Η αύξηση του U κάνει ισοενεργειακές την ρομβοεδρικής φάσης με την ορθορομβική Pnma . Αυτό σημαίνει ότι η Pnma είναι μια κρυσταλλική δομή που θα μπορούσε υπό κάποιες συνθήκες να έχει το BiFeO_3 .

Τα άδεια κελιά στον πίνακα 5.2 αντιστοιχούν σε υπολογισμούς που υπήρξε πρόβλημα με την επίτευξη σύγκλισης. Επομένως δεν μπορούμε να βγάλουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα για το BiCoO_3 και απαιτούνται περαιτέρω υπο-

BiFeO₃/ ΔE(meV)	U=0 (eV)	U=1 (eV)	U=2 (eV)	U=3 (eV)	U=4 (eV)	U=5 (eV)
Pm-3m Ferromagnetic	831.2	1087.1	1284.9	1402.1	1383.6	1443.0
P4mm Ferromagnetic	292.4	240.5	222.0	265.9	175.4	244.3
P4mm Antiferromagnetic	111.4	98.7	98.9	110.4	79.3	159.2
Pnma Ferromagnetic	301.8	378.4	352.1	313.4	227.5	250.2
Pnma Antiferromagnetic	103.5	85.3	71.4	0.0	0.0	45.1
R3c Ferromagnetic	316.6	321.7	284.0	254.1	177.8	208.4
R3c Antiferromagnetic	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C2c G-Antiferromagnetism	157.6	139.1	123.3	1749	99.7	90.6

Πίνακας 5.1: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του BiFeO₃ για τις διάφορες τιμές του δυναμικού U.

BiCoO₃/ ΔE(meV)	U=0 (eV)	U=1 (eV)	U=2 (eV)	U=3 (eV)	U=4 (eV)	U=5 (eV)
Pm-3m Ferromagnetic	650.1	2137.0	883.5			
P4mm Ferromagnetic	296.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P4mm Antiferromagnetic	132.5	124.6	109.2	96.3	79.3	85.1
Pnma Ferromagnetic	0.0					
Pnma Antiferromagnetic	0.1					
R3c Ferromagnetic	14.9	44.5				233.8
R3c Antiferromagnetic	14.9				242.4	

Πίνακας 5.2: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του BiCoO₃ για τις διάφορες τιμές του δυναμικού U.

λογισμοί με διαφορετικές παραμέτρους π.χ διαφορετικά ψευδοδυναμικά ή/και συναρτησιακό ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης.

Για το BiCrO₃ βλέπουμε στον πίνακα 5.3 ότι η ορθορομβική φάση Pnma με αντισιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν είναι η πιο σταθερή. Με χρήση μη μηδενικού U βλέπουμε ότι ξεκάθαρα σταθεροποιείται η τετραγωνική φάση P4mm αντισιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν.

Παρόμοια δομή με το BiFeO₃ παρουσιάζει το BiMnO₃ καθώς η ρομβοεδρική δομή R3c είναι η πιο σταθερή αλλά με σιδηρομαγνητική δομή. Με αύξηση του U βλέπουμε ότι με αύξηση του U η ορθορομβική φάση Pnma πλησιάζει ενεργειακά την ρομβοεδρική.

Πέραν από την εύρεση της χρυσταλλικής δομής με την ελάχιστη ενέργεια και άλλων με μικρή ενεργειακή διαφορά μελετήσαμε και τις αντίστοιχες χρυσταλλικές σταθερές. Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να ελεγχθεί κατά πόσο

BiCrO₃/ ΔE(meV)	U=0 (eV)	U=1 (eV)	U=2 (eV)	U=3 (eV)	U=4 (eV)	U=5 (eV)
Pm-3m Ferromagnetic	739.1	847.3	1270.3	1681.6	2081.8	2470.6
P4mm Ferromagnetic	365.0	436.7	825.9	1203.1	1568.6	1922.7
P4mm Antiferromagnetic	329.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pnma Ferromagnetic	48.0	87.3	445.2	791.1	1124.5	144.2
Pnma Antiferromagnetic	0.0	57.4	429.1	786.3	1128.9	1456.7
R3c Ferromagnetic	54.8	96.0	455.3	802.3	1136.6	1457.4
R3c Antiferromagnetic	27.1	83.7	454.9	811.9	1154.5	1482.8
C2c G-Antiferromagnetism	69.3	126.7	498.2	855.0	1197.4	1525.2

Πίνακας 5.3: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του BiCrO₃ για τις διάφορες τιμές του δυναμικού U.

BiMnO₃/ ΔE(meV)	U=0 (eV)	U=1 (eV)	U=2 (eV)	U=3 (eV)	U=4 (eV)	U=5 (eV)
Pm-3m Ferromagnetic	632.8	1345.1	788.5	861.9	942.1	1034.8
P4mm Ferromagnetic	308.0	332.6	367.8	398.8	431.4	466.0
P4mm Antiferromagnetic	315.1	362.0	410.6	457.0	508.6	664.1
Pnma Ferromagnetic	37.3	13.7	9.3	6.9	16.3	14.6
Pnma Antiferromagnetic	25.7	34.0	51.0	68.7	94.0	128.8
R3c Ferromagnetic	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R3c Antiferromagnetic	115.0	324.5	405.0	479.5	194.5	223.7
C2c G-Antiferromagnetism	118.2	118.2	129.6	148.2	168.5	458.6

Πίνακας 5.4: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του BiMnO₃ για τις διάφορες τιμές του δυναμικού U.

διαφορετικές φάσεις αυτών των υλικών έχουν παρόμοιες κρυσταλλικές σταθερές και επομένως μπορούν να αναδείξουν πιθανούς συνδυασμούς για ανάπτυξη ετεροδομών και λεπτών υμενίων. Στους πίνακες 5.5-5.8 βλέπουμε την σύγκριση των κρυσταλλικών σταθερών για όλα τα υλικά. Σε αυτούς του υπολογισμούς δεν χρησιμοποιήθηκε δυναμικό U για την περιγραφή των διαφορών και θώς όπως είδαμε και προηγουμένως η αύξηση της τιμής του U δεν φαίνεται να αλλάζει σημαντικά το ποια κρυσταλλική δομή είναι η πιο σταθερή. Συγκρίνοντας τις ενέργειακές διαφορές και τις κρυσταλλικές σταθερές στην περίπτωση που έχουμε U=0 βλέπουμε ότι η ενέργειακή διαφορά της πιο σταθερή δομής από την ρομβοεδρική R 3c είναι ~15 meV για το BiCoO₃ και ~30 meV για το BiCrO₃. Επομένως πιθανόν να μπορούσαν να φτιαχτούν λεπτά υμένια BiCrO₃/BiCrO₃ σε υπόστρωμα BiFeO₃. Αντίστοιχα το BiMnO₃ έχει ίδια δομή με το BiFeO₃.

και παρόμοιες χρυσταλλικές σταθερές, επομένως τα δυο υλικά μπορούν να συνδυαστούν εύκολα σε ετεροδομές. Για μεγάλες τιμές του U η τάση είναι να σταθεροποιούνται πιο συμμετρικές δομές από την αρχική, με σημαντική αύξηση της διαφοράς ενέργειας από τις υπόλοιπες δομές.

BiFeO₃	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
Pm-3m Ferromagnetic	3.859	3.859	3.859	1
P4mm Ferromagnetic	3.738	7.514	9.832	2.63
P4mm Antiferromagnetic	3.756	7.467	9.839	2.62
Pnma Ferromagnetic	5.665	7.771	5.433	0.96
Pnma Antiferromagnetic	5.73	7.827	5.471	0.96
R3c Ferromagnetic	5.552	4.808	13.751	2.48
R3c Antiferromagnetic	5.621	4.868	14.031	2.5
C2c G-Antiferromagnetism	9.632	5.664	9.783	1.02

Πίνακας 5.5: Οι χρυσταλλικές σταθερές του BiFeO₃ για τις διάφορες πιθανές δομές.

BiCoO₃	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
Pm-3m Ferromagnetic	3.813	3.813	3.813	1
P4mm Ferromagnetic	3.749	7.498	9.802	2.61
P4mm Antiferromagnetic	3.752	7.482	9.764	2.603
Pnma Ferromagnetic	5.541	7.611	5.355	0.97
Pnma Antiferromagnetic	5.540	7.610	5.355	0.97
R3c Ferromagnetic	5.479	4.745	13.174	2.4
R3c Antiferromagnetic	5.479	4.745	13.174	2.4
C2c G-Antiferromagnetism	9.664	5.673	9.812	1.02

Πίνακας 5.6: Οι χρυσταλλικές σταθερές του BiCoO₃ για τις διάφορες πιθανές δομές.

5.4 Υπολογισμοί DFT σε συστήματα όμοια του EuTiO₃

Ένα από τα ερωτήματα που προκύπτει μετά την εκτενή μελέτη του EuTiO₃ που θα παρουσιαστεί στα επόμενα κεφάλαια είναι κατά πόσο υπάρχουν παρόμοιοι περοβσκίτες με μια σπάνια γαία να καταλαμβάνει την θέση -A του πλέγματος θα μπορούσαν να έχουν την ίδια δομή με το EuTiO₃. Σε αυτή την ενότητα

BiCrO₃	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
Pm-3m Ferromagnetic	3.887	3.887	3.887	1
P4mm Ferromagnetic	3.871	7.742	8.219	2.12
P4mm Antiferromagnetic	3.903	7.781	8.048	2.062
Pnma Ferromagnetic	5.632	7.787	5.442	0.97
Pnma Antiferromagnetic	5.615	7.788	5.445	0.97
R3c Ferromagnetic	5.568	4.822	13.629	2.45
R3c Antiferromagnetic	5.568	4.822	13.629	2.45
C2c G-Antiferromagnetism	9.567	5.513	9.669	1.01

Πίνακας 5.7: Οι κρυσταλλικές σταθερές του BiCrO₃ για τις διάφορες πιθανές δομές.

BiMnO₃	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
Pm-3m Ferromagnetic	3.893	3.893	3.893	1
P4mm Ferromagnetic	3.767	7.499	9.320	2.48
P4mm Antiferromagnetic	3.703	7.443	9.554	2.58
Pnma Ferromagnetic	6.057	7.561	5.464	0.90
Pnma Antiferromagnetic	6.201	7.471	5.453	0.88
R3c Ferromagnetic	5.589	4.840	13.865	2.48
R3c Antiferromagnetic	5.608	4.857	13.903	2.48
C2c G-Antiferromagnetism	9.69	5.732	10.006	1.03

Πίνακας 5.8: Οι κρυσταλλικές σταθερές του BiFeO₃ για τις διάφορες πιθανές δομές.

Θα παρουσιαστούν υπολογισμοί στα υλικά SmTiO₃ και GdTiO₃ όπου ουσιαστικά αντικαταστήσαμε το Eu με τα δύο στοιχεία που βρίσκονται αριστερά και δεξιά του στην ομάδα των λανθανιτών. Μετά από ελέγχους σύγκλισης της ολικής ενέργειας σε σχέση με την ενέργεια κατωφλίου που χρησιμοποιήθηκε και τα σημεία του αντιστρόφου χώρου καταλήξαμε στην χρήση 600 eV για την ενέργεια κατωφλίου και ομοιόμορφο πλέγμα σημείων του αντιστρόφου χώρου $20 \times 20 \times 20$ για την κυβική φάση και $12 \times 12 \times 10$ για την τετραγωνική και ορθορομβική φάση. Για την ορθότερη περιγραφή των εντοπισμένων 4f-τροχιακών των σπάνιων γαιών χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση GGA+U με U=5 eV και J=0.1 eV. Για όλου τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό ανταλλαγής-αλληλεπίδρασης PBE το οποίο είναι ένα GGA συναρτησιακό, ενώ τα φευδοδυναμικά άνηκαν στην προσέγγιση Plane Augmented Wave και πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού VASP [4].

Η πρώτη δοκιμή είναι αν αυτά τα δύο υλικά θα μπορούσαν να υιοθετήσουν

την κυβική ή την τετραγωνική δομή του EuTiO₃ σε σχέση με την δομή ορθο-ρομβικής συμμετρίας που έχουν (ομάδα συμμετρίας χώρου Pnma). Για τον μεν EuTiO₃ βλέπουμε στον πίνακα 5.9, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι η τετραγωνική δομή (I4/mcm) είναι η πιο σταθερή δομή με μικρή ενεργειακή διαφορά όμως. Όπως βλέπουμε στους πίνακες 5.10-5.11 για τα υλικά SmTiO₃ και GdTiO₃, είναι προφανές από τις ενεργειακές διαφορές μεταξύ της δομής ελάχιστης ενέργεια τους και της κυβικής (Pm-3m) και τετραγωνικής φάσης (I4/mcm) ότι αυτά τα υλικά δεν είναι πιθανό να έχουν τη ίδια κρυσταλλική δομή με το EuTiO₃. Περαιτέρω μελέτη απαιτείται και για την αντικατάσταση με άλλες σπάνιες γάιες κανθάρισης επίσης εάν η επιβολή τάσεων θα μπορούσε να φέρει ενεργειακά πιο κοντά τις δομές των SmTiO₃ και GdTiO₃ με αυτές του EuTiO₃.

EuTiO₃	$\Delta E_{min}(\text{meV})$	a (Å)	b(Å)	c(Å)
Pm-3m	17	3.907	3.907	3.907
I4mcm	0	5.522	5.522	7.810

Πίνακας 5.9: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του EuTiO₃ και οι κρυσταλλικές σταθερές για την κάθε δομή.

SmTiO₃	$\Delta E_{min}(\text{meV})$	a (Å)	b(Å)	c(Å)
Pm-3m	796	3.792	3.792	3.792
I4mcm	834	5.360	5.360	7.581
Pnma	0	5.543	5.252	7.555

Πίνακας 5.10: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του SmTiO₃ και οι κρυσταλλικές σταθερές για την κάθε δομή.

GdTiO₃	$\Delta E_{min}(\text{meV})$	a (Å)	b(Å)	c(Å)
Pm-3m	1017	3.780	3.780	3.780
I4mcm	1053	5.343	5.343	7.555
Pnma	0	5.533	5.206	7.491

Πίνακας 5.11: Οι σχετικές ενέργειες σε σχέση με την πιο σταθερή δομή του GdTiO₃ και οι κρυσταλλικές σταθερές για την κάθε δομή.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Koch and M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory (John Wiley and Sons, New York, 2001).
- [2] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
- [3] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, J. Phys. Condens. Matter 21, 395502 (2009).
- [4] Hafner J., Kresse G. (1997) The Vienna AB-Initio Simulation Program VASP: An Efficient and Versatile Tool for Studying the Structural, Dynamic, and Electronic Properties of Materials. In: Gonis A., Meike A., Turchi P.E.A. (eds) Properties of Complex Inorganic Solids. Springer, Boston, MA.

Κεφάλαιο 6

Πολυκρυσταλλικά δείγματα EuTiO₃

6.1 Εισαγωγή

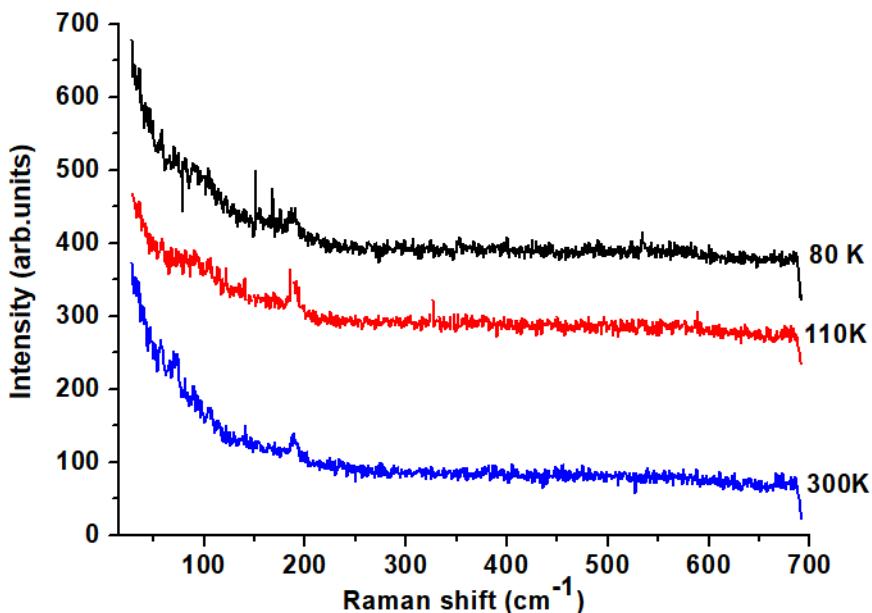
Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα Raman και XRD πολυκρυσταλλικών δειγμάτων EuTiO₃ που παρασκευάστηκαν στο Max Planck Institute (MPI) μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Λεπτομέρειες για την παρασκευή των υλικών δίνονται στην αναφορά [1]. Μία κεραμική ταμπλέτα κόπηκε στη μέση και το ένα κομμάτι γυαλίστηκε έτσι ώστε οι κρυσταλλίτες να δίνουν καλύτερο οπτικό σήμα. Επομένως στα δύο δείγματα θα αναφερόμαστε ως 'γυαλισμένο' *polished* και 'αγυαλιστο' *unpolished* στην συνέχεια.

6.2 Φάσματα Raman

Οι μετρήσεις Raman αυτών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση της 514.5 nm γραμμής ενός laser ιόντων αργού. Για τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα χαμηλών θερμοκρασιών της Oxford και για την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου η αυτοσχέδια διατάξη επιβολής υψηλών τάσεων. Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά τα πειράματα ήταν μεγέθυνσης x40. Η ισχύς του laser πάνω στο δείγμα διατηρήθηκε χαμηλή (~0.2 mW) ώστε να αποφευχθεί τοπική θέρμανση του δείγματος. Περισσότερες λεπτομέρειες για τις πειραματικές διατάξεις περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.

6.2.1 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.1 το φάσμα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν έχει κάποια κορυφή όπως ήταν αναμενόμενο, αφού στην κυβική του φάση το $EuTiO_3$ δεν έχει κάποιο ενεργό κατά Raman φωνόνιο. Με βάση την ανάλυση που έγινε στην ενότητα 2.4.1 κάτω από τους 282 K αναμένονται εφτά ενεργά κατά Raman φωνόνια στην τετραγωνική φάση. Παρόλα αυτά όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.1, το φάσμα Raman παραμένει ουσιαστικά αναλλοίωτο μέχρι τους 80 K. Η κορυφή που υπάρχει και στα τρία φάσματα στα 190 cm^{-1} είναι παρασιτική από τον x40 φακό, και επιβεβαιώθηκε η παρουσία της και σε άλλα δείγματα εκτός του $EuTiO_3$.

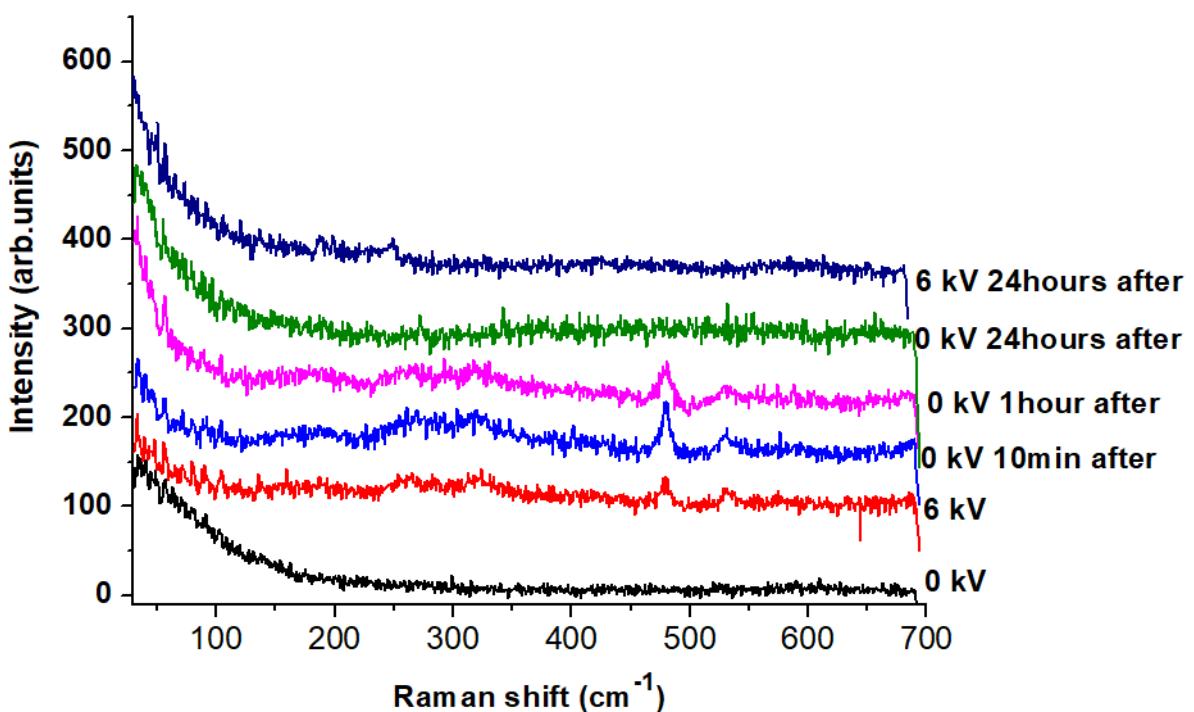


Σχήμα 6.1: Φάσματα Raman πολυκρυσταλλικού $EuTiO_3$ σε θερμοκρασίες 80, 110 και 300 K

6.2.2 Μετρήσεις Raman υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου

Η εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου 6 kV/cm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκαλεί σημαντικές διαφορές στο φάσμα Raman και των δύο δειγμάτων όπως φαίνεται στις εικόνες 6.2, 6.3.

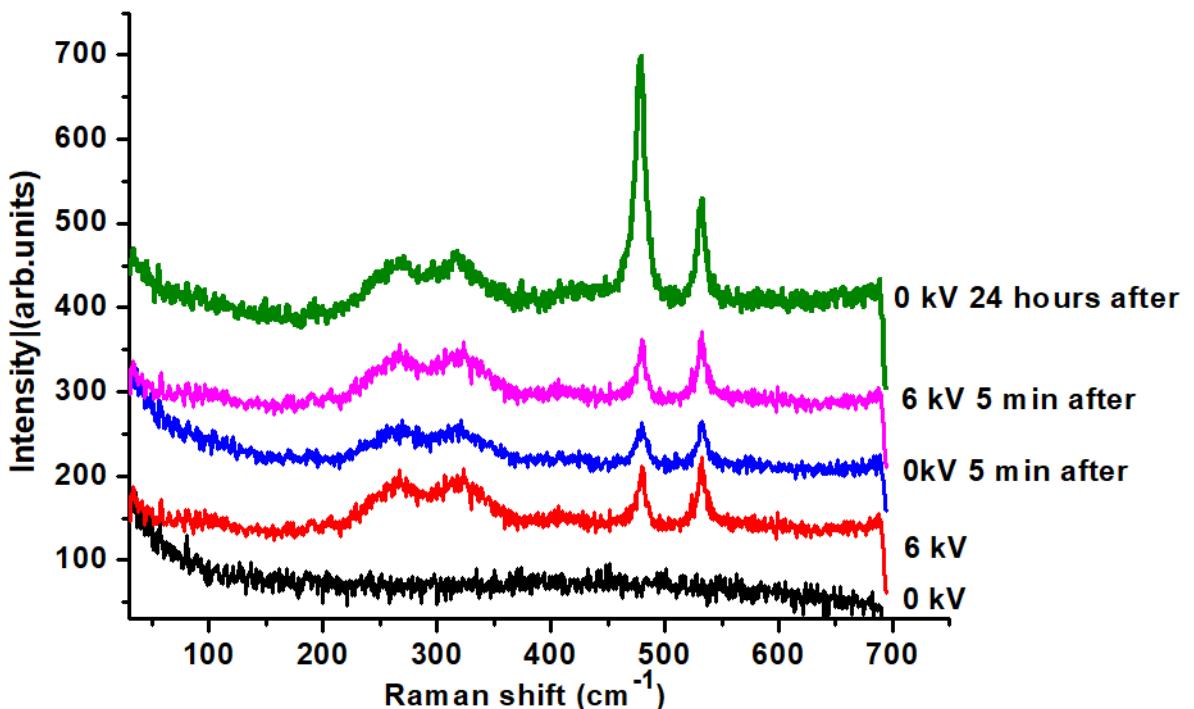
Όπως βλέπουμε, η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί την εμφάνιση τεσσάρων ισχυρών κορυφών (στα 268 cm^{-1} , 323 cm^{-1}), (480 cm^{-1} και 532 cm^{-1})



Σχήμα 6.2: Φάσματα Raman αγυάλιστου πολυκρυσταλλικού EuTiO₃ υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου 6kV/cm

και στα δυο δείγματα. Φάσματα Raman από μια σειρά από κρυσταλλίτες στην επιφάνεια και των δυο δειγμάτων επιβεβαίωσε ότι οι παρατηρούμενες κορυφές προκλήθηκαν από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου και δεν είναι κάποια παρασιτική φάση πάνω στην οποία έτυχε να εστιάσουμε. Η διαδικασία του γυαλίσματος το ενός κομματιού δεν επηρέασε την εμφάνιση των κορυφών υπό το ηλεκτρικό πεδίο. Κατά την απομάκρυνση του πεδίου όμως τα δυο δείγματα επιδεικνύουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Οι κορυφές του μεν δείγματος που δεν έχει γυαλιστεί παρουσιάζουν εξασθένιση με την απομάκρυνση του πεδίου. Παρόλα αυτά παραμένουν μέχρι και μια ώρα μετά την εφαρμογή του πεδίου αναδεικνύοντας την τεράστια υστέρηση που παρουσιάζει το φαινόμενο. Μετά από ένα εικοσιτετράρο οι κορυφές έχουν εξαφανιστεί τελείως και το δείγμα είχε επανέρθει στην αρχική του κατάσταση. Από την άλλη, το δείγμα που έχει υποστεί γυαλίσμα παρουσιάζει πολύ πιο μεγάλη υστέρηση, καθώς η αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου ακόμα και μετά από μια ημέρα δεν έχει οδηγήσει το σύστημα στην αρχική του κατάσταση.

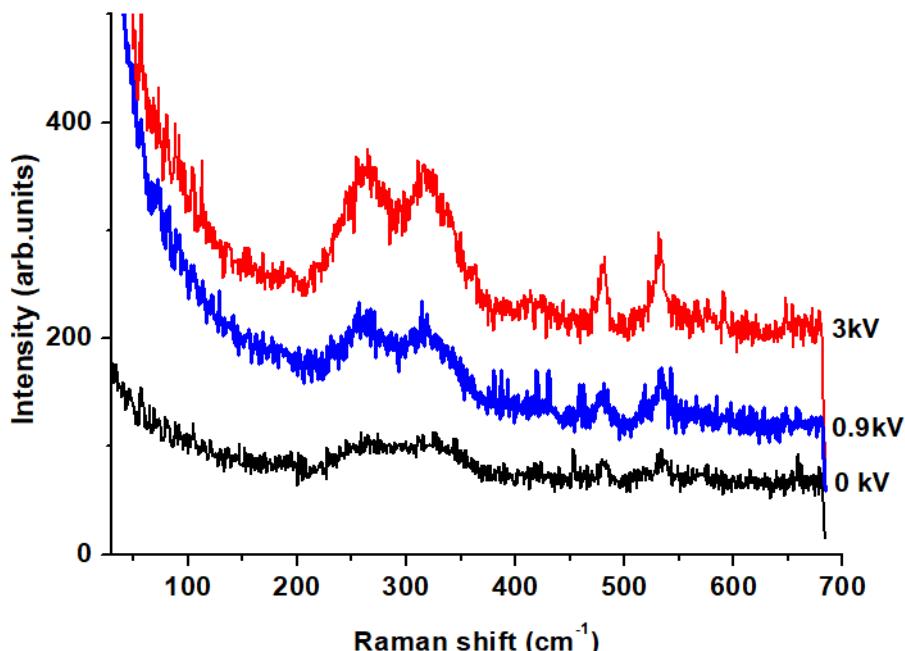
Η επανεφαρμογή του πεδίου στο γυαλισμένο δείγμα φαίνεται ξεκάθαρα να προκαλεί την επανεμφάνιση των κορυφών (εικόνα 6.4). Μάλιστα βλέπουμε ότι η



Σχήμα 6.3: Φάσματα Raman γυαλισμένου πολυκρυσταλλικού $EuTiO_3$ υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου 6kV/cm

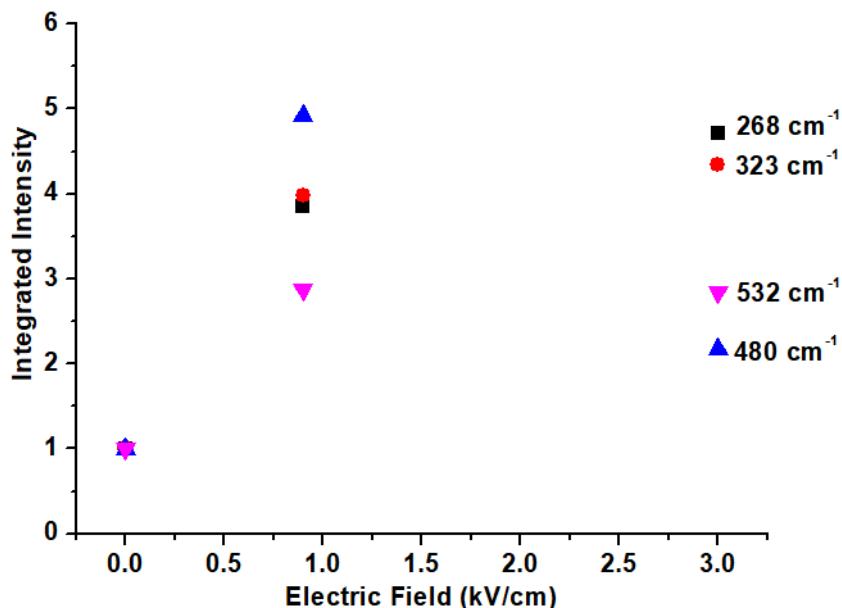
σχετική ολοκληρωμένη ένταση κάθε από τις κορυφές αυξάνει με την εφαρμογή των 0.9kV/cm και στην συνέχεια με την περαιτέρω αύξηση του πεδίου πιάνει ένα πλατό (εικόνα 6.5). Αντιθέτως το μη γυαλισμένο δείγμα δεν επηρεάζεται σημαντικά από την επανεφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, μάλιστα όταν επανέλθει στην αρχική κατάσταση εφαρμογή πεδίου ίσης έντασης με την αρχική δεν προκαλεί εμφάνιση των κορυφών. Το ίδιο φαινόμενο γήρανσης παρατηρείται και στο γυαλισμένο δείγμα μετά από πολλούς κύκλους εφαρμογής/αφαίρεσης του πεδίου.

Όπως φαίνεται από τις εικόνες 6.2,6.3 η θέση των κορυφών μένει αναλλοίωτη μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου και κατά την επανεφαρμογή του. Η εμφάνιση των κορυφών στο φάσμα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποδεικνύει ότι το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί άρση του κέντρου αντιστροφής (σε τουλάχιστον μια από τις κρυσταλλογραφικές θέσεις της θεμελιώδους κυψελίδας) προκαλώντας επί της ουσίας μείωση της συμμετρίας της κυψελίδας. Με βάση αντίστοιχα πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε κρυστάλλους $SrTiO_3$ [2] η αναμενόμενη μείωση της συμμετρίας είναι από κυβική σε τετραγωνική ή ορθορομβική ανάλογα με την διεύθυνση εφαρμογής του πεδίου. Μια από



Σχήμα 6.4: Φάσματα Raman γυαλισμένου πολυκρυσταλλικού EuTiO₃ μετά από επανεφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου 0.9 και 3kV/cm

τις πιθανές ομάδες χώρου της νέας φάσης είναι η P4mmm, καθώς προβλέπει μια θεμελιώδη κυψελίδια παρόμοια με αυτή της ομάδας Pm-3m, έχοντας υποστεί μια μικρή τετραγωνική παραμόρφωση λόγω της μετατόπισης του Ti εκτός του κέντρου αντιστροφής. Γενικά η ομάδα συμμετρίας χώρου P4mmm παρουσιάζεται σε αρκετούς σιδηροηλεκτρικούς περοβσκίτες, όπως το BaTiO₃ [3]. Στον πίνακα 6.1 φαίνεται η αντιστοίχιση των παρατηρούμενων φωνονίων με τα ενεργά κατά IR φωνόνια της κυβικής και τα ενεργά κατά Raman της τετραγωνικής φάσης και των αναμενόμενων φωνονίων της ομάδας P4mmm.



Σχήμα 6.5: Φάσματα Raman γυαλισμένου πολυκρυσταλλικού EuTiO_3 μετά από επανεφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων 0.9 και 3 kV/cm.

Ηλεκτρικό πεδίο (cm^{-1})	Pm-3m (cm^{-1}) [4]	I4mcm(cm^{-1}) [4]	P4mmm (cm^{-1}) [3]
112	112	107	
		128	
156	156	156	
		419	
268			261
323			303
480			
523		523	516
	541	531	

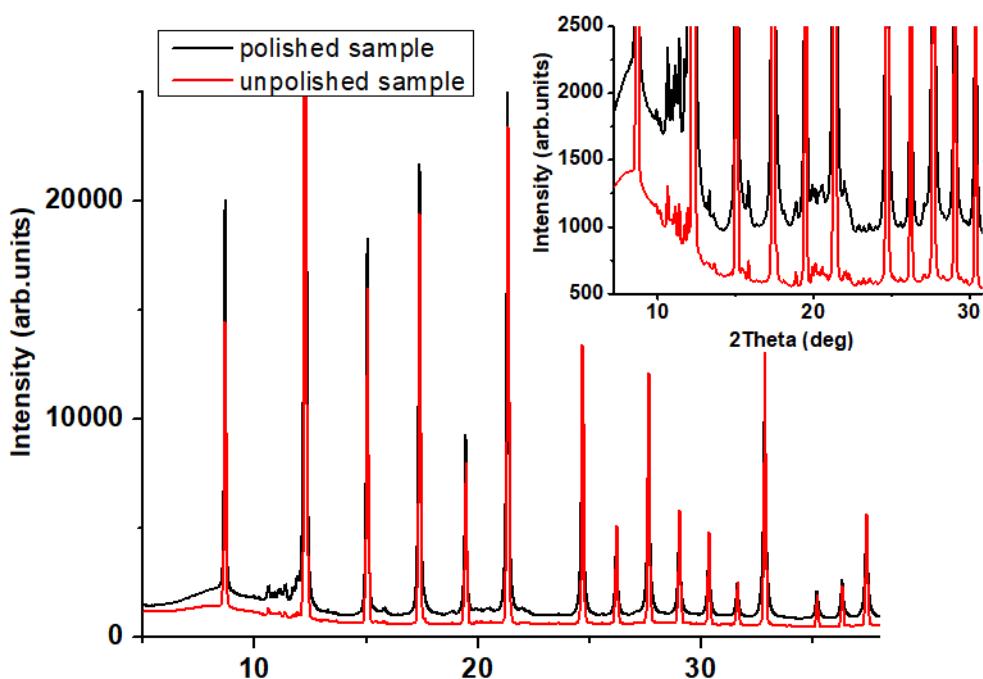
Πίνακας 6.1

6.3 Περιθλασιγράμματα ακτίνων-X

Οι μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών με και χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου πραγματοποιήθηκαν στην δεσμή XRD1 με μήκος κύματος $\lambda=0.5904 \text{ \AA}$. Μια μικρή ποσότητα από το γυαλισμένο και το αγυάλιστο δείγμα τοποθετήθηκε σε τριχοειδή δοχεία 0.1 mm αφού πρώτα είχαν μετατραπεί σε λεπτή σκόνη.

6.3.1 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Τα περιθλασιγράμματα για το γυαλισμένο και αγυάλιστο δείγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζουν τις αναμενόμενες κορυφές της κυβικής φάσης $Pm-3m$ (εικόνα 6.6). Εκτός από τις κύριες κορυφές βλέπουμε μια σειρά από επιπλέον κορυφές και στα δύο δείγματα (ένθετη εικόνα στην 6.6). Αυτές οι κορυφές αντιστοιχούν σε κάποια παρασιτική φάση πιθανόν από κάποιο οξείδιο του τιτανίου που παρέμεινε σαν κατάλοιπο της παρασκευής των δειγμάτων.

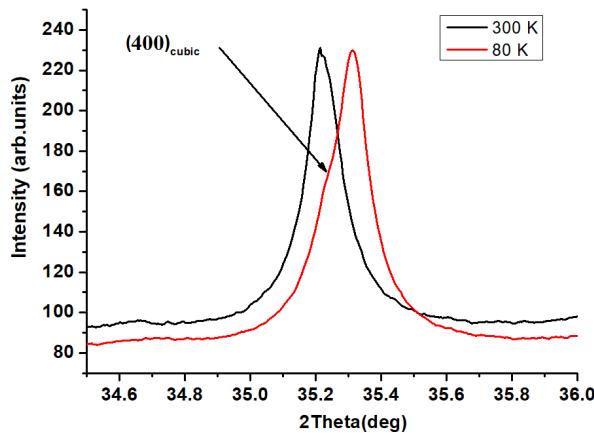


Σχήμα 6.6: Σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων του γυαλισμένου και αγυάλιστου δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

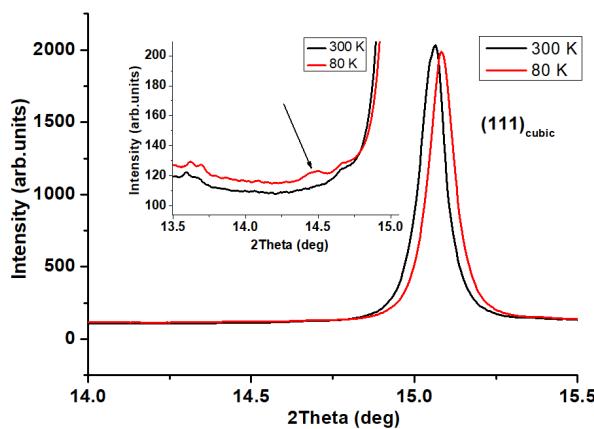
Ένδειξη διπλασιασμού της κυψελίδας, όπως στην περίπτωση της μείωσης συμμετρίας $Pm-3m \rightarrow I4mcm$, είναι η εμφάνιση μιας κορυφής περιθλασης υπερδομής (*superstructure reflection*) στις $\approx 14.4^\circ$ (για το συγκεκριμένο μήκος κύματος) που οφείλεται στον διπλασιασμό της κυψελίδας. Επιπλέον μια σειρά από κορυφές διαχωρίζονται λόγω της μείωσης της συμμετρίας όπως η $(400)_{cubic} \rightarrow (116)_{tetragonal}$, $(332)_{tetragonal}$, $(420)_{tetragonal}$ ενώ η κορυφή που αντιστοιχεί στην διεύθυνση $(111)_{cubic}$ δεν διαχωρίζεται με την μείωση της συμμετρίας.

Το γυαλισμένο δείγμα δείχνει διαχωρισμό της κορυφής (400) συγκρίνοντας τις κορυφές στους 80 και 300 K (εικόνα 6.7α') ενώ η (111) μένει αναλλοίωτη (εικόνα 6.7β'). Η αναμενόμενη κορυφή υπερδομής φαίνεται οριακά στους 80 K

(ένθετη εικόνα $6.7\beta'$).



(α')

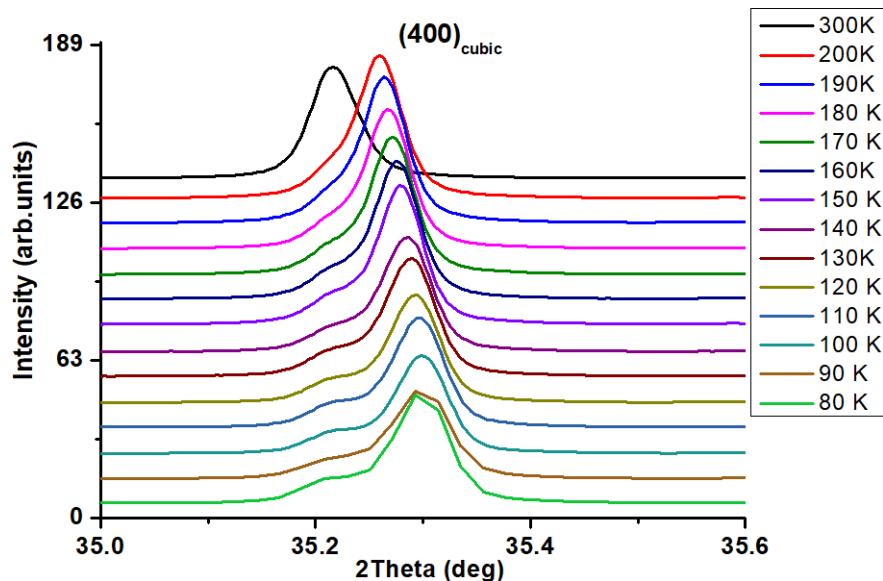


(β')

Σχήμα 6.7: Σύγκριση των κορυφών α') $(310)_{cubic}$ στους 80 και 300 K β') και $(111)_{cubic}$. Στην ένθετη εικόνα το βέλος δείχνει την εμφάνιση της κορυφής υπερδομής.

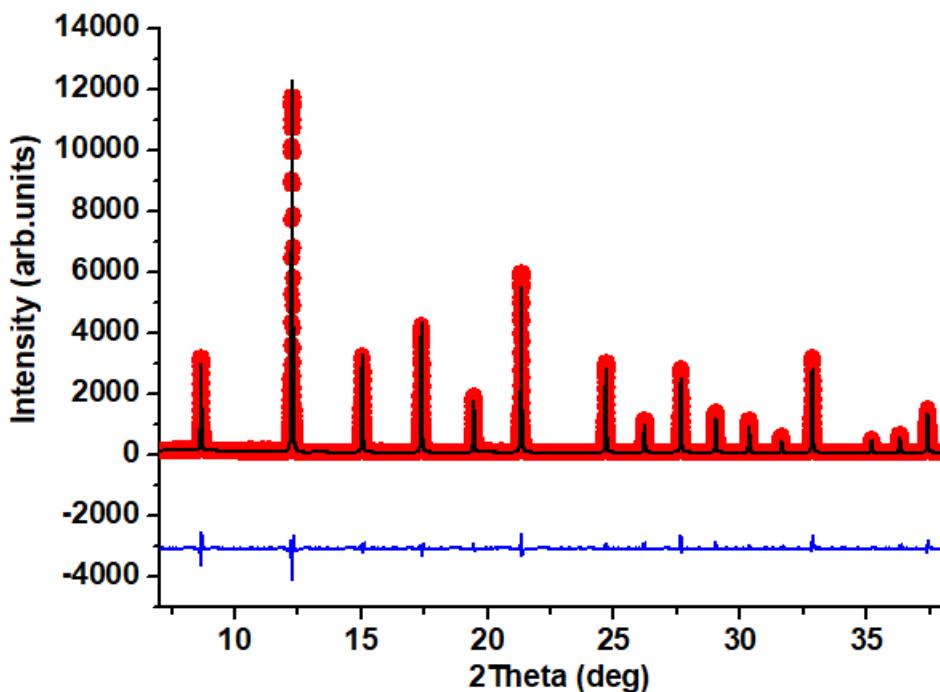
Αντίστοιχα και για το μη γυαλισμένο δείγμα υπάρχει σαφής ένδειξη της δομικής αλλαγής φάσης από κυβική σε τετραγωνική συμμετρία από τον διαχωρισμό της $(400)_{cubic}$ ο οποίος φαίνεται ξεκάθαρα καθώς μειώνεται η ψερμοκρασία (Εικόνα 6.8).

Η ανάλυση Rietveld (ένα παράδειγμα της ανάλυσης Rietveld για το αγυάλιστο δείγμα φαίνεται στην εικόνα 6.9) των περιθλασιγραμάτων και των δυο



Σχήμα 6.8: Εξέλιξη της $(400)_{cubic}$ ανάκλασης με την θερμοκρασία

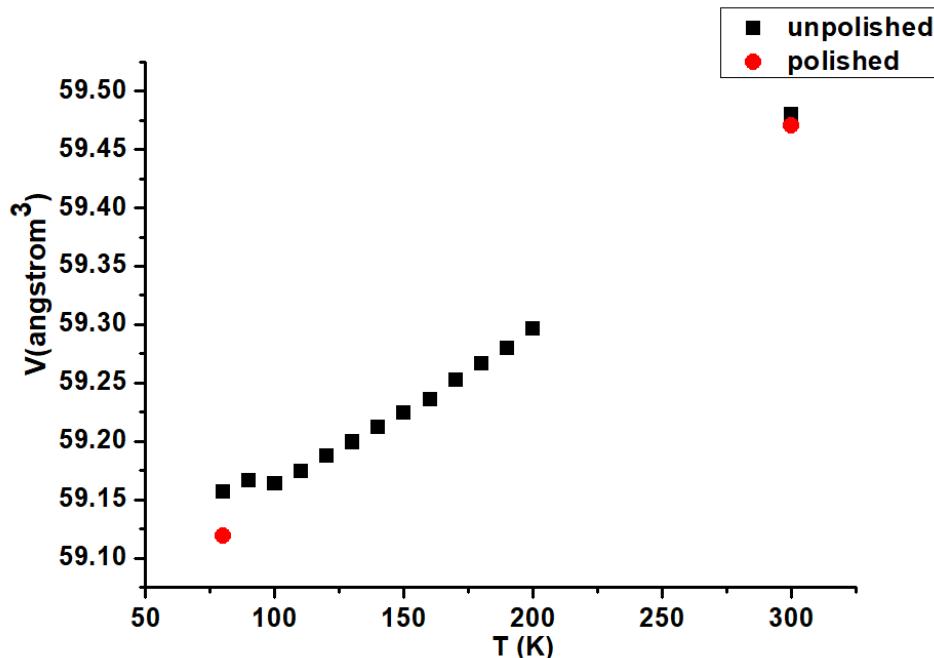
δειγμάτων έδωσε πληροφορίες για τις αλλαγές τις χρυσταλλικής δομής μέχρι τους 80 K. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.10 ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας και για τα δυο δείγματα μειώνεται με την θερμοκρασία όπως είναι αναμενόμενο όμως υπάρχει μια ανωμαλία κοντά στους 100 K στο αγνάλιστο δείγμα που μπορεί να είναι ένδειξη περαιτέρω μείωσης της συμμετρίας.



Σχήμα 6.9: Αποτέλεσμα της ανάλυσης Rietveld για το αγυάλιστο δείγμα τους 300 K χρησιμοποιώντας στο μοντέλο την κυβική ομάδα συμμετρίας χώρου $Pm-3m$.

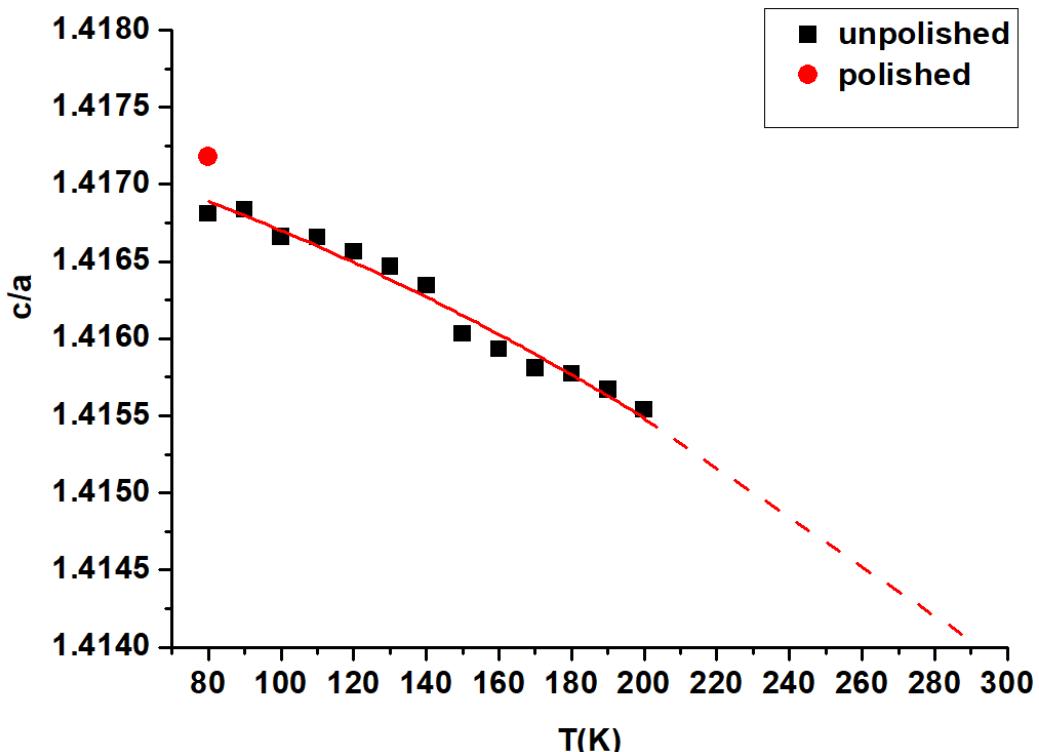
Όπως φαίνεται και από τις εικόνες 6.8, 6.7α' παρουσιάζεται μια δομική αλλαγή φάσης. Προκειμένου να γίνει εκτίμηση της θερμοκρασίας όπου συντελείται αυτή η αλλαγή, υπολογίζουμε τον λόγο των κρυσταλλικών σταθερών $\frac{c}{a}$. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.11 όπως είναι αναμενόμενο ο λόγος $\frac{c}{a}$ αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας, επεκτείνοντας για $\frac{c}{a}=1$ προκύπτει θερμοκρασία μεγαλύτερη των 300 K. Αυτό είτε σημαίνει ότι η αλλαγή της κρυσταλλικής δομής είναι απότομη όταν περνάμε την θερμοκρασία μετάβασης ($T_S \sim 280$ K), είτε ότι ήδη από την θερμοκρασίας περιβάλλοντος η θεμελιώδης κυψελίδα του κρυστάλλου έχει τετραγωνική συμμετρία. Η γωνία περιστροφής των οκταεδρών (που είναι και η παράμετρος τάξης της δομικής αλλαγής φάσης) μπορεί να υπολογιστεί από την θέση του οξυγόνου που βρίσκεται στην θέση Wyckoff 8h του τετραγωνικού πλέγματος από τον τύπο:

$$\arctan(1 - 4 \cdot \cos(X[O])) \quad (6.1)$$



Σχήμα 6.10: Όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας των δύο δειγμάτων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας

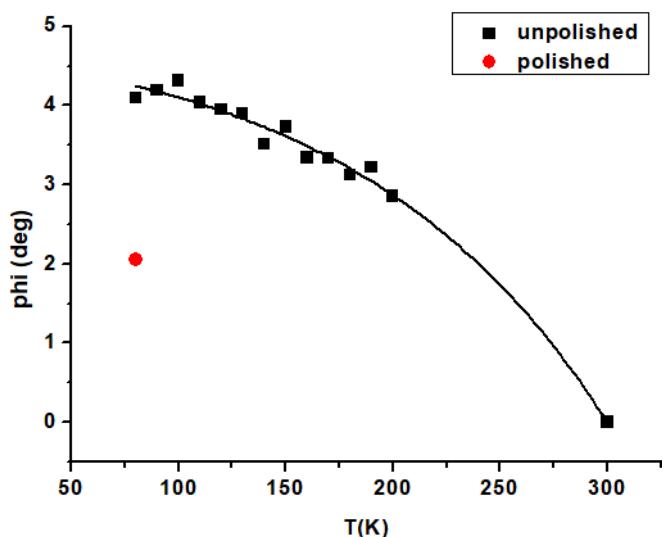
όπου $X[O]$ η θέση του οξυγόνου. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 6.12 το γυαλισμένο παρουσιάζει μικρότερη γωνία περιστροφής των οκτάεδρων σε σχέση με το αγυάλιστο στους 80 K. Παρατηρούμε επιπλέον ότι η θερμοκρασία όπου η παράμετρος τάξης μηδενίζεται είναι κοντά στους 300 K άρα έχουμε μια επιβεβαίωση ότι για τα δείγματά μας η δομική αλλαγή φάσης από την κυβική στην τετραγωνική συμμετρία λαμβάνει χώρα κοντά στους 282 K, όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία.



Σχήμα 6.11: Όγκος της υεμελιώδους κυψελίδας των δύο δειγμάτων σαν συνάρτηση της ψερμοκρασίας

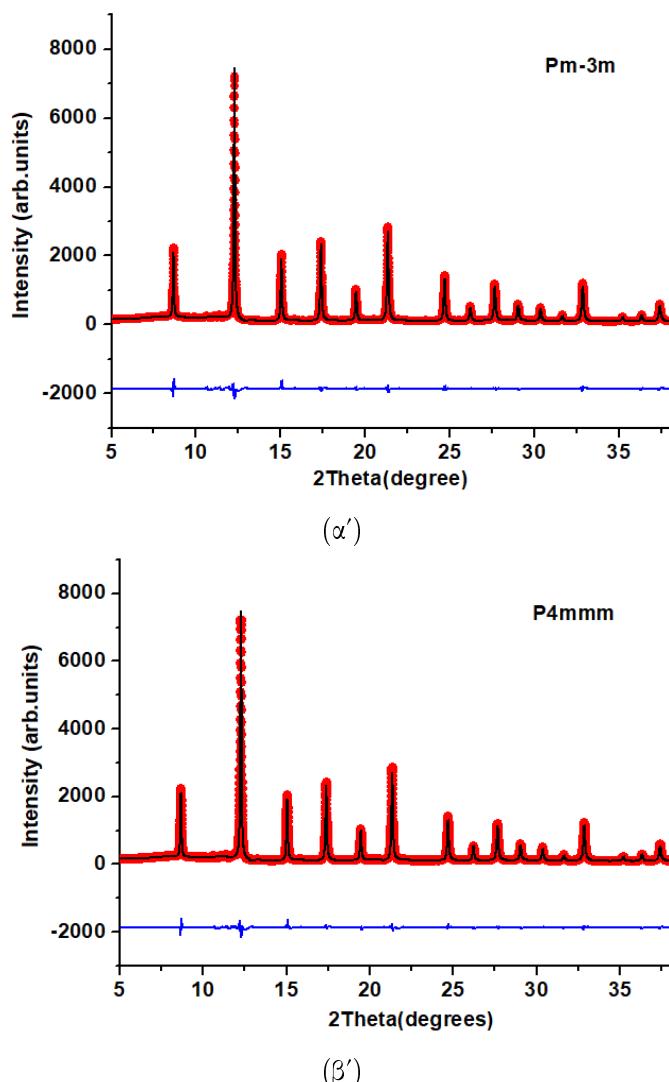
6.4 Μετρήσεις Ηλεκτρικού πεδίου

Στην ανάλυση Rietveld των δύο δειγμάτων με *in situ* εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιήθηκαν, στην ψερμοκρασία περιβάλλοντος, η ομάδα συμμετρίας χώρου της κυβικής φάσης $Pm\text{-}3m$ και η σιδηροηλεκτρική ομάδα συμμετρίας χώρου $P4mmm$. Αντίστοιχα στην ανάλυση των περιθλασιγραμμάτων των 80 K χρησιμοποιήθηκε η γνωστή ομάδα συμμετρίας χώρου της τετραγωνικής φάσης $I4mcm$ και συγχρίθηκε με την $P4mmm$. Η εφαρμογή του εξωτερικού πεδίου περιγράφηκε στην ενότητα 4. Η σύγκριση της ανάλυση με την κυβική φάση (εικόνα 6.15α') και την σιδεροηλεκτρική τετραγωνική φάση (εικόνα 6.15β') δείχνει ότι και οι δύο συμμετρίες χώρου οδηγούν σε εξίσου καλό αποτέλεσμα.



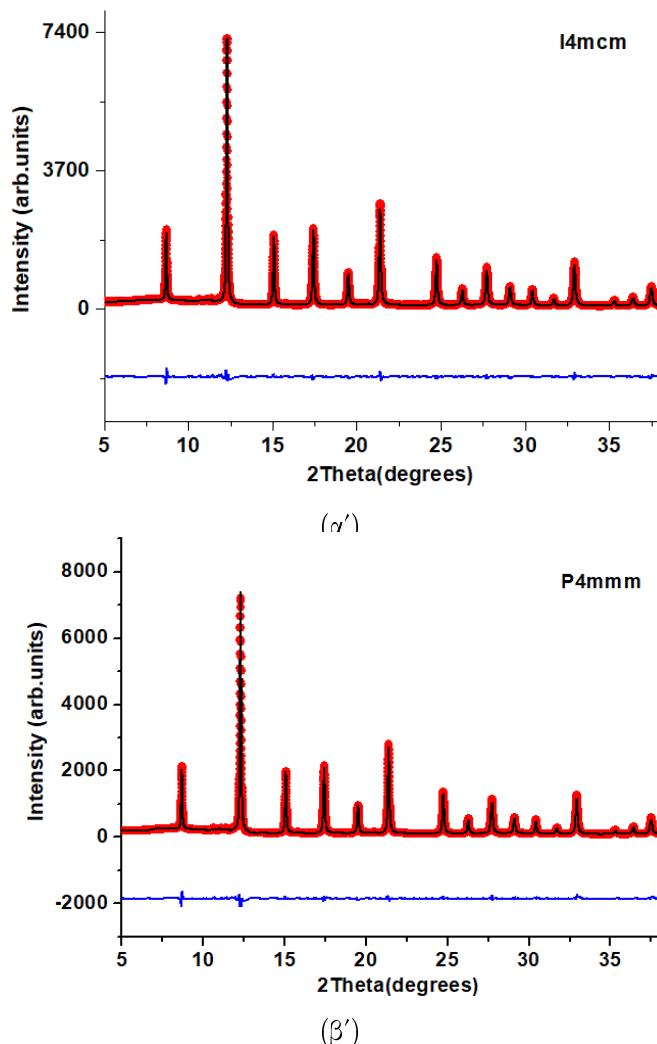
Σχήμα 6.12: Γωνία περιστροφής των οκτάεδρων των οξυγόνων στην τετραγωνική φάση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας

Αντίστοιχα στους 80 K η ανάλυση Rietveld με την υπόθεση και των δύο συμμετριών χώρου (I4mcm, P4mmm) είναι εξίσου καλή (εικόνα 6.14) βλέπουμε εξίσου καλή περιγραφή των περιθλασιγραμμάτων.



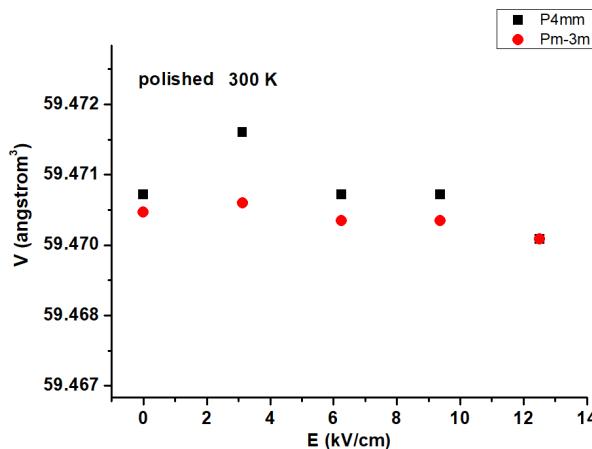
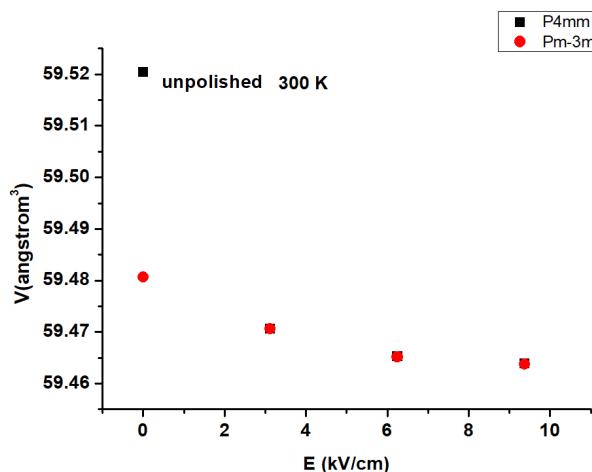
Σχήμα 6.13: Σύγκριση της ανάλυσης Rietveld στους 300 K υποθέτοντας την ομάδα συμμετρίας χώρου α') Pm-3m και β') P4mmm για το γυαλισμένο δείγμα

Σε θερμοκρασία δωματίου παρατηρούμε ότι η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου έχει αμελητέα επίδραση στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας του γυαλισμένου δείγματος (εικόνα 6.15). Από την άλλη, για τα αγυάλιστο δείγμα παρατηρούμε μια συρρίκνωση της κυψελίδας με την εφαρμογή του πεδίου (εικόνα 6.16).



Σχήμα 6.14: Σύγκριση της ανάλυσης Rietveld στους 80 K υποθέτοντας την ομάδα συμμετρίας χώρου α') I4mcm και β') P4mmm για το γυαλισμένο δείγμα

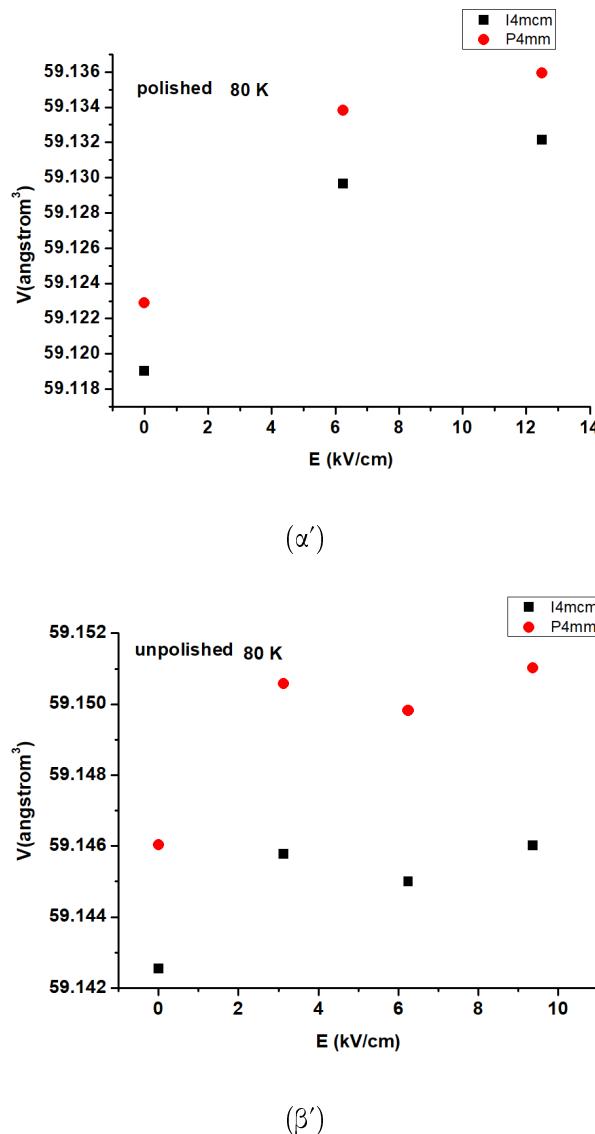
Από την άλλη και τα δυο δείγματα παρουσιάζουν αύξηση του όγκου σε θερμοκρασία 80 K.

 (α')  (β')

Σχήμα 6.15: Σύγκριση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας στους 300 K υπόθετοντας την ομάδα συμμετρίας χώρου α') I4mcm και β') P4mmm

6.5 Συμπεράσματα

Η δομική αλλαγή φάσης από την κυβική στην τετραγωνική φάση επιβεβαιώθηκε και για το πολλυκρυσταλλικό δείγμα $EuTiO_3$ μέσω πειραμάτων XRD. Παρόλο που η τετραγωνική φάση προβλέπει φωνόνια ενεργά κατά Raman αυτά δεν παρατηρήθηκαν μέχρι τους 80 K. Η εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί αλλαγή στη συμμετρία του κρυστάλλου και εμφανίζονται κορυφές Ra-



Σχήμα 6.16: Σύγκριση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας στους 0 K υπόθετοντας την ομάδα συμμετρίας χώρου α') I4mcm και β') P4mm

man. Σύγκριση αυτών των κορυφών με τις τιμές που προέκυψαν από πειράματα υπολογισμούς DFT και με τις κορυφές του BaTiO₃ δείχνουν σαν πιο πιθανή ομάδα συμμετρίας χώρου την P4mm. Η επίδραση αυτή του ηλεκτρικού πεδίου εμφανίζει έντονη υστέρηση, ειδικά στο δείγμα που γυαλίσαμε καθώς οι τάσεις μεταξύ των κόκκων που εισήγαγε η διαδικασία του γυαλίσματος, οδηγεί σε 'κάρφωμα' pinning της παραμόρφωσης που έχει προκαλέσει το ηλεκτρικό πεδίο.

Επίσης μετά από κάποιους κύκλους εφαρμογής απομάκρυνσης του πεδίου τα δείγματα παύουν να επηρεάζονται. Εμφανίζεται δηλαδή ένα φαινόμενο γήρανσης στα δείγματα. Τα πειράματα XRD υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου δεν αποκλείουν την υπόθεση που κάναμε με τα δεδομένα από τα πειράματα Raman.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Bussmann-Holder, J. Köhler, R.K. Kremer, and J.M. Law, Phys. Rev. B 83, 212102 (2011).
- [2] P.A. Fleury and J.M. Worlock, Phys. Rev. 174, 613 (1968).
- [3] Lazarevic, N. Romcevica, M. Vijatovicb, N. Paunovica, M. Rom·cevica, B. Stojanovicb and Z. Dohcevic-Mitrovica ACTA PHYSICA POLONICA A Vol. 115 (2009)
- [4] Konstantin Z. Rushchanskii, Nicola A. Spaldin, and Marjana Lezaic, Phys.Rev.B 85, 104109 (2012)

Κεφάλαιο 7

Μονοκρύσταλλος EuTiO₃

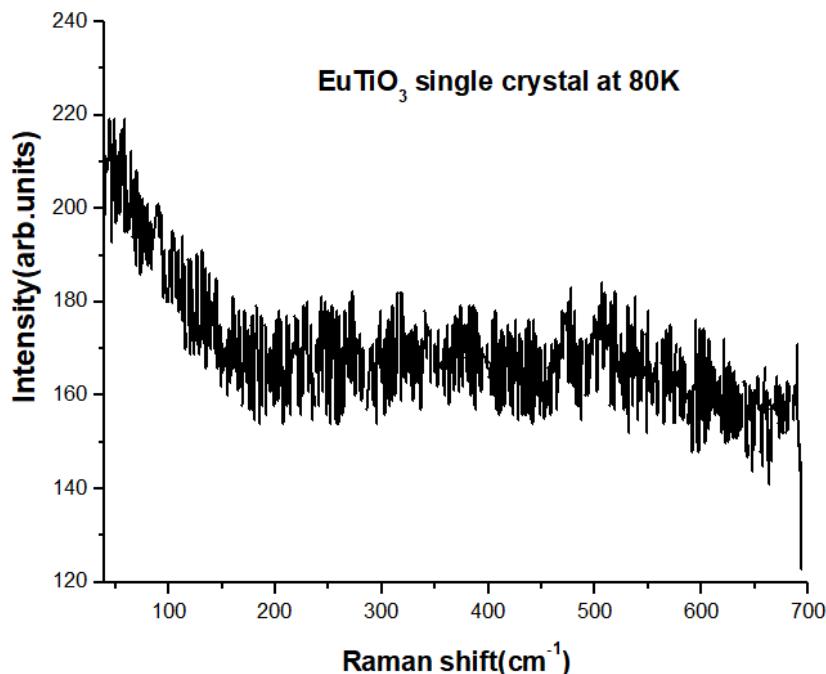
7.1 Εισαγωγή

Μετρήσεις micro-Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες και υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού, μαγνητικού πεδίου και υδροστατικών πιέσεων πραγματοποιήθηκαν σε έναν μονοκρύσταλλο καθαρού EuTiO₃ που παρασκευάστηκε στο Cambridge University με την μέθοδο floating zone synthesis. Λεπτομέρειες για την παρασκευή του μονοκρυστάλλου δίνονται στην αναφορά [1]. Λεπτομέρειες για τις πειραματικές διατάξεις δίνονται στο κεφάλαιο 4. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του μονοκρυστάλλου δεν είχε προσδιοριστεί πειραματικά επομένως δεν ήταν γνωστή η διεύθυνσή του σε σχέση με την πόλωση του φωτός κατά την τοποθέτησή του στις πειραματικές διατάξεις.

7.2 Φάσματα Raman

7.2.1 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Ο μονοκρύσταλλος παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με τα πολυκρυσταλλικά δείγματα καθώς σε θερμοκρασία δωματίου δεν παρουσιάζει καμία κορυφή Raman, όντας στην κυβική φάση, όμως ακόμα και στους 80 K, πολύ πιο κάτω από την αναμενόμενη θερμοκρασία μετάβασης στην τετραγωνική φάση, το φάσμα Raman παραμένει αμετάβλητο (εικόνα 7.1).



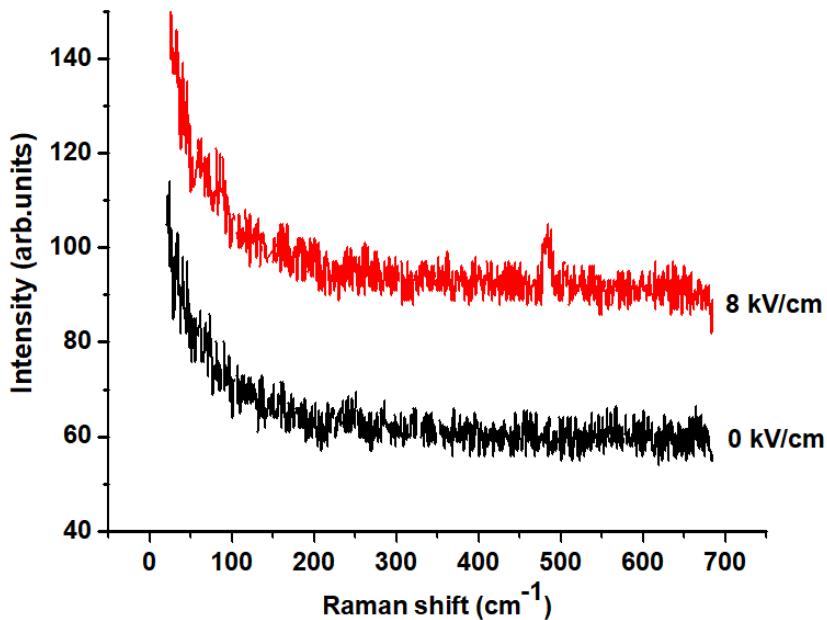
Σχήμα 7.1: Φάσμα Raman του μονοκρυστάλλου $EuTiO_3$ στους 80 K

7.2.2 Μετρήσεις Ηλεκτρικού πεδίου

Σε σχέση με την περίπτωση των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων ο μονοκρύσταλλος έχει συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση ως προς την φορά εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου και επιπλέον οι κανόνες επιλογές ορίζουν ποια φωνόνια είναι ανιχνεύσιμα στον συγκεκριμένο προσανατολισμό του κρυστάλλου ως προς την πόλωση εισόδου του προσπίπτοντος φωτός. Τοποθετώντας τον μονοκρύσταλλο στην διάταξη όπως τα πολυκρυσταλλικά δείγματα του κεφαλαίου 6 και εφαρμόζοντας τάση που δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο της τάξης των 8 kV/cm, βλέπουμε στην εικόνα 7.2 ότι με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου προκαλείται η εμφάνιση μιας ασθενικής κορυφής στα 480 cm^{-1} . Αυτή κορυφή είχε παρατηρηθεί και στα πολυκρυσταλλικά δείγματα για εφαρμογή ίδιας τάξης ηλεκτρικού πεδίου. Το γεγονός ότι στον μονοκρύσταλλο δεν έχουμε την εμφάνιση του ίδιου αριθμού κορυφών όπως στα πολυκρυσταλλικά δείγματα μπορεί να εξηγηθεί από την εφαρμογή των κανόνων επιλογής λόγω του συγκεκριμένου προσανατολισμού του κρυστάλλου.

7.2.3 Μετρήσεις Υδροστατικών Πιέσεων

Τα διαδοχικά φάσματα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας του κρυστάλλου για τις διαφορετικές τιμές

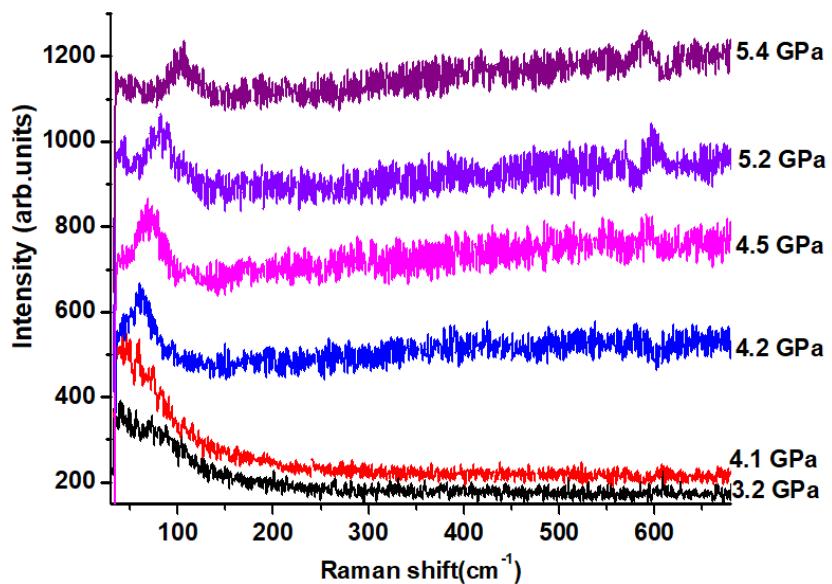


Σχήμα 7.2: Φάσμα Raman του μονοκρυστάλλου EuTiO_3 στους 300 K χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου και υπό την επίδραση 8 kV/cm.

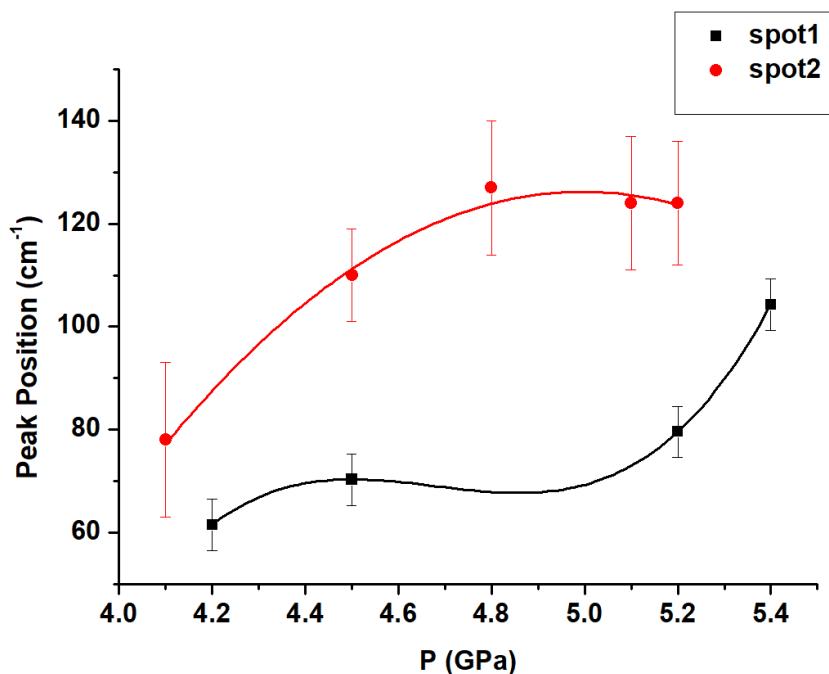
της υδροστατικής πίεσης φαίνονται στην εικόνα 7.3. Παρατηρούμε ότι ενώ όσο η πίεση είναι μικρότερη από $\simeq 3.2$ GPa το φάσμα Raman παραμένει χωρίς καμία κορυφή, πάνω από τα $\simeq 3.2$ GPa μια κορυφή αρχίζει να αναπτύσσεται στα $\simeq 61 \text{ cm}^{-1}$. Περαιτέρω αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μετατόπιση της παρατηρούμενης κορυφής σε υψηλότερες συχνότητες. Όταν η πίεση ξεπεράσει τα 5 GPa φαίνεται ότι αρχίζει να αναπτύσσεται και μια δεύτερη κορυφή κοντά στα 600 cm^{-1} , η οποία όμως δεν είναι σαφώς διαμορφωμένη και είναι δύσκολο να μελετηθεί. Κάνοντας προσαρμογή μιας λορεντζιανής συνάρτησης στα φάσματα, καταγράφαμε την εξάρτηση της θέσης της κορυφής από την πίεση. Βλέπουμε την έντονα μη γραμμική εξάρτηση της θέσης της κορυφής από την πίεση (εικόνα 7.4). Στα σημεία της εικόνας 7.4 προσαρμόστηκε ένα πολυώνυμο τρίτης τάξης.

Παίρνοντας φάσματα Raman σε ένα διαφορετικό σημείο του κρυστάλλου βλέπουμε ότι υπάρχουν διαφορές στην απόκριση του φάσματος Raman σε διάφορες υδροστατικές πιέσεις (7.5). Η κορυφή που είδαμε προηγουμένως εμφανίζεται και σε αυτό το σημείο κοντά στα 4 GPa αλλά είναι πολύ πιο ασθενική.

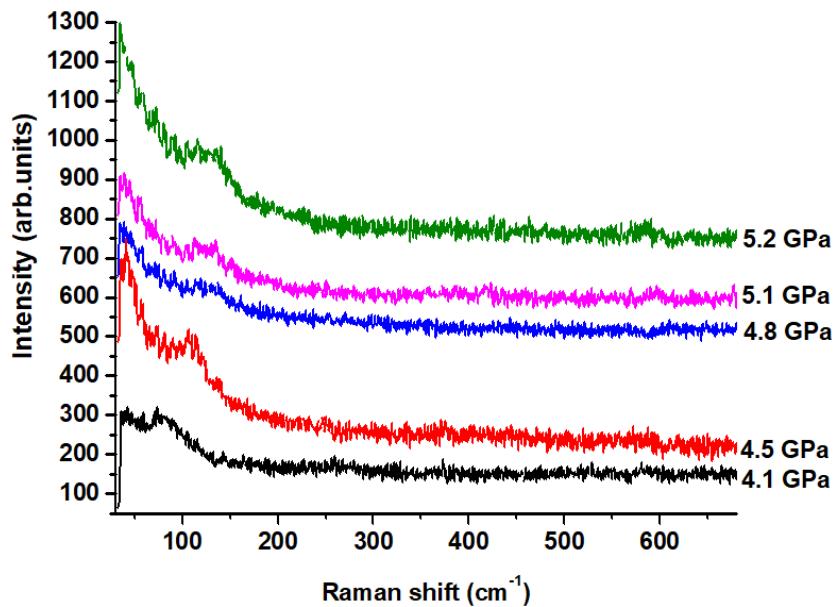
Η εξάρτηση της θέσης της κορυφής από την πίεση φαίνεται στην εικόνα 7.4. Παρόλο που έγινε προσαρμογή με πολυώνυμο τρίτου βαθμού παρατηρούμε μια αρκετά διαφορετική συμπεριφορά από αυτή που είδαμε στην εικόνα 7.3. Σε αυτή την περίπτωση πάλι η εξάρτηση της θέσης της κορυφής από την πίεση είναι μη γραμμική, όμως βλέπουμε ότι πάνω από τα 4.8 GPa υπάρχει ένα είδους πλατό. Προκειμένου να διερευνηθεί η ανομοιογένεια πάρθηκαν μια σειρά από μετρήσεις



Σχήμα 7.3: Φάσματα Raman του μονοκρυστάλλου $EuTiO_3$ στους 300 K για διαφορετικές υδροστατικές πίεσεις.

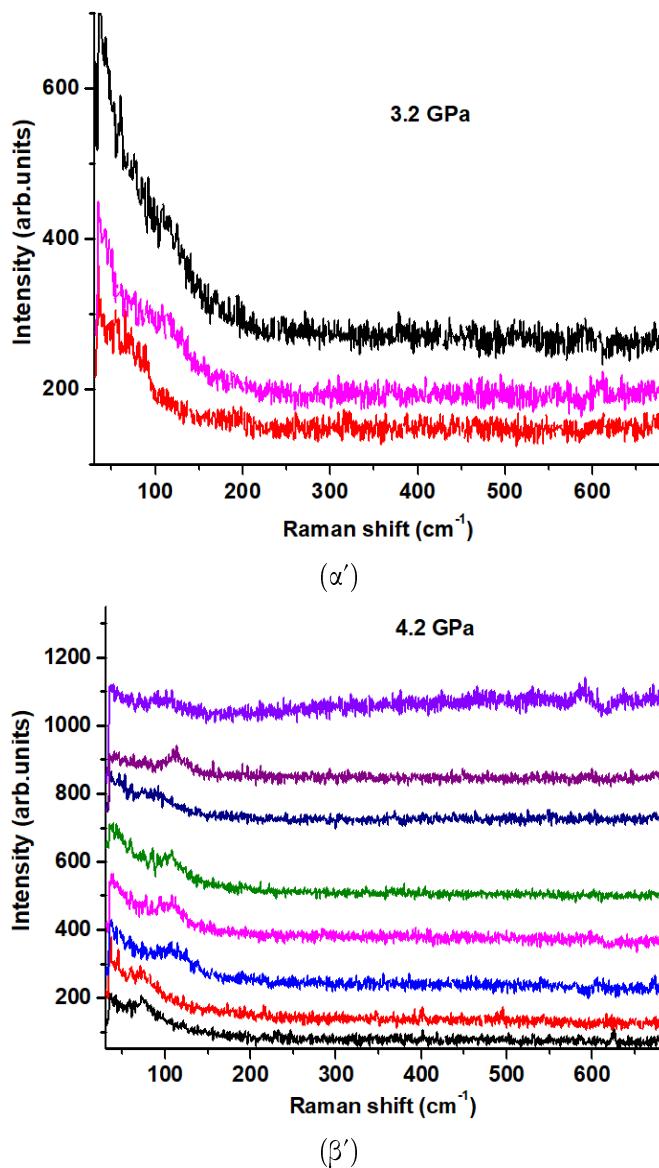


Σχήμα 7.4: Εξάρτηση της παρατηρούμενης κορυφής από την υδροστατική πίεση για δύο σημεία πάνω στην επιφάνεια του μονοκρυστάλλου.



Σχήμα 7.5: Φάσματα Raman από ένα διαφορετικό σημείο του μονοκρυστάλλου $EuTiO_3$ στους 300 K για διαφορετικές υδροστατικές πιέσεις

σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του μονοκρυστάλλου για δυο πιέσεις. Η πρώτη πίεση είναι 3.2 GPa, κάτω δηλαδή από το παρατηρούμενο κατώφλι όπου εμφανίζονται οι κορυφές και η δεύτερη πίεση είναι 4.2 GPa, πάνω δηλαδή από το κατώφλι της πίεσης. Όπως βλέπουμε, για 3.2 GPa (εικόνα 7.6α') σε κανένα σημείο δεν εμφανίζονται κορυφές, όπως είναι αναμενόμενο, καθώς είμαστε κάτω από το κατώφλι. Για πίεση 4.2 GPa παρατηρούμε ότι σε όλα τα σημεία έχει εμφανιστεί η κορυφή στο φάσμα Raman όμως υπάρχει διαφοροποίηση στην ένταση κορυφής και στην συχνότητά της (εικόνα 7.6β').

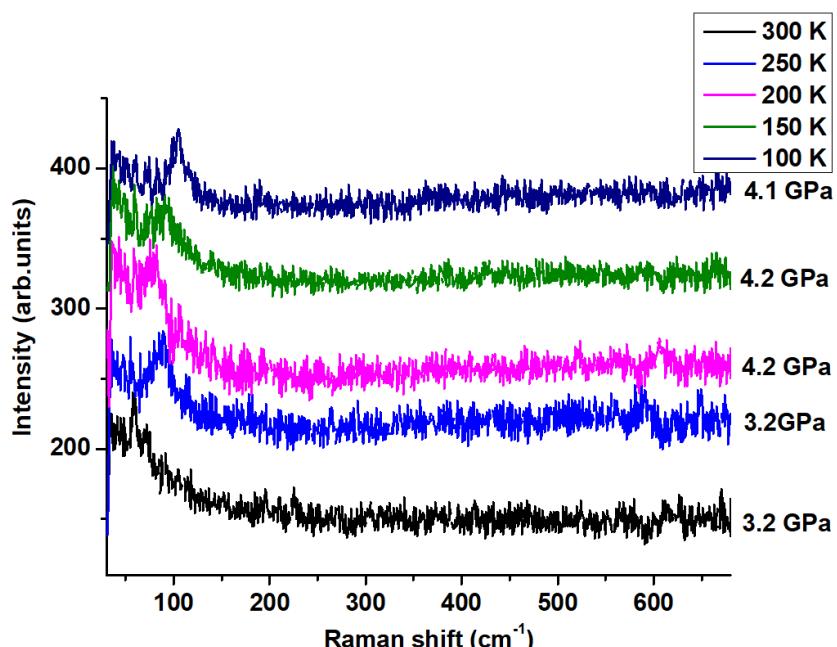


Σχήμα 7.6: Σύγκριση των φασμάτων Raman σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του μονοκρυστάλλου για πιέσεις α') 3.2 GPa και β') 4.2 GPa.

Επειδή το δείγμα μας είναι ένα μικρό κομμάτι ενός μονοχρυστάλλου η ανομοιομορφία που παρατηρούμε δεν μπορεί να αποδοθεί σε τάσεις μεταξύ των κόκκων όπως συμβαίνει πολλές φορές σε πολυχρυσταλλικά δείγματα. Επιπλέον το μείγμα μεθανόλης-αιθανόλης που χρησιμοποιήθηκε σαν μέσω διατηρεί την υδροστατικότητα του σε αυτό το εύρος πιέσεων. Μια πιθανή εξήγηση είναι η ύπαρξη κάποιου είδους ανομοιομορφίας στον κρύσταλλο που επηρεάζει την απόκριση του συστήματος στην υδροστατική πίεση.

7.2.4 Συνδυασμός χαμηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων

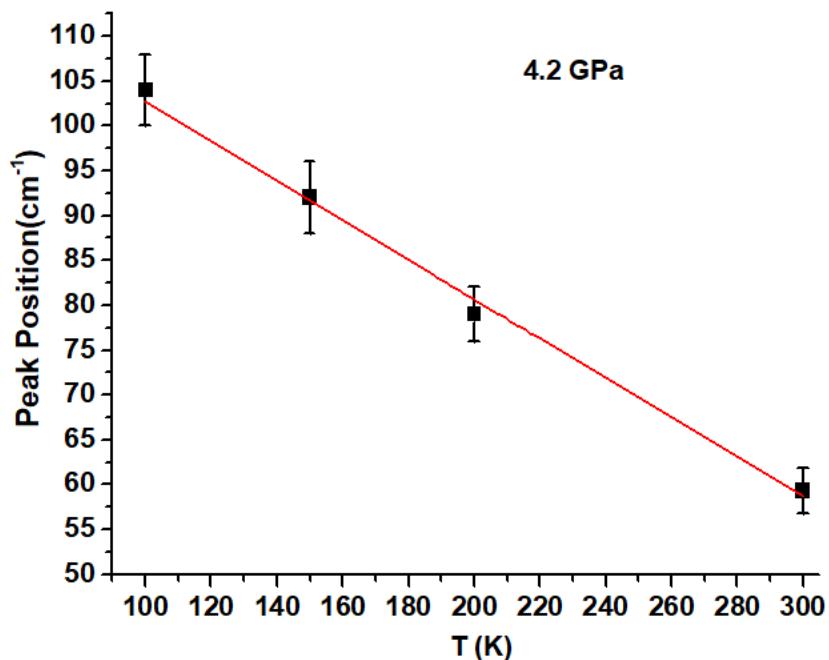
Η τοποθέτηση της κυψελίδας άκμαντα μέσα στην κυψελίδα χαμηλών θερμοκρασιών περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4. Με την μείωση της θερμοκρασίας υπάρχει και ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης λόγω της συστολής της κυψελίδας, επομένως μόνο για μικρή αλλαγή στη θερμοκρασία μπορεί να παρατηρηθεί καθαρά η επίδραση της θερμοκρασίας στην κορυφή που εμφανίζεται λόγω της πίεσης. Στην εικόνα 7.7 βλέπουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στο φάσμα Raman σε συνθήκες υδροστατικών πιέσεων.



Σχήμα 7.7: Φάσματα Raman για διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας/πίεσης.

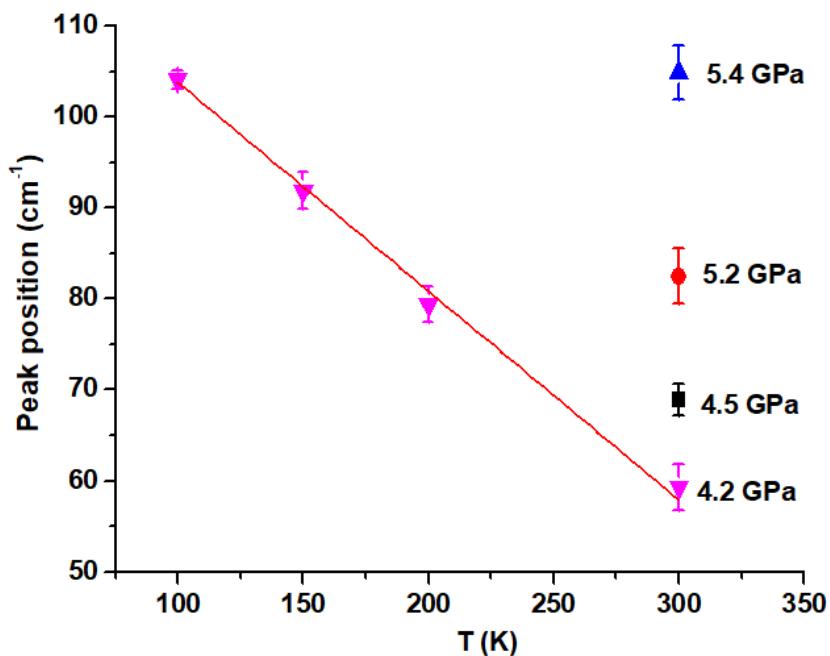
Παρατηρούμε ότι για πίεση 3.2 GPa ενώ σε θερμοκρασία δωματίου βρισκόμαστε κάτω από το κατώφλι, με μείωση της θερμοκρασίας στους 250 K βλέπουμε ξεκάθαρα να έχει εμφανιστεί η σχετική κορυφή και άρα βρισκόμαστε πάνω από το κατώφλι. Επομένως παρατηρούμε ότι το κατώφλι πίεσης μειώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του φωνονίου που εμφανίστηκε υπό τις συνθήκες υδροστατικής πίεσης είναι σχεδόν γραμμική όπως φαίνεται στην εικόνα 7.8. Παρατηρούμε ότι το φωνόνιο αυξάνει σε συχνότητα με την μείωση της θερμοκρασίας, όπως είναι αναμενόμενο.

Επομένως η εφαρμογή υδροστατικές πίεσης προκαλεί την εμφάνιση μιας κορυφής Raman πάνω από μια χρίσιμη πίεση ή οποία αυξάνει σε συχνότητα



Σχήμα 7.8: Φάσματα Raman σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για πίεση $\simeq 4.2$ GPa.

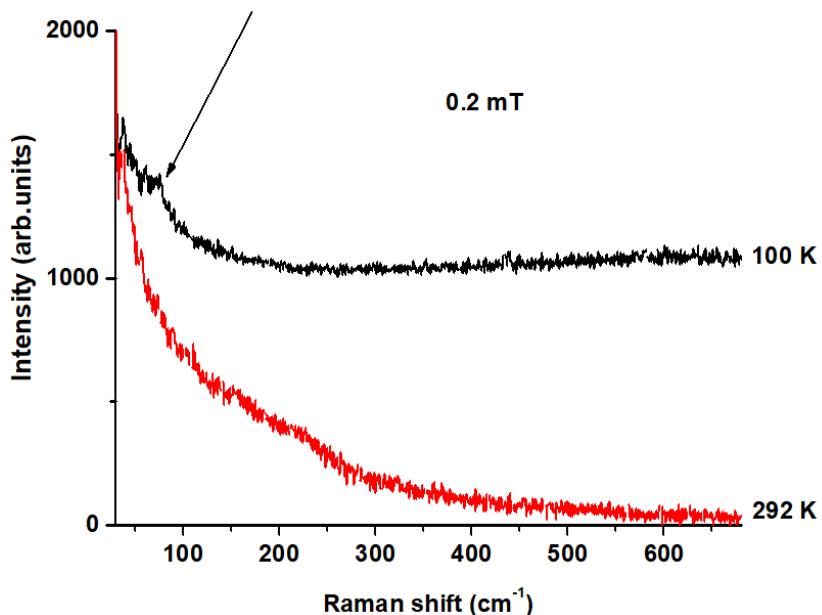
με την αύξηση της πίεσης. Η μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση της κρίσιμης πίεσης που χρειάζεται για την εμφάνιση της κορυφής. Η κορυφή Raman που εμφανίζεται αυξάνει σε συχνότητα με μείωση της θερμοκρασίας και σταθερή πίεση όπως φαίνεται στην εικόνα 7.9.



Σχήμα 7.9: Η εξάρτηση της κορυφής Raman από την εφαρμοζόμενη υδροστατική πίεση και την θερμοκρασία.

7.2.5 Εφαρμογή Μαγνητικού Πεδίου

Με την προσθήκη ενός μόνιμου μαγνήτη Nd στον κρυοστάτη με ένταση μαγνητικού πεδίου πάνω στο δείγμα $\approx 0.2\text{T}$ διερευνήθηκε η επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου στο φάσμα Raman. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 7.10 στους 292 K το φάσμα Raman δεν παρουσιάζει καμία κορυφή όπως είναι αναμενόμενο. Στους 100 K σε σχέση με την εικόνα 7.1 όπου δεν παρατηρείται καμία κορυφή στην εικόνα 7.10, παρατηρούμε την εμφάνιση μιας ασθενικής κορυφής στα $\approx 74\text{ cm}^{-1}$ υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 7.10: Φάσματα Raman υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου 0.2 T στους 292 K και 100 K.

7.3 Συμπεράσματα

Παρατηρούμε ότι και στην περίπτωση του μονοκρυστάλλου EuTiO₃ οι αναμενόμενες κορυφές Raman της τετραγωνικής φάσης δεν ανιχνεύτηκαν ακόμα και σε θερμοκρασία 80K. Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου προκάλεσε την εμφάνιση μιας κορυφής στα 480 cm⁻¹ η οποία παρατηρήθηκε και στα πολυκρυσταλλικά δείγματα όμως η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου φαίνεται να είναι πολύ πιο ασθενική στον μονοκρύσταλλο. Οι μετρήσεις υψηλών υδροστατικών πιέσεων ανέδειξαν ότι πάνω από μια κρίσιμη πίεση (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι $\simeq 4\text{GPa}$) έχουμε εμφάνιση μιας κορυφής στα $\simeq 60\text{ cm}^{-1}$. Περαιτέρω αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της συχνότητας του φωνονίου. Μείωση της θερμοκρασίας με ταυτόχρονη εφαρμογή υδροστατικής πίεσης οδηγεί σε μείωση του κατωφλίου της πίεσης και ταυτόχρονα το φωνόνιο αυξάνει συχνότητα με την μείωση της θερμοκρασίας. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου 0.2 T προκαλεί στους 100 K την εμφάνιση μιας κορυφής στα $\simeq 74\text{ cm}^{-1}$. Αυτή η κορυφή είναι στην ίδια περιοχή συχνοτήτων όπως η κορυφή που εμφανίστηκε με την εφαρμογή υδροστατικής πίεσης.

Βιβλιογραφία

- [1] T. Katsufuji and Y. Tokura, Phys. Rev. B 60, 22 (1999).

Κεφάλαιο 8

Πολυκρυσταλλικά δείγματα $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

8.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα θα δούμε τα πειραματικά αποτελέσματα από μια σειρά μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε πολυκρυσταλλικά δείγματα μεικτών κρυστάλλων $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις ήταν $x=1.0, 0.75, 0.5, 0.25, 0.03$, όπου για την συγκέντρωση $x=1.0$ είχαμε δυο διαφορετικά δείγματα. Προκειμένου να είναι κατανοητό στην συνέχεια σε ποια δείγματα αναφέρονται τα εκάστοτε πειραματικά αποτελέσματα, στον πίνακα 8.1 παρουσιάζεται μια ονοματολογική κωδικοποίηση των δειγμάτων.

Χημικός τύπος	Όνομα
EuTiO_3	ETO966
EuTiO_3	ETO996
$\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$	ETO0.75
$\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$	ETO0.5
$\text{Eu}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$	ETO0.25
$\text{Eu}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$	ETO0.03

Πίνακας 8.1: Πίνακας αντιστοίχισης των δειγμάτων με τα ονόματα στα οποία θα γίνεται αναφορά.

Το σύνολο των δειγμάτων παρασκευάστηκε στο Max Planck Institute (MPI) μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης, λεπτομέρειες για την παρασκευή του υλικού δίνονται στην αναφορά [1]. Στο σύνολο των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις micro-Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες (με χρήση x40 και x100 φακού) και υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (με χρήση

x40 φακού ώστε να μην προκληθεί ηλεκτρική εκκένωση από το ηλεκτρόδιο προς το σώμα του φακού) με παρόμοια διάταξη όπως αυτή που χρησιμοποιήσαμε στα πολυκρυσταλλικά δείγματα όπως είδαμε στην ενότητα 6. Περισσότερες λεπτομέρειες για την πειραματική διάταξη μπορεί να βρεθεί στο κεφάλαιο 4. Επιπλέον για το σύνολο των δειγμάτων έγιναν μετρήσεις XRD στις δέσμες XRD1 και MCX του σύγχροτρον Elektra σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών με και χωρίς ταυτόχρονη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Τέλος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XAS και XMCD, στην δέσμη XAS στο σύγχροτρον Solaris, σε εύρος θερμοκρασιών από 20-300K με ταυτόχρονη εφαρμογή μαγνητικού πεδίου έντασης 0.2 T.

8.2 Φάσματα Raman

8.2.1 Μετρήσεις Χαμηλών Θερμοκρασιών

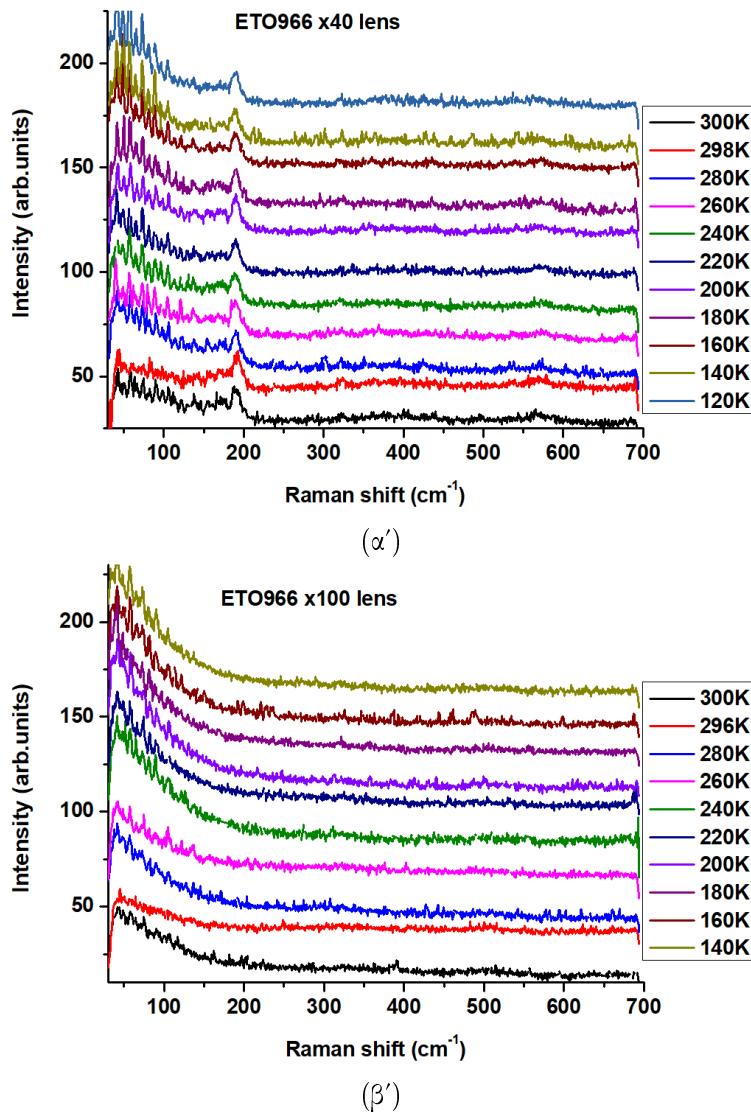
Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το φάσμα Raman του δείγματος ETO966 με χρήση και των δύο φακών¹ δεν παρουσιάζει καμία κορυφή όπως ήταν αναμενόμενο. Με την μείωση της θερμοκρασίας παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή στο φάσμα Raman ακόμα και σε θερμοκρασίες πολύ πιο χαμηλές της αλλαγής φάσης (εικόνες 8.1α', 8.1β'). Αντίστοιχα για το δείγμα ETO996 βλέπουμε ότι δεν υπάρχει κάποια ένδειξη της αλλαγής φάσης από το φάσμα Raman ακόμα και στους 80 K (εικόνα 8.2α', 8.2β'). Τα δύο δείγματα διέφεραν στο ότι το δείγμα ETO996 είχε πολύ πιο μεγάλους κρισταλλίτες σε σχέση με το δείγμα ETO966. Εκτός από την παρασιτική κορυφή στα 190 cm^{-1} εξαιτίας του x40 φακού.

Με την σταδιακή αντικατάσταση των ιόντων Eu^{+2} από ιόντα Sr^{+2} παρατηρούμε την εμφάνιση φαρδιών κορυφών, που στο δείγμα με την μικρότερη συγκέντρωση Eu που μελετήσαμε ($Eu_{0.03}Sr_{0.97}TiO_3$) τείνουν να ταυτιστούν με αυτές του καθαρού $SrTiO_3$. Για το δείγμα ETO0.75 βλέπουμε (εικόνα 8.3) ότι αρχίζει να αναπτύσσεται μια φαρδιά κορυφή κοντά στα 500 cm^{-1} . Σε θερμοκρασία 80 K δεν εμφανίζεται κάποια σημαντική διαφορά στο φάσμα Raman.

Το δείγμα $Eu_{0.5}$ όπου έχουμε ίση συγκέντρωση Eu και Sr βλέπουμε ότι η φαρδιά κορυφή στα 500 cm^{-1} είναι πιο καλά ορισμένη σε σχέση με το δείγμα ETO0.75 και επιπλέον φαίνεται να αναπτύσσεται μια κορυφή στα 340 cm^{-1} (εικόνα 8.4). Και στην περίπτωση του δείγματος ETO0.5 δεν φαίνεται κάποια διαφοροποίηση στο φάσμα στους 80 K.

Περαιτέρω αντικατάσταση του Eu από Sr στο δείγμα ETO0.25 οδηγεί σε ξεκάθαρη διαμόρφωση της κορυφής στα 500 cm^{-1} . Επιπλέον η φασματική περιο-

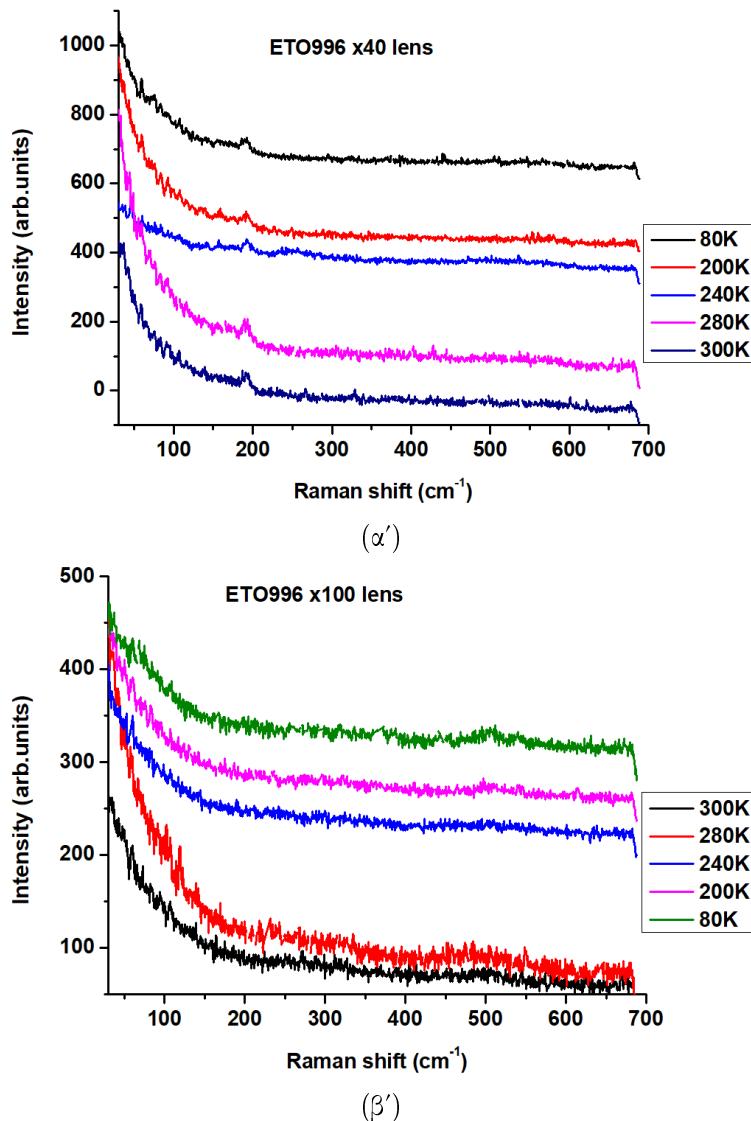
¹Η κορυφή στα 190 cm^{-1} στα φάσματα με τον x40 φακό έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά ότι προέρχεται από τον φακό



Σχήμα 8.1: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων Raman για το δείγμα ETO966 με χρήση φακού x40 και x100.

χή 200 cm^{-1} έως 470 cm^{-1} έχει την μορφή μιας φαρδιάς μπάντας όμοιας με αυτή που παρουσιάζεται σε δείγματα STO. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι κοινά στις μετρήσεις και με φακό μεγέθυνσης x40 και x100 (εικόνες 8.5 α' , 8.5 β'). Μείωση της θερμοκρασίας δεν οδηγεί σε σημαντική αλλαγή του φάσματος Raman.

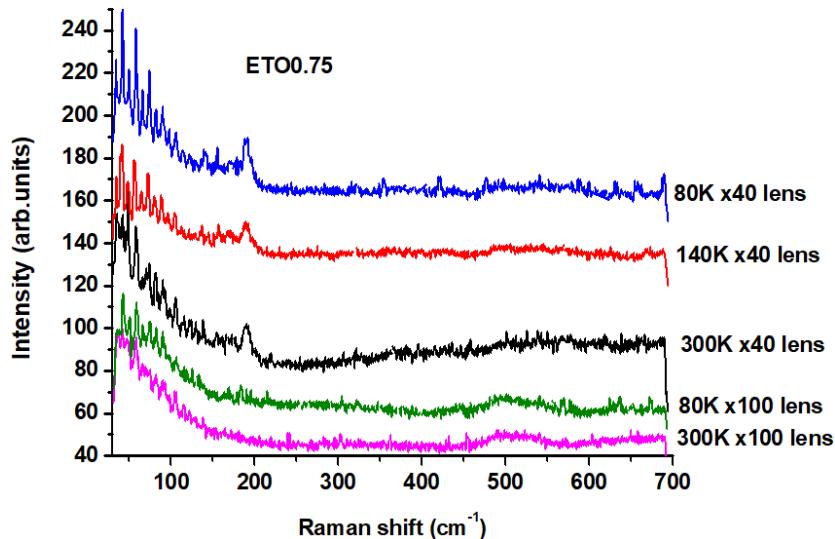
Στις εικόνες 8.6, 8.7 παρουσιάζεται σύγκριση των φασμάτων Raman του δείγματος ETO0.03 σε εύρος θερμοκρασιών 80-300 K με τα αντίστοιχα φάσματα Raman ενός μονοκρυστάλλου STO που μετρήσαμε. Παρατηρούμε ότι τα φάσματα των δύο δειγμάτων είναι όμοιο όμως η παρουσία μόνο 3% Εu έχει



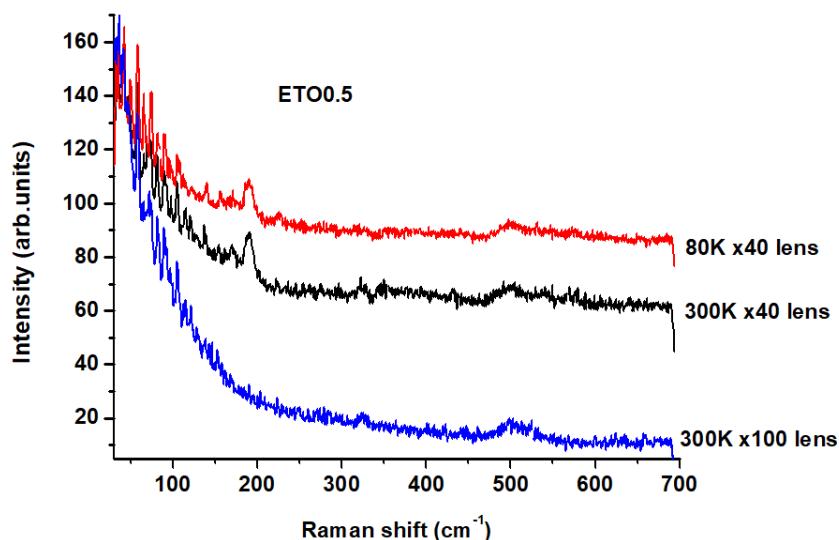
Σχήμα 8.2: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων Raman για το δείγμα ETO996 με χρήση φακού x40 και x100.

μειώσει ραγδαία την ένταση της κορφής του STO στα 75 cm^{-1} . Επιπλέον, το δείγμα ETO0.03 παρουσιάζει μια ακόμα κορυφή στα 173cm^{-1} .

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του φάσματος Raman των δύο δειγμάτων αναδεικνύει ότι ενώ για το STO η θερμοκρασία της δομικής αλλαγής φάσης είναι 110 K βλέπουμε σταδιακή αλλαγή του φάσματος Raman από τους 300 K στους 80 K. Αντιθέτως η προσθήκη 3% Eu δίνει φάσματα Raman σχεδόν αναλοίωτα στο εύρος θερμοκρασιών 80 K με 300 K. Με βάση τα γνωστά ενεργά κατά IR

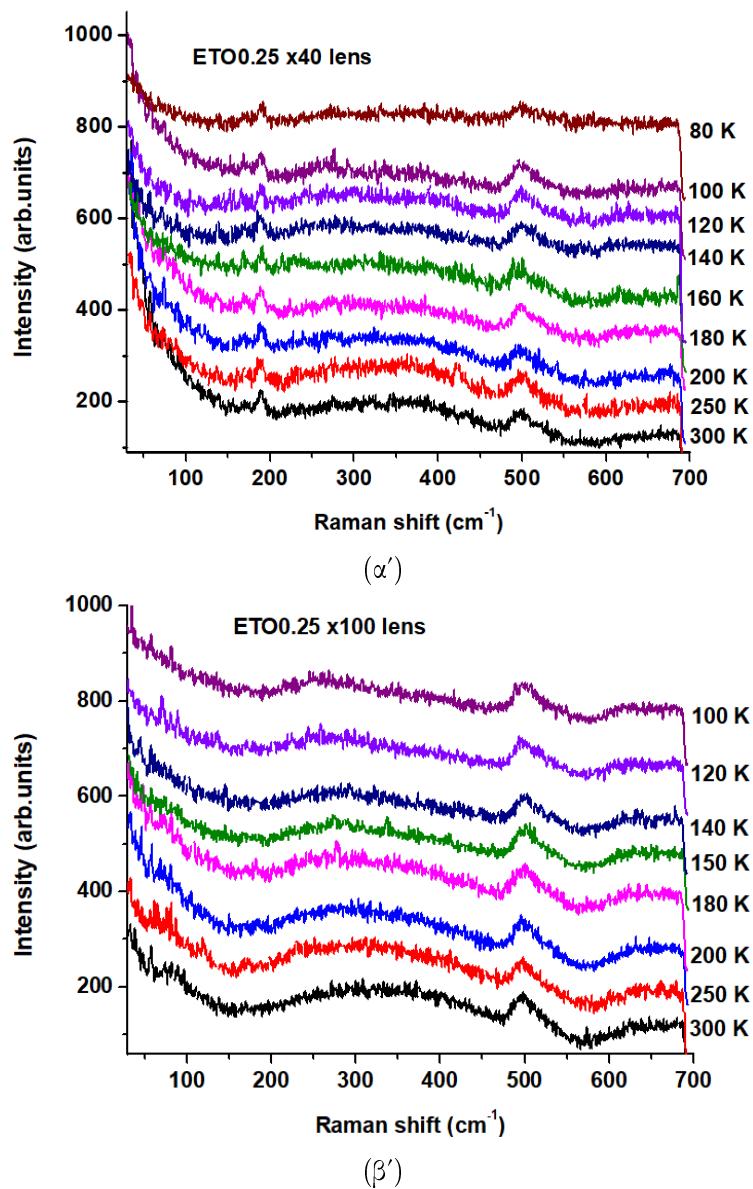


Σχήμα 8.3: Φάσματα Raman του δείγματος ETO0.75 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε θερμοκρασία 80 K



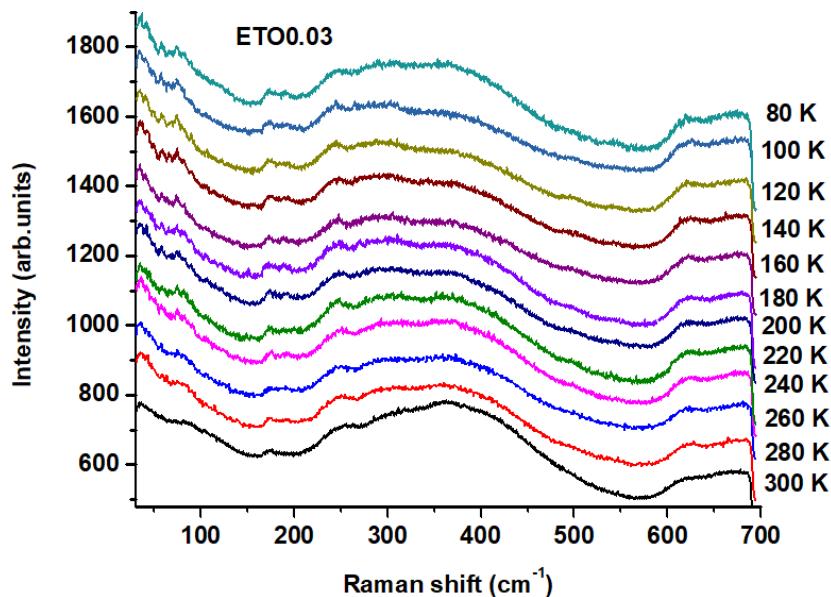
Σχήμα 8.4: Φάσματα Raman του δείγματος ETO0.5 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε θερμοκρασία 80 K

φωνόνια της κυβικής φάσης [9], αυτή η κορυφή μπορεί να συσχετιστεί με το φωνόνιο TO4 που περιλαμβάνει την κάμψη των οκταέδρων που σχηματίζουν τα οξυγόνα. Παρόλο που το STO είναι πολύ χαλά μελετημένο υλικό με χρήση σε πολλές εφαρμογές, δεν έχει δοθεί ιδιαίτερο βάρος στο να εξηγηθεί γιατί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζεται έναν έντονο φάσμα Raman με φαρδιές

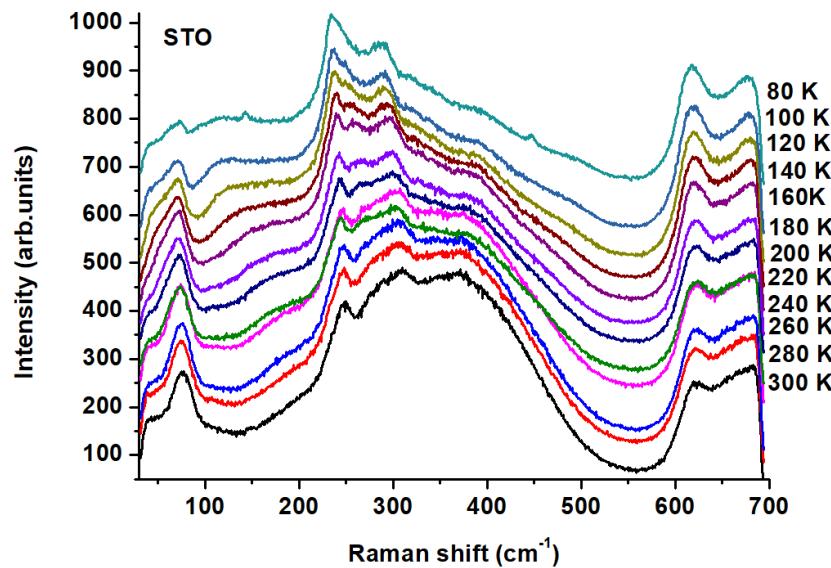


Σχήμα 8.5: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων Raman για το δείγμα ETO25 με χρήση φακού μεγέθυνση x40 και x100

κορυφές, παρόλο που λόγω συμμετρίας δεν προβλέπονται ενεργά κατά Raman φωνόνια. Αυτές οι κορυφές έχουν παρατηρηθεί ακόμα και σε μονοκρυστάλλους STO υψηλής ποιότητας. Μια πρόσφατη μελέτη EXAFS [2] ανέδειξε την ύπαρξη έντονης αταξίας (*disorder*) ειδικά όσον αφορά την θέση των οξυγόνων. Σε σχέση με το ETO, το γεγονός ότι αυτό το φωνόνιο εμφανίζεται ως μια φαρδιά κορυφή στο φάσμα Raman (ενώ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προ-



Σχήμα 8.6: Φάσματα Raman του δείγματος ETO0.03 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την θερμοκρασία των 80 K.

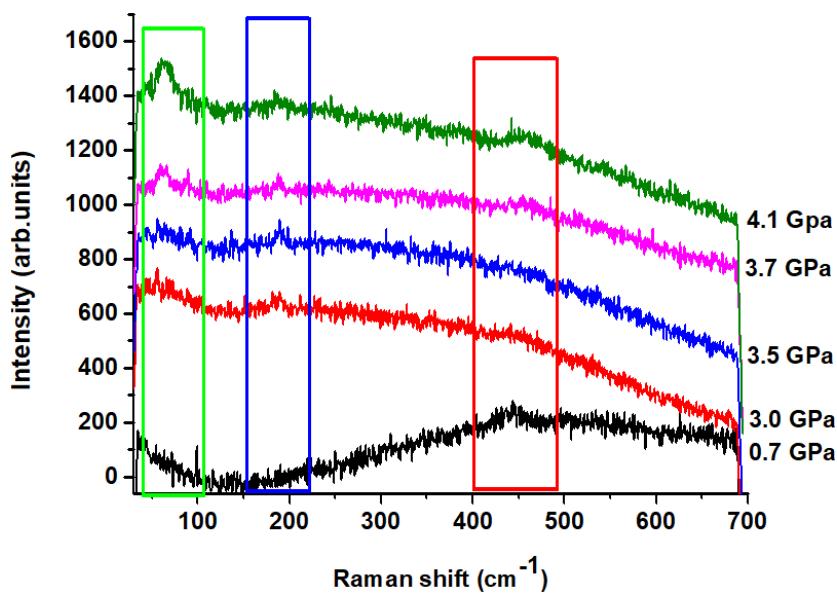


Σχήμα 8.7: Φάσματα Raman του δείγματος STO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την θερμοκρασία των 80 K.

βλέπεται να είναι ενεργό κατά IR μόνο), ενισχύει την υπόθεση ότι η όλο και αυξανόμενη εισαγωγή Sr στο κρυσταλλικό πλέγμα εισάγει αταξία στις θέσεις των οξυγόνων.

8.2.2 Μετρήσεις Υδροστατικών Πιέσεων

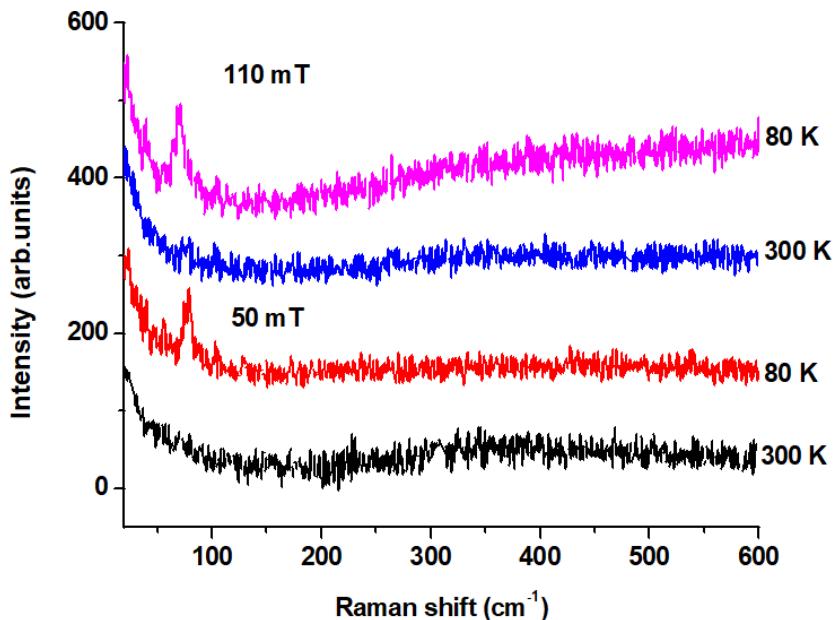
Το δείγμα ETO966 υποβλήθηκε σε μελέτη υψηλών υδροστατικών πιέσεων σύμφωνα με την διάταξη που παρουσιάστηκε στην ενότητα 4. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η μέτρηση της πίεσης πραγματοποιήθηκε με χρήση ενός κομματιού Si όπως περιγράφτηκε στην ενότητα 4. Με εφαρμογή πίεσης μεγαλύτερης των 3.0 GPa αναπτύσσεται μια κορυφή κοντά στα 63 cm^{-1} η οποία με την αύξηση της πίεσης σχηματίζεται ευκρινώς (εικόνα 8.8). Επιπλέον διακρίνονται δύο ασθενικές κορυφές στα 188 cm^{-1} και στα 450 cm^{-1} .



Σχήμα 8.8: Φάσματα Raman του δείγματος EuTiO₃ για διάφορες τιμές της υδροστατικές πιέσεις.

8.2.3 Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Μετρήσεις micro-Raman με in-situ εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε εύρος θερμοκρασιών 80 K έως 300 K πραγματοποιήθηκαν για το δείγμα ETO966 με χρήση μόνιμων μαγνητών νεοδυμίου όπως περιγράφτηκε στην ενότητα 4. Εφαρμογή ενός πολύ μικρού πεδίου (της τάξης των 50 mT) οδηγεί στην εμφάνιση μιας κορυφής στα 78 cm^{-1} σε θερμοκρασία 80 K (εικόνα 8.9). Εφαρμογή διπλάσιου μαγνητικού πεδίου στην ίδια θερμοκρασία (80 K) φαίνεται να οδηγεί στην εμφάνιση της ίδιας κορυφής μετατοπισμένη σε μικρότερες ενέργειες (εικόνα 8.9).

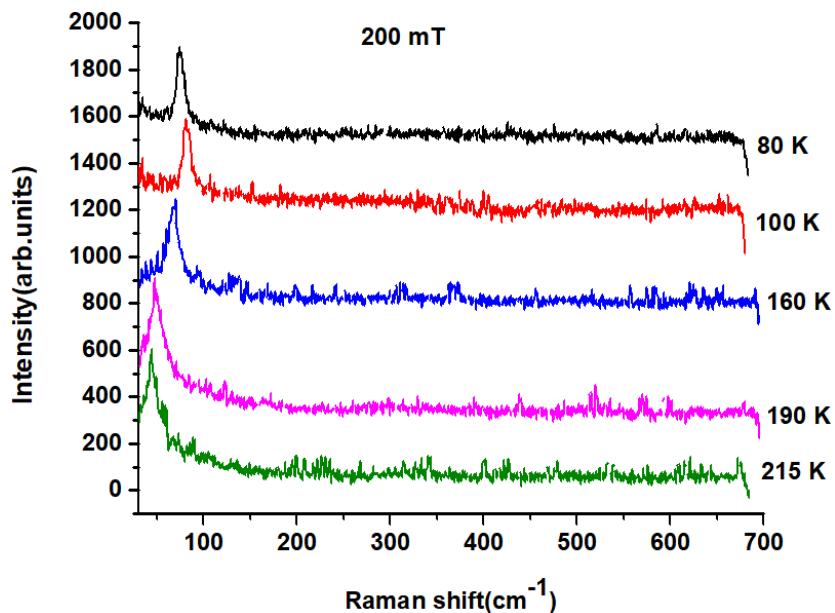


Σχήμα 8.9: Φάσματα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80 K με ταυτόχρονη εφαρμογή μαγνητικού πεδίου 500 και 110 mT

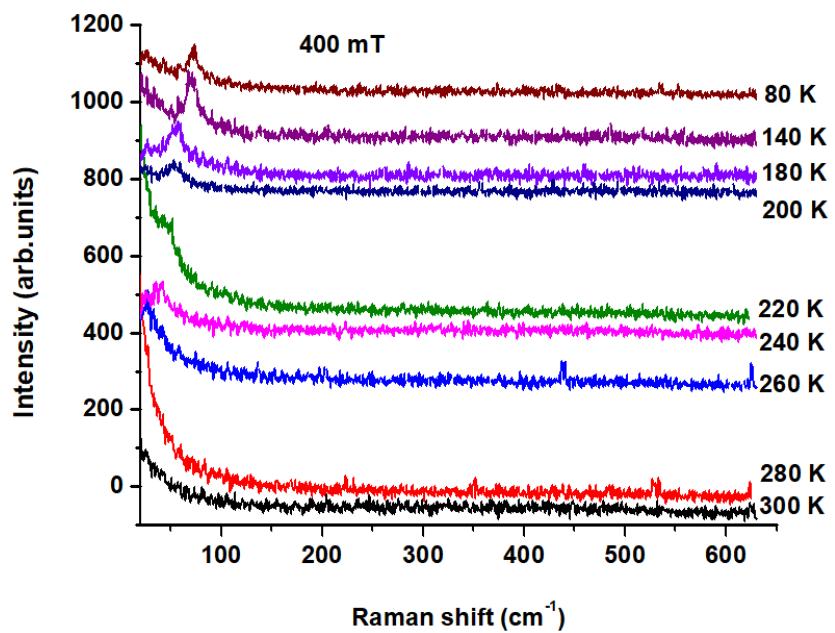
Περαιτέρω αύξηση του μαγνητικού πεδίου σε 200 mT δεν οδήγησε σε δραστικές αλλαγές στην εμφανιζόμενη κορυφή στους 80 K. Αυξάνοντας την θερμοκρασία παρατηρούμε ότι η κορυφή που προκαλείται από το μαγνητικό πεδίο μετατοπίζεται σε μικρότερες ενέργειες (εικόνα 8.10). Στην περιοχή των 100 K φαίνεται να υπάρχει μια ανωμαλία καθώς η κορυφή είναι σε υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τους 80 K.

Το μέγιστο μαγνητικό πεδίο που χρησιμοποιήσαμε ήταν 400 mT. Η εφαρμογή αυτού του μαγνητικού πεδίου δεν άλλαξε την εικόνα του φάσματος Raman στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών. Παρακολουθώντας την εξέλιξη της κορυφής με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 300 K βλέπουμε ότι η κορυφή δεν παρατηρείται πάνω από τους 240 K (εικόνα 8.11). Δεν μπορούμε να αποφανθούμε αν πάνω από αυτή την θερμοκρασία η κορυφή παύει να υπάρχει ή λόγω της μετατόπισης προς μικρότερες ενέργειες η κορυφή πρακτικά χάνεται μέσα στην ουρά της ελαστικής σκέδασης.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της κορυφής που εμφανίζεται μετά την εφαρμογή των διαφορετικών μαγνητικών πεδίων φαίνεται στο γράφημα 8.12 όπου παρατηρούμε ότι τουλάχιστον για μαγνητικά πεδία κάτω από 400 mT δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην συχνότητα της κορυφής και την θερμοκρασιακή της εξάρτηση. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η συχνότητα της κορυφής αυξάνεται μη γραμμικά και παρατηρείται μια ξεκάθαρη αλλαγή στον ρυθμό μεταβολής της συχνότητας κάτω από τους 110 K και επίσης μια πιο μικρή κοντά



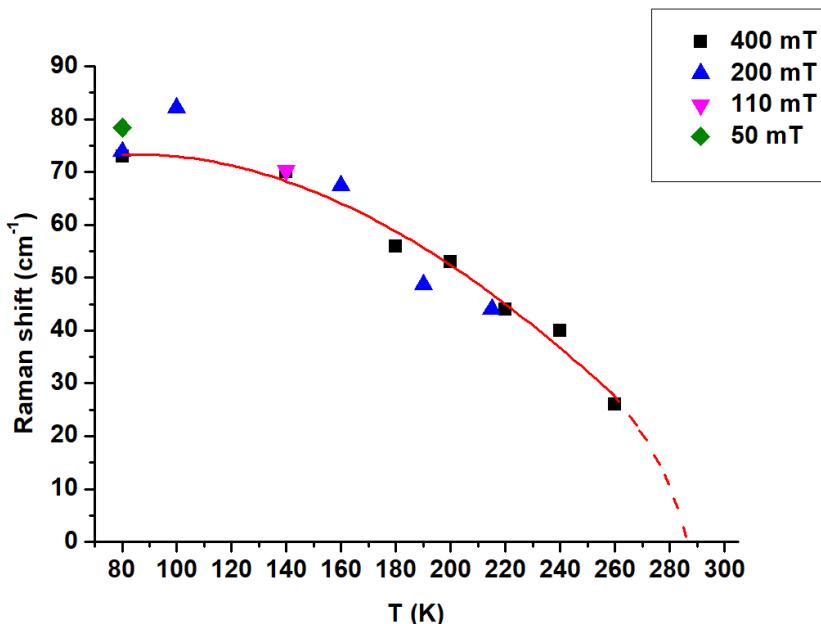
Σχήμα 8.10: Φάσματα Raman με in-situ μαγνητικού πεδίου 200 mT από τους 80 μέχρι τους 215 K



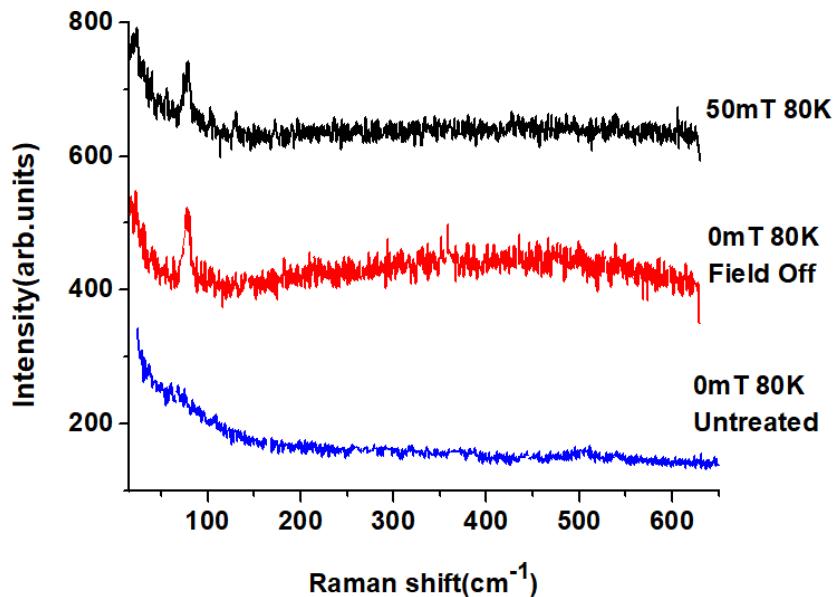
Σχήμα 8.11: Φάσματα Raman με in-situ μαγνητικού πεδίου 300 mT από τους 80 μέχρι τους 300 K.

στους 240 K. Κάνοντας extrapolation βλέπουμε ότι ο μηδενισμός της συχνότητας του φωνονίου συμφωνεί με τους ~282 K. Δεδομένου ότι η δομική αλλαγή φάσης του υλικού, όπως θα δούμε και στην επόμενη ενότητα, λαμβάνει χώρα κάτω από τους 282 K έχουμε μια ένδειξη ότι πιθανόν αυτό το φωνόνιο που προκαλείται από την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου συσχετίζεται με την δομική αλλαγή φάσης.

Με τοποθέτηση ενός μαγνήτη εκτός της κυψελίδας χαμηλών θερμοκρασιών της Linkham όπως περιγράφτηκε στο κεφάλαιο 4 είχαμε την δυνατότητα να πραγματοποιήσουμε ψύξη του δείγματος με ταυτόχρονη εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου (*field cooling*) και στην συνέχεια το πεδίο να αφαιρεθεί μετά από κάποιο χρονικό διάστημα παραμονής του δείγματος στους 80 K. Αφαιρώντας το μαγνητικό πεδίο ενώ το δείγμα ήταν στους 80 K παρατηρούμε ότι η κορυφή στο φάσμα Raman δεν επηρεάζεται (εικόνα 8.13). Ακόμα και όταν το δείγμα επανερχόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου παρατηρούσαμε ότι έλκονταν έντονα από έναν σταθερό μαγνήτη. Παρατηρούμε δηλαδή εμφάνιση σημαντικής υστέρησης που μας δίνει την αίσθηση ότι η διαδικασία του field cooling οδήγησε στην δημιουργία μαγνητικών περιοχών (*domains*) στο δείγμα.



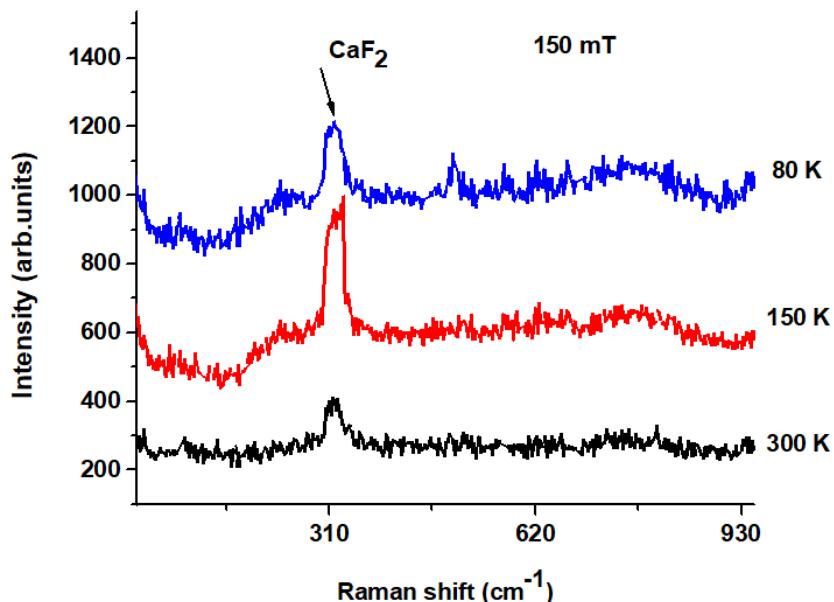
Σχήμα 8.12: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των κορυφών που παρατηρήθηκαν με την εφαρμογή διαφορετικών μαγνητικών πεδίων.



Σχήμα 8.13: Φάσματα Raman στους 80 K με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου 50 mT και μετά την απομάκρυνση του field off σε σύγκριση με το φάσμα του δείγματος πριν την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.

8.2.4 Μετρήσεις UV Raman

Στο δείγμα ETO966 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις UV Raman με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία δωματίου και στους 80 K. Η πειραματική διάταξη περιγράφτηκε στο κεφάλαιο 4. Παρατηρούμε ότι το φάσμα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν παρουσιάζει κάποια κορυφή. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου 150mT δεν φαίνεται κάποια διαφορά στο φάσμα Raman (εικόνα 8.14). Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με τις μετρήσεις Raman που πραγματοποιήθηκαν στο ορατό και δεν ανίχνευσαν καμία κορυφή στο φάσμα Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 8.14: Φάσματα Raman του δείγματος STO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την θερμοκρασία των 80 K.

8.3 Περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ

8.3.1 Εισαγωγή

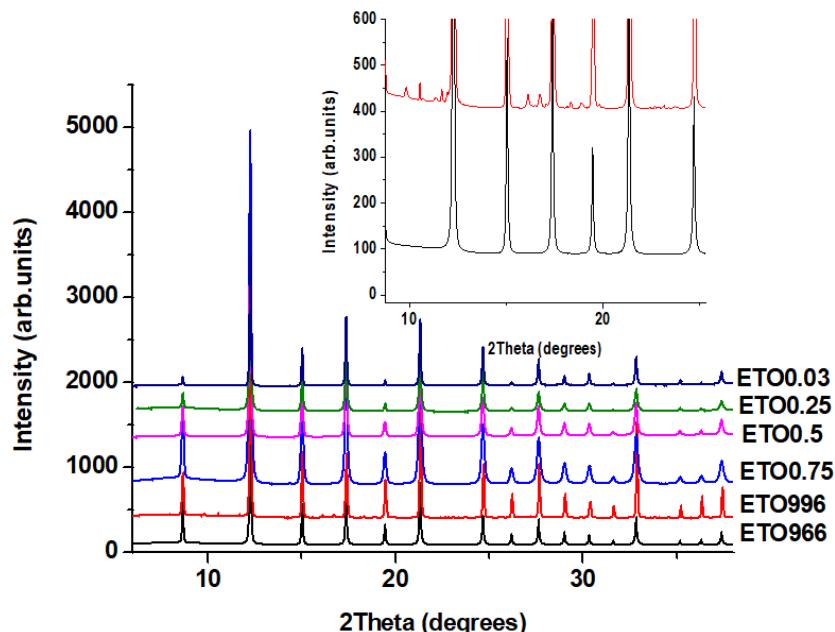
Πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα που μελετάμε στην συγκεκριμένη ενότητα. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις δέσμες XRD1 και MCX του Elettra. Σκοπός των πειραμάτων ήταν ο προσδιορισμός της δομικής αλλαγής φάσης στα συγκεκριμένα δείγματα και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στις πλεγματικές σταθερές και την μικροδομή των δειγμάτων. Λεπτομέρειες για τις δέσμες XRD1 και MCX δίνονται στο κεφάλαιο 4.

8.3.2 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Μετρήσεις στη δέσμη XRD1

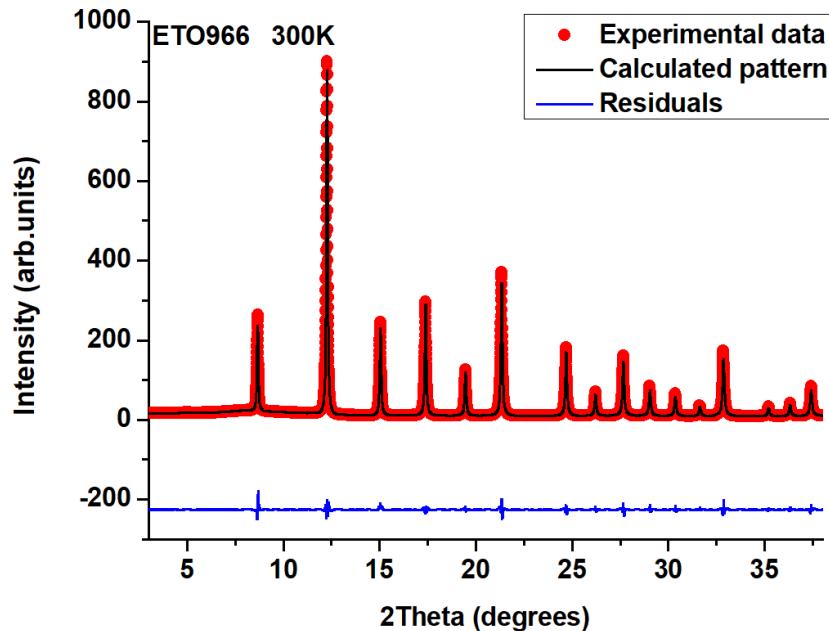
Περιθλασιγράμματα XRD συλλέχθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών από 80 K έως 300 K. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα περιθλασιγράμματα όλων των δειγμάτων φαίνονται στην εικόνα 8.15. Παρατηρούμε ότι το δείγμα ETO996 ήταν το μόνο δείγμα που παρουσίαζε παρασιτικές κορυφές από κάποια φάση

που δημιουργήθηκε κατά την παρασκευή των δειγμάτων. Η σύγκριση των παρασιτικών κορυφών με τις κύριες κορυφές μας δείχνει ότι η παρασιτική φάση σε αυτό το δείγμα είναι πολύ μικρή.



Σχήμα 8.15: Περιθλασιγράμματα XRD για όλα τα δείγματα της σειράς $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$. Στην ένθετη εικόνα φαίνονται οι παρασιτικές κορυφές που παρατηρήθηκαν στο δείγμα ETO996.

Για την ανάλυση Rietveld για τα περιθλασιγράμματα στους 300 K θεωρήσαμε την κυβική συμμετρία Pm-3m. Στις εικόνες 8.16-8.21 φαίνεται η ποιότητα της ανάλυσης Rietveld για όλα τα δείγματα. Όπως είδαμε παραπάνω, το δείγμα ETO996 παρουσιάζει παρασιτικές κορυφές και επιπλέον λόγω των μεγάλων κρυσταλλιτών του οι κορυφές του περιθλασιγράμματος δεν είναι ομαλές, με αποτέλεσμα η ταύτιση του προφίλ των κορυφών στην ανάλυση Rietveld αν μην είναι τόση καλή όπως στην περίπτωση του δείγματος ETO966.



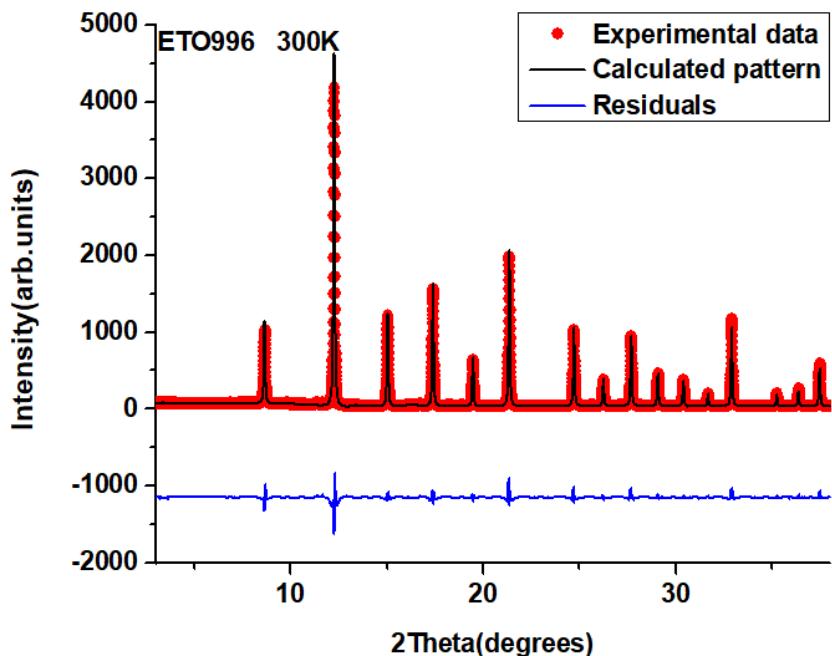
Σχήμα 8.16: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος ETO966 σε θερμοκρασία 300K.

Με βάση την ανάλυση Rietveld προσδιορίστηκαν οι κρυσταλλικές σταθερές όλων των δειγμάτων όπως φαίνεται στον πίνακα 8.2

Δείγμα	Κρυσταλλική σταθερά (Å)
ETO966	3.9050
ETO996	3.8982
ETO0.75	3.9038
ETO0.5	3.9046
ETO0.25	3.9047
ETO0.03	3.9056

Πίνακας 8.2: Πίνακας αντιστοίχισης των δειγμάτων με τις κρυσταλλικές σταθερές όπως προέκυψε από την ανάλυση Rietveld.

Όπως βλέπουμε, το δείγμα ETO996 έχει μικρότερη κρυσταλλική σταθερά σε σχέση με το ETO966, επιπλέον παρατηρούμε ότι η αντικατάσταση του Eu με Sr αυξάνει λίγο την κρυσταλλική σταθερά (εικόνα 8.22). Αυτή η αύξηση είναι μικρή και οριακά ανιχνευσιμή στα πλαίσια των χαρακτηριστικών της δέσμης XRD1. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς και με βάση την βιβλιογραφία η διαφορά στην

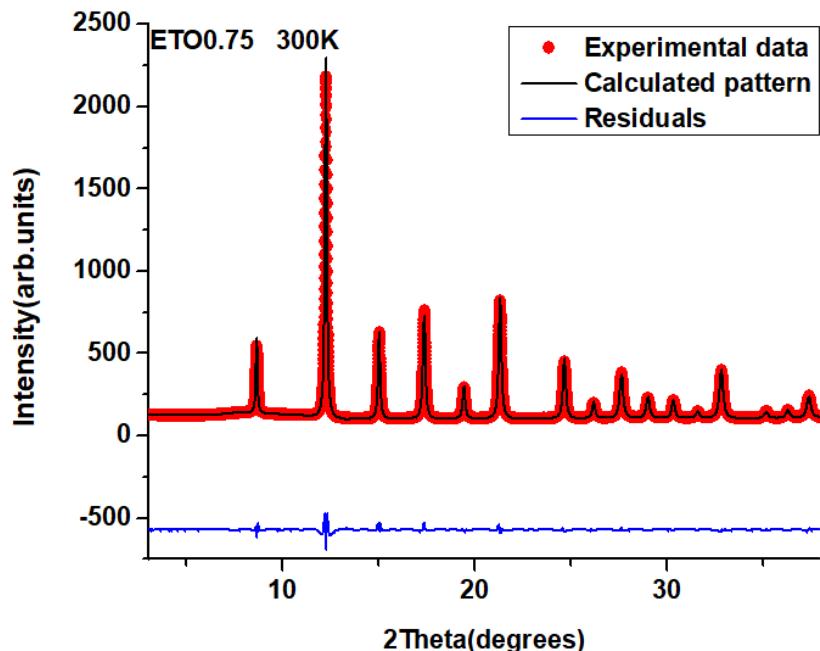


Σχήμα 8.17: Περιθλασίγραμμα ακτίνων- X του δείγματος ETO996 σε θερμοκρασία 300K.

κρυσταλλική σταθερά μεταξύ του ETO και το STO είναι της τάξης του 0.001 Å.

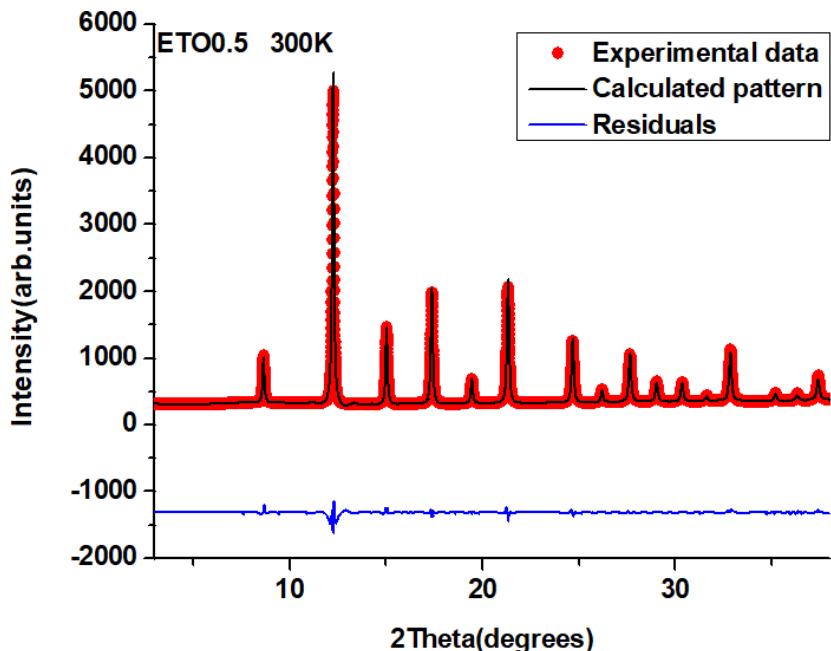
Για τον προσδιορισμό της μικροδομής των δειγμάτων κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα Williamson-Hall χρησιμοποιώντας το εύρος στην θέση ημίσιας έντασης (FWHM) για μια σειρά από ανακλάσεις των δειγμάτων. Από αυτή την ανάλυση εξαιρέθηκε το δείγμα ETO996 καθώς λόγω της ποιότητας του περιθλασιγράμματος, δεν ήταν εφικτό να σχεδιαστούν τα διαγράμματα. Όπως βλέπουμε από την εικόνα 8.23, το δείγμα ETO996 δεν παρουσιάζει καθόλου microstrain. Αντικατάσταση του Eu με Sr οδηγεί στην εμφάνιση microstrain. Παρατηρούμε ότι τα δείγματα με ποσοστό Eu 75% και 25% παρουσιάζουν ίδιου μεγέθους microstrain. Αντίστοιχα το δείγμα με περιεκτικότητα Eu 3% παρουσιάζει μικρό microstrain σχεδόν ίδιας τάξης με το καθαρό ETO. Όλα τα δείγματα παρουσιάσαν μέγεθος κρυσταλλιτών που περιθλούν σύμφωνα της τάξης των 20 με 30 Å.

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας μετάβασης ακολουθήσαμε δύο μεθοδολογίες. Η πρώτη είναι ο υπολογισμός μέσω της ανάλυσης Rietveld της γωνίας περιστροφής των οκτάεδρων των οξυγόνων, που είναι και η παράμετρος τάξης της αλλαγής φάσης όπου αυτό ήταν εφικτό. Η δεύτερη είναι η παρακολούθηση της εξάλειψης του εύρους μιας κορυφής που αναμένεται να δια-



Σχήμα 8.18: Περιικλασίγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος ETO0.75 σε θερμοκρασία 300K.

χωρίζεται κατά την μετάβαση από την κυβικής στην τετραγωνικής συμμετρία είτε την εμφάνιση μιας ανάκλασης που λόγω των διαφορετικών κανόνων επιλογής εμφανίζεται στην νέα φάση. Για την ομάδα συμμετρίας χώρου του ETO η $(400)_{cubic}$ υφίσταται σημαντικό διαχωρισμό κατά την δομική αλλαγή φάσης ενώ η $(211)_{cubic}$ εμφανίζεται λόγω του διπλασιασμού της κυψελίδας. Για το δείγμα ETO966 ο διαχωρισμός της κορυφής $(400)_{cubic}$ ήταν ξεκάθαρος (εικόνα 8.24α') καθώς και η αύξηση της έντασης της $(211)_{tetragonal}$ που συσχετίζεται με το διπλασιασμό της θεμελιώδους κυψελίδας (εικόνα 8.24β'). Τα υπόλοιπα δείγματα παρουσίαζαν διεύρυνση που μόνο κοντά στους 80 K άρχιζε να παίρνει την μορφή ασυμμετρίας.

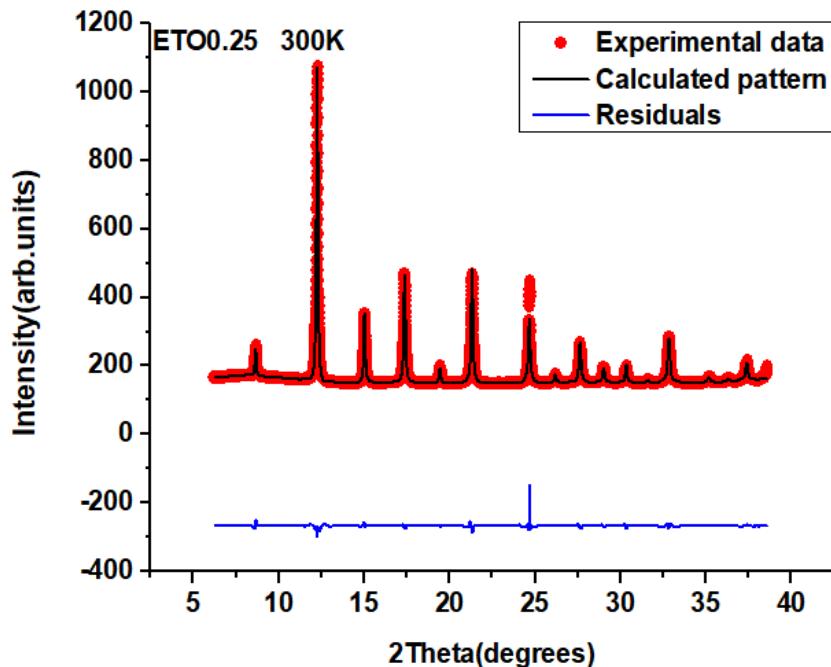


Σχήμα 8.19: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος ETO0.5 σε θερμοκρασία 300K.

Η παράμετρος τάξης της δομικής αλλαγής φάσης από την κυβική στην τετραγωνική συμμετρία είναι η αντίθετη περιστροφή σε δύο γειτονικές κυψελίδες των οκταέδρων που σχηματίζουν τα οξυγόνα κατά μια γωνία ϕ . Για τον υπολογισμό αυτής της γωνίας χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\phi = \arctan(1 - 4 \cdot X[O]) \quad (8.1)$$

όπου $X[O]$ είναι θέση των τεσσάρων οξυγόνων που είναι συνεπίπεδα με το τιτάνιο. Η τιμή $X[O]$ είναι μια από τις παραμέτρους που βελτιστοποιείται κατά την ανάλυση Rietveld. Η γωνία περιστροφής για όλα τα δείγματα φαίνεται στην εικόνα 8.25. Παρατηρούμε ότι για τα δείγματα ETO966 και ETO75 η αύξηση της γωνίας είναι κοντά στους 300 K και η τιμή της είναι σταθερή της τάξης των 4° κοντά στους 80 K. Το δείγμα ETO50 παρουσιάζει γωνία περιστροφής των οκταέδρων της τάξης των 3° . Από την άλλη τα δείγματα ETO25 και ETO03 παρουσιάζουν μέγιστη γωνία περιστροφής της τάξης των 2° , πλησιάζοντας έτσι την τιμή που έχει το STO στην αντίστοιχη θερμοκρασία. Με βάση τα δεδομένα πειραματικά σημεία παρατηρούμε ότι τα δείγματα ETO966 και ETO0.75 παρουσιάζουν αλλαγή φάση πολύ κοντά στους 300 K ενώ τα δείγματα ETO0.03 και ETO0.25, όπως ήταν αναμενόμενο παρουσιάζουν αλλαγή φάσης σε πιο χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στους 100 K. Το δείγμα ETO0.5 παρουσιάζει αλλαγή σε ενδιάμεση θερμοκρασία.



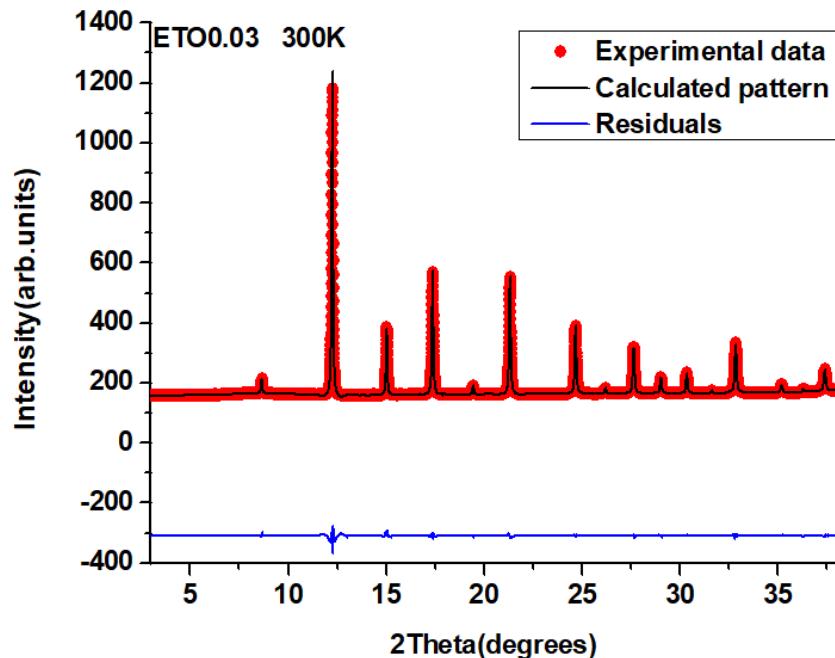
Σχήμα 8.20: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ του δείγματος ETO0.25 σε θερμοκρασία 300K.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων στους 80K

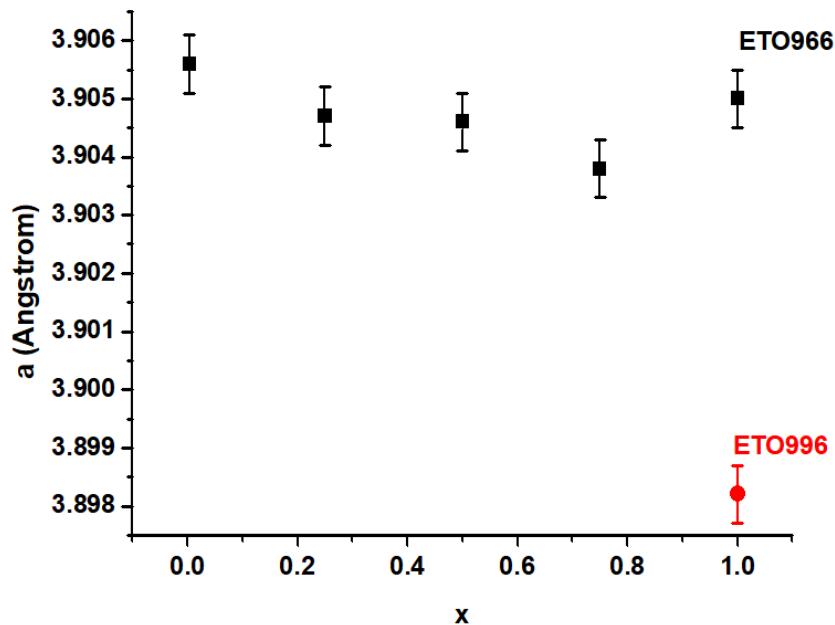
Δείγμα	a(Å) 80 K	c(Å) 80 K	$\phi(^{\circ})$ 80 K
ETO966	5.50615	7.8115	3.75
ETO0.75	5.50459	7.81469	3.83
ETO0.5	5.50633	7.80841	3.03
ETO0.25	5.51563	7.78826	1.76
ETO0.03	5.51081	7.80657	2.048

Πίνακας 8.3: Πίνακας αντιστοίχισης των δειγμάτων με των κρυσταλλικών σταθερών a και c της τετραγωνικής φάσης καθώς και την γωνία περιστροφής φ των οκτάεδρων των οξυγόνων όπως υπολογίστηκαν από την ανάλυση Rietveld.

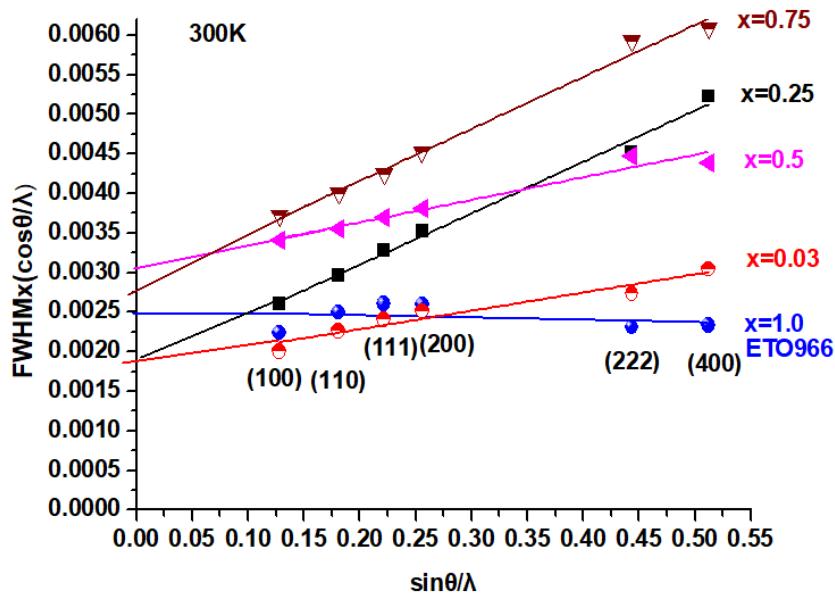
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ένας άλλος τρόπος να καταγραφεί η δομική αλλαγή φάσης είναι με την παρακολούθηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης μιας από τις ανακλάσεις που υφίστανται σημαντικό διαχωρισμό κατά την μετάβαση στην τετραγωνική φάση. Επιπλέον, παρακολουθούμε και μια ανάκλαση που παραμένει αναλλοίωτη κατά την αλλαγή φάσης. Στην προκειμένη περίπτωση παρακολουθήσαμε την ανάκλαση $(004)_{cubic}$ που διαχωρίζεται στις



Σχήμα 8.21: Περιθλαστίγραμμα ακτίνων-X του δείγματος ETO0.03 σε θερμοκρασία 300K.



Σχήμα 8.22: Εξάρτηση της κρυσταλλικής σταθεράς από την παρουσία Sr στους 300K.



Σχήμα 8.23: Εξάρτηση της χρυσταλλικής σταθεράς από την παρουσία Sr στους 300K.

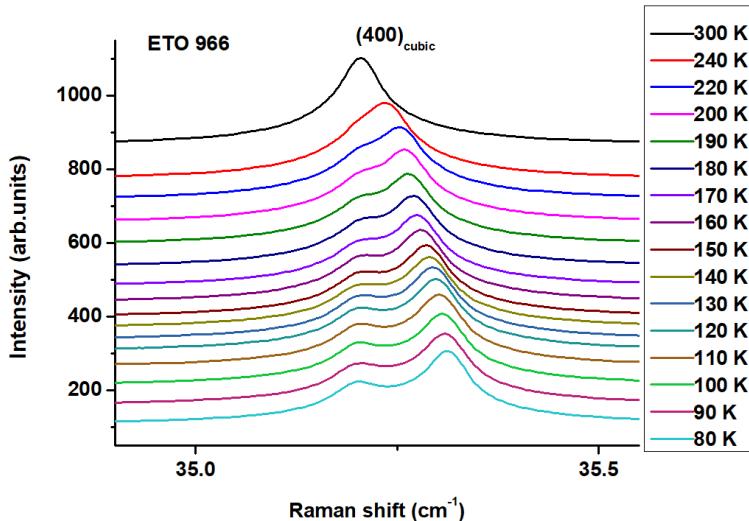
(008)_{tetragonal} και (440)_{tetragonal} καθώς και την (111)_{cubic} που παραμένει αναλοίωτη. Το δείγμα ETO966 παρουσιάζει ξεκάθαρο διαχωρισμό της (004)_{cubic} κάτω από τους 282 K ενώ το εύρος της (111)_{cubic} παραμένει σχεδόν αμετάβλητο με την θερμοκρασία (εικόνα 8.26).

Για το δείγμα ETO0.75 βλέπουμε ότι η αύξηση του εύρους της ανάκλασης (004)_{cubic} παρουσιάζει μια αλλαγή στην κλίση κοντά στους 250 K (εικόνα 8.27) ενώ το εύρος της ανάκλασης (111)_{cubic} μένει ουσιαστικά αμετάβλητο.

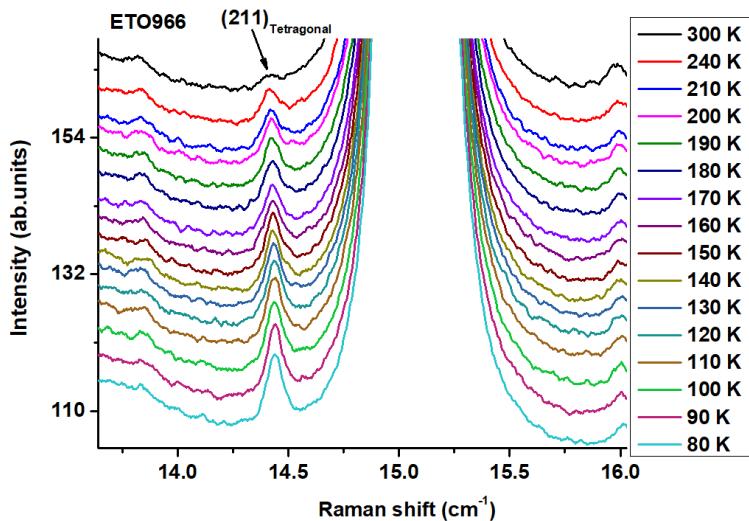
Από τις μετρήσεις του δείγματος ETO0.5 δεν είναι προφανές σε ποια θερμοκρασία η αύξηση του εύρους της (004)_{cubic} παρουσιάζει ανωμαλία αν και φαίνεται αυτή η αλλαγή να συμβαίνει κοντά στους 200 K (εικόνα 8.28).

Για τα δείγματα ETO0.25 και ETO0.03 δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας μετάβασης όπως βλέπουμε και στις εικόνες 8.29 και 8.30 καθώς η αλλαγή φάσης για τα δύο δείγματα λαμβάνει χώρα κοντά στους 100 K επομένως δεν υπάρχουν αρκετά πειραματικά σημεία για τον σαφή προσδιορισμό της, δεδομένου ότι οι μετρήσεις μας έγιναν μέχρι τους 80 K.

Συμπληρωματικές μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη MCX του Elettra με σκοπό να αξιοποιηθεί η υψηλή ενεργειακή διακριτική ικανότητα της δέσμης ώστε με καλύτερη ακρίβεια να προσδιορίσουμε την αλλαγή φάσης για όλα τα δείγματα. Λόγω της διάταξης του cryostream cooler όπως περιγράφτηκε και στην ενότητα 4 δεν ήταν δυνατόν να καταγραφούν πλήρη περιθλασιγράμματα σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της σημαντικής παρουσίας πάγου πάνω στο



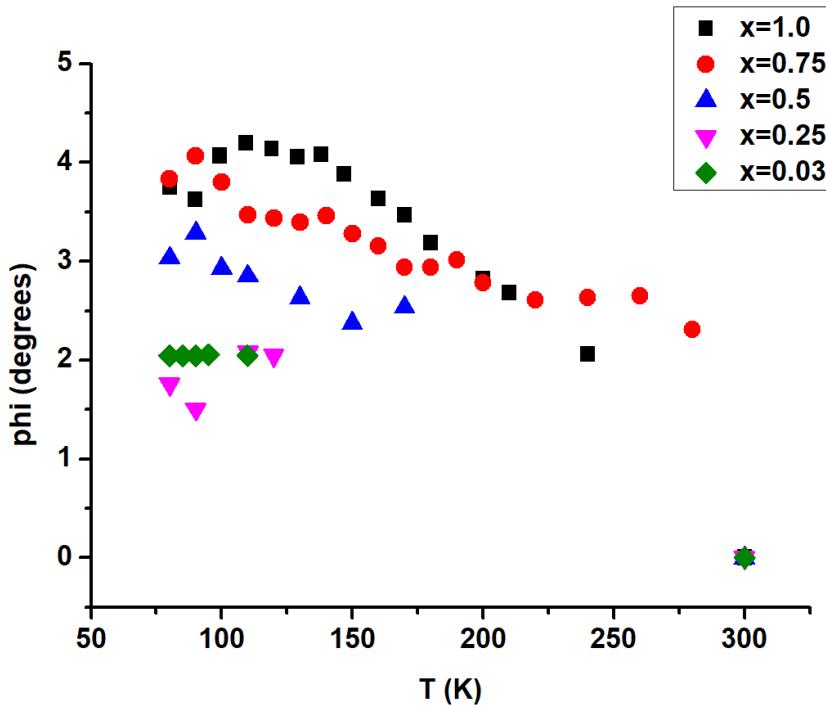
(α') Ο διαχωρισμός της $(400)_{cubic}$ ανάκλασης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας



(β') Η αύξηση της έντασης της $(211)_{tetragonal}$ ανάκλασης υπερδομής σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Σχήμα 8.24

δείγμα. Η καταγραφή της αλλαγής φάσης έγινε μόνο με την παρακολούθηση της θέσης και του εύρους της κορυφής $(400)_{cubic}$ της κυβικής φάσης που υφίστανται διαχωρισμό κατά την δομική αλλαγή φάσης. Παρόλο που η μεταβολή του εύρους ήταν μικρή, ειδικά για τις μικρές συγκεντρώσεις Eu (εικόνα 8.31) έγινε εφικτή η εκτίμηση της θερμοκρασίας της δομικής αλλαγής φάσης για του μεικτούς κρυστάλλους $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$. Η μεταβολή της θερμοκρασίας αλλαγής

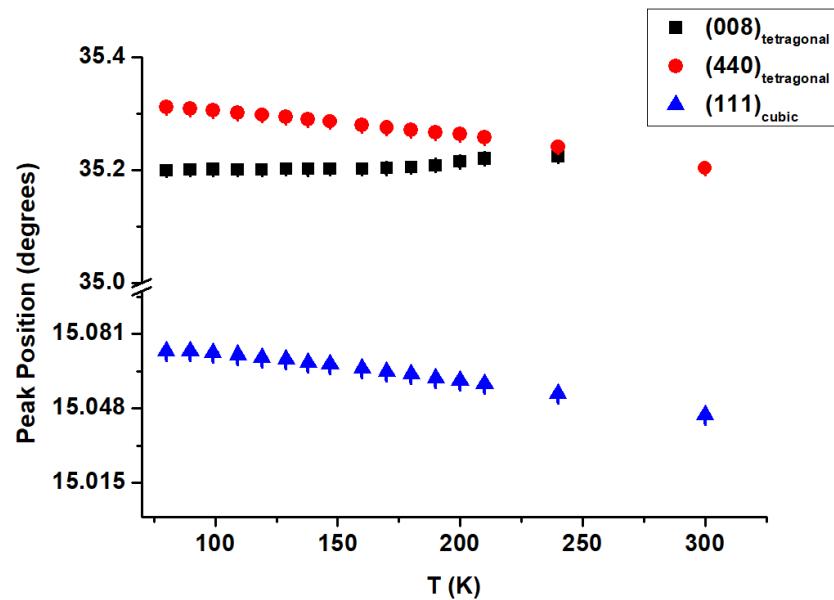


Σχήμα 8.25: Εξάρτηση της γωνίας περιστροφής των οκταέδρων των οξυγόνων από την θερμοκρασία.

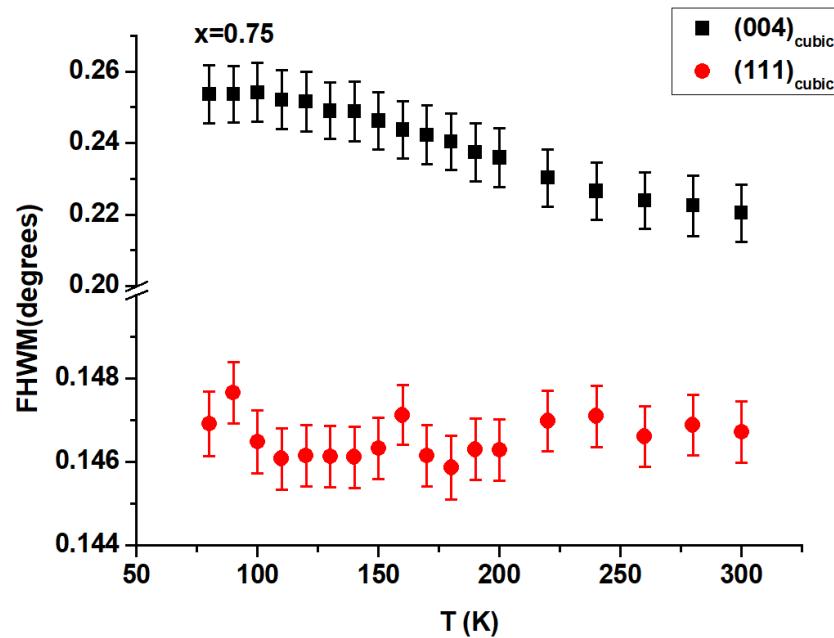
φάσης από την περιεκτικότητα του Eu ταιριάζει με προηγούμενες μετρήσεις E-PR στα ίδια δείγματα [3]. Η εξάρτηση της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης από την ποσότητα Eu από τα πειραματικά δεδομένα και των δύο πειραμάτων φαίνεται στην εικόνα 8.32

Τα πλήρη περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αναλύθηκαν με την μέθοδο Rietveld θεωρώντας σαν συμμετρία του χρυστάλλου την κυβική με ομάδα συμμετρίας χώρου Pm-3m. Όπως βλέπουμε το προφίλ των κορυφών περίθλασης όλων των δειγμάτων είναι ιδιόμορφο καθώς φαίνεται (εικόνα 8.33-8.37) ότι αποτελεί την υπέρθεση μιας φαρδιάς κορυφής και μιας πιο λεπτής. Το περιθλασίγραμμα που υπολογίζεται από την μέθοδο Rietveld αποτυγχάνει σε σημαντικό βαθμό στην περιγραφή της συνεισφοράς της λεπτής κορυφής. Η υψηλή διακριτική ικανότητα της δέσμης MCX μας δίνει περισσότερη πληροφορία σε σχέση με μια συμβατική δέσμη χρυσταλλογραφίας, η οποία δεν μπορεί να εξηγηθεί πάντα αν δεν υπάρχει ένα πιο γενικό μοντέλο που περιέχει πληροφορίες σχετικά με την χρυσταλλική ποιότητα, την διαδικασία παρασκευής κλπ.

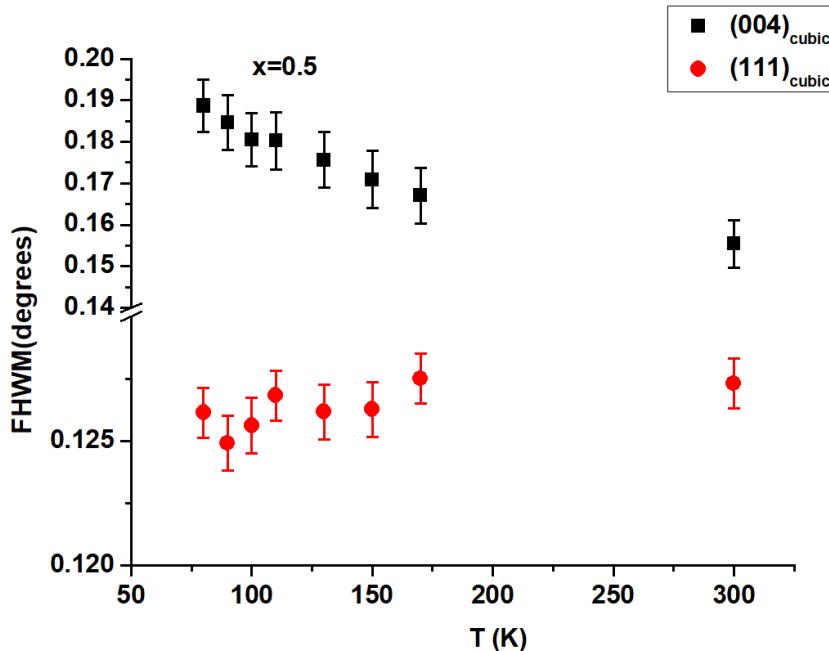
Στο τελικό στάδιο της ανάλυσης Rietveld έγινε βελτιστοποίηση και της παραμέτρου 'x' που εκφράζει την περιεκτικότητα σε Eu κάθε δείγματος. Στην εικόνα 8.38 βλέπουμε την περιεκτικότητα σε Eu όπως προέκυψε από την ανάλυ-



Σχήμα 8.26: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θέσης των ανακλάσεων $(111)_{cubic}$ και $(008), (440)_{tetragonal}$.



Σχήμα 8.27: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους των ανακλάσεων $(004)_{cubic}$ και $(111)_{cubic}$ του δείγματος ETO966



Σχήμα 8.28: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους των ανακλάσεων $(004)_{cubic}$ και $(111)_{cubic}$ του δείγματος ETO0.75

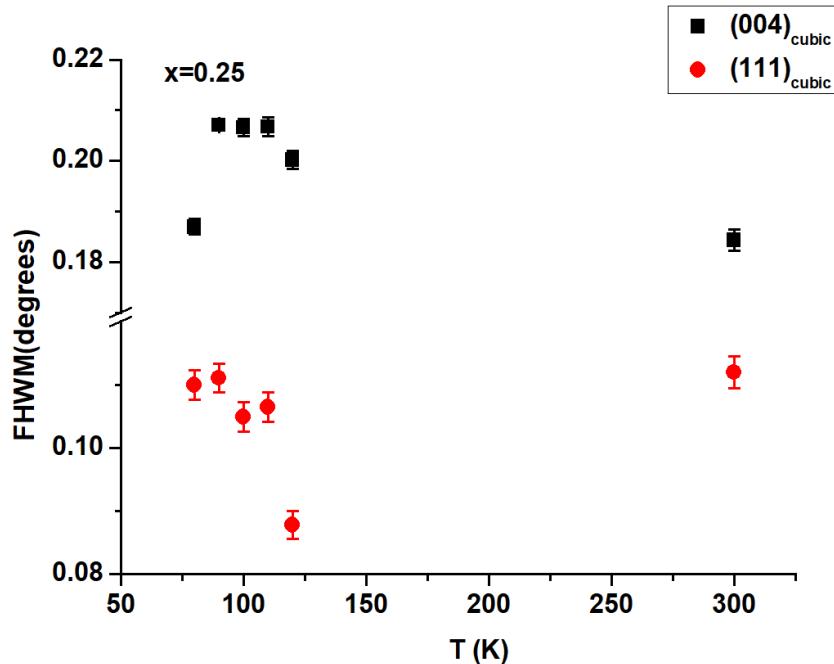
ση Rietveld και την ονομαστική τιμή της. Παρατηρούμε ότι η συμφωνία μεταξύ ονομαστικής και υπολογισμένης τιμής είναι πολύ καλή.

Οι χρυσταλλικές σταθερές των δειγμάτων όπως προέκυψαν από την ανάλυση Rietveld φαίνονται στον παρακάτω πίνακα

Δείγμα	$\alpha(\text{\AA})$ (300K)
ETO966	3.9036 ± 0.0003
ETO0.75	3.9035 ± 0.0003
ETO0.5	3.9046 ± 0.0003
ETO0.25	3.9046 ± 0.0004
ETO0.03	3.9046 ± 0.0006

Πίνακας 8.4: Πίνακας αντιστοίχισης των δειγμάτων με τις χρυσταλλικές σταθερές όπως προέκυψαν από την μέθοδο Rietveld.

Παρατηρούμε ότι επί της ουσίας για συγκέντωση Eu κάτω από 75% η χρυσταλλική σταθερά που έχουν τα δείγματα είναι ίδια με το καθαρό $SrTiO_3$ ενώ αντίστοιχα για συγκέντρωση πάνω από 75% η χρυσταλλική σταθερά είναι ίδια με αυτή του Eu.

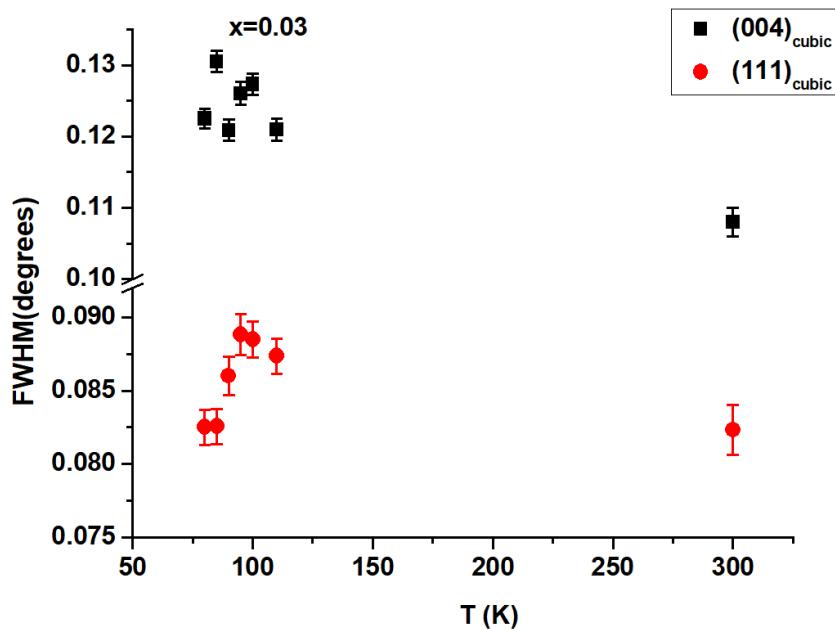


Σχήμα 8.29: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους των ανακλάσεων $(004)_{cubic}$ και $(111)_{cubic}$ του δείγματος ETO0.25

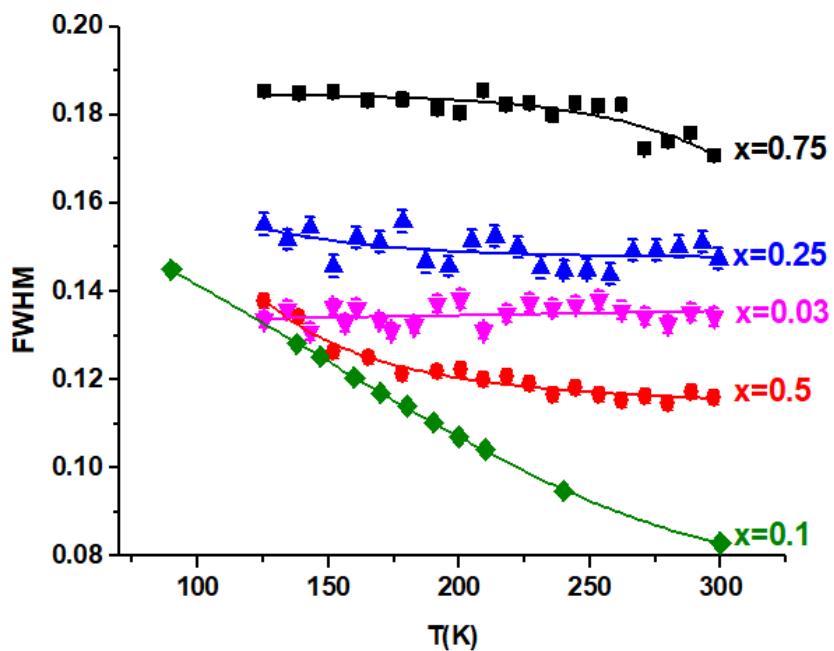
8.3.3 Μετρήσεις με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε τόσο στην δέσμη XRD1 όσο και στην δέσμη MCX για την *in situ* εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου έχει περιγραφεί στην ενότητα 4. Από την ανάλυση Rietveld των περιθλασιγραφμάτων που μετρήθηκαν στην δέσμη XRD1 δεν προκύπτει κάποια σημαντική διαφορά στην κρυσταλλική σταθερά με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου (εικόνα 8.39). Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα ETO0.25 το ποίο παρουσιάζει μια μικρή αύξηση της κρυσταλλικής σταθεράς.

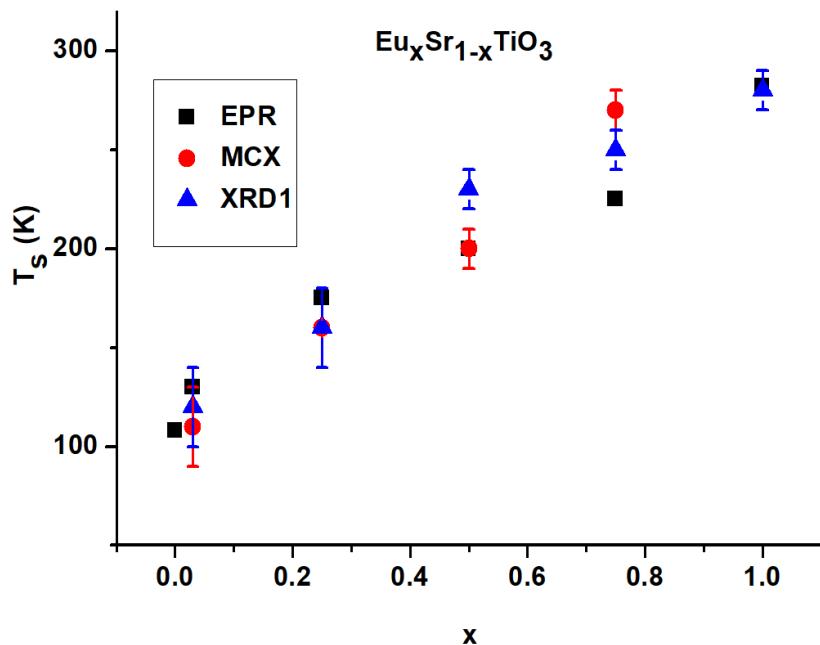
Στους 80 K, όπου το σύνολο των δειγμάτων έχει τετραγωνική συμμετρία, βλέπουμε ότι η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου αφήνει σχεδόν αναλλοίωτο τον συνολικό όγκο της κυψελίδας, όπως υπολογίστηκε από την ανάλυση Rietveld (εικόνα 8.40). Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα ETO0.25 που παρατηρείται συνολική μείωση του όγκου της τάξης του 0.1 \AA^3 . Για να εκτιμηθεί η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην υπάρχουσα τετραγωνική παραμόρφωση του κρυστάλλου υπολογίστηκε ο λόγος των κρυσταλλικών παραμέτρων c/a και a . Για όλα τα δείγματα πλην του ETO0.25 δεν υπάρχει καμία αλλαγή στο λόγο c/a όπως ήταν αναμενόμενο. Το δείγμα ETO0.25 παρουσιάζει αύξηση του λόγου c/a κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί αύξηση της τετραγωνικής παραμόρφωσης. Με βάση την διακριτική ικανότητα της δέσμης XRD1



Σχήμα 8.30: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους των ανακλάσεων $(004)_{cubic}$ και $(111)_{cubic}$ του δείγματος ETO0.03

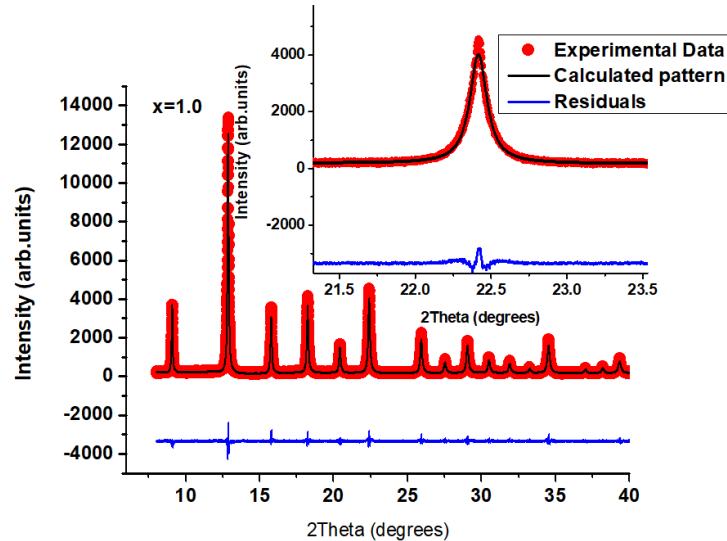


Σχήμα 8.31: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του εύρους της ανάκλασης (400) όπως μετρήθηκαν στην δέσμη MCX.

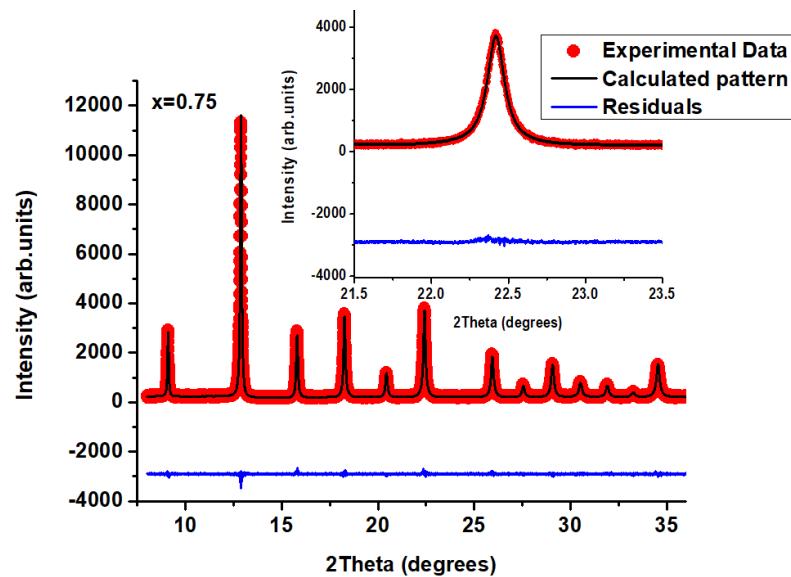


Σχήμα 8.32: Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης από την περιεκτικότητα σε Ευ συγκριτικά με τα αποτελέσματα από πειράματα EPR που παρουσιάζονται στην αναφορά [3].

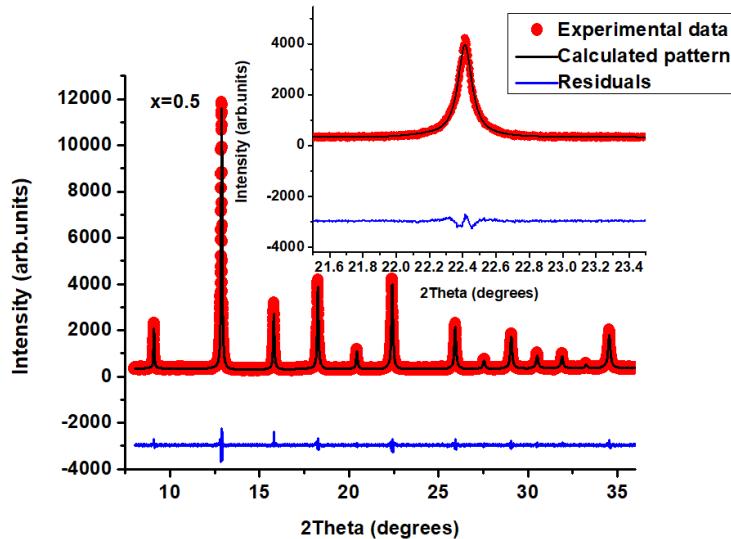
πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές μετρήσεις στην δέσμη υψηλής γωνιακής διακριτικής ικανότητας υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στα δείγματα ETO966, ETO0.15 και ETO0.003. Η ανάλυση Rietveld των φασμάτων που πάρθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για ίδιας τάξης εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο ανέδειξαν ότι και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν μια αύξηση της κρυσταλλικής σταθεράς, που είναι μεγαλύτερη όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε Ευ, η οποία όμως είναι μικρή (εικόνα 8.42). Στην ένθετη εικόνα φαίνεται και η μεταβολή του όγκου της κυψελίδας. Παρατηρούμε ότι οι αλλαγές στον όγκο είναι στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου δεν είχε μεγάλη επίδραση στις κρυσταλλικές σταθερές του πλέγματος.



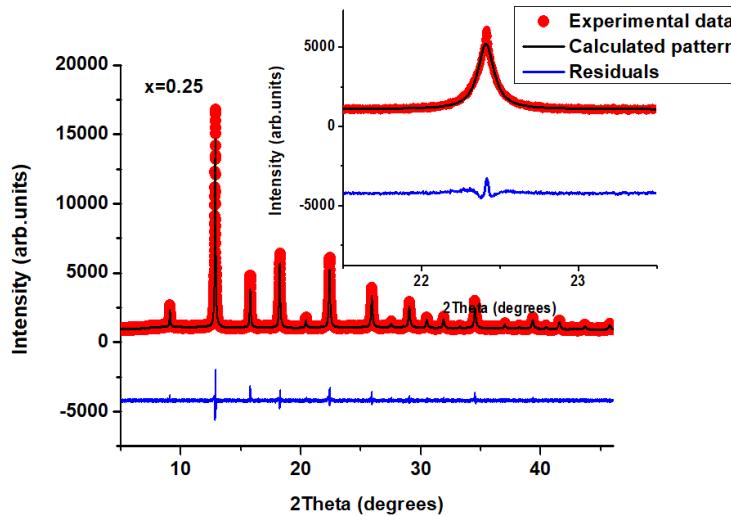
Σχήμα 8.33: Ανάλυση Rietveld για το περιθλασίγραμμα του δείγματος E-TO966.



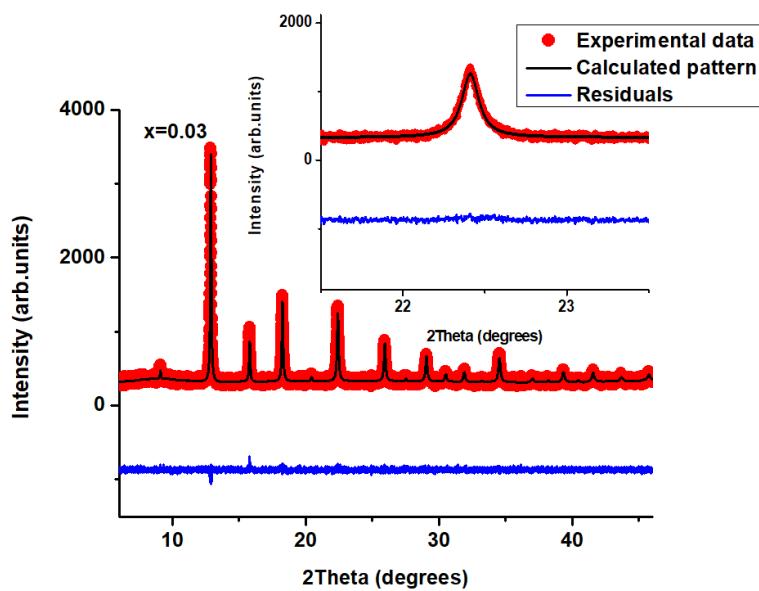
Σχήμα 8.34: Ανάλυση Rietveld για το περιθλασίγραμμα του δείγματος E-TO0.75.



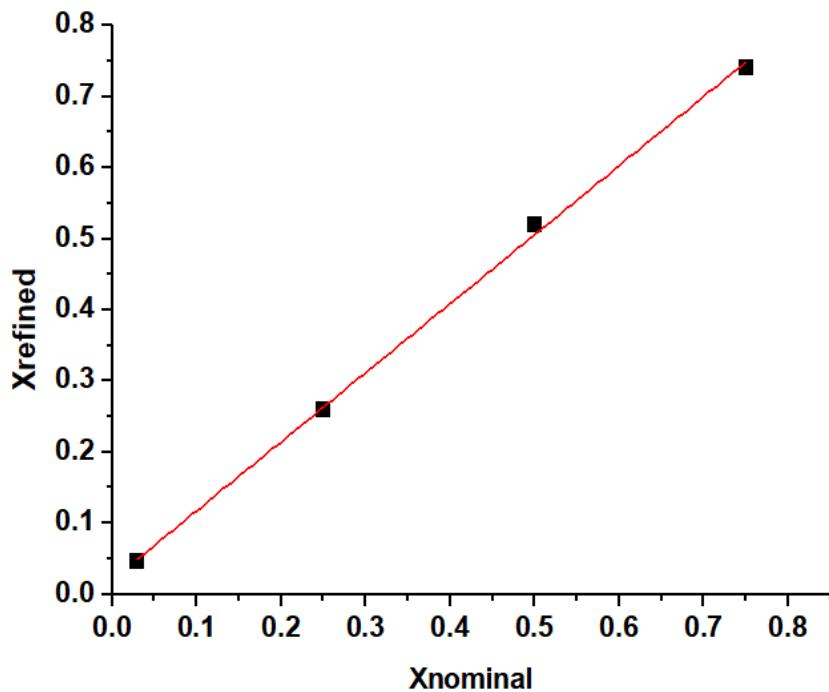
Σχήμα 8.35: Ανάλυση Rietveld για το περιθλαστίγραμμα του δείγματος ETO0.5.



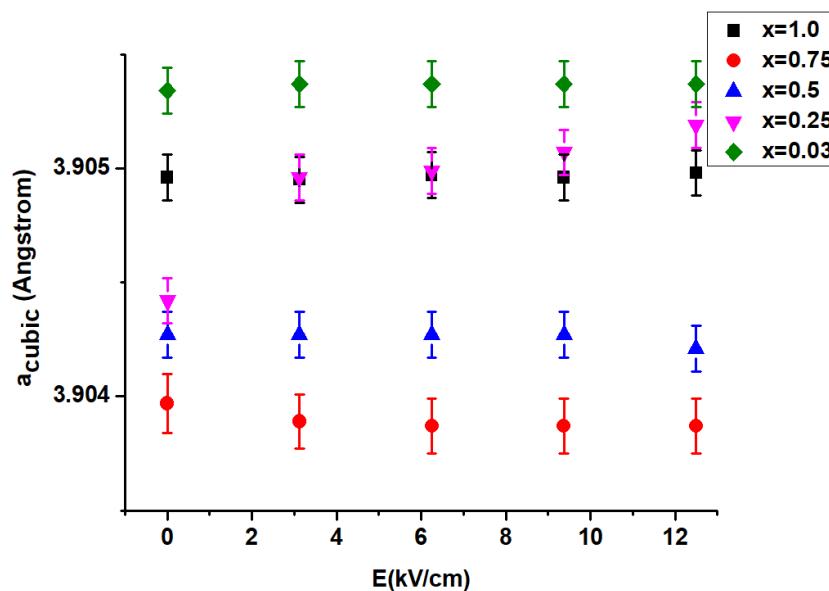
Σχήμα 8.36: Ανάλυση Rietveld για το περιθλαστίγραμμα του δείγματος E-T00.25.



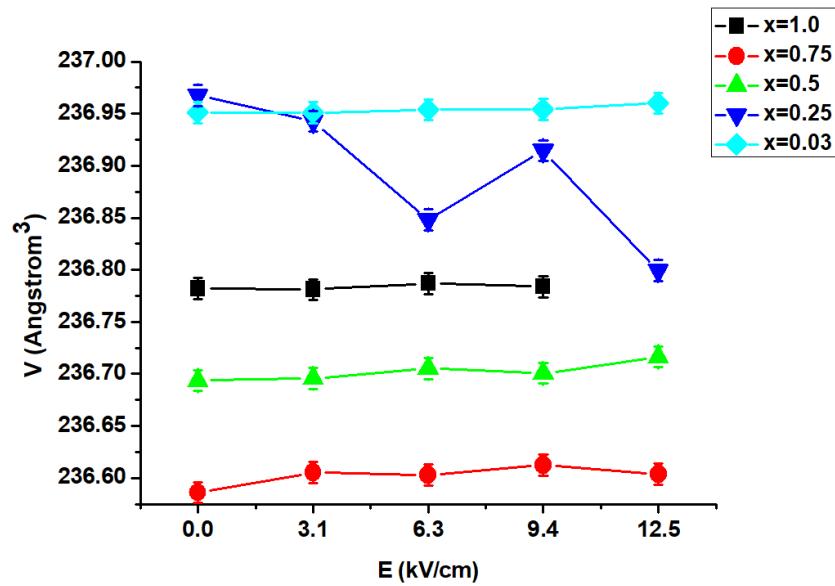
Σχήμα 8.37: Ανάλυση Rietveld για το περιθλασίγραμμα του δείγματος $Eu_0.03 Sr_{0.97} TiO_3$.



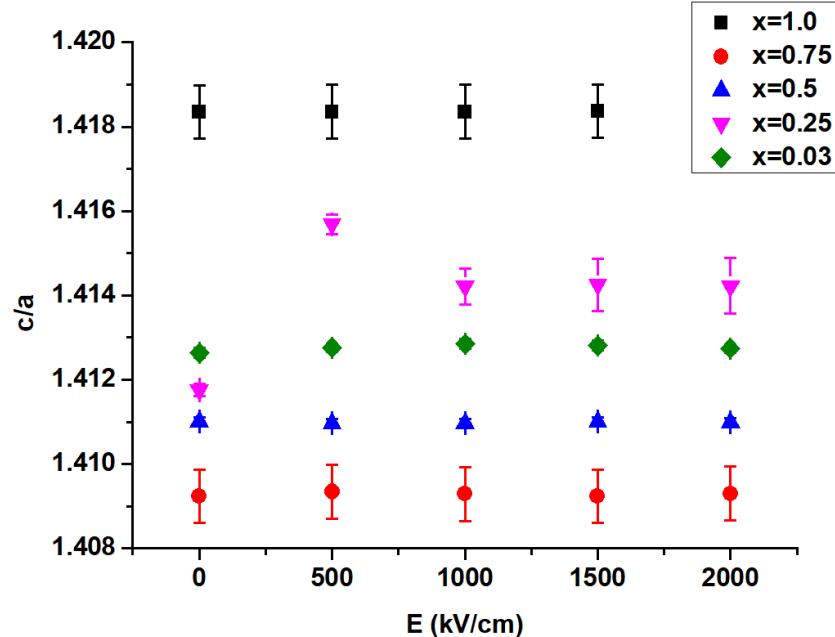
Σχήμα 8.38: Σύγκριση της περιεκτικότητας σε Eu των δειγμάτων $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ όπως προέκυψε από την ανάλυση Rietveld σε σχέση με την ονομαστική τιμή.



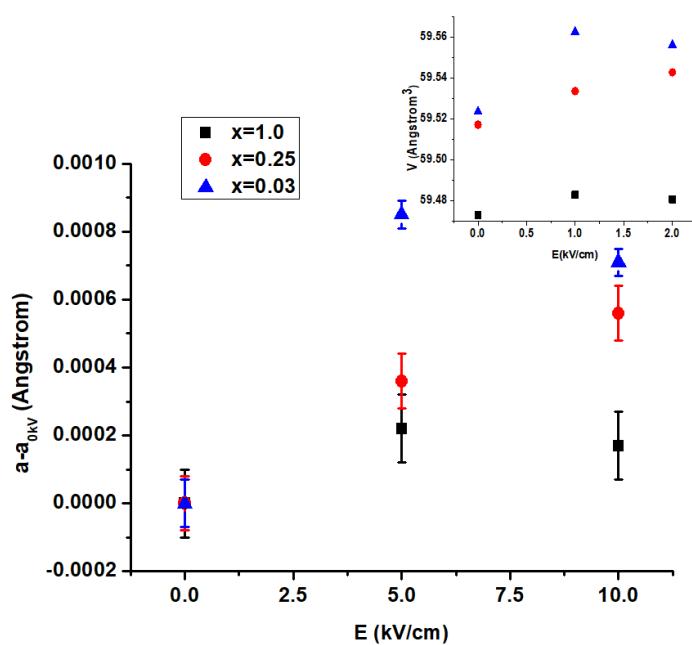
Σχήμα 8.39: Η κρυσταλλική σταθερά των δειγμάτων $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ στου 300K σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 8.40: Ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας των δειγμάτων $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ στους 80 K σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Οι γραμμές είναι απλά οδηγοί για το μάτι.



Σχήμα 8.41: Ο λόγος c/a της τετραγωνικής φάσης των δειγμάτων $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ στους 80 K σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 8.42: Ο λόγος c/a της τετραγωνικής φάσης των δειγμάτων $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ στους 80 K σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

8.4 Φάσματα απορρόφησης ακτίνων-Χ

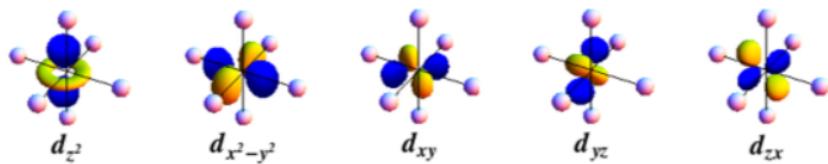
8.4.1 Εισαγωγή

Μετρήσεις φασματοσκοπίας XAS/XMCD πραγματοποιήθηκαν στο σύγχροτρον Solaris στο δείγμα ETO966 με σκοπό να μελετηθούν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις και η επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Οι ακμές απορρόφησης που μελετήθηκαν ήταν η $L_{2,3}$ του Ti^{+4} και η $M_{4,5}$ του Eu^{+2} . Η ακμή $L_{2,3}$ αντιστοιχεί στην ατομική μετάβαση $2p^63d^0 \rightarrow 2p^53d^1$. Λόγω του ότι το τροχιακό $3d$ του ιόντος Ti^{+4} βρίσκεται στη ζώνη συνέννους επομένως η συγκεκριμένη ακμή απορρόφησης επηρεάζεται έντονα από αλλαγές στο περιβάλλον του ιόντος Ti^{+4} . Παρακολουθώντας την εξέλιξη αυτής της ακμής σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για την αλλαγή φάσης, που οδηγεί σε αλλαγή του περιβάλλοντος του Ti^{+4} , και της επίδρασης ενός μαγνητικού πεδίου σε αυτό. Από την άλλη η ακμή $M_{4,5}$ του Eu^{+2} αντιστοιχεί στην ατομική μετάβαση $3d^{10}4f^7 \rightarrow 3d^94f^8$. Το τροχιακό $4f^7$ βρίσκεται στην κορυφή της ζώνης αγωγιμότητας. Αυτό σε συνδυασμό με την πολύ εντοπισμένη φύση του $4f$ τροχιακού το κάνουν να μην ένα ευαίσθητο σε αλλαγές στο περιβάλλον του ιόντος. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο $EuTiO_3$ μελετήθηκαν παρακολουθώντας την εξέλιξη της κορυφής $M_{4,5}$ του Eu^{+2} με την θερμοκρασία και ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Εφαρμόζοντας τους αντίστοιχους κανόνες επιλογής προκύπτει ο πειραματικός υπολογισμός της μαγνητικής ροπής.

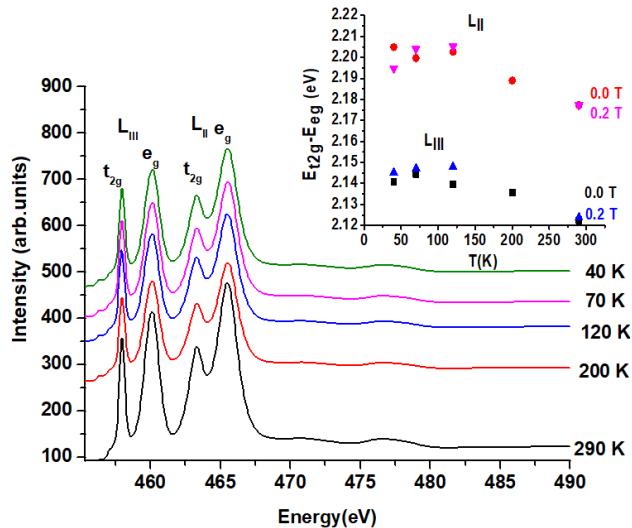
8.4.2 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Στην κυβική φάση του ΕΤΟ το ιόν Ti^{+4} καταλαμβάνει μια θέση οκταεδρικής συμμετρίας με 6 οξυγόνα ως ισοδύναμους γείτονες. Το κρυσταλλικό πεδίο σε μια τέτοια περίπτωση διασπά τις ακμές απορρόφησης σε μια ακμή συμμετρίας t_{2g} και μια e_g . Στην κορυφή t_{2g} συμμετέχουν τα τροχιακά d_{xy}, d_{xz} και d_{xy} ενώ στην κορυφή e_g συμμετέχουν τα τροχιακά d_{z^2} και $d_{x^2}-d_{z^2}$. Όπως φαίνεται στην εικόνα 8.43 σε περιβάλλον οκταεδρικής συμμετρίας τα τροχιακά $d_{x^2}-d_{z^2}$ είναι κατα μήκος του δεσμού με τα οξυγόνα με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγαλύτερο υβριδισμό με τα τροχιακά των οξυγόνων και επομένως η κορυφή e_g θα έχει πιο μεγάλη ενέργεια. Κατά την γνωστή δομική αλλαγή φάσης του ΕΤΟ από κυβική σε τετραγωνική συμμετρία, η συμμετρία της κρυσταλλικής θέσης του τιτανίου αλλάζει από O_h σε D_{4h} που επιφέρει περαιτέρω διαχωρισμό των ακμών απορρόφησης. Λόγω της μικρής τετραγωνικής παραμόρφωσης, όπως έχει παρατηρηθεί και από τα πειράματα XRD, αλλά και της ενεργειακής διακριτικής ικανότητας του οργάνου δεν είναι εφικτό να δούμε κάποιο διαχωρισμό αν δεν είναι μεγαλύτερος από ~ 0.5 eV. Η αλλαγή στην συμμετρία θα αλλάξει το κρυσταλλικό πεδίο άρα μπορούμε να την 'δούμε' παρατηρώντας την απόσταση

των κορυφών t_{2g} και e_g . Τα φάσματα απορρόφησης του Ti^{+4} για διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στην εικόνα 8.44. Στην ένθετη εικόνα βλέπουμε ότι η απόσταση των κορυφών t_{2g} και e_g αυξάνει καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Αυτό είναι μια ακόμα ένδειξη της αλλαγής στην συμμετρία που σχετίζεται με την δομική αλλαγή φάσης. Λόγω των λίγων πειραματικών σημείων δεν μπορούμε να εξάγουμε με ακρίβεια την θερμοκρασία μετάβασης, η οποία όμως έχει προσδιοριστεί από τα πειράματα XRD. Στα αντίστοιχα φάσματα υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δεν βλέπουμε σημαντική αλλαγή στην απόσταση των κορυφών t_{2g} και e_g . Και πάλι τα λίγα πειραματικά σημεία δεν μας επιτρέπουν να αποφανθούμε αν υπάρχει κάποια αλλαγή στην θερμοκρασία μετάβασης λόγω της ύπαρξης του μαγνητικού πεδίου.



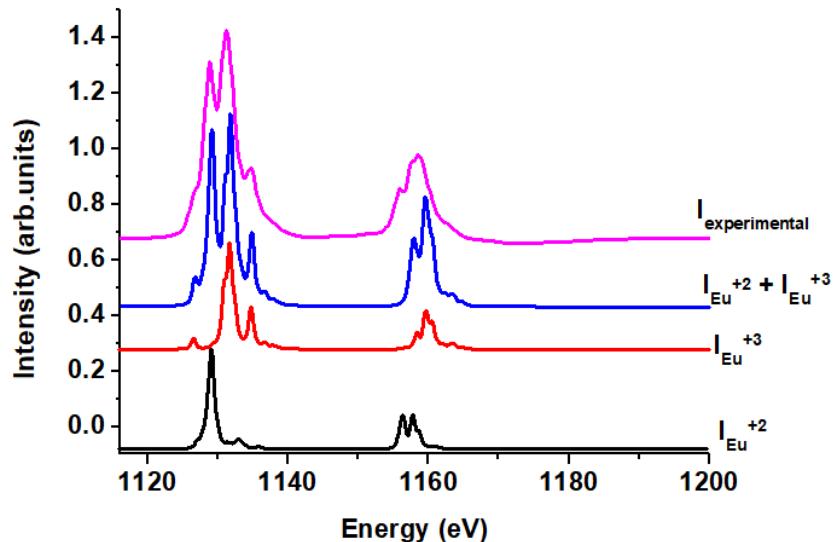
Σχήμα 8.43: Χωρική διάταξη των d τροχιακών σε περιβάλλον οκταεδρικής συμμετρίας.



Σχήμα 8.44: Φάσματα απορρόφησης ακτίνων-Χ του Ti^{+4} . Στην ένθετη εικόνα φαίνεται η εξάρτηση της απόσταση των κορυφών t_{2g} και e_g από την θερμοκρασία με και χωρίς την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

8.4.3 Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Η παρακολούθηση της εξέλιξης της ακμής απορρόφησης $M_{4,5}$ του ευρωπίου με την θερμοκρασία και η επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε αυτήν θα μας δώσει άμεση πληροφορία για τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο υλικό. Ένα βασικό χαρακτηριστικό των περοβσκιτών που περιέχουν σπάνιες γαίες είναι η εμφάνιση μεικτών καταστάσεων συνένοις της σπάνιας γαίας ή και αλλαγή του συνένοις υπό κάποιες συνθήκες. Η εξαιρετικά εντοπισμένη φύση των 4f τροχιακών τα κάνει να παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστα από το περιβάλλον τους και επομένως το φάσμα XAS αυτών των τροχιακών μπορεί να περιγραφεί με ικανοποιητική ακρίβεια στα πλαίσια της θεωρίας ατομικών πολλαπλοτήτων (*atomic multiplet theory*). Με χρήση του λογισμικού CTM4XAS [10], που στηρίζεται στην ατομική θεωρία πολλαπλοτήτων, υπολογίστηκαν τα αναμενόμενα φάσματα XAS τόσο του Eu^{+2} όσο και του Eu^{+3} . Όπως βλέπουμε στην εικόνα 8.45 είναι προφανές από τα πειραματικά μας αποτελέσματα ότι έχουμε συνεισφορά τόσο από Eu^{+2} όσο και Eu^{+3} . Θυμίζουμε ότι η διάταξη Total Electron Yield επιτρέπει την καταγραφεί πληροφορίες μόνο από λίγα επιφανειακά στρώματα της τάξης των μερικών νανομέτρων. Άρα ξέρουμε ότι η συνύπαρξη Eu^{+2} και Eu^{+3} υφίσταται στην επιφάνεια του δείγματος, κάτι που μπορεί να οφείλεται σε επιφανειακή οξείδωση του δείγματος.



Σχήμα 8.45: Το πειραματικό φάσμα XAS σε σχέση με τα θεωρητικά για την επίπτωση του Eu^{+2} και Eu^{+3} καθώς την περίπτωση μεικτού συνένοις.

Με την αξιοποίηση της υψηλής επιλεκτικότητας του σήματος XMCD στη συνεισφορά κάθε τροχιακού μπορούμε να εντοπίσουμε και να μελετήσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της όποιας τοπικής μαγνητισμού υπάρχει στο δείγμα

καθώς η ολοκληρωμένη ένταση του σήματος XMCD είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής του ατόμου που απορροφά την ακτινοβολία. Στα φάσματα και των δύο πολώσεων αφού έγιναν οι απαραίτητες διορθώσεις που αφορούν την ενεργειακή κατανομή της έντασης για τις δύο πολώσεις, υπολογίστηκαν οι ολοκληρωμένες εντάσεις και εφαρμόστηκαν οι ακόλουθοι κανόνες επιλογής για τον υπολογισμό της μαγνητικής και τροχιακής ορμής με την χρήση του εργαλείου *sumrules* του λογισμικού PyMca [5]. Το τροχιακό κομμάτι για την περίπτωση του Eu περιγράφεται από την σχέση:

$$\langle L_z \rangle = -\frac{q(14-n)}{r} \quad (8.2)$$

ενώ το μέρος που αφορά το σπιν υπολογίζεται από την σχέση:

$$\langle S_z \rangle = \frac{(5p-3q)(14-n)}{2r} - \frac{7}{2} \langle T_z \rangle \quad (8.3)$$

όπου q είναι η ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής M₅ του φάσματος XMCD, p είναι η ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής M₅ του φάσματος XMCD, r είναι η ολοκληρωμένη ένταση όλου του φάσματος XAS και n είναι η αριθμός των ηλεκτρονίων. Τέλος παράμετρος ' T_z ' είναι η αναμενόμενη τιμή του μαγνητικού διπολικού τελεστή. Οι δύο συνιστώσες της μαγνητικής ροπής υπολογίζονται έως εξής:

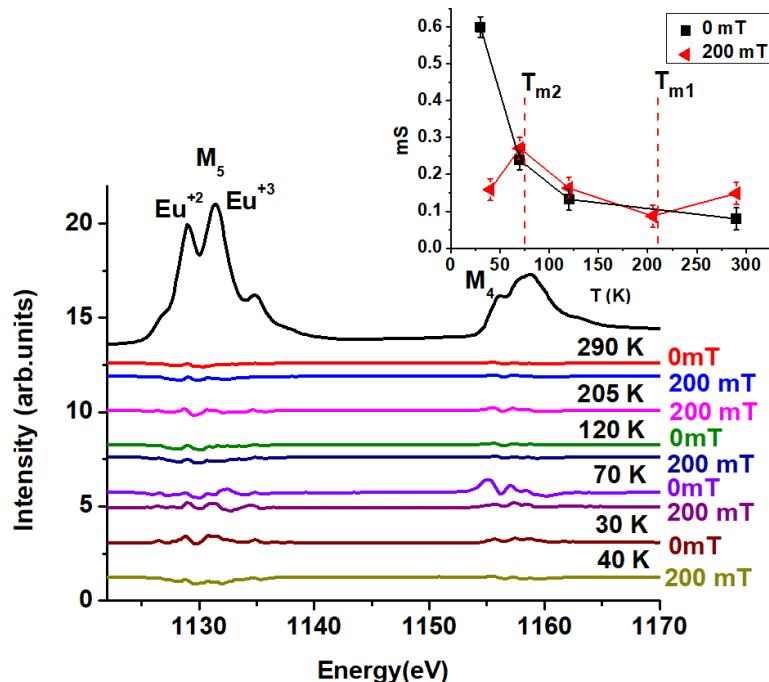
το τροχιακό μέρος

$$m_{orbit} = \frac{q}{2r}(14-n) \quad (8.4)$$

και το μέρος που σχετίζεται με το σπιν

$$m_S = \frac{3q-5p}{2r}(14-n) \quad (8.5)$$

Στην εικόνα 8.46 φαίνεται η μεταβολή του σήματος XMCD με την θερμοκρασία και με την επιβολή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Το πρώτο πράγμα που είναι άξιο αναφοράς είναι ότι ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έχουμε μια μη μηδενική συνεισφορά στο σήμα XMCD. Αυτό είναι μια σαφής ένδειξη ότι στο υλικό υπάρχουν ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό νανοπεριοχών ακόμα και μέσα στην παραμαγνητική φάση. Στην ένθετη εικόνα βλέπουμε την εξάρτηση της μαγνητικής ροπής που οφείλεται στο σπιν με την θερμοκρασία. Χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου η τιμή του m_S αυξάνει με την μείωση της θερμοκρασίας με τρόπο ποιοτικά όμοιο με αυτόν της ολικής μαγνήτισης [6]. Με την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου βλέπουμε μια ανωμαλία στο m_S όμοια με αυτή που είχε παρατηρηθεί με μαγνητικές μετρήσεις και μετρήσεις σκέδαση μυονίων [6]. Επιπλέον κάτω από τους 70 K έχουμε απότομη μείωση της τιμής m_S.



Σχήμα 8.46: Εξάρτηση του σήματος XMCD από την θερμοκρασία και το μαγνητικό πεδίο. Στην ένθετη εικόνα φαίνεται η τιμή της μαγνητικής ροπής m_S

8.4.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα από τις μετρήσεις που γίνανε σε μια σειρά μεικτών κρυστάλλων $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ ($x=1.0, 0.75, 0.5, 0.25$ και $x=0.03$). Οι μετρήσεις Raman στο σύνολο των δειγμάτων (με εξαίρεση το $Eu_{0.03} Sr_{0.97} TiO_3$ που παρουσιάζει συμπεριφορά όμοια με αυτή του $SrTiO_3$) ανέδειξαν ότι δεν παρατηρείται καμία σημαντική αλλαγή στο φάσμα Raman στο θερμοκρασιακό εύρος 80-300 K. Όπως και στα δείγματα της προηγούμενης ενότητας η δομική αλλαγή φάσης δεν ανιχνεύεται από τα φάσματα Raman. Παρόλα αυτά η αντικατάσταση του Eu με Sr αλλάζει σημαντικά το φάσμα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ένω στον κρύσταλλο του καθαρού $EuTiO_3$ δεν παρατηρείται κανένα φωνόνιο ενεργό κατά Raman, όπως ορίζει η συμμετρία, η εισαγωγή Sr αρχίζει να ενεργοποιεί φαρδιές μπάντες που ενισχύονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα Sr. Οι μετρήσεις XRD ανέδειξαν την ύπαρξη της δομικής αλλαγής φάσης για όλα τα δείγματα $Eu_x Sr_{1-x} TiO_3$ και επιβεβαιώσαμε ότι η θερμοκρασία μετάβασης μειώνεται μη γραμμικά από την συγκέντρωση του Sr όπως έχει παρατηρηθεί έμμεσα και από πειράματα EPR. Άρα παρατηρούμε και σε αυτή την σειρά δειγμάτων την αντίφαση μεταξύ της

ύπαρξης της δομικής αλλαγής φάσης αλλά μη ανίχνευσης των αναμενόμενων φωνονίων στο φάσμα Raman. Οι μετρήσεις Raman με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου της τάξης των 0.2 T και σε θερμοκρασία κάτω των 240 K ανέδειξαν την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα Raman λόγω της ύπαρξης του μαγνητικού πεδίου. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συγκεκριμένου φωνονίου μελετήθηκε και η σύγκριση της με θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν την σύζευξη του φωνονίου που είναι υπεύθυνο για την δομικής αλλαγής φάσης με τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των Eu οδηγεί σε καλή συμφωνία μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων. Αντίστοιχα μετρήσεις υψηλών πιέσεων στο δείγμα $EuTiO_3$ έδειξαν την εμφάνιση του ίδιου φωνονίου με αυτό που παρατηρήσαμε στις μετρήσεις με μαγνητικό πεδίο, για πιέσεις πάνω των 4 GPa. Η εφαρμογή υδροστατικής πίεσης επιδρά την απόσταση μεταξύ των Eu και άρα έμμεσα στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Πιστεύουμε ότι υπάρχει άμεσα συσχέτιση μεταξύ μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, μέσα στην παραμαγνητική φάση, του $EuTiO_3$ και της δομικής αλλαγής φάσης. Προκειμένου να ελεγχθεί πιο άμεσα η ύπαρξη μαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε θερμοκρασίες πολύ πιο πάνω από την T_N πραγματοποιήθηκαν πειράματα XAS/XMCD που επιβεβαίωσαν τι υπάρχει μια μη μηδενική μαγνητική ροπή ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η επιβολή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου της τάξης των 0.2mT έχει άμεση επίδραση στην θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής ροπής. Πιστεύουμε ότι στο $EuTiO_3$ υπάρχουν εγγενώς ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που δημιουργούν μαγνητικές νανοπεριοχές. Αυτές οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις πρέπει να έχουν ισχυρή σύζευξη με συγκεκριμένα φωνόνια και έτσι σχετίζεται και με τις δομικές αλλαγές φάσης του πλέγματος. Αυτές οι παρατηρήσεις ίσως είναι μια ένδειξη για ύπαρξη ενός διαφορετικού είδους πολυφερροϊσμού που εμφανίζεται σε επίπεδο νανοκλίμακας αλλά δεν μπορεί να πραγματωθεί μακροσκοπικά σε μια ενιαία φάση.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Bussmann-Holder, J. Köhler, R.K. Kremer, and J.M. Law, Phys. Rev. B 83, 212102 (2011).
- [2] A. Ansproks, C. Marini, T. Miyunaga, B. Joseph, A. Kuzmin, J. Purans, J. Timosenko, A. Bussmann-Holder, Rad. Phys. Chem. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.026>.
- [3] Z. Guguchia, A. Shengelaya, Hugo Keller, J. Köhler and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B 85, 134113 (2012).
- [4] Stavitski E, de Groot FM, Micron, 687-694 (2010).
- [5] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, Spectrochim. Acta Part B 62 (2007) 63-68.
- [6] Z. Guguchia, H. Keller, R.K. Kremer, J. Köhler, H. Luetkens, T. Goko, A. Amato, and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B 90, 064413 (2014).

Κεφάλαιο 9

Επιταξιακό Υμένιο EuTiO₃

9.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγραφούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε επιταξιακά υμένια EuTiO₃. Συνολικά μελετήθηκαν τρία επιταξιακά υμένια όλα πάχους 1μm ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα SrTiO₃. Όλα τα υμένια παρασκευάστηκαν με την μέθοδο Laser ablation στο Max Planck Institutue στην Στουτγάρδη. Περισσότερες λεπτομέρειες για την παρασκευή των δειγμάτων μπορούν να βρεθούν στην αναφορά [1]. Στο πίνακα 9.1 φαίνονται τα βασικά στοιχεία των επιταξιακών υμενίων καθώς και η κωδικοποιημένη ονομασία καθενός από αυτά που θα ακολουθηθεί στο υπόλοιπο κείμενο.

Όνομα Δείγματος	Πάχος	Τυπόστρωμα/	Χαρακτηριστικά
ETOfilm1	1μm	SrTiO ₃ ανάπτυξη στη διεύθυνση (001)	Διαυγές δείγμα διαστάσεων 10mm x 10mm
ETOfilm2	1μm	SrTiO ₃ ανάπτυξη στη διεύθυνση (001)	Διαυγές δείγμα διαστάσεων 5mm x 5mm
ETOfilm3	1μm	SrTiO ₃ ανάπτυξη στη διεύθυνση (001)	Γαλακτώδες δείγμα διαστάσεων 5mm x 5mm

Πίνακας 9.1: Πίνακας αντιστοίχισης των δειγμάτων με τα ονόματα στα οποία θα γίνεται αναφορά και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Τα δείγματα μελετήθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η κρυσταλλική ποιότητα του υμενίου ETOfilm1 ελέγχθηκε

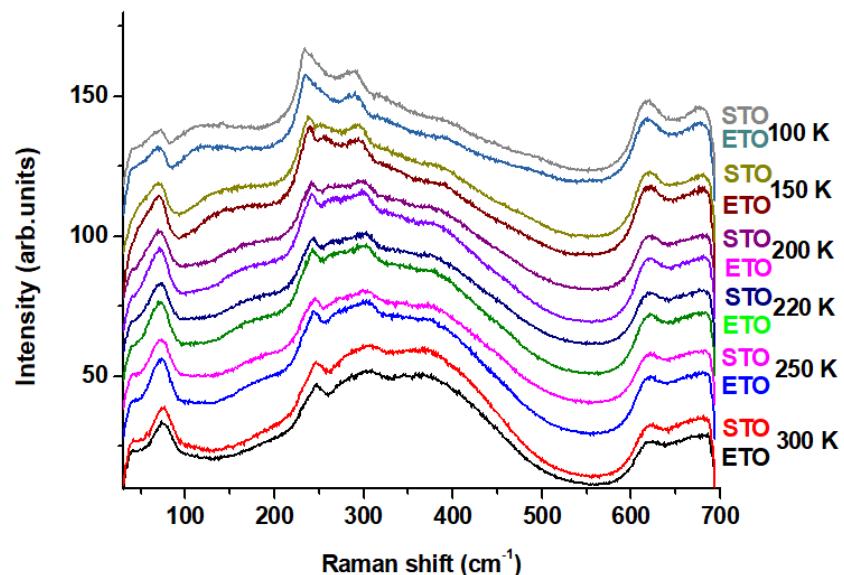
μέσω πειραμάτων ακτίνων-X στο περιθλασίμετρο του τομέα φυσικής της ΣΕΜ-ΦΕ. Εκτεταμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εγκαταστάσεις σύχροτρον. Αυτές οι μετρήσεις περιλαμβάνουν πειράματα GIXRD σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300 K με την ταυτόχρονη εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, μετρήσεις UV Raman και IR με ταυτόχρονη εφαρμογή μαγνητικού πεδίου καθώς και μετρήσεις XAS/XMCD. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων θα παρουσιαστούν στις ακόλουθες ενότητες. Λεπτομέρειες σχετικά με τις πειραματικές διατάξει που χρησιμοποιήθηκαν μπορούν να βρεθούν στο κεφάλαιο 4.

9.2 Φάσματα Raman

9.2.1 Μετρήσεις Χαμηλών Θερμοκρασιών

Λόγω του ότι και το EuTiO₃ και το SrTiO₃ έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα της τάξης των 3 eV, είναι διαφανή στο ορατό φάσμα. Έτσι το φάσμα Raman, όταν η επιφάνεια το επιταξιακό υμένιο τοποθετηθεί κάθετη στην δέσμη του laser, κυριαρχείται από το γνωστό φάσμα το SrTiO₃. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς αφού το φως περνάει μέσα από το σύνολο του δείγματος, ο σκεδάζων όγκος του υποστρώματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του σκεδάζοντα όγκου του επιταξιακού υμενίου πάχους 1μm. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι οι κορυφές στο φάσμα Raman του SrTiO₃ λεπταίνουν σημαντικά με την μείωση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα εμφάνισης κάποιας επιπλέον ασθενικής κορυφής εξαιτίας του υμενίου. Αντίστοιχες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα κομμάτι SrTiO₃ οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σαν μέτρο σύγκρισης.

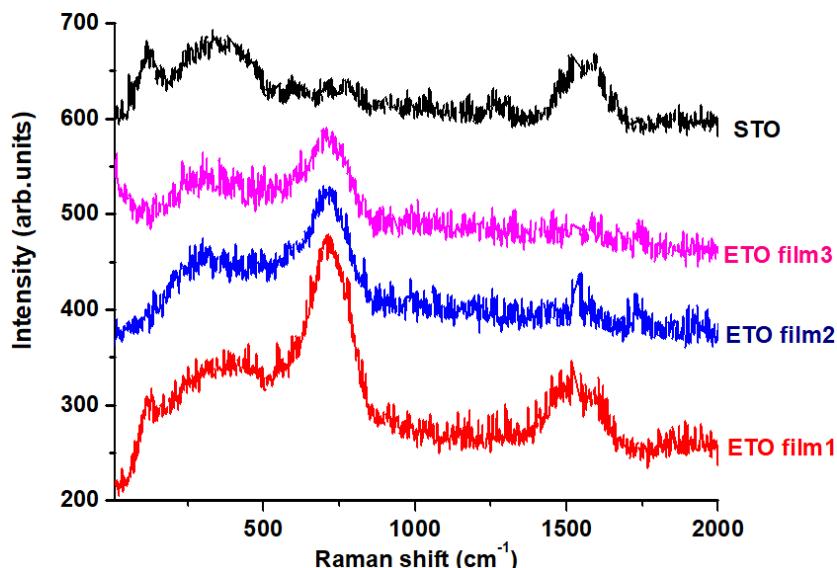
Μια άλλη τεχνική που ακολουθήθηκε ήταν η τοποθέτηση του δείγματος κάθετα στο μικροσκόπιο της διάταξης Raman ώστε να σκανάρουμε μια περιοχή ξεκινώντας από το υπόστρωμα προ το υμένιο. Αυτή η προσέγγιση απαιτεί όσο το δυνατόν μικρότερη δέσμη laser πάνω στο δείγμα. Στην δικιά μας περίπτωση η δέσμη πάνω στο δείγμα περιορίστηκε στο 1μm. Η περιοχή που επιλέχθηκε να σκαναριστεί ξεκινούσε από το υπόστρωμα και πήγαινε μέχρι η δέσμη να βγει εντελώς έξω από το δείγμα. Το βήμα που επιλέχθηκε μεταξύ των διαδοχικών φασμάτων ήταν 0.1 mm. Στην εικόνα 9.1 βλέπουμε κάποια από τα φάσματα. Όπως βλέπουμε σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος δεν μπορούμε να δούμε κάποια διαφοροποίηση μεταξύ του φάσματος Raman του καθαρού STO και του υμενίου ETO πάνω στο υπόστρωμα STO.



Σχήμα 9.1: Μετρήσεις Raman σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300K στο επιταξιακό υμένιο ETO σε αντιπαραβολή με τα αντίστοιχα φάσματα του STO.

9.3 Φάσματα UV Raman

Τα πειράματα UV Raman πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη IUVS του Elettra. Χρησιμοποιώντας ακτινοβολία στο υπεριώδες με μήκος κύματος 266 nm πολύ κοντά στο ενεργειακό χάσμα του λεπτού υμενίου έγινε δυνατή η καταγραφή φασμάτων Raman αποκλειστικά από το υμένιο με μηδενική συνεισφορά από το υπόστρωμα. Αυτό μας έδωσε την δυνατότητα να μελετήσουμε το φάσμα Raman το φάσμα του υμενίου σε ένα εύρος θερμοκρασιών 80 με 300 K με και χωρίς την ταυτόχρονη επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται καιώς είναι ανάλογη από το λ^4 . Στην εικόνα 9.2 βλέπουμε τα φάσματα Raman των τριών υμενίων και το φάσμα Raman από έναν μονοχρύσταλλο STO για σύγκριση.



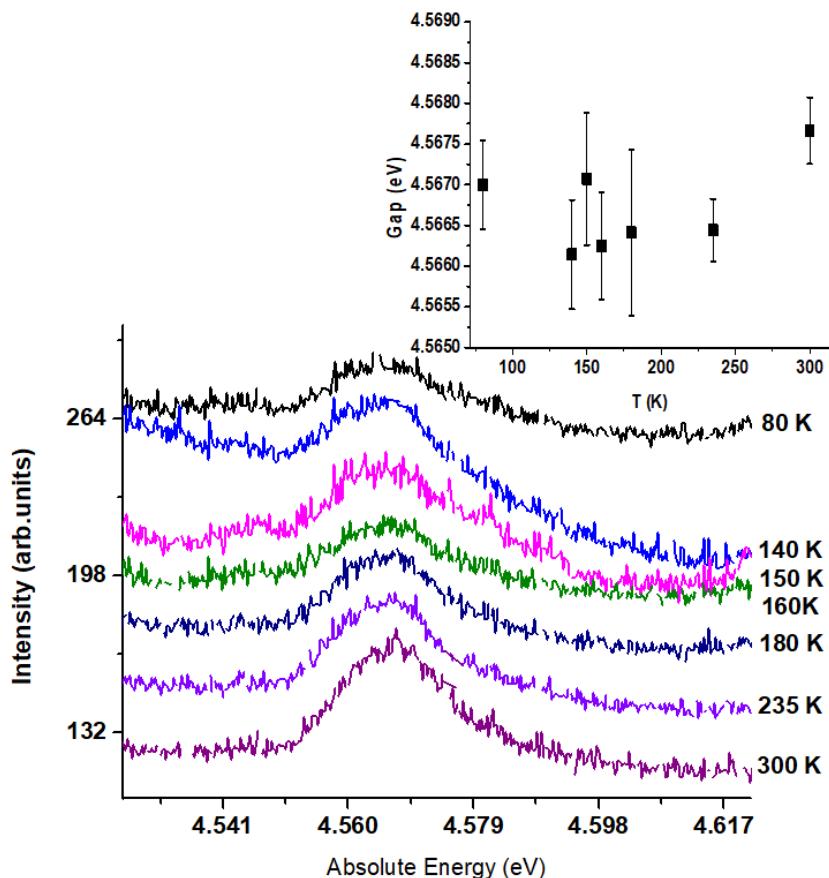
Σχήμα 9.2: Μετρήσεις Raman σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300K στο επιταξιακό υμένιο ETO σε αντιπαραβολή με τα αντίστοιχα φάσματα του STO.

Και στα τρία δείγματα παρατηρούμε μια ευρεία κορυφή στα $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ενώ δεν υπάρχει στο STO. Το υμένιο ETOfilm1 παρουσιάζει και μια κορυφή στα 1500 cm^{-1} που υπάρχει και στο STO επομένως σχετίζεται με το υπόστρωμα. Πέραν αυτών δεν παρατηρείται κάποια άλλη κορυφή σε κανένα από τα επιταξιακά υμένια. Η ενέργεια αυτής της κορυφής είναι της τάξης των 4.57 eV. Λόγω της ενέργειας και της μορφής η κορυφή πιστεύουμε ότι αντιστοιχεί σε διεγέρσεις του ίδιου του ενεργειακού χάσματος των επιταξιανών υμενίων. Μιας και όλα τα υμένια παρουσιάζουν το ίδιο φάσμα, τα πειραματικά αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στις ακόλουθες ενότητες αφορούν το δείγμα ETOfilm2. Για την βαθμονόμηση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε η γραμμή του laser και μια

ποσότητα κυκλοεξάνης που έχει ισχυρό φάσμα Raman στην περιοχή του υπεριώδους.

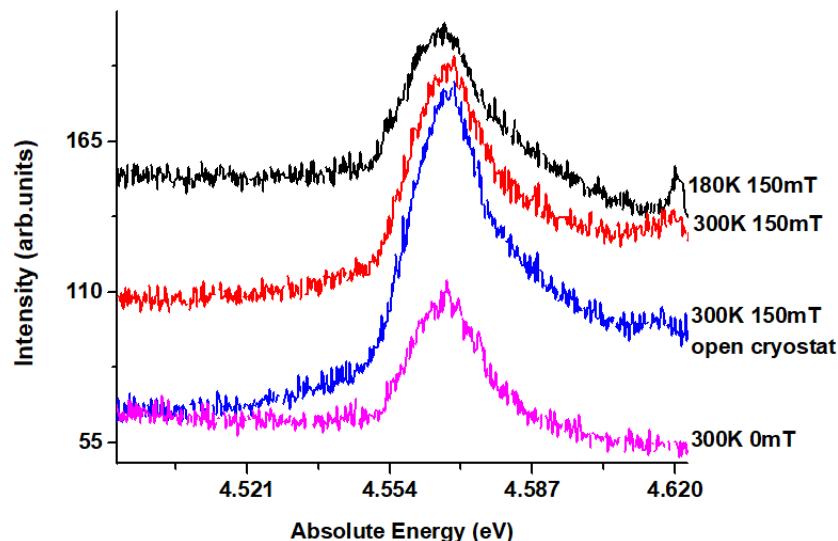
9.3.1 Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η μείωση της θερμοκρασίας φαίνεται να προκαλεί μαι πάρα πολύ μικρή μείωση της ενέργειας της κορυφής που βλέπουμε στο φάσμα Raman(εικόνα 9.3). Όπως βλέπουμε και στην ένθετη εικόνα αυτή η μείωση της ενέργειας, που σύμφωνα με την υπόθεση μας αντιστοιχεί στο ίδιο το χάσμα, είναι της τάξης του 10^{-4} eV



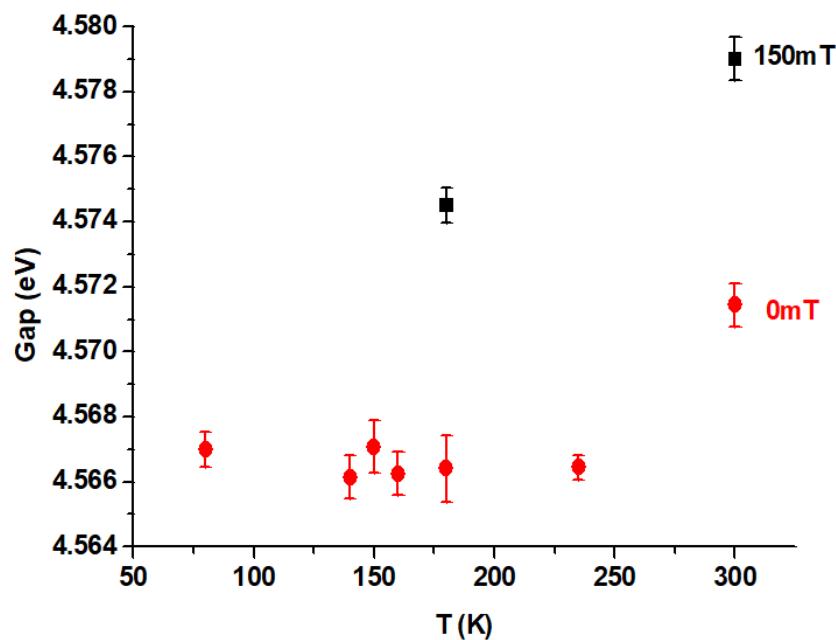
Σχήμα 9.3: Μετρήσεις UV Raman σε θερμοκρασιακό εύρος 100-300K στο επιταξιακό υμένιο ETO σε αντιπαραβολή με τα αντίστοιχα φάσματα του STO.

Η τοποθέτηση ενός μαγνήτη ~ 150 mT σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκαλεί αύξηση της ενέργειας της κορυφής του χάσματος κατά $\sim 8 \times 10^{-3}$ eV (εικόνα 9.4). Μέτρηση πραγματοποιήθηκε και με αφαίρεση του παραθύρου του χρυσοστάτη για να βεβαιωθούμε ότι δεν έχει κάποια επίδραση στο φάσμα.



Σχήμα 9.4: Μετρήσεις UV Raman σε θερμοκρασίες 300K και 180K σε επιταξιακό υμένιο ΕΤΟ με και χωρίς την επίδραση μαγνητικού πεδίου 150mT.

Συγκρίνοντας την θερμοκρασιακή εξάρτηση της κορυφής που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα με και χωρίς την επίδραση του μαγνητικού πεδίου (εικόνα 9.5) παρατηρούμε ότι ενώ χωρίς την επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η ενέργεια μειώνεται μέχρι τους 250 K περίπου όπου αποκτά μια σταθερή τιμή, στην περίπτωση της εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου βλέπουμε ότι η ενέργεια του χάσματος δεν αποκτά σταθερή τιμή τουλάχιστον μέχρι τους 180 K. Αν συσχετίσουμε την μείωση του χάσματος στην περίπτωση που δεν έχουμε εξωτερικό πεδίο με την δομική αλλαγή φάσης, έχουμε μια ακόμα ένδειξη ότι το μαγνητικό πεδίο επιδρά στην δομική αλλαγή φάσης ή οποία πρέπει να είναι συζευγμένη με τις τοπικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 9.5: Σύγκριση της θερμοκρασιακής εξάρτηση του χάσματος από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

9.4 Φάσματα ανακλαστικότητας IR

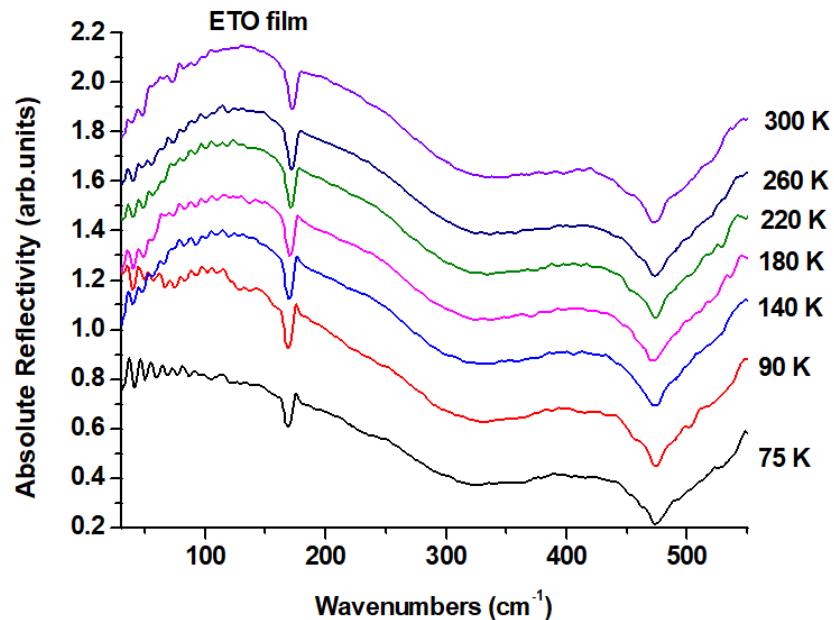
Τα πειράματα ανακλαστικότητας IR πραγματοποιήθηκαν στην δέσμη SIS-SI του σύγχροτρον Elettra Sincrotrone Trieste. Πραγματοποιήθηκαν μελέτες σε επιταξιακό υμένιο ETO με και χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασιακό εύρος 50-300 K. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας χρυσοστάτης με δύο παράθυρα. Το ένα παράθυρο πολυπροπυλενίου, το οποίο μας επέτρεπε οπτική επαφή με το δείγμα όμως λόγω του μικρού του πάχους προκαλούσε φαινόμενα συμβολής των πολλαπλών ανακλάσεων και έτσι επιβάρυνε την ποιότητα των φασμάτων ειδικά στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Η άλλη διάταξη του χρυσοστάτη ήταν με χρήση παραθύρου πολυαιθυλενίου το οποίο παρόλο που ήταν αδιαφανές λόγω του μεγάλου πάχους του και τις μικρής απορροφητικότητας του σε αυτά τα μήκη κύματος περιόριζε στο ελάχιστο τις παρεμβολές στο φάσμα. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν μπορούν να βρεθούν στην ενότητα 4.

9.4.1 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

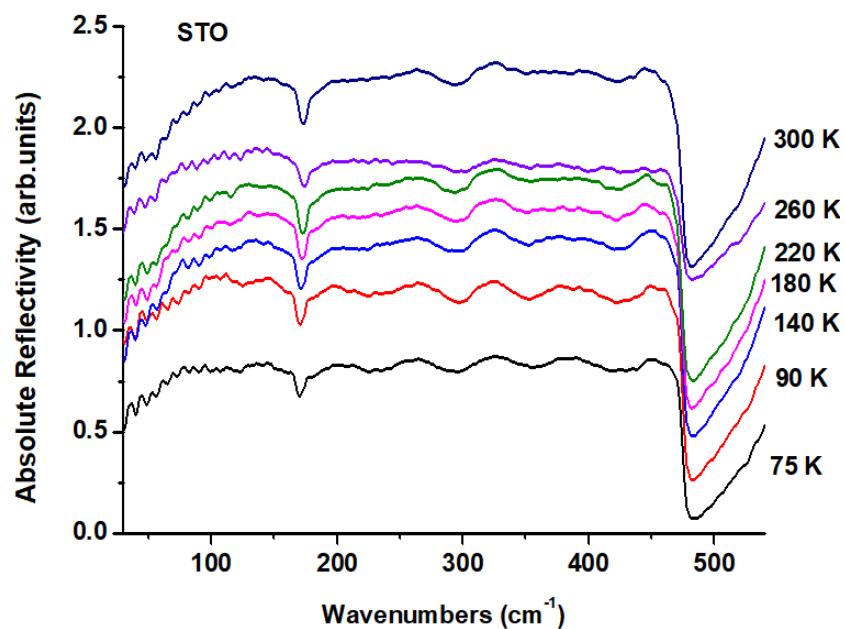
Αρχικά πάρθηκε μια σειρά μετρήσεων μέχρι τους 80 K στο επιταξιακό υμένιο ETO (εικόνα 9.6) και σε ένα ένα μονοκρύσταλλο STO (εικόνα 9.7) ώστε να συγκρίνουμε τα φάσματα των δύο με σκοπό να είμαστε σε θέση να αναγνωρίσουμε αν στα φάσματα των επιταξιακών υμενίων έχουμε συνεισφορά από το υπόστρωμα. Όπως βλέπουμε στην εικόνα οι τιμές των εγκάρσιων οπτικών φωνονίων TO2 δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ του ETO και του STO. Η διαφορά για το TO4 φωνόνιο είναι πιο μεγάλη μεταξύ του ETO και STO άρα μέσω αυτής της κορυφής μπορούμε να διακρίνουμε τα δύο υλικά.

Όπως παρατηρούμε από τα φάσματα IR του επιταξιακού υμενίου αναγνωρίζουμε τα δύο IR της κυβικής φάσης. Επιπλέον παρατηρούμε ότι έχουμε έντονες παρεμβολές από το παράθυρο πολυπροπυλενίου που αποτυπώνονται με διακυμάνσεις της ανακλαστικότητας ειδικά στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Στην εικόνα 9.9 βλέπουμε τα φάσμα IR του επιταξιακού υμενίου μέχρι τους 15 K.

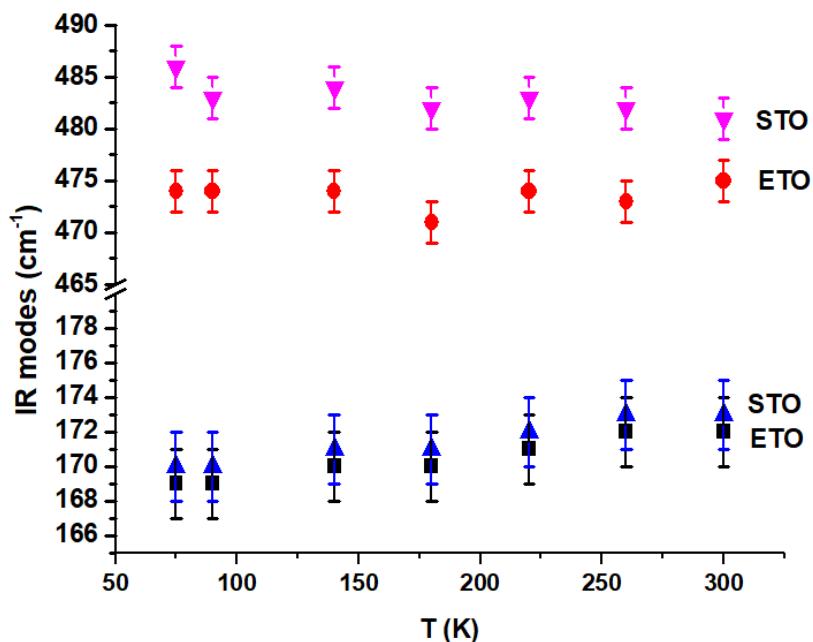
Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των δύο ενεργών κατά IR φωνονίων φαίνεται στην εικόνα 9.10 όπου βλέπουμε ότι η συχνότητα του φωνονίου TO4 είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία ενώ η συχνότητα του TO2 παρουσιάζει μια μικρή μείωση μέχρι τους 100 K. Η συχνότητα του TO2 σταματάει να μειώνεται για θερμοκρασίες κάτω των 100 K. Παρόμοια πειραματικά αποτελέσματα έχουν καταγραφεί σε πολυκρυσταλλικά δείγματα ETO.



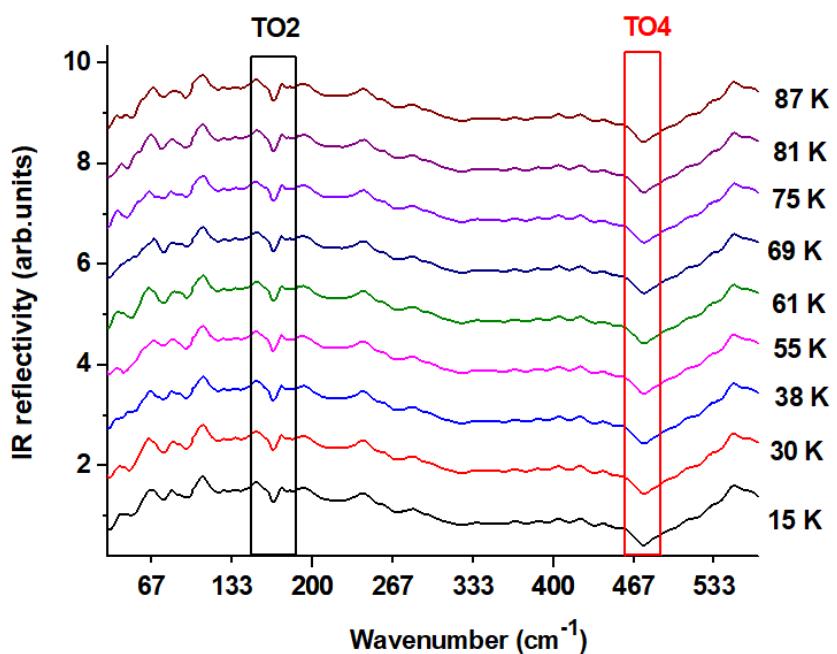
Σχήμα 9.6: Φάσματα ανακλαστικότητας IR επιταξιακού υμενίου ETO μέχρι τους 80 K.



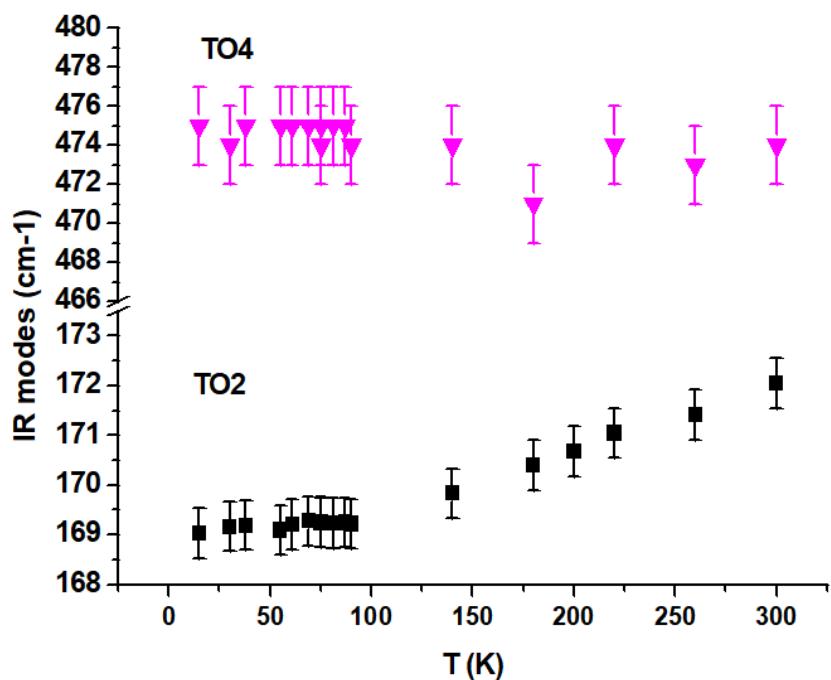
Σχήμα 9.7: Φάσματα ανακλαστικότητας IR μονοκρυστάλλου STO μέχρι τους 80 K.



Σχήμα 9.8: Οι θέσεις των ενεργών κατά IR φωνονίων για τα δείγματα ETO και STO στο θερμοκρασιακό εύρους 80-300 K.



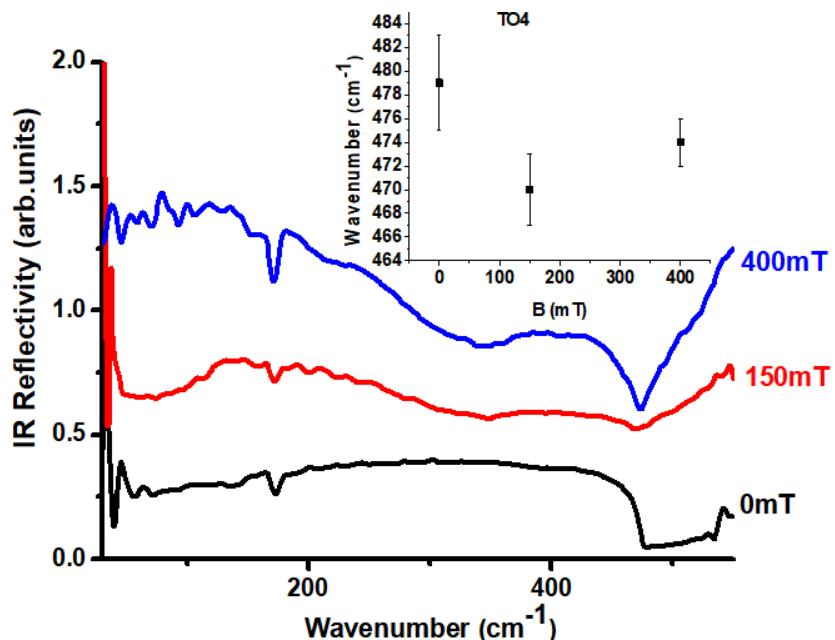
Σχήμα 9.9: Φάσματα ανακλαστικότητας IR επιταξιακού υμενίου ETO από 87 μέχρι τους 15 K.



Σχήμα 9.10: Οι θέσεις των ενεργών κατά IR φωνονίων για τα δείγματα ETO και STO μέχρι τους 15 K.

9.4.2 Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

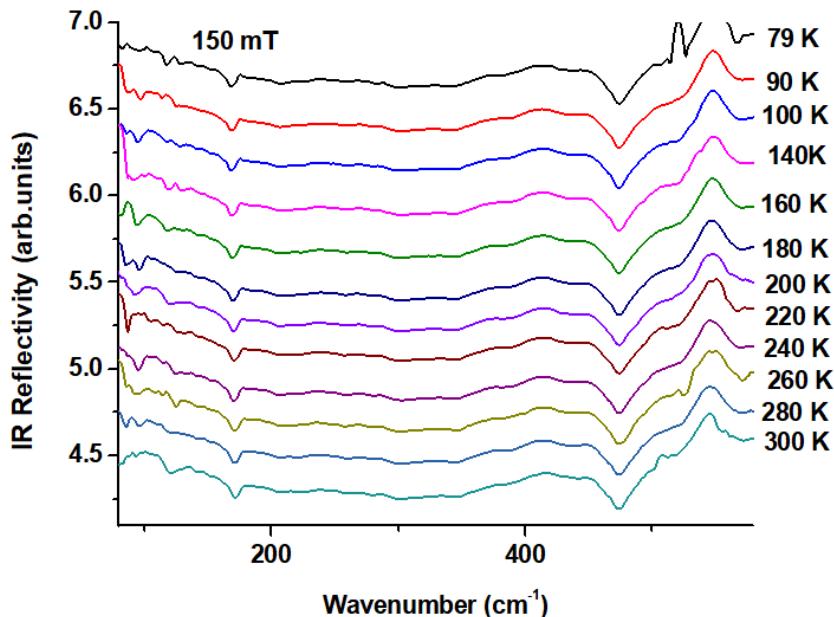
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με in-situ εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκτός του κρυοστάτη ώστε να μειωθεί στο ελάχιστο κάθε παρεμβολή από την πειραματική διάταξη (πχ. παραθύρο κρυοστάτη). Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μαγνητικά πεδία 150 και 400 mT. Στην εικόνα 9.11 βλέπουμε ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στο φωνόνιο TO2 παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη από την επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Από την άλλη το φωνόνιο TO4 μετατοπίζεται έντονα προς μικρότερα μήκη κύματος με την επιβολή του μαγνητικού πεδίου (βλέπε ένθετο γράφημα στην εικόνα 9.11) Και επιπλέον αλλάζει και η μορφή του καθώς με την εφαρμογή του πεδίου η κορυφή που αντιστοιχεί στο TO4 γίνεται πιο λεπτή. Το γεγονός ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ένα σχετικά μέτριο μαγνητικό πεδίο έχει τόσο μεγάλη επίδραση σε ένα φωνόνιο που σχετίζεται με κίνηση αποκλειστικά των οξυγόνων μας δίνει μια ξεκάθαρη ένδειξη ότι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε υψηλές θερμοκρασίες στο ETO γίνονται μέσω των οξυγόνων για αυτό και είναι τόσο ευαίσθητη στην εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 9.11: Επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο φάσμα IR φωνονίων του επιταξιακού υμενίου ETO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των φασμάτων IR υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου φαίνεται στις εικόνες 9.12-9.13, όπου στην 9.12 έχουμε μετρήσεις μέχρι τους 80 K με χρήση παραθύρου πολυαιθυλενίου, ενώ στην 9.13 το θερμοκρα-

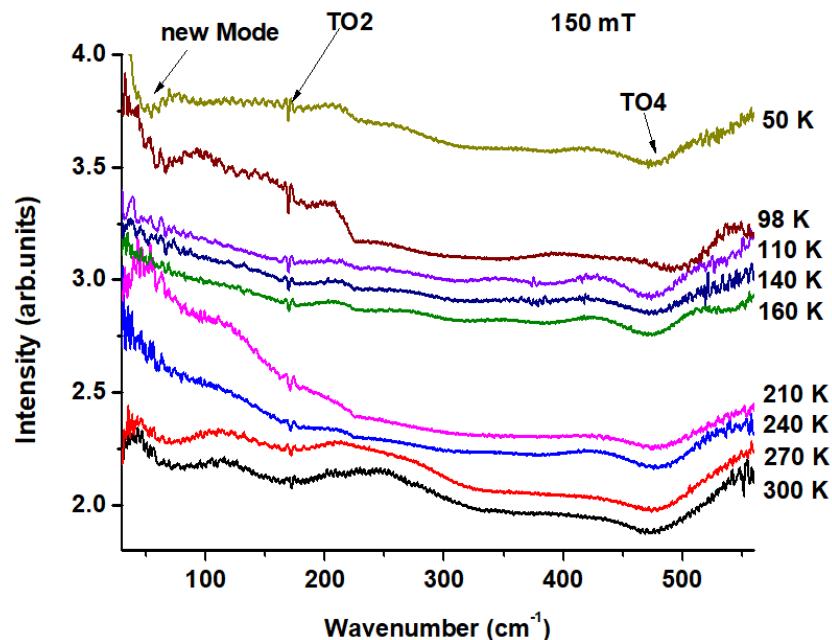
σιακό εύρος είναι μέχρι τους 50 K



Σχήμα 9.12: Επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο φάσμα IR φωνονίων του επιταξιακού υμενίου ETO σε θερμοκρασία μέχρι 80 K.

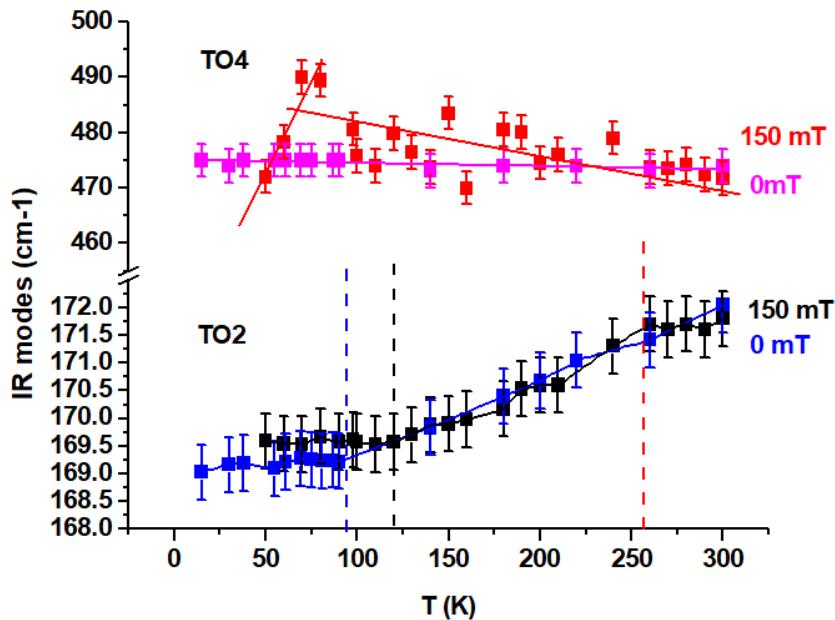
Παρατηρούμε ότι κάτω από τους 98 K φαίνεται να αναπτύσσεται μια κορυφή στα 60 cm^{-1} της οποίας η συχνότητα μειώνεται με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας στους 50 K (εικόνα 9.13). Από τα πειράματα Raman που πραγματοποιήθηκαν σε πολυχρυσταλλικά δείγματα είχαμε δει ότι ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενεργοποιεί ένα ενεργό κατά Raman φωνόνιο σε αυτό το εύρος συχνοτήτων. Βέβαια, η ανίχνευση αυτού του φωνονίου στα φάσματα Raman γίνεται σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία και επίσης παρουσιάζει αύξηση της συχνότητας με μείωση της θερμοκρασίας. Η συσχέτιση μεταξύ αυτών των δυο φωνονιμένων δεν είναι προφανής. Το επικρατέστερο σενάριο είναι να είναι δυο διαφορετικά φαινόμενα μιας και δεν έχουμε πληροφορία για περαιτέρω αλλαγή του φάσματος Raman κάτω από τους 80 K.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας των φωνονίων TO2 και TO4 φαίνεται στην εικόνα 9.14. Όπως είδαμε και προηγουμένως η συχνότητα του φωνονίου TO4 παραμένει αμετάβλητη σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Με την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου βλέπουμε την εμφάνιση μιας μικρής αύξησης στη συχνότητα που αντιστρέφεται κοντά στους 80 K. Αντίστοιχα το φωνόνιο TO2 χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου εμφανίζεται μια μικρή μείωση στη συχνότητα μέχρι τους 90 K (μπλε διακεκομμένη γραμμή στην εικόνα 9.14) όπου από εκεί και κάτω διατηρούσε μια σταθερή τιμή. Η θερμοκρασιακή



Σχήμα 9.13: Επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο φάσμα IR φωνονίων του επιταξιακού υμενίου ETO μέχρι τους 15 K.

εξάρτηση του TO2 με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου χωρίζεται σε τρεις περιοχές. Μέχρι τους 260 K (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) όπου η συχνότητα δεν παρουσιάζει αλλαγή, μέχρι τους 120 K όπου έχουμε μικρή γραμμική μείωση όπως και στην περίπτωση μη εφαρμογής μαγνητικού πεδίου (μαύρη διακεκομμένη γραμμή) και για θερμοκρασίες κάτω των 120 K όπου έχουμε σταθεροποίηση της συχνότητας του φωνονίου TO2. Βλέπουμε δηλαδή ότι το μαγνητικό πεδίο μετατόπισε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία την περιοχή όπου σταθεροποιείται το φωνόνιο.



Σχήμα 9.14: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των θέσεων των ενεργών κατά IR φωνονίων για τα δείγματα ETO υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου

9.5 Περιθλασιγράμματα XRD με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

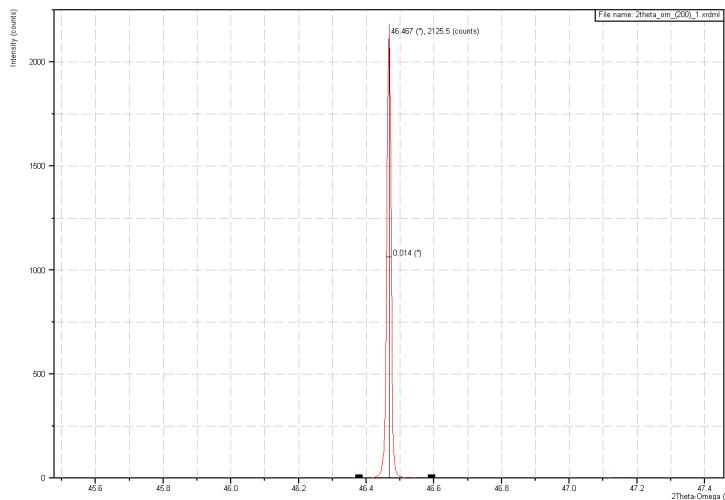
Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα από τα πειράματα XRD σε επιταξιακά υμένια ETO υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου σε εύρος θερμοκρασιών 100-300 K. Τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι τα ETOfilm1 και ETOfilm2. Στο επιταξιακό υμένιο ETOfilm1 πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός στο εργαστήριο ακτίνων-X το Τομέα Φυσικής και επιπλέον πραγματοποιήθηκαν πειράματα Grazing Incidence XRD με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο Elettra Sincrotrone. Από την άλλη στο επιταξιακό ETOfilm2 πραγματοποιήθηκαν πειράματα Grazing Incidence XRD με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου έγινε στις εγκαταστάσεις του Elettra Sincrotrone.

9.5.1 Χαρακτηρισμός υμενίου

Βασικός στόχος του χαρακτηρισμού του επιταξιακού υμενίου στο περιθλασίμετρο υψηλής διακριτικής ικανότητας (*High Resolution*) είναι να προσδιοριστεί η διαφορά της κρυσταλλικής σταθεράς μέσα στο επίπεδο (*in plane*) και εκτός του επιπέδου (*out of plane*) ώστε να κατανοηθεί αν το φιλμ έχει χαλα-

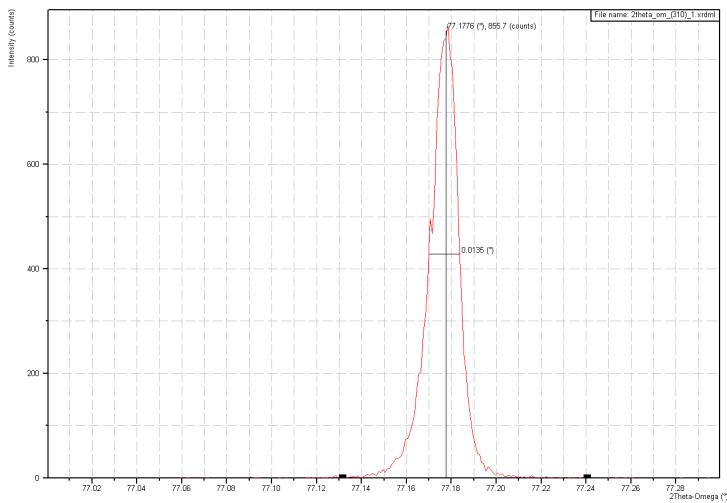
ρώσει ή είναι υπό τάση λόγω της ύπαρξης του υποστρώματος. Επιπλέον προσδιορίζουμε και το μέγεθος της μωσαϊκότητας που παρουσιάζει το δείγμα καθώς και την προέλευσή της. Πιο συγκεκριμένα από τη θέση της ανάκλασης (200) και (310) μπορούμε να προσδιορίσουμε τη διαφορά στη κρυσταλλική σταθερά εντός και εκτός του επιπέδου.

Διαπιστώσαμε ότι το υμένιο έχει σχεδόν την ίδια σταθερά εντός και εκτός πλέγματος. Η διαφορά μεταξύ της σταθεράς πλέγματος εντός και εκτός επιπέδου είναι $\sim 0,0002\text{\AA}$, σχεδόν αμελητέα. Έτσι, το υμένιο μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν υπόκειται σε κάποια τάση, κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω της μικρής διαφοράς στην κρυσταλλική σταθερά με το υπόστρωμα. Ο αναμενόμενος διαχωρισμός μεταξύ των κορυφών ETO και STO (200) και (310) είναι $0,003^\circ$ και $0,005^\circ$ αντίστοιχα. Η διακριτική ικανότητα του οργάνου όπως προσδιορίζεται από το FWHM του πυριτίου που χρησιμοποιούμε για την βαθμονόμηση, το οποίο είναι $0,003^\circ$. Επομένως, δεν περιμένουμε να δούμε ξεκάθαρα τον διαχωρισμό των κορυφών του υποστρώματος-υμενίου, αλλά περιμένουμε μια ευρεία ασύμμετρη κορυφή ειδικά στην περίπτωση της (310) ανάκλασης. Πράγματι, όπως μπορούμε να δούμε στην εικόνα 9.15 και στην εικόνα 9.16 υπάρχει μια σαφής ασυμμετρία της κορυφής (310) ενώ για την κορυφή (200) μια τέτοια ασυμμετρία δεν μπορεί να ανιχνευτή με την συγκεκριμένη ανάλυση.



Σχήμα 9.15: Σάρωση ω -2θ γύρω από την ανάκλαση (200).

Από τη σύγκριση του FWHM των Rocking Curves και των ω -2θ σαρώσεων μπορούμε να αποσαφηνίσουμε την προέλευση της μωσαϊκότητας. Στα σχήματα 9.17 και 9.18 μπορούμε να δούμε τις Rocking Curve των δύο ανακλάσεων. Στον πίνακα 1 υπάρχει μια σύγκριση του FWHM της Rocking Curve και της σάρωσης ω -2θ κάθε ανάκλασης. Όπως μπορούμε να δούμε επίσης, οι Rocking

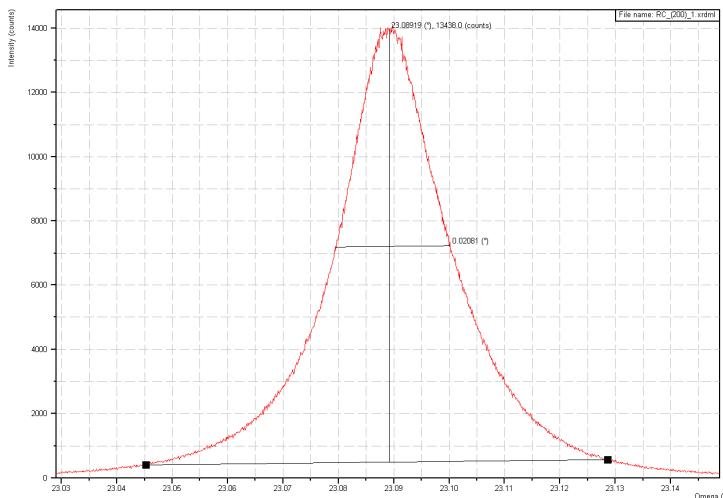


Σχήμα 9.16: Σάρωση ω -2θ γύρω από την ανάκλαση (310).

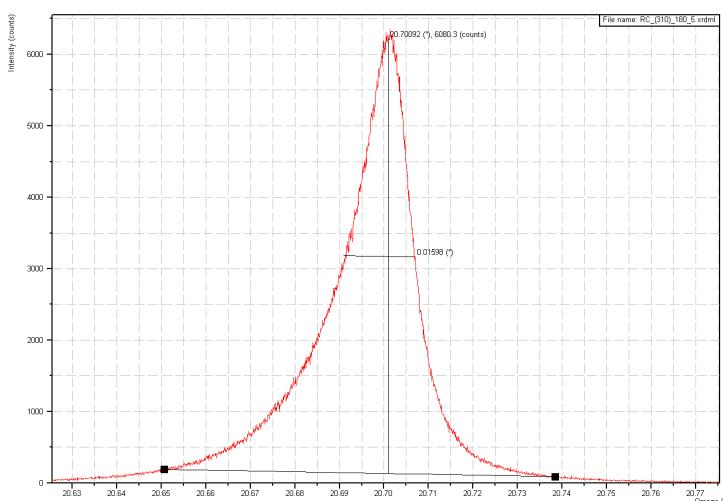
Curve των δύο ανακλάσεων έχουν καθαρή ασυμμετρία λόγω των κορυφών του υποστρώματος-υμενίου. Όπως μπορούμε να δούμε από τον πίνακα 9.2 υπάρχει μια σαφής διαφορά της Rocking Curve και της σάρωσης ω -2θ. Αυτό σημαίνει ότι η εξάπλωση της μωσαϊκότητας στο επίπεδο μπορεί να αποδοθεί κυρίως σε κλίσεις και όχι σε $\Delta d / d$. Από την άλλη πλευρά, η ανάκλαση (310) έχει πολύ μικρές τιμές της FWHM της Rocking Curve και σε σχέση με αυτές της σάρωσης ω -2θ, οπότε η μωσαϊκότητα έχει από το επίπεδο προέρχεται κυρίως από $\Delta d / d$.

FWHM	ω -2θ	Rocking Curve
(200)	0.014°	0.02081°
(310)	0.0135°	0.01598°

Πίνακας 9.2: Τα εύρη των ανακλάσεων (200) και (310) όπως μετρήθηκαν με τις σαρώσεις ω -2θ και 2θ (Rocking Curve).



Σχήμα 9.17: H Rocking Curve της ανάκλασης (200).



Σχήμα 9.18: H Rocking Curve της ανάκλασης (310).

9.6 Περιθλασιγράμματα GIXRD με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

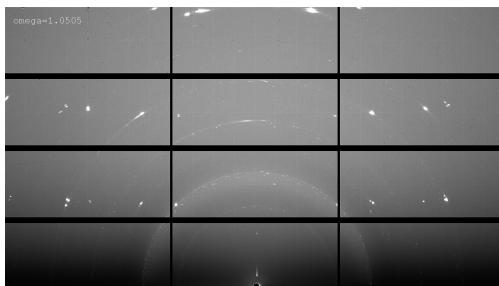
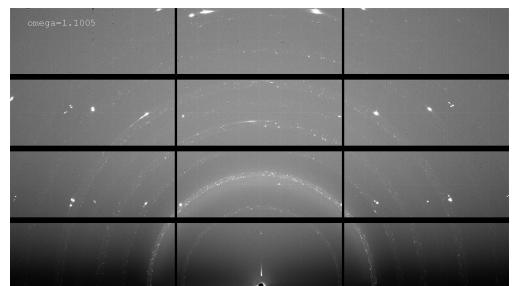
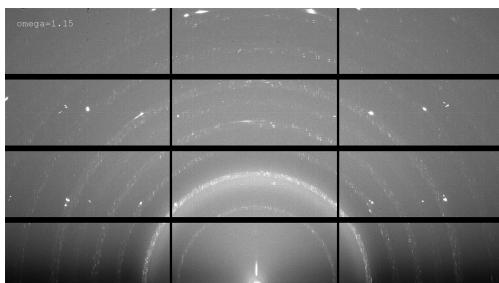
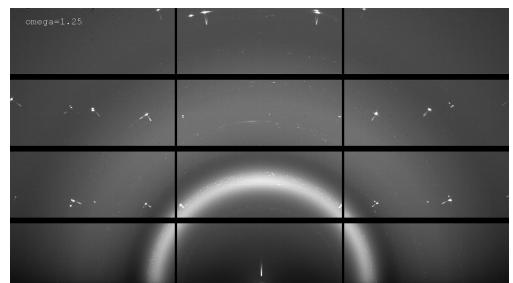
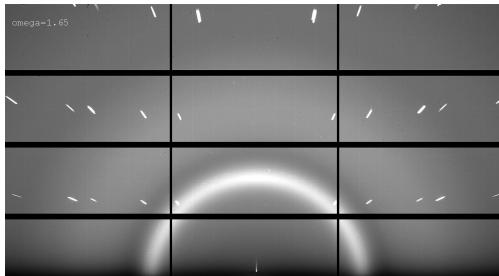
Στις μετρήσεις GIXRD με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου η ακτινοβολία είχε μήκος κύματος ~ 0.61 Å και το spot της δέσμης είχε διαστάσεις 200×200 μμ. Πριν από τη μέτρηση πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία ευθυγράμμισης όπου το δείγμα τοποθετήθηκε περίπου στο κέντρο της δέσμης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ευθυγράμμιση με την χρήση laser ούτως ώστε η κάθετος στην επιφάνεια του δείγματος να ταυτιστεί με τον άξονα περιστροφής

του δείγματος. Με διαφοροποίηση της γωνίας ω φέραμε το δείγμα σε γεωμετρία Grazing Incidence θεωρώντας αυτή την θέση σαν γωνία μηδενικής πρόσπτωσης και στη συνέχεια είχαμε την δυνατότητα να μεταβάλλουμε την γωνία πρόσπτωσης κατά το δοκούν. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την πειραματική διάταξη μπορούν να βρεθούν στο κεφάλαιο 4.

Αρχικά πήραμε μια σειρά από περιθλασιγράμματα μεταβάλλοντας την γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας στο υμένιο ώστε να μελετήσουμε την ποιότητα του υμενίου κατά βάθος. Στην εικόνα 9.19α'-9.19ε' μπορούμε να δούμε τα μοτίβα περιθλασης για 5 διαφορετικές γωνίες περιστατικού (1.0505° , 1.1005° , 1.15° , 1.25° και 1.65°) το δείγμα περιστράφηκε 180° σε σχέση με τον άξονα φ (κάθετος άξονας στην επιφάνεια της μεμβράνης) κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Όπως μπορούμε να δούμε από την εικόνα 9.19α' έως την εικόνα 9.19ε' εκτός από τα σημεία περιθλασης υπάρχουν δακτύλιοι Debye κοντά τους. Η υφή αυτών δεν είναι συνεχής, αλλά αποτελούνται από κηλίδες.

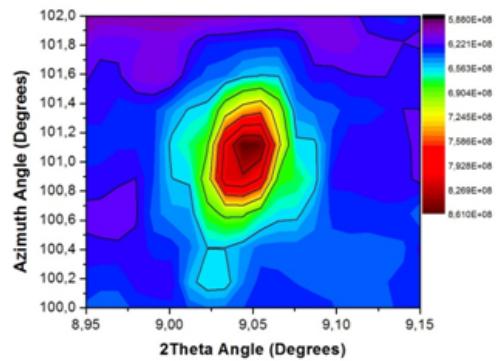
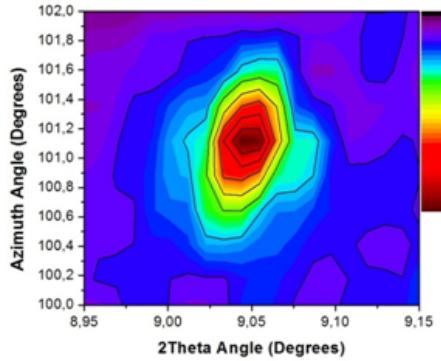
Επιπλέον μπορούμε να δούμε ξεκάθαρα αλλαγές στην υφή των δακτυλίων με αυξανόμενη γωνία πρόσπτωσης. Η πιο μεγάλη αλλαγή εμφανίζεται όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι 1.25° και 1.65° (εικόνες 9.19δ' και 9.19ε') όπου οι δακτύλιοι είναι πλήρως εξαφανισμένοι και τα σημεία παρουσιάζουν ακτινική επιμήκυνση. Οι δακτύλιοι Debye υπάρχουν δίπλα σε όλα τα σημεία ανάκλασης εκτός από την αντανάκλαση (210) και τις (221)(300). Επιπλέον η ένταση των σχετικών δακτυλίων δεν είναι η ίδια για όλες τις ανακλάσεις. Ένα πρώτο συμπέρασμα που βγαίνει από τα περιθλασιγράμματα με τις μικρότερες γωνίες πρόσπτωσης είναι ότι στην επιφάνεια του δείγματος πρέπει να υπάρχει μια περιοχή η οποία μοιάζει με ένα δισδιάστατο πολυκρυσταλλικό δείγμα και επομένως από εκεί προέρχονται οι δακτύλιοι Debye. Δηλαδή σε μια περιοχή πολύ κοντά στην επιφάνεια το δείγμα είναι 'σπασμένο' σε κρυσταλλίτες που έχουν ένα σχετικό αποπροσανατολισμό μεταξύ τους.

Για τις μετρήσεις με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, το δείγμα διατηρήθηκε σταθερό με γωνία πρόσπτωσης $\sim 1.2^\circ$ και περιστράφηκε 0.2° γύρω από τον οριζόντιο άξονα. Παρά το γεγονός ότι το δείγμα ήταν στάσιμο, παρατηρήθηκαν αρκετές χαρακτηριστικές ανακλάσεις της κυβικής δομής ΕΤΟ σε διάφορες αζιμουθιακές θέσεις πάνω στον ανιχνευτή. Όπως είδαμε και πιο πάνω κοντά στην επιφάνεια το δείγμα παρουσιάζει δακτυλίους Debye που μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια του υμενίου μοιάζει στη μορφή με ένα δισδιάστατο πολυκρυσταλλικό δείγμα. Δηλαδή είναι χωρισμένο σε περιοχές που έχουν έναν μικρό αποπροσανατολισμό μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν συνέπεια να βλέπουμε και ανακλάσεις που με βάσει την γεωμετρία του δείγματος δεν ήταν εφικτό να παρατηρηθούν. Μια από αυτές είναι και η ανάκλαση που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο παράλληλο στην επιφάνεια η (001). Αφού βελτιστοποιήσαμε την ένταση της ανάκλασης πήραμε διαδοχικά φάσματα εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο. Με την χρήση του λογισμικού fit2d [2] μετα-

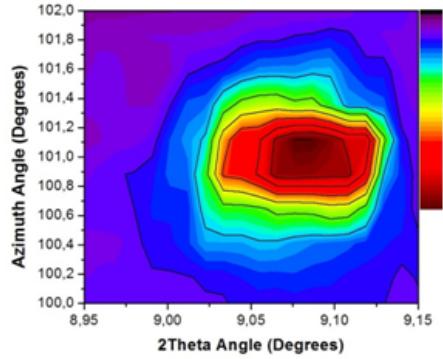
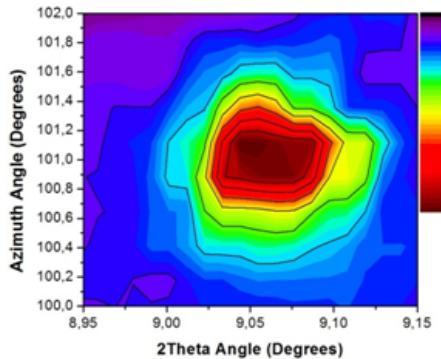
(α') Περιθλασίγραμμα με γωνία πρόσπτωσης $\beta' = 1.0505^\circ$.(β') Περιθλασίγραμμα με γωνία πρόσπτωσης $\beta' = 1.1005^\circ$.(γ') Περιθλασίγραμμα με γωνία πρόσπτωσης $\beta' = 1.15^\circ$.(δ') Περιθλασίγραμμα με γωνία πρόσπτωσης $\beta' = 1.25^\circ$.(ε') Περιθλασίγραμμα με γωνία πρόσπτωσης $\beta' = 1.65^\circ$.

Σχήμα 9.19

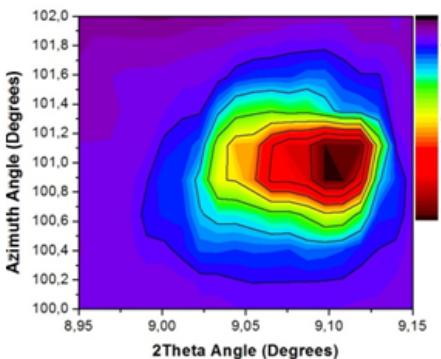
τρέψαμε τις δισδιάστατες εικόνες των πειραματικών περιθλασιγραμμάτων μιας περιοχής ενδιαφέροντος (*region of interest (ROI)*) έτσι ώστε να μπορεί να σχεδιαστεί ένας χάρτης της κατανομής της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλαση (001) (και με τον ίδιο τρόπο και για τις υπόλοιπες ανακλάσεις) σε σχέση με την γωνία 2 θ και την αζιμουθιακή γωνία πάνω στον ανιχνευτή. Όπως βλέπουμε στις εικόνες 9.20α'-9.20β', η κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης δεν αλλάζει έως τα 2 kV εφαρμοζόμενη τάση. Στα 3 kV βλέπουμε ότι η σκεδαζόμενη ένταση μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα 2 θ άρα μικρότερες αποστάσεις d μεταξύ των αντίστοιχων κρυσταλλογραφικών επιπέδων (εικόνα 9.20γ'). Όταν η εφαρμοζόμενη τάση ξεπεράσει τα 4 kV έχουμε σημαντική αύξηση της γωνίας 2 θ (εικόνες 9.20δ'-9.20ε').



(α') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από (β') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (001) για εφαρμοζόμενη τάση 0kV. την ανάκλασης (001) για εφαρμοζόμενη τάση 2kV.



(γ') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από (δ') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (001) για εφαρμοζόμενη τάση 3kV. την ανάκλασης (001) για εφαρμοζόμενη τάση 4kV.



(ε') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (001) για εφαρμοζόμενη τάση 5kV.

$\Sigma\chi\text{ήμα } 9.20$

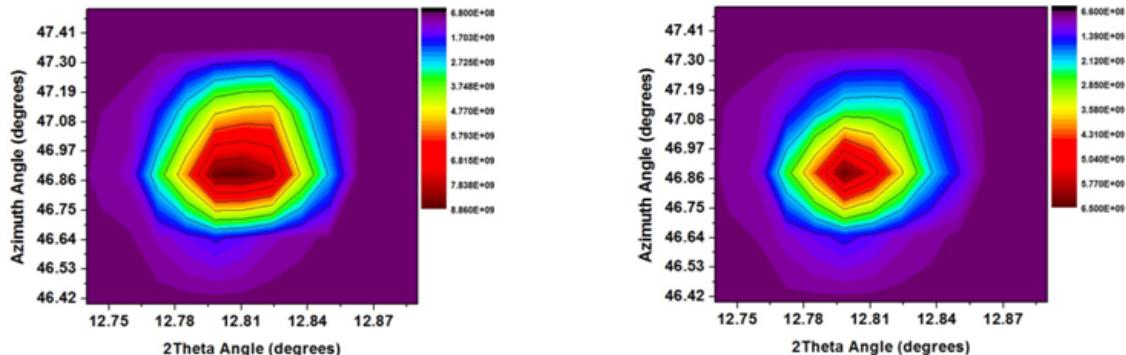
Αντίστοιχα η κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλαση (011) για τις διάφορες τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης φαίνεται στις εικόνες 9.21α'-9.21ε'

Πέραν της μετατόπισης της κορυφής περίθλασης σε μεγαλύτερα 2θ με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, έχουμε και αλλαγές στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όσο και στην κατανομή της. Ολοκληρώνοντας αζιμουθιακά την σκεδαζόμενη ένταση σε μια περιοχή ενδιαφέροντος με χρήση του λογισμικού fit2d παρατηρούμε μετατόπιση της κορυφής περίθλασης σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ και ταυτόχρονη αύξηση της σχετικής σκεδαζόμενη έντασης $[I(kV)-I(0kV)]/I(0kV)$ τόσο για την ανάκλαση (001) (εικόνα 9.22) όσο και την (011) (εικόνα 9.23).

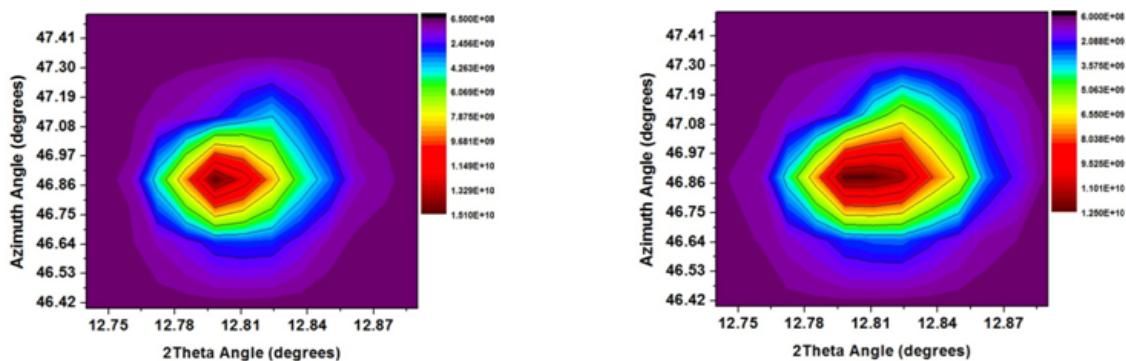
Αντίστοιχα το εύρος της κορυφής (001) παρουσιάζει μια απότομη αύξηση μετά τα 3kV (εικόνα 9.24). Από την αλλαγή της μορφής που έχει η κορυφή της ανάκλασης (001) με τη εφαρμογή της τάσης (εικόνα 9.25), καταλαβαίνουμε ότι με εφαρμογή τάσης πάνω από 2 kV έχουμε την εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής σε μεγαλύτερη γωνία 2θ αλλά και συνολικότερη ενίσχυση της έντασης των δύο κορυφών. Δοκιμάζοντας μια ή δυο συναρτήσεις pseudo-Voigt για να αναπαραστήσουμε την μορφή της ανάκλασης (001) παρατηρήσουμε ότι (εικόνα 9.25) η νέα κορυφή που εμφανίζεται σε υψηλότερη γωνία 2θ είναι αυτή που μετατοπίζεται σημαντικά με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου.

Αντίστοιχη επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου παρατηρήθηκε και σε κορφές περίθλασης που αντιστοιχούν σε άλλα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Η ένταση του φαινομένου μεταβάλλεται ραγδαία με την γωνία που σχηματίζει το εκάστοτε κρυσταλλογραφικό επίπεδο με την διεύθυνση εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου.

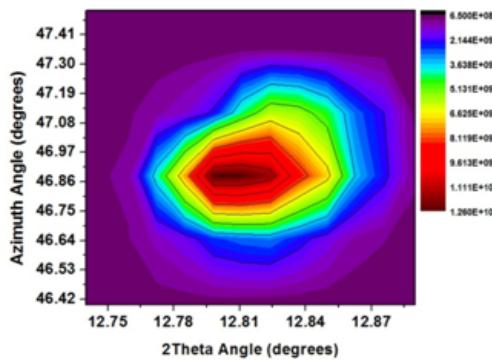
Παρόμοια φαινόμενα ισχυρής κατευθυντικότητας της επιρροής του ηλεκτρικού πεδίου έχουν αναφερθεί και για άλλους περοβισκίτες και συμφωνούν με την μορφή του τανυστή των σταθερών ηλεκτροσυστολής (electrostriction) [3]-[5]. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε ανάκλασης προέρχεται από διαφορετικό φαινομενικά αποπροσανατολισμένο μικροκρυσταλλίτης πάνω στην επιφάνεια του υμενίου. Η σχετική μεταβολή στην απόσταση d των διαφόρων κρυσταλλογραφικών επιπέδων ($[d(0kV) - d(5kV)] / d(0kV)$) έχει υπολογιστεί από την αντίστοιχη μετατόπιση της κορυφής περίθλασης των διαφόρων ανακλάσεων που παρατηρήθηκαν σε διαφορετικές αζιμουθιακές γωνίες. Η σχετική μεταβολή της απόστασης d από τα σημεία του επιπέδου σκέδασης σε διαφορετικές αζιμουθιακές γωνίες πάνω στον ανιχνευτή έχει διορθωθεί για τον αποπροσανατολισμό του εξωτερικού πεδίου (γωνία ξ μεταξύ του πεδίου και του διανύσματος σκέδασης). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην εικόνα 9.27 και δείχνουν ότι η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στον κρύσταλλο δεν είναι γραμμικά ανάλογα με την απόσταση d (και άρα και την γωνία 2θ). Αυτό μας δείχνει ότι το πόσο ισχυρό είναι το φαινόμενο δεν εξαρτάται μόνο από την γωνία που σχηματίζει το



(α') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από (β') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 0kV. την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 2kV.



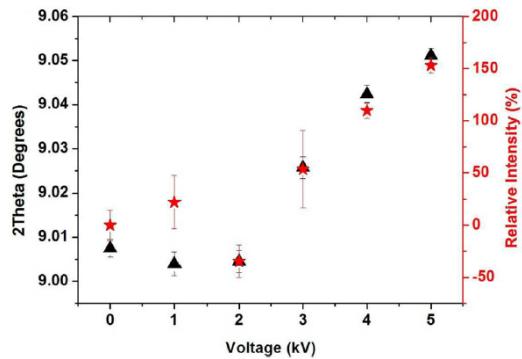
(γ') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από (δ') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 3kV. την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 4kV.



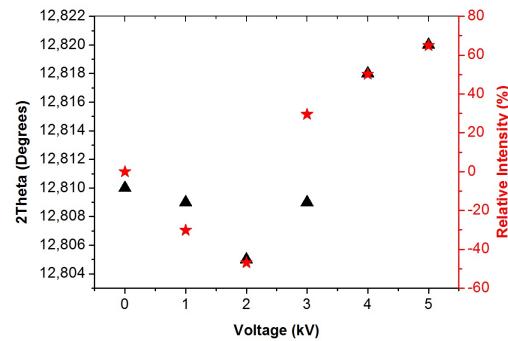
(ε') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 5kV.

Σχήμα 9.21

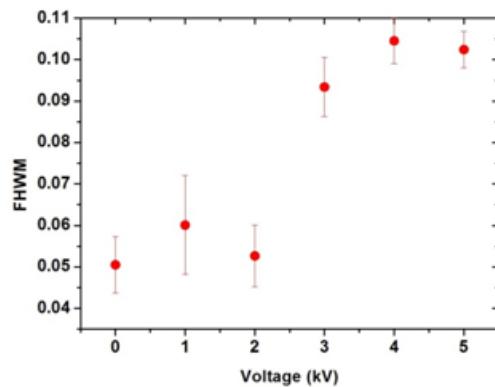
εκάστοτε χρυσταλλογραφικό επίπεδο με την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου.
Προκειμένου να αποσαρηνιστεί η όποια επίδραση του υποστρώματος STO



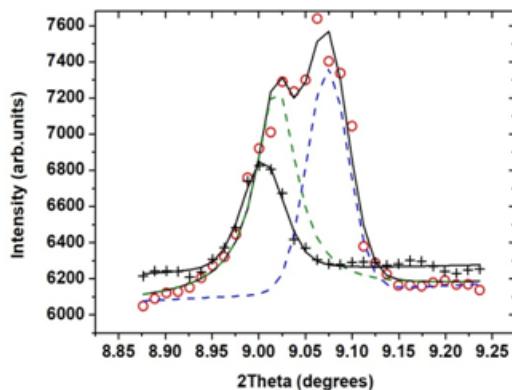
Σχήμα 9.22: Μεταβολή της γωνίας 2θ και της σχετικής σκεδαζόμενης έντασης της ανάκλασης (001) σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



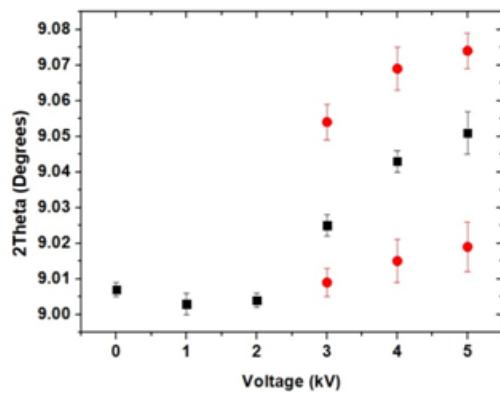
Σχήμα 9.23: Μεταβολή της γωνίας 2θ και της σχετικής σκεδαζόμενης έντασης της ανάκλασης (001) σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 9.24: Μεταβολή του εύρους της κορυφής (001) με την εφαρμοζόμενη τάση.

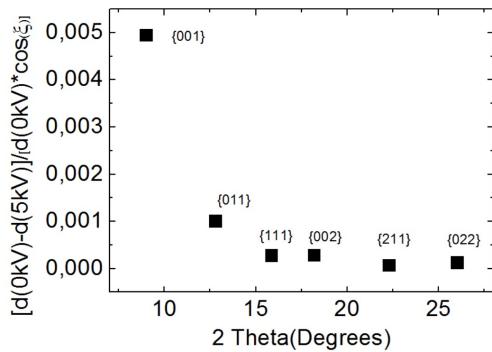


Σχήμα 9.25: Σύγκριση της κορυφής περίθλασης (100) για τάση 0 kV (μαύρο σταυροί) και για 5 kV (κόκκινοι κύκλοι).



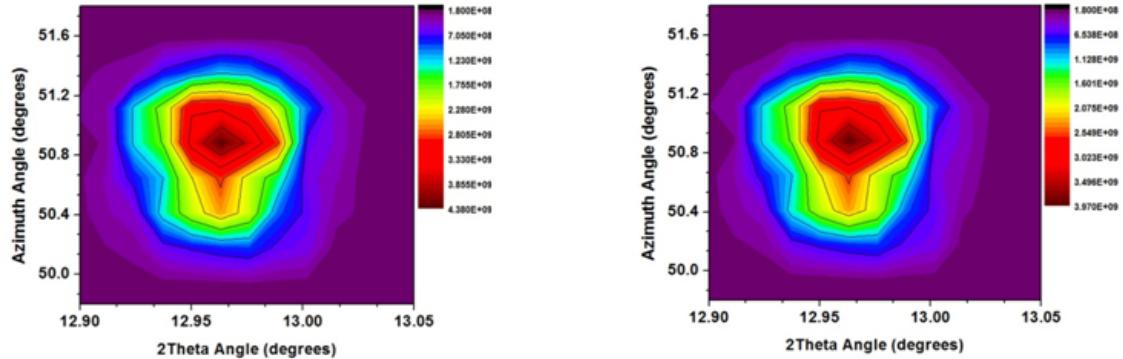
Σχήμα 9.26: Διακύμανση της κορυφής σε σχέση με την τάση που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια. Οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν τη θέση της κορυφής όπως προκύπτει από την χρήση δύο κορυφών pseudo-Voigt για την αναπαράσταση της ανάκλασης 001. Τα μαύρα τετράγωνα είναι τα αντίστοιχα δεδομένα για χρήση μίας κορυφής pseudo-Voigt.

στο παρατηρούμενο φαινόμενο συλλέξαμε επίσης δεδομένα με ακριβώς την ίδια διαδικασία και στο ίδιο εξωτερικό πεδίο από ένα κομμάτι STO ίδιο με αυτό που χρησιμοποιούμενη σαν υπόστρωμα για να αναπτυχθεί πάνω το υμένιο ΕΤΟ. Όπως παρατηρούμε στις εικόνες 9.28α'-9.28ε' για την ανάκλαση (011) του υποστρώματος οι αλλαγές, εάν υπάρχουν, είναι πολύ μικρές σε σύγκριση με αυτές της ένωσης του ΕΤΟ. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι τα δεδομένα για το ΕΤΟ έχουν συλλεχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή κοντά στη μετάβαση της δομικής φάσης. Στο STO, μόνο στην περιοχή κοντά στην αντίστοιχη δομική αλλαγή φάσης (≈ 105 K) έχουν παρατηρηθεί αλλαγές που

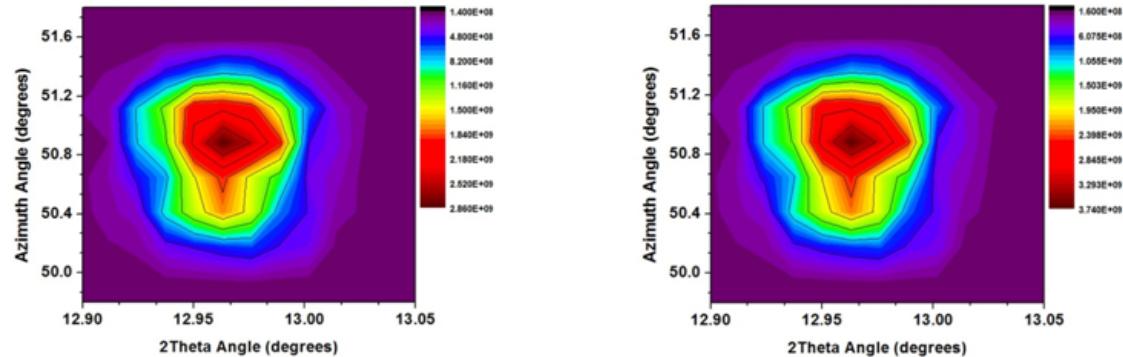


Σχήμα 9.27: Η μεταβολή της σχετικής αλλαγής της απόστασης d όπως υπολογίστηκε από διάφορες ανακλάσεις και διορθώθηκε για τη γωνία ξ μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και του διανύσματος σκέδασης διάθλασης σε σχέση με την γωνία 2θ .

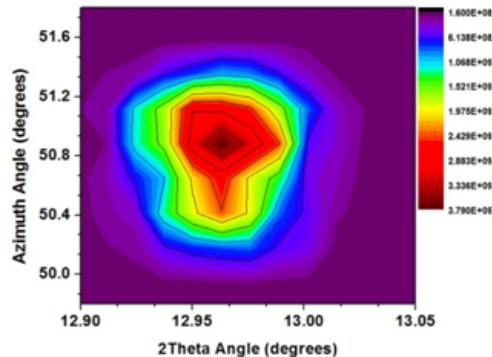
προκαλούνται από ηλεκτρικό πεδίο [3]-[6]. Ως εκ τούτου, συμπεραίνουμε ότι όλα τα παρατηρούμενα φαινόμενα με την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλούνται από το λεπτό υμένιο ΕΤΟ.



(α') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από (β') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 0kV. την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 2kV.



(γ') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από (δ') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 3kV. την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 4kV.



(ε') Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την ανάκλασης (011) για εφαρμοζόμενη τάση 5kV.

$$\Sigma\chi\text{ήμα } 9.28$$

9.7 Περιθλασιγράμματα GIXRD με in-situ εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

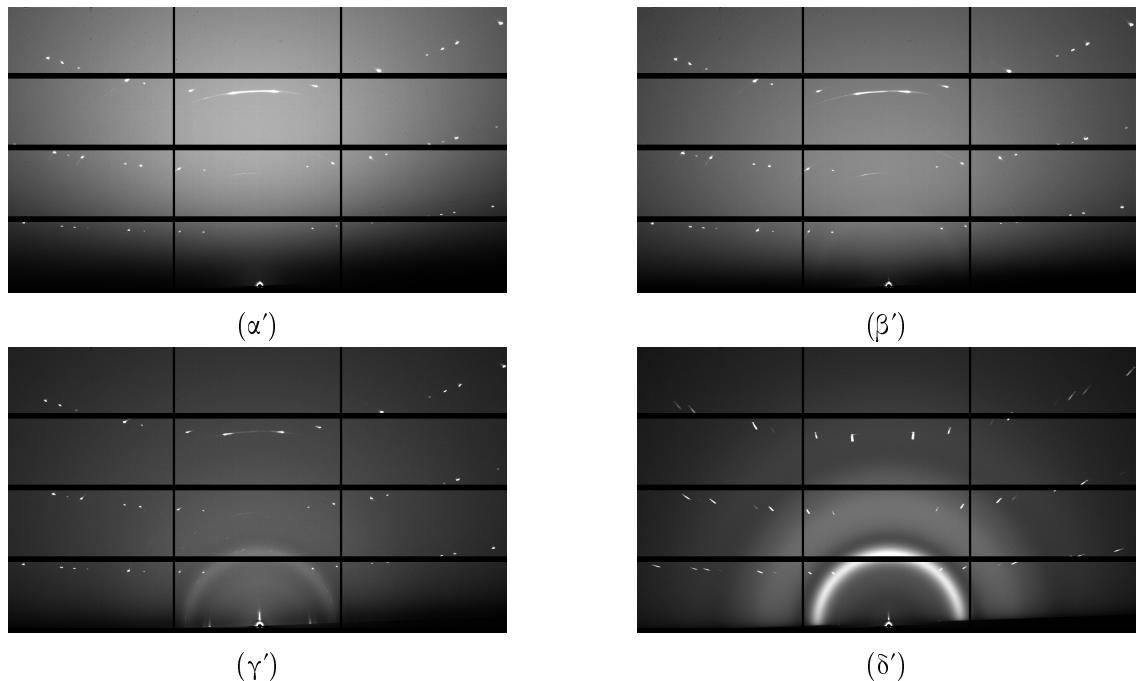
9.7.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων Grazing Incidence XRD που πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του Elettra Sincrotrone στην Τεργέστη. Το υμένιο ETO που μελετήθηκε σε αυτά τα πειράματα ήταν το ETOfilm2 σύμφωνα με την ονοματολογία που δόθηκε στον πίνακα 9.1. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιήσαμε ήταν 0.7Å και σε σχέση με τα πειράματα με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου περιορίσαμε την δέσμη στα 20x20 μm (200x200μm στα πειράματα με το ηλεκτρικό πεδίο) προκειμένου να περιοριστούμε στο μέσον του δείγματος αποφεύγοντας έτσι φαινόμενα ανομοιογένειας του μαγνητικού πεδίου στα άκρα των μαγνητών. Αρχικά το δείγμα μελετήθηκε υπό διάφορες γωνίες πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ώστε να δούμε την κρυσταλλική του ποιότητα. Μετρήσεις σε εύρος θερμοκρασιών 100-300 K πραγματοποιήθηκαν για μαγνητικά πεδία εφαρμοζόμενα παράλληλα με της κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (100),(001) και (110) με μαγνητικό πεδίο της τάξης των 150 mT για τις πρώτες δύο και 400 mT για την (001) διεύθυνση. Κατά την διαδικασία συλλογής των περιθλασιγραμάτων το δείγμα περιστρέφονταν γύρω από τον κάθετο στην επιφάνειά του άξονα και το τελικό περιθλασιγραμμα ήταν η ολοκλήρωση για όλο το διάστημα περιστροφής από 0 έως 360°. Επιπλέον πάρθηκαν και μετρήσεις με βαθμιαία περιστροφή του δείγματος γύρω από τον κάθετο άξονα (θα ονομάσουμε αυτή την γωνία φ) κοντά σε συγκεκριμένες ανακλάσεις προκειμένου να ελεγχθεί η ύπαρξη περιοχών που παρουσιάζουν αποπροσανατολισμό ή/και μεταβολή στην απόσταση d των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.

9.7.2 Περιθλαισγράμματα με μεταβλητή γωνία πρόσπτωσης

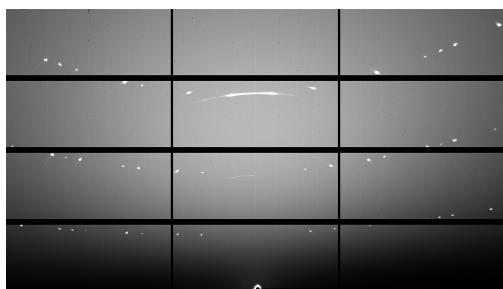
Μεταβάλλοντας την γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας σε ένα πείραμα GIXRD μπορούμε να ελέγξουμε το βάθος μέσα στο δείγμα από όπου ανιχνεύουμε την σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι γωνίες πρόσπτωσης που σαρώθηκαν ζεκινούσαν από σχεδόν 0° μέχρι 1.3° με σφάλμα στην γωνία πρόσπτωσης της τάξης των 0.2°. Τα αντίστοιχα βάθη διείσδυσης της ακτινοβολίας κυμαίνονται από 50-700 nm. Στις εικόνες 9.29α'-9.29δ' βλέπουμε την εξέλιξη του περιθλασιγράμματος στους 300 K με μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης από 0 ° μέχρι 1.3° σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρατηρούμε ότι μέχρι γωνία πρόσπτωσης 1° δεν υπάρχει κάποια σημαντική αλλαγή

στο περιθλασίγραμμα. Στις 1.3° η μορφή των ανακλάσεων αλλάζει σημαντικά καθώς η κατανομή της σκεδαζόμενη ένταση αποκτά μια διευρυμένη μορφή.

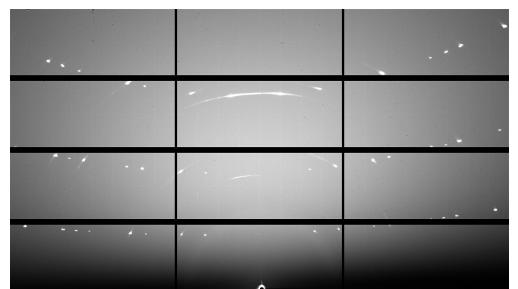


Σχήμα 9.29: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με γωνία πρόσπτωσης α) 0° , β) 0.5° γ) 1° και γ) 1.3° .

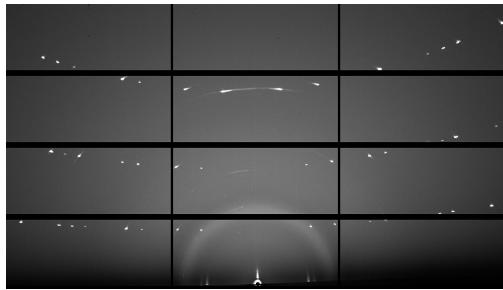
Αντίστοιχα περιθλασιγράμματα καταγράφηκαν μέχρι τους 100 K ανά 20 K. Στις εικόνες 9.30α'-9.30δ' βλέπουμε την εξέλιξη του περιθλασιγράμματος στους 100 K με μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης. Παρατηρούμε ότι μεταξύ των περιθλασιγραμμάτων στους 300 K και στους 100 K δεν υπάρχει κάποια προφανής διαφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



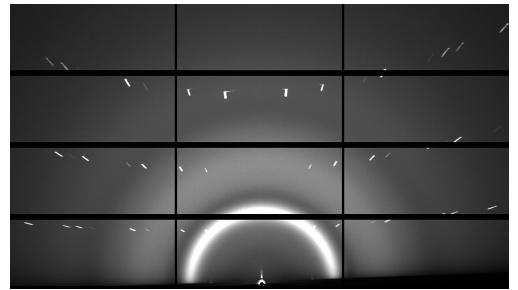
(α')



(β')



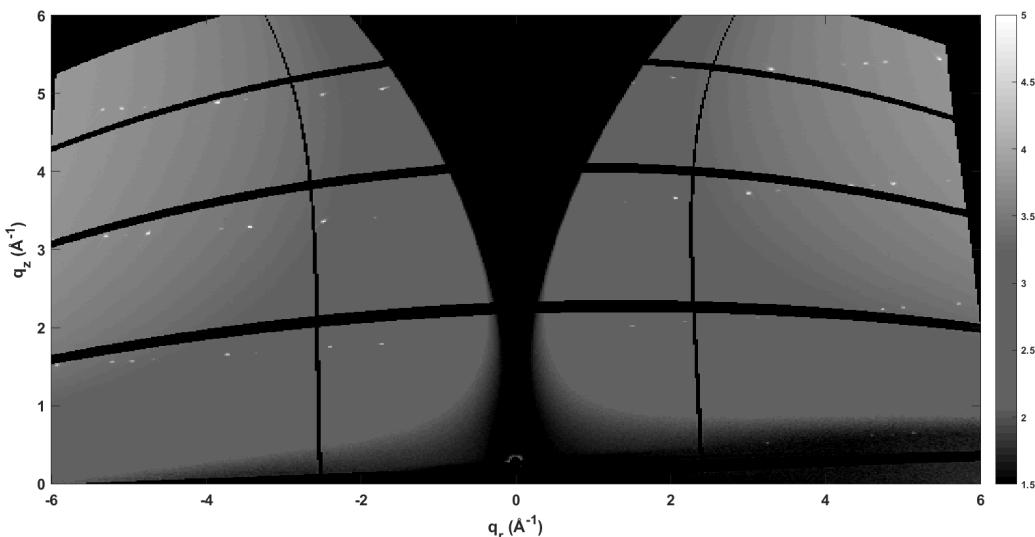
(γ')



(δ')

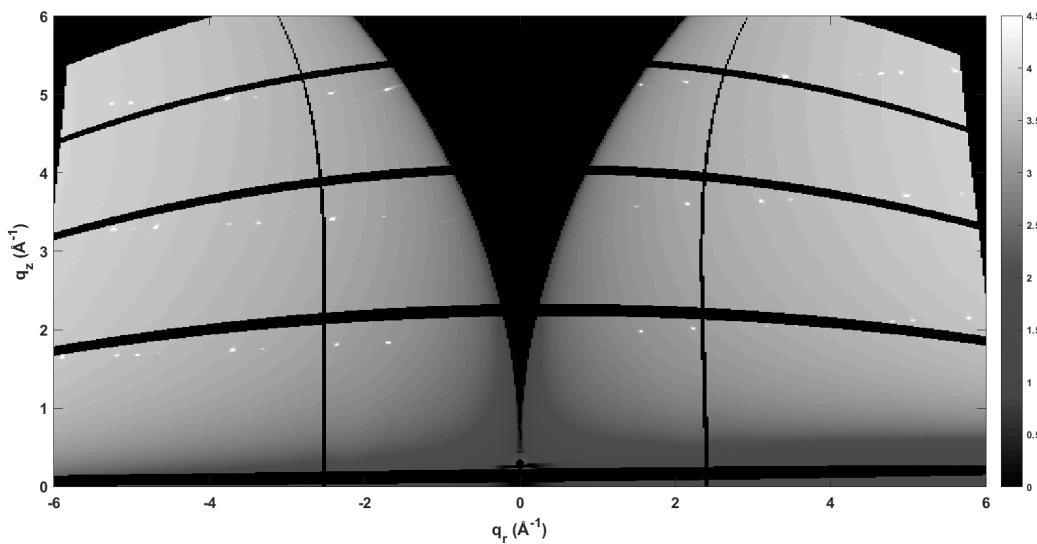
Σχήμα 9.30: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία 100 K με γωνία πρόσπτωσης
α) 0° , β) 0.5° γ) 1° και δ) 1.3° .

Προκειμένου να αξιολογήσουμε καλύτερα την μορφή των ανακλάσεων και τις μεταβολές τους, μετατρέπουμε με την χρήση του λογισμικού GIXGUI [7] τα περιθλασιγράμματα σε άξονες Q_r και Q_z . Στις εικόνες 9.31-9.34 βλέπουμε την μορφή των περιθλασιγραφμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένα ως προς τους άξονες Q_r και Q_z .

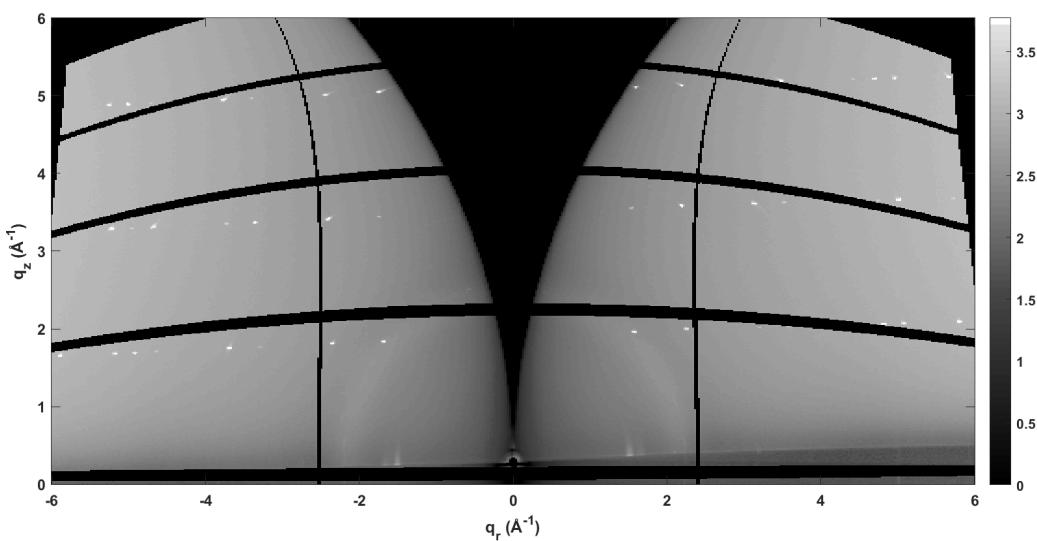


Σχήμα 9.31: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0° .

Χρησιμοποιώντας το λογισμικό simDiffraction [8] μπορούμε να προσομοιώσουμε το αναμενόμενο περιθλασίγραμμα για ένα επιταξιακό υμένιο ΕΤΟ με τις ίδιες παραμέτρους με αυτές του πειράματος μας. Στην εικόνα 9.35 παρουσιάζεται το αναμενόμενο περιθλασίγραμμα για την ομάδα συμμετρίας Pm-3m, αντιστοιχεί στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συγκρίνοντας τις εικόνες 9.33 και 9.35 βλέπουμε ότι υπάρχει ξεκάθαρη ποιοτική συμφωνία μεταξύ πειραματικού και αναμενόμενου περιθλασιγράμματος. Πειράματα διπλούθλαστικότητας έχουν δείξει ότι τα επιταξιακά υμένια, όπως και τα πολυχρυσταλλικά δείγματα, παρουσιάζουν δομική αλλαγή φάσης από κυβική συμμετρία (Pm-3m) σε τετραγωνική (I4mcm) [9]. Επομένως τα περιθλασίγραμμα των 100 K θα συγχριθούν με το αναμενόμενο περιθλασίγραμμα θεωρώντας τετραγωνική συμμετρία I4mcm και τετραγωνική παραμόρφωση της κυψελίδας της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή που έχει καταγραφεί πειραματικά και στα πολυχρυσταλλικά δείγματα και σε επιταξιακά υμένια ΕΤΟ. Συγκρίνοντας το πειραματικό περιθλασίγραμμα με τη μορφή του αναμενόμενο περιθλασιγράμματος εκφρασμένο στα διανύσματα του αντίστροφου χώρου (εικόνα 9.36) με το αντίστοιχο πειραματικό (εικόνα 9.33) παρατηρούμε ότι οι επιπλέον ανακλάσεις της τετραγωνικής φάσης που



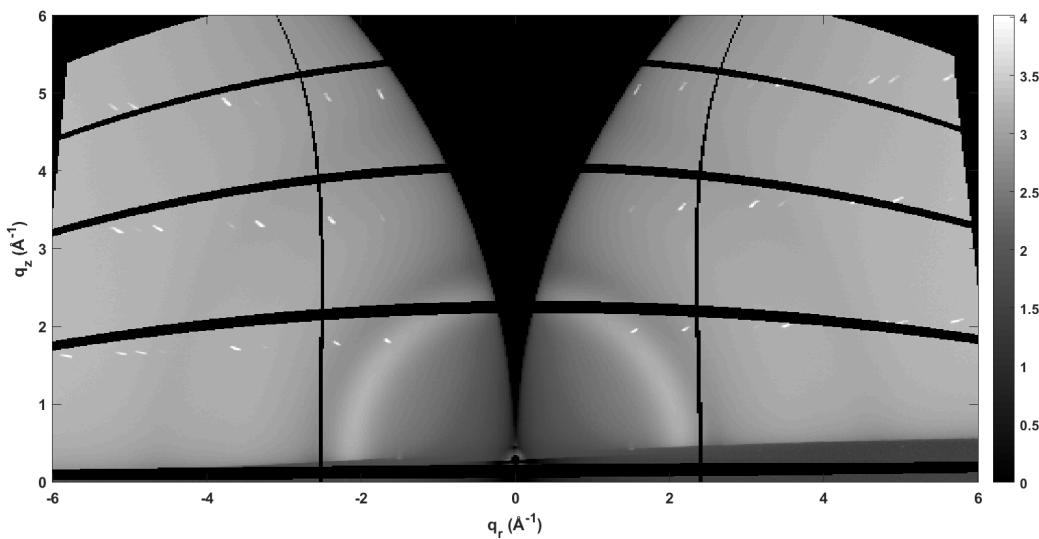
Σχήμα 9.32: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .



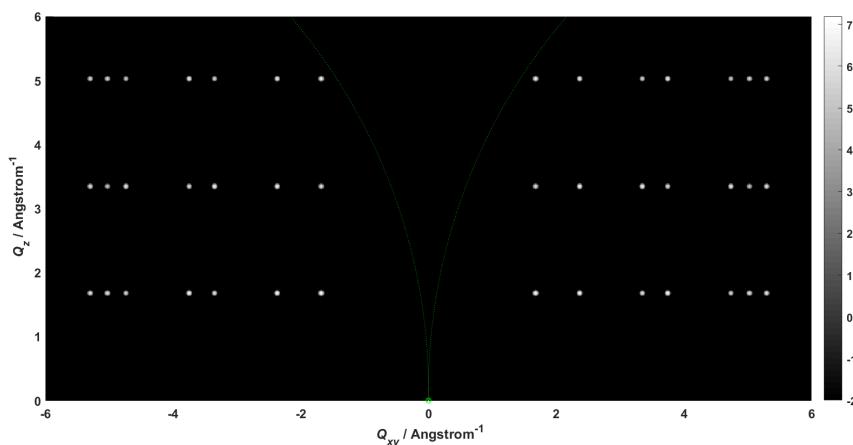
Σχήμα 9.33: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 1° .

προκύπτουν από τον διπλασιασμό της κυψελίδας δεν υπάρχουν στα πειραματικά περιθλασιγράμματα.

Μέσω του λογισμικού simDiffraction δίνεται η δυνατότητα να υπολογιστεί το αναμενόμενο περιθλασίγραμμα που θα μετρούσε κανείς σε έναν δισδιάστατο ανιχνευτή λαμβάνοντας υπόψιν διορθώσεις στην ένταση των κορυφών που

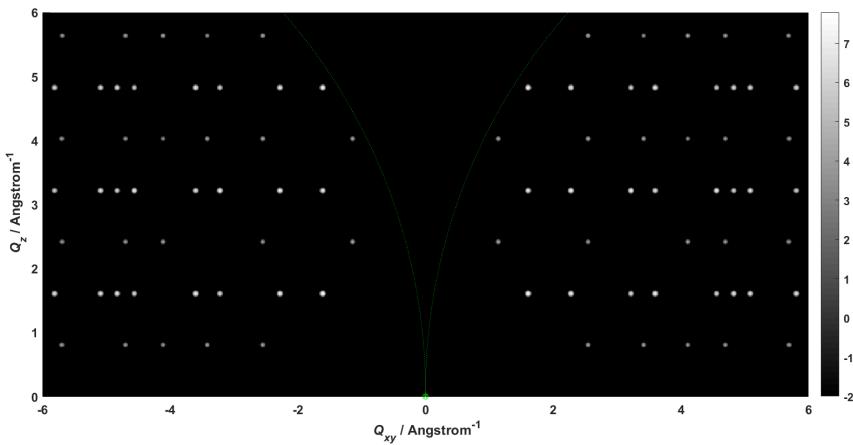


Σχήμα 9.34: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 1.3° .



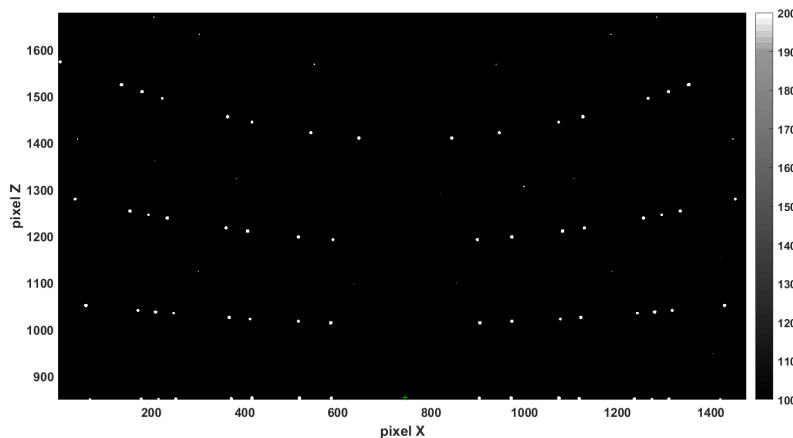
Σχήμα 9.35: Προσομοίωση του περιθλασιγράμματος ενός υμενίου ETO θεωρώντας την κυβική ομάδα συμμετρίας χώρου Pm-3m.

έχουν να κάνουν με την γεωμετρία του πειράματος, τον λόγο της ένταση των κύριων κορυφών ως προς την ένταση του υποβάθρου όπως ήταν στο πείραμα αλλά και διαφορές στην ένταση μεταξύ των διάφορων ανακλάσεων λόγω του αντίστοιχου παράγοντα δομής. Πραγματοποιώντας αυτή την μετατροπή για την προσομοίωση με τετραγωνική συμμετρία βλέπουμε ότι οι επιπλέον ανακλάσεις που σηματοδοτούν τον διπλασιασμό της κυψελίδας αναμένεται να είναι πολύ ασθενικές ως προς την ένταση. Επομένως με βάση τα συγκεκριμένα πειραματικά



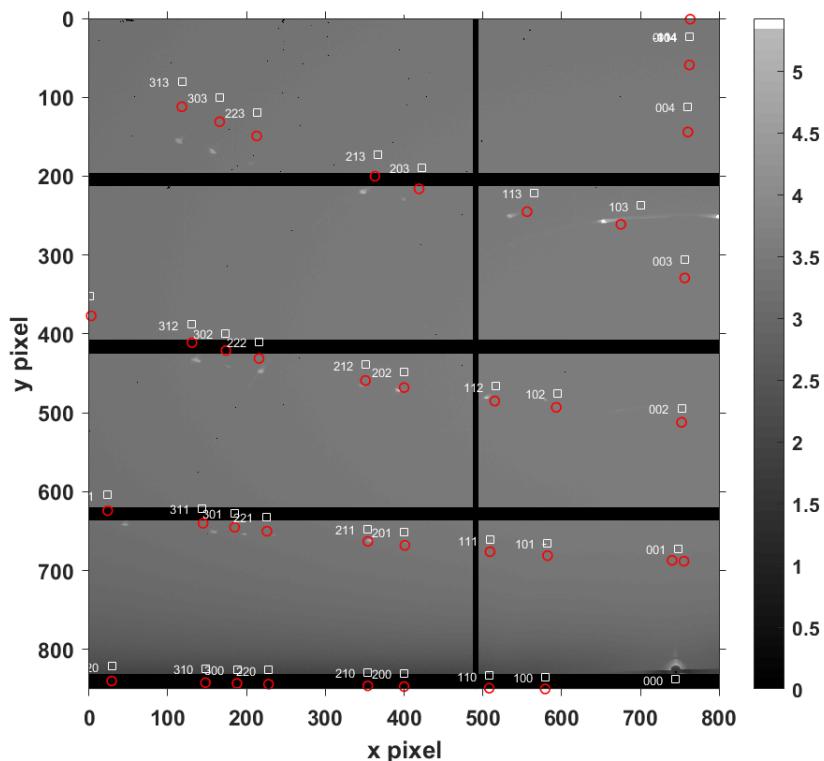
Σχήμα 9.36: Προσομοίωση του περιθλασιγράμματος ενός υμενίου ΕΤΟ θεωρώντας την τετραγωνική ομάδα συμμετρίας χώρου I/4mcm.

δεδομένα δεν μπορούμε να αποφανθούμε αν η μη ανίχνευση αυτών των επιπλέον ανακλάσεων οφείλεται σε μη ύπαρξη της δομικής αλλαγής φάσης στο επιταξιακό υμένιο, σε πολύ μικρότερη τετραφωνική παραμόρφωση σε σχέση με το πολυκρυσταλλικό ΕΤΟ ή σε μη ανίχνευση τους λόγω πολύ μικρής έντασης. Επομένως από εδώ και στο εξής θα αναφερόμαστε μόνο στην κυβική συμμετρία και σε ότι αναφορά τα περιθλασιγράμματα χαμηλών θερμοκρασιών θα αναφερόμαστε ουσιαστικά στην αντίστοιχη ψευδοκυβική κυψελίδα.



Σχήμα 9.37: Προσομοίωση της εικόνας του περιθλασιγράμματος όπως θα αποτυπώνονταν σε έναν ανιχνευτή με τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτόν που χρησιμοποιήσαμε.

Θεωρώντας λοιπόν την κυβική συμμετρία και την γεωμετρία του πειράματος μπορούμε με την χρήση του αντίστοιχου εργαλείου του λογισμικού GIX-SGUI να κάνουμε το indexing των ανακλάσεων ώστε να ξέρουμε ποιες οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανήκουν (εικόνα 9.38). Οι αποκλίσεις που βλέπουμε στην εικόνα 9.38 ειδικά στις ανακλάσεις με μεγάλους δέικτες Miller οφείλονται κυρίως σε μη τέλεια καθετότητα της εισερχόμενης δέσμης καθώς και της επιφάνειας του ανιχνευτή.



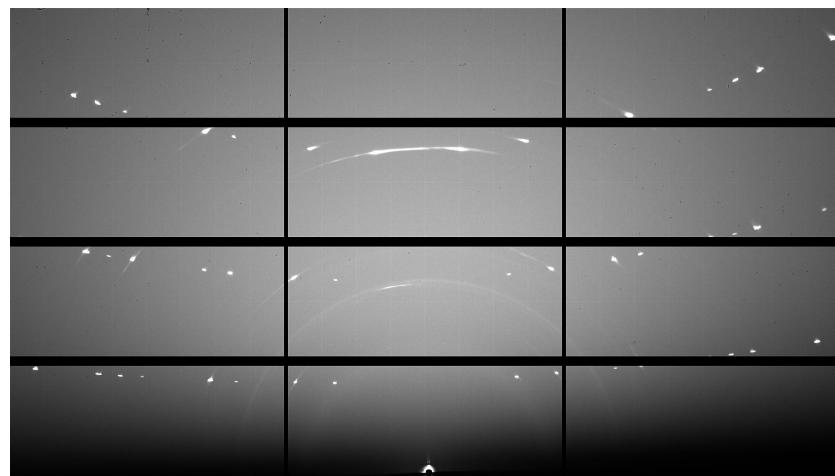
Σχήμα 9.38: Indexing των ανακλάσεων θεωρώντας την κυβική συμμετρία.

9.7.3 Εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

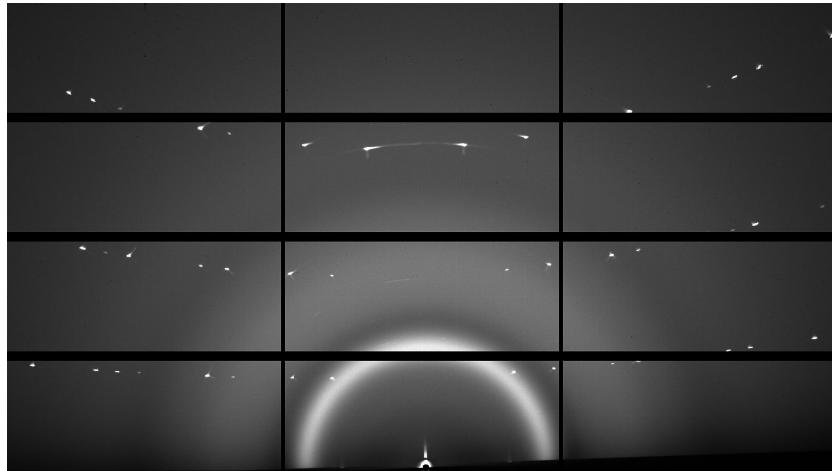
Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα GIXRD μετά την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου σε τρεις χρυσταλλογραφικές διευθύνσεις $(100)_{cubic}$, $(001)_{cubic}$ και $(110)_{cubic}$ για διάφορες γωνίες πρόσπτωσης. Επιπλέον θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με και χωρίς μαγνητικό πεδίο για γωνία πρόσπτωσης 0.5° .

Μαγνητικό πεδίο κατά την $(100)_{cubic}$ διεύθυνση

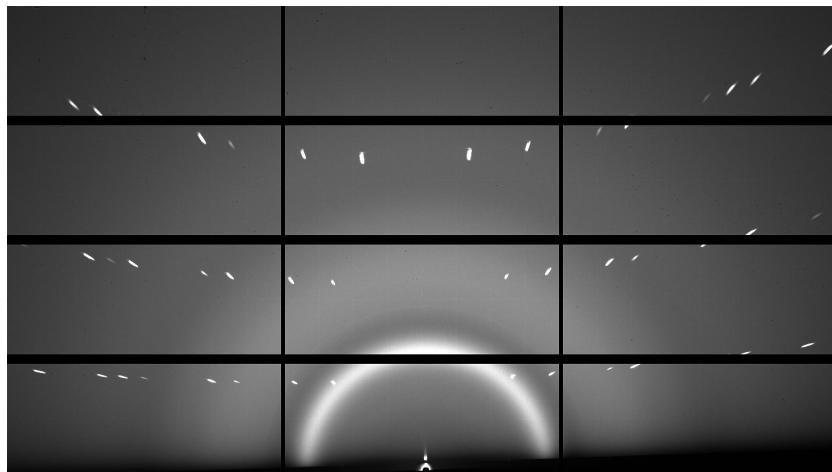
Στις εικόνες 9.39-9.42 βλέπουμε τα περιθλασιγράμματα για γωνίες πρόσπτωσης από 0° - 1.3° και αντίστοιχα στις 9.43-9.46 τα εκφρασμένα ως προς τα τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου Q_z και Q_r για την περίπτωση όπου το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά την διεύθυνση (100) .



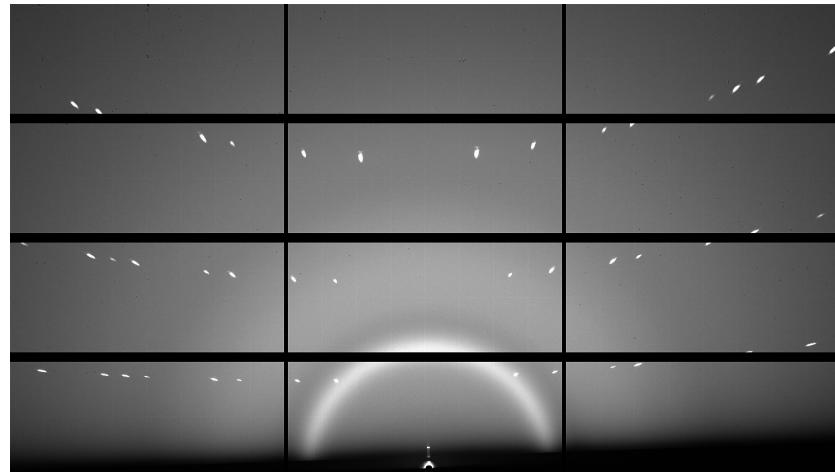
Σχήμα 9.39: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 0° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100) .



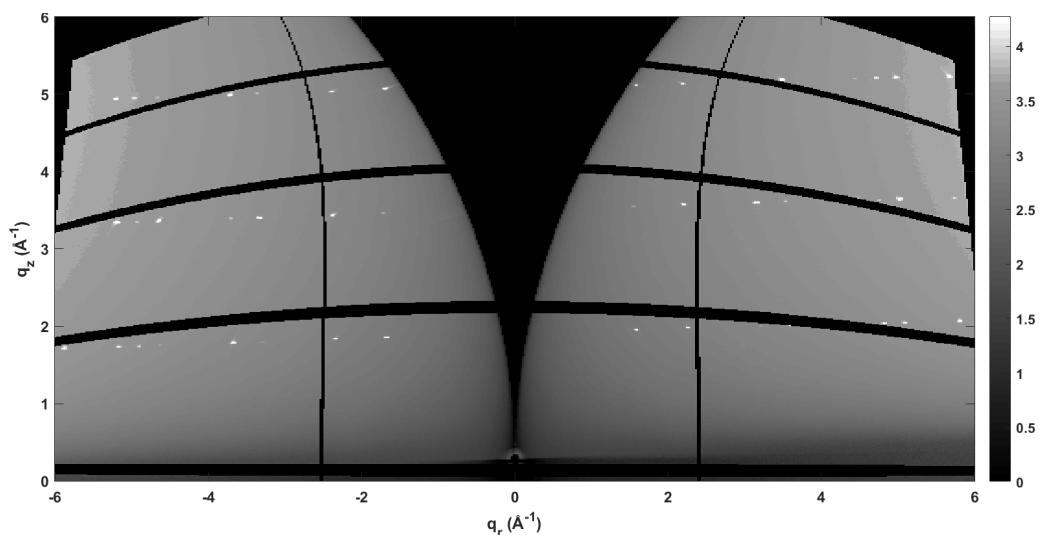
Σχήμα 9.40: Περιιδλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 0.5° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).



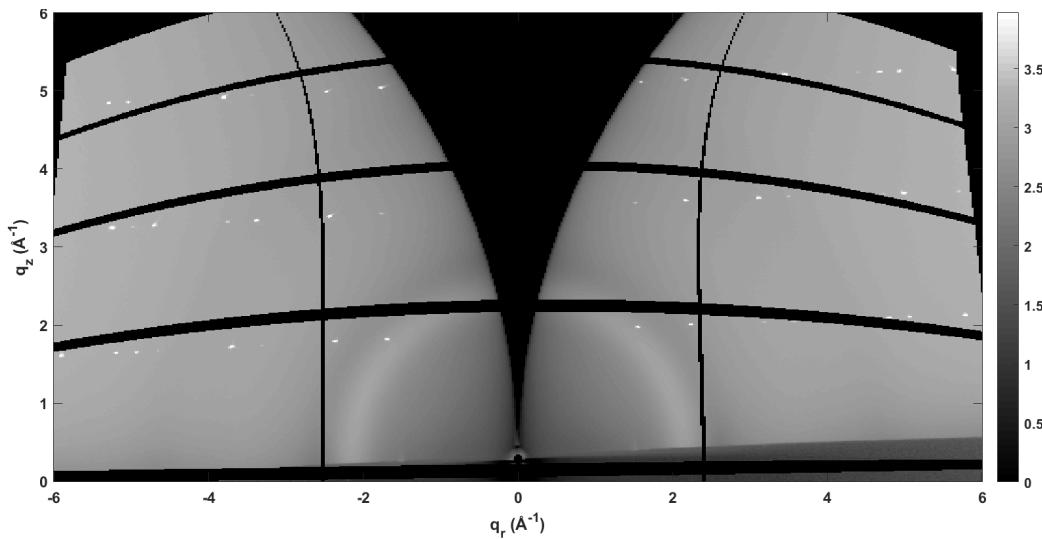
Σχήμα 9.41: Περιιδλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 1° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).



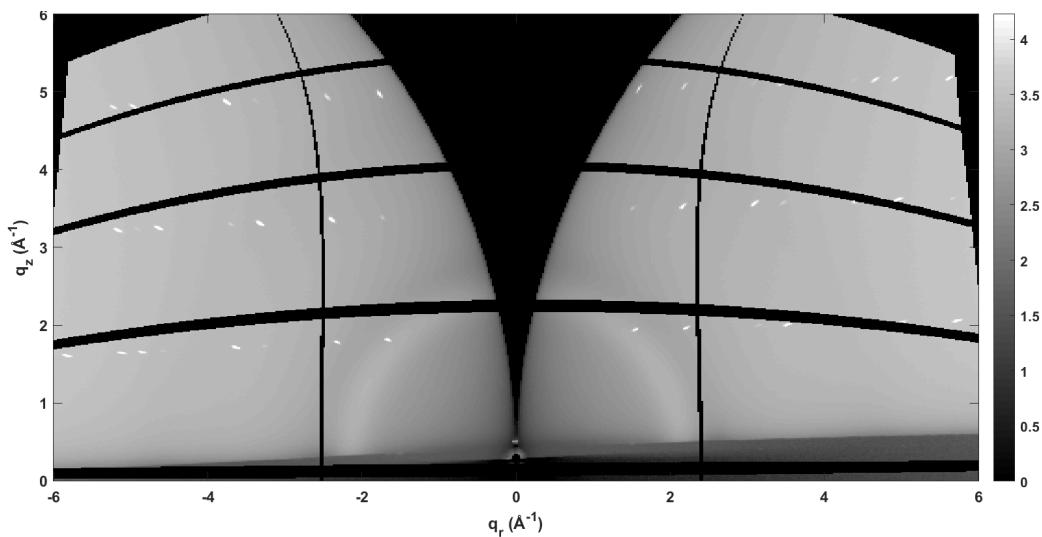
Σχήμα 9.42: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 1.3° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).



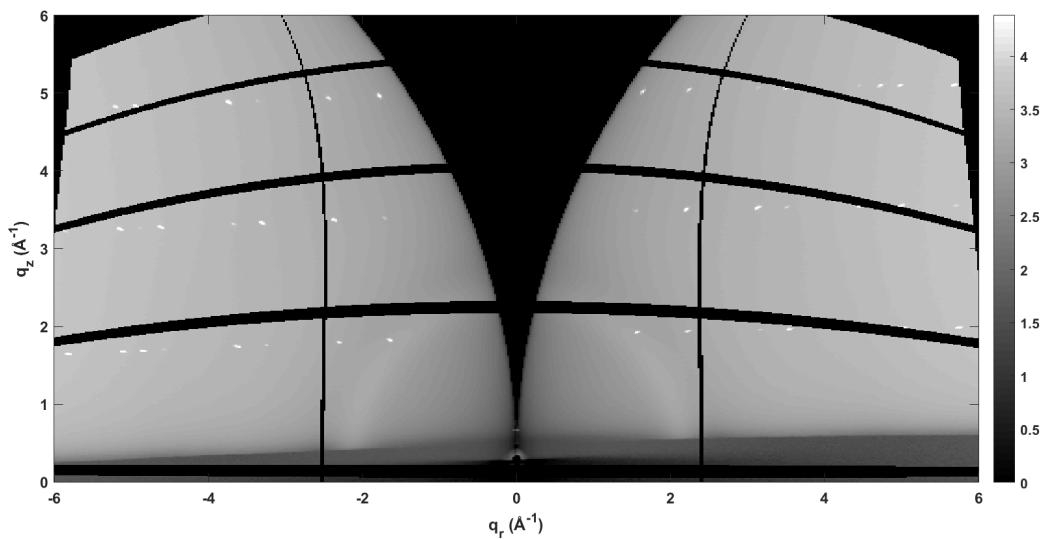
Σχήμα 9.43: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).



Σχήμα 9.44: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0.5° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).



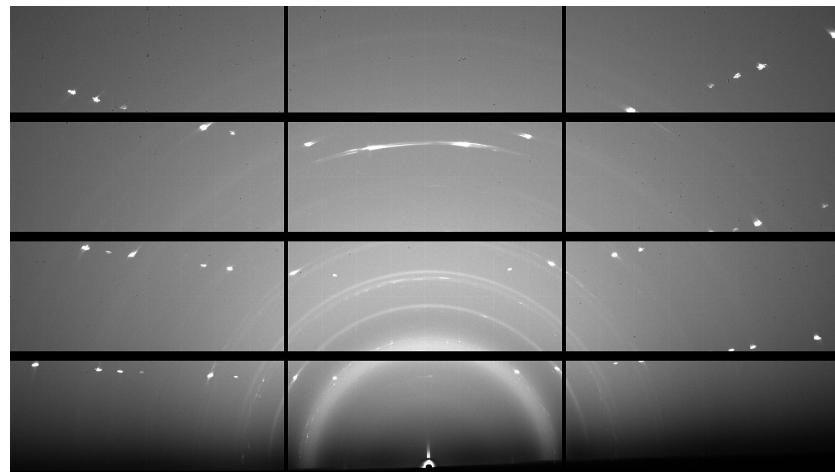
Σχήμα 9.45: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 1° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).



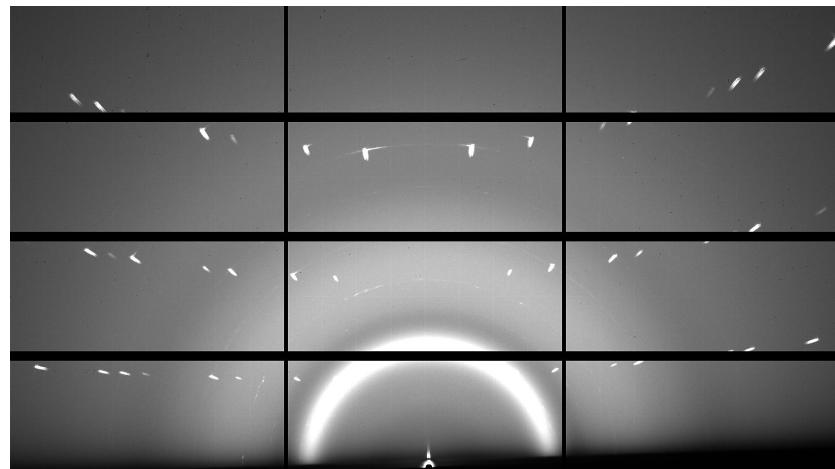
Σχήμα 9.46: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 1.3° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (100).

Μαγνητικό πεδίο κατά την (110)_{cubic} διεύθυνση

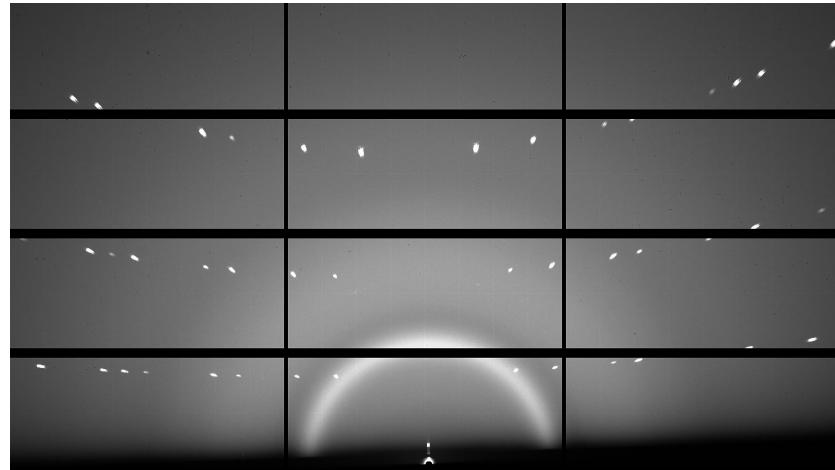
Στις εικόνες 9.47-9.49 βλέπουμε τα περιθλασιγράμματα για γωνίες πρόσπτωσης από 0°-1° και αντίστοιχα στις 9.50-9.52 τα εκφρασμένα ως προς τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου Q_z και Q_r , για την περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά την (110) διεύθυνση.



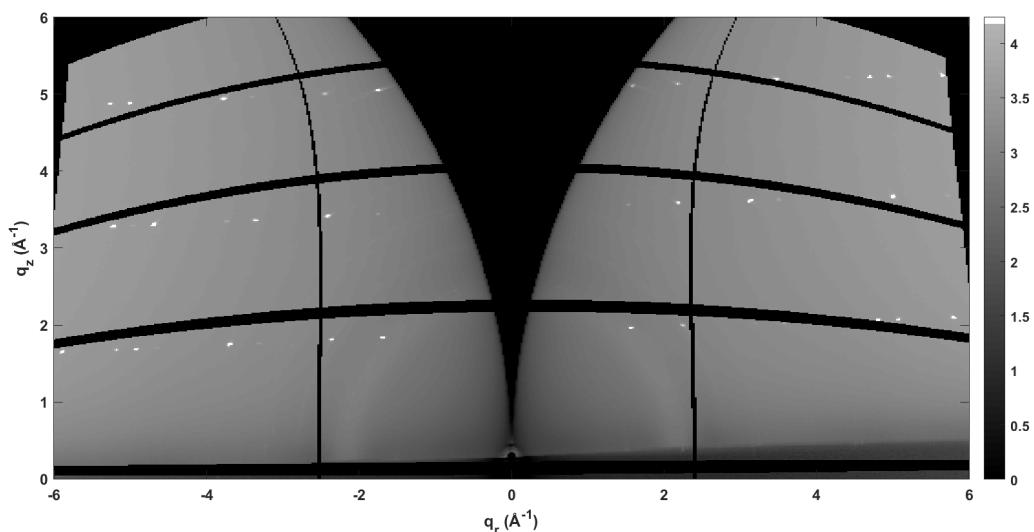
Σχήμα 9.47: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 0°. Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (110).



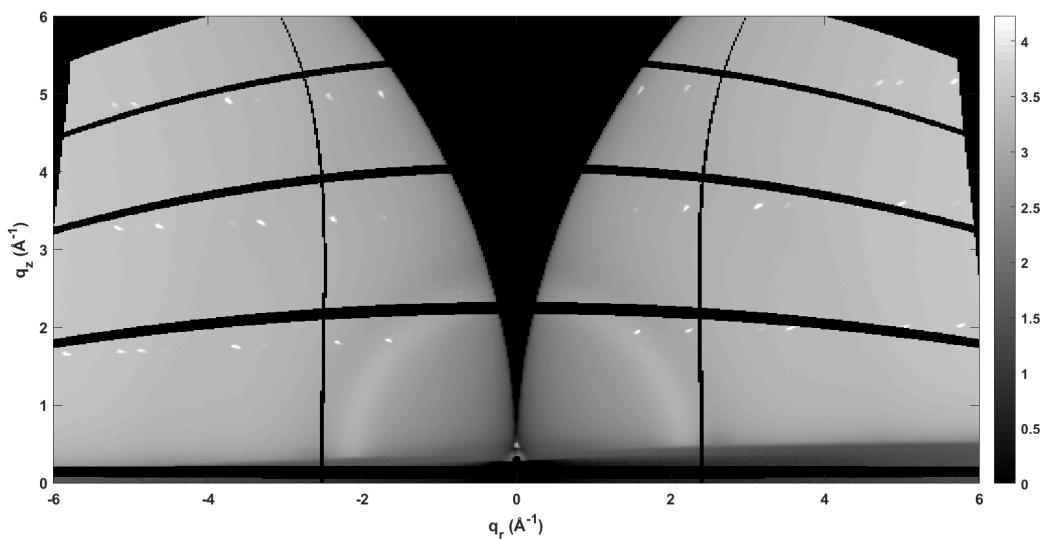
Σχήμα 9.48: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 0.5°. Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (110).



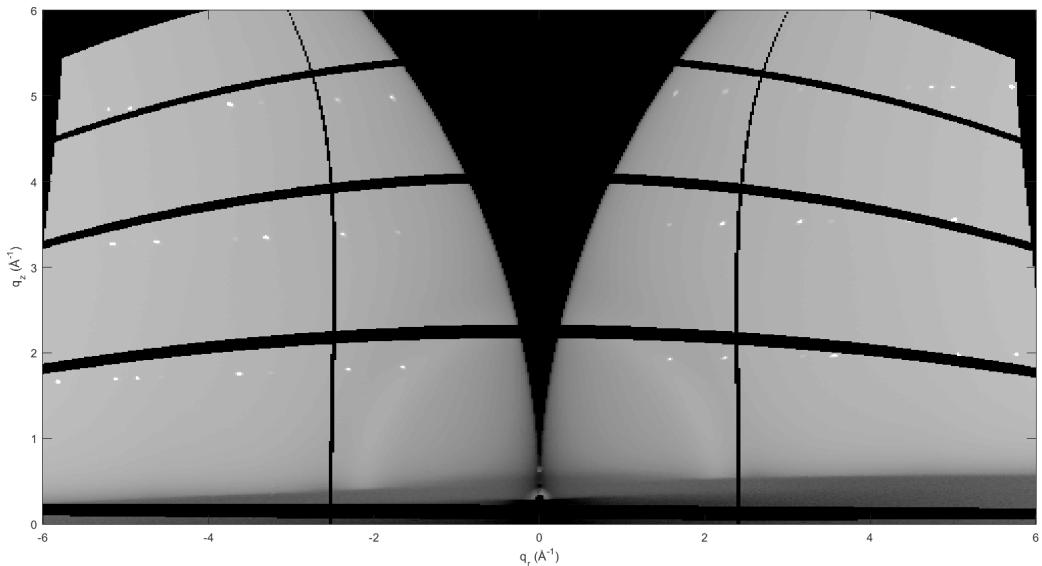
Σχήμα 9.49: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 1° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (110).



Σχήμα 9.50: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (110).



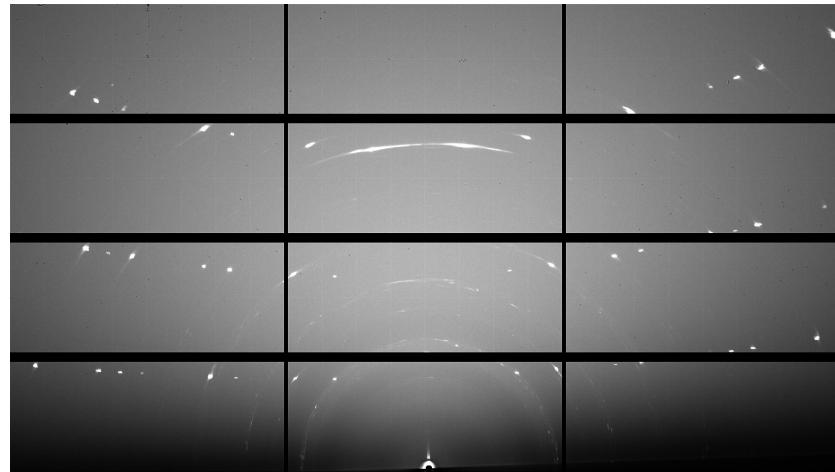
Σχήμα 9.51: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0.5° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (110).



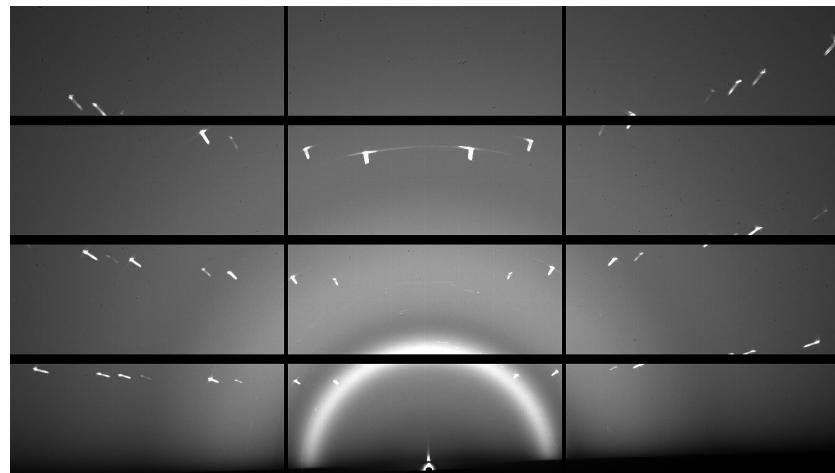
Σχήμα 9.52: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 1° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (110).

Μαγνητικό πεδίο κατά την (001)_{cubic} διεύθυνση

Στις εικόνες 9.53-9.55 βλέπουμε τα περιθλασιγράμματα για γωνίες πρόσπτωσης από 0°-1° και αντίστοιχα στις 9.56-9.58 εκφρασμένα ως προς τα τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου Q_z και Q_r . Η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου είναι κατά την (001) διεύθυνση.

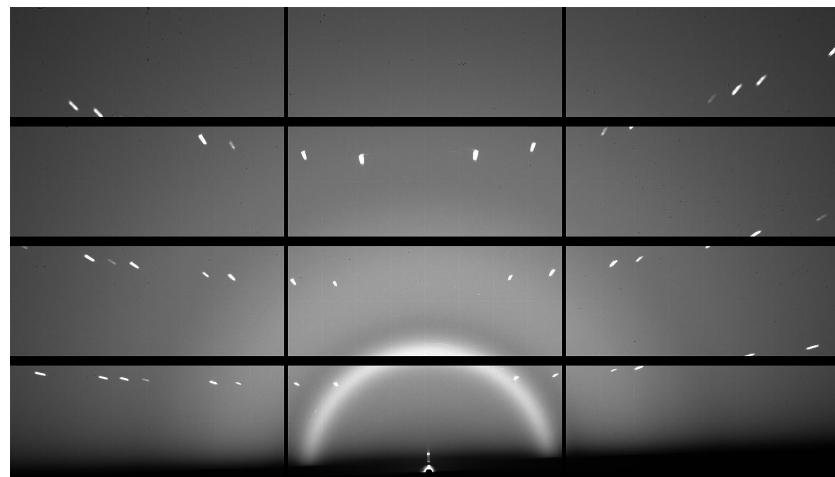


Σχήμα 9.53: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 0°. Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (001).

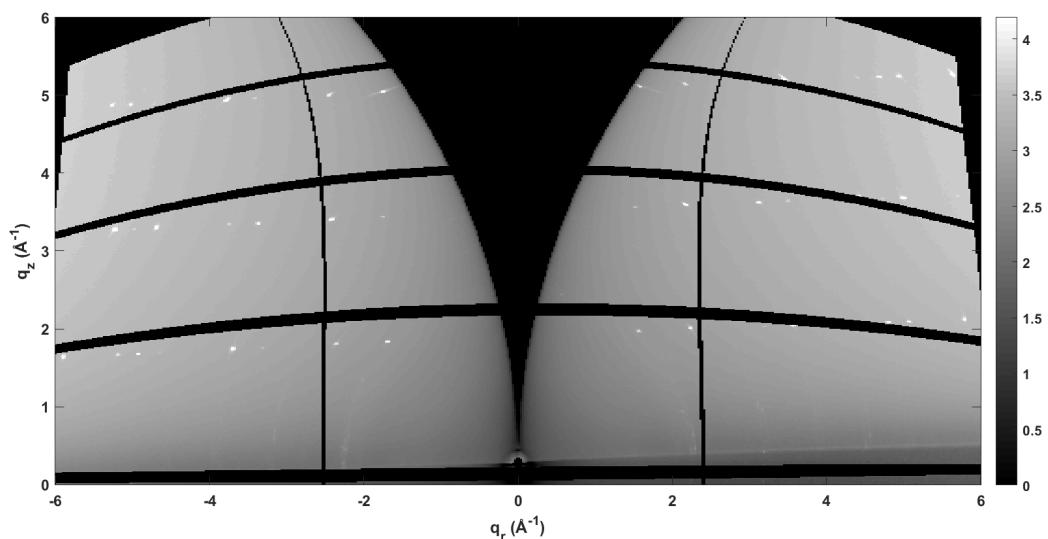


Σχήμα 9.54: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 0.5°. Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (001).

Για όλες τις διευθύνσεις εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου τα περιθλασιγράμματα σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν παρουσίασαν χάποια ουσιαστική αλλα-

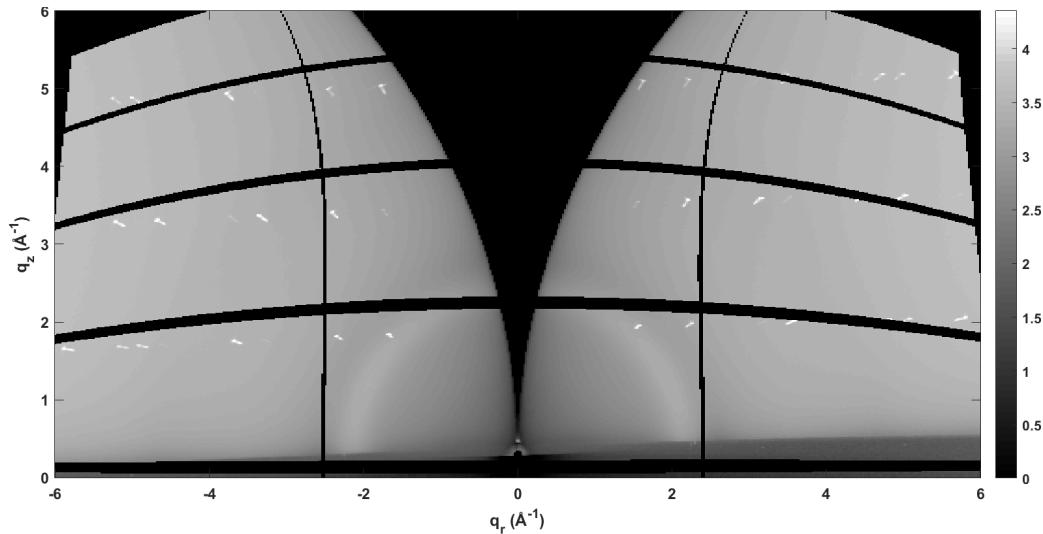


Σχήμα 9.55: Περιθλασιγράμματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για γωνία πρόσπτωσης 1° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (001).

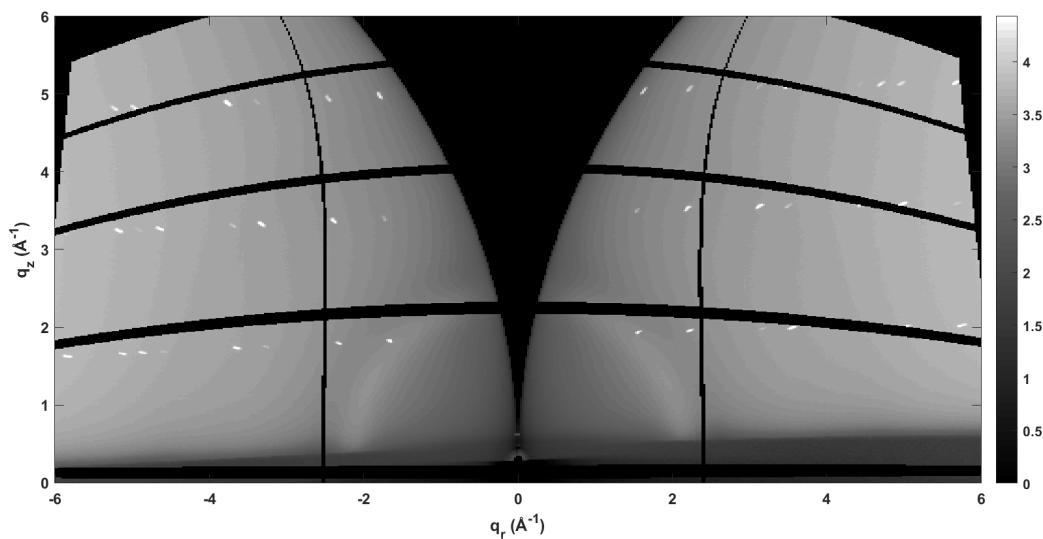


Σχήμα 9.56: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (001).

γή σε σχέση με τους 300 K.



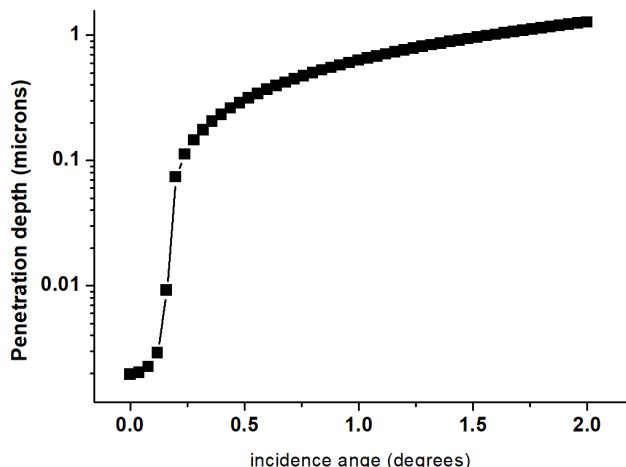
Σχήμα 9.57: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 0.5° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (001).



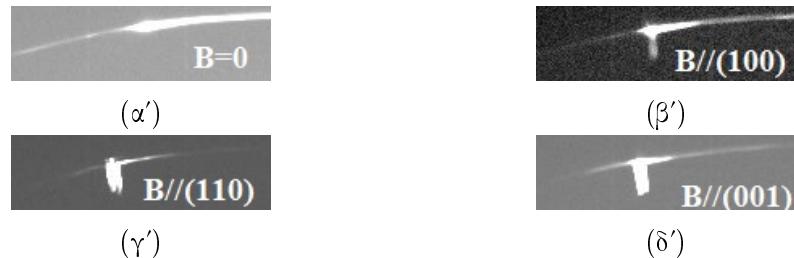
Σχήμα 9.58: Περιθλασίγραμμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος εκφρασμένο ως προς τους άξονες Q_r και Q_z με γωνία πρόσπτωσης 1° . Το μαγνητικό πεδίο είναι κατά την διεύθυνση (001).

Σύγκριση των περιυθλασιγραμμάτων με και χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.

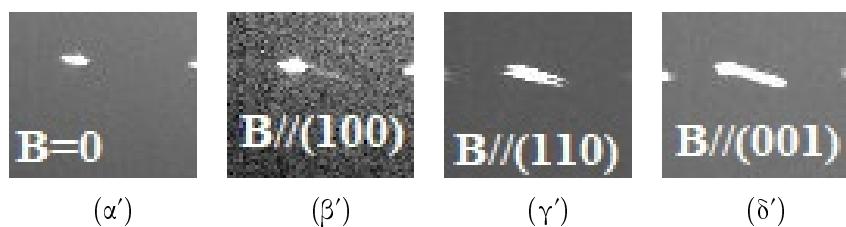
Υπολογίζοντας το βάθος διεύσδυσης της ακτινοβολίας σε γεωμετρία Grazing Incidence (εικόνα 9.59) σαν συνάρτηση της γωνίας πρόσπτωσης παρατηρούμε ότι για γωνία πρόσπτωσης 0.5° η ακτινοβολία έχει εισέλθει στο μεγαλύτερο κομμάτι του υμενίου. Για να συγχρίνουμε λοιπόν ποιοτικά και ποσοτικά την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στις διάφορες διευθύνσεις, με γωνία πρόσπτωσης 0.5° , επιλέξαμε δύο ανακλάσεις της $(103)_{cubic}$ και $(301)_{cubic}$ οι οποίες μας δίνουν πληροφορία για αλλαγές έξω από το επίπεδο (*out of plane*) και μέσα στο επίπεδο (*in plane*) το υμενίου αντίστοιχα. Ο λόγος που δεν επιλέχθηκαν ανακλάσεις υψηλότερης τάξης ήταν ότι αυτές συμπίπτουν με 'νεκρά' σημεία του ανιχνευτή. Απλά παρατηρώντας τις ανακλάσεις που αντιστοιχούν στα επίπεδα (103) (εικόνες $9.60\alpha'-9.60\delta'$) και (301) (εικόνες $9.61\alpha'-9.61\delta'$) βλέπουμε ότι ποιοτικά υπάρχουν διαφορές στην μορφή και ένταση των ανακλάσεων με την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου σε διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα την ουσία αυτών των μεταβολών που προκαλούνται από το μαγνητικό πεδίο θα υπολογίσουμε την ολοκληρωμένη ένταση των ανακλάσεων (103) και (301) , με την βοήθεια του λογισμικού GIX-SGUI, ώστε να μελετήσουμε ποσοτικά τις αλλαγές που συντελούνται μέσα και έξω από το επίπεδο.



Σχήμα 9.59: Εξάρτηση του βάθους διεύσδυσης της ακτινοβολίας σε σχέση με την γωνία πρόσπτωσης.



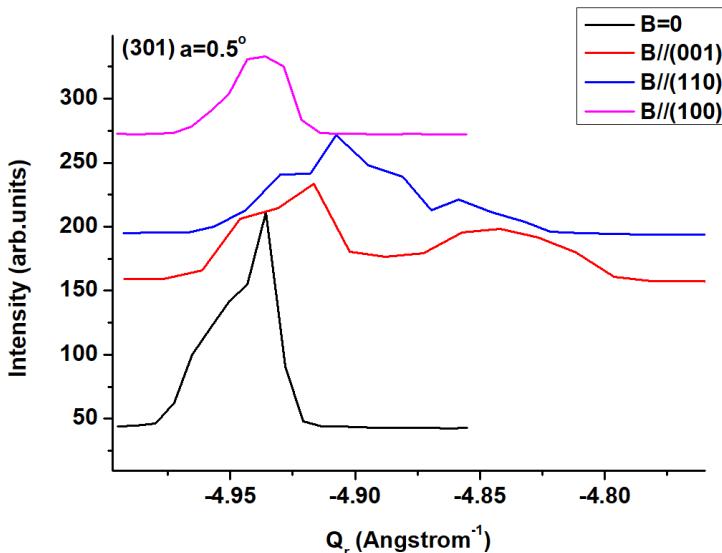
Σχήμα 9.60: Η μορφή της ανάκλασης (103) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με γωνία πρόσπτωσης 0.5° (α') χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, (β') με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά την (100) διεύθυνση, (γ') με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά την (110) διεύθυνση και (δ') με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά την (001) διεύθυνση.



Σχήμα 9.61: Η μορφή της ανάκλασης (301) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με γωνία πρόσπτωσης 0.5° (α') χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, (β') με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά την (100) διεύθυνση, (γ') με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά την (110) διεύθυνση και (δ') με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά την (001) διεύθυνση.

Μεταβολές μέσα στο επίπεδο (*in plane*)

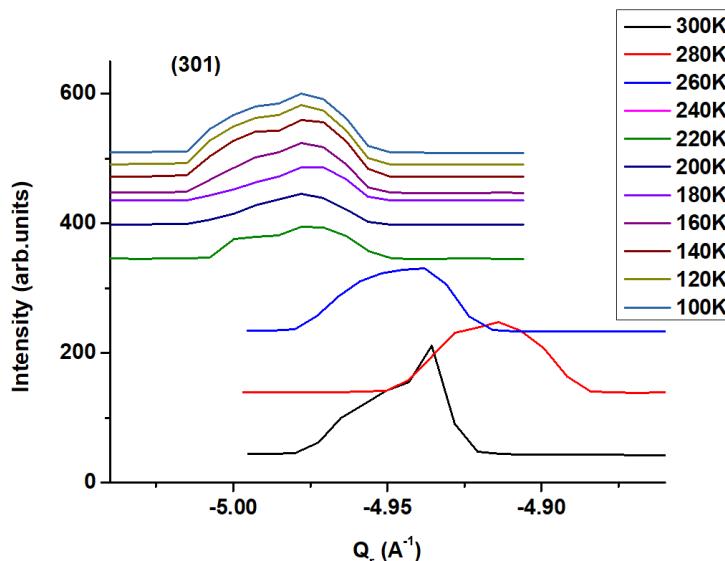
Για να μελετήσουμε τις διαφορές μέσα στο επίπεδο ολοκληρώνουμε την ένταση ως προς το Q_r μέσα σε μια περιοχή ενδιαφέροντος γύρω από την ανάκλαση (301). Στην εικόνα 9.62 βλέπουμε την ολοκληρωμένη ένταση της (301) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με γωνία πρόσπτωσης 0.5° . Η μεγαλύτερη μεταβολή συντελείται με εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου κάθετα στην επιφάνεια, όπου παρατηρούμε μικρή μετατόπιση της αρχικής κορυφής σε μικρότερες τιμές του Q_r και την εμφάνιση μιας δεύτερης, διευρυμένης κορυφής σε μικρότερο Q_r με $\Delta Q_r \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλα στην (100) διεύθυνση βλέπουμε απλά μια διεύρυνση της (301), ενώ όταν το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά την διαγώνιο (110) έχουμε μετατόπιση σε μικρότερα Q_r και εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής με $\Delta Q_r \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$.



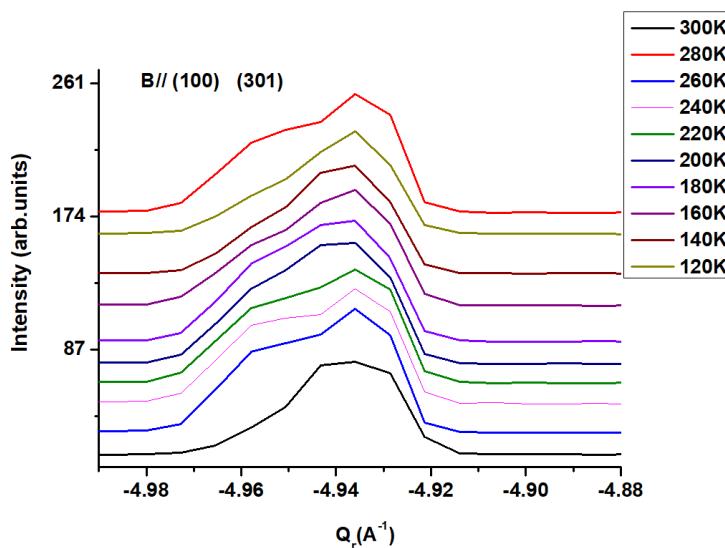
Σχήμα 9.62: Ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής (301) για τις διάφορες διεύθυνσεις εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με γωνία πρόσπτωσης 0.5°

Στις εικόνες 9.63-9.66 βλέπουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της (301) ανάκλασης ξεκινώντας χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (εικόνα 9.63) και για μαγνητικά πεδία εφαρμοζόμενο στις τρεις διευθύνεις (εικόνες 9.64-9.66). Χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εικόνα 9.63) παρατηρούμε ότι η κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα Q_r , άρα μικρότερες αποστάσεις δ μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω της συστολής του κρυστάλλου. Όπως βλέπουμε στους 280 K υπάρχει μια ανωμαλία σχετικά με αυτή την μετατόπιση, που μάλλον είναι

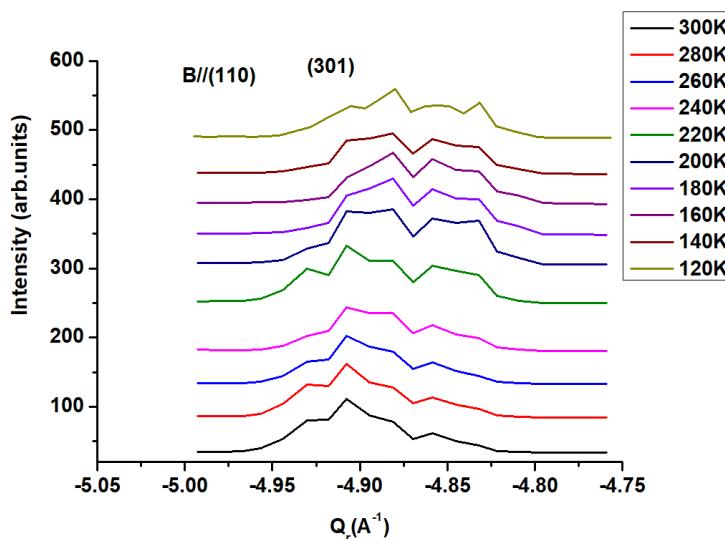
αποτέλεσμα της δομικής αλλαγής φάσης. Για μαγνητικό πεδίο παράλληλο στην (100) διεύθυνση (εικόνα 9.64) παρατηρούμε την ίδια μετατόπιση σε μεγαλύτερες τιμές του Q_r μαζί με μια μικρή διεύρυνση της κορυφής προς μεγαλύτερα Q_r . Όπως είδαμε προηγουμένως, όταν το μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο στην διαγώνιο (110) (εικόνα 9.65) έχουμε εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής σε λίγο μικρότερο Q_r . Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται αυτή η καινούργια κορυφή ενισχύεται και εν τέλει κυριαρχεί σε θερμοκρασίες κάτω από τους 200K. Ποιοτικά το ίδιο φαινόμενο, αλλά πολύ πιο έντονα, παρατηρείται και στην περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο είναι κάθετο στην επιφάνεια (εικόνα 9.66), όπου παρατηρούμε την αρχική κορυφή να μειώνεται σε ένταση σε σύγκριση με την δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται σε $\Delta Q_r \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ και έτσι κάτω από τους 140 K παραμένει μόνο μια διευρυμένη κορυφή.



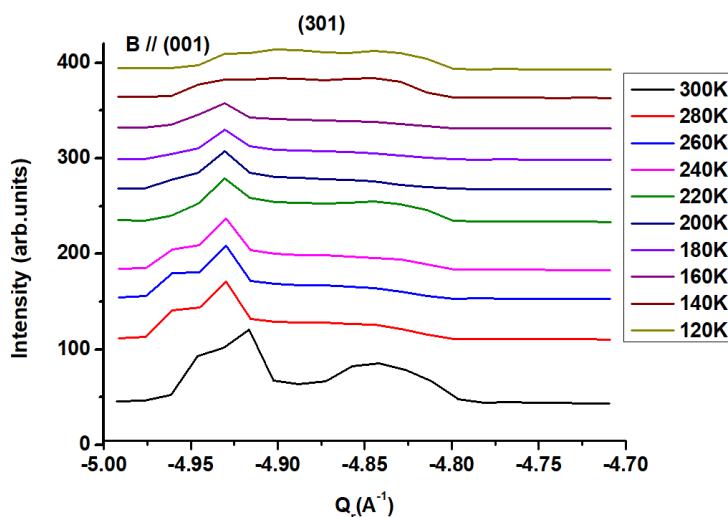
Σχήμα 9.63: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (301) χωρίς την παρουσία μαγνητικού πεδίου με γωνία πρόσπτωσης 0.5°.



Σχήμα 9.64: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (301) με την παρουσία μαγνητικού πεδίου χατά την (100) διεύθυνση με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .



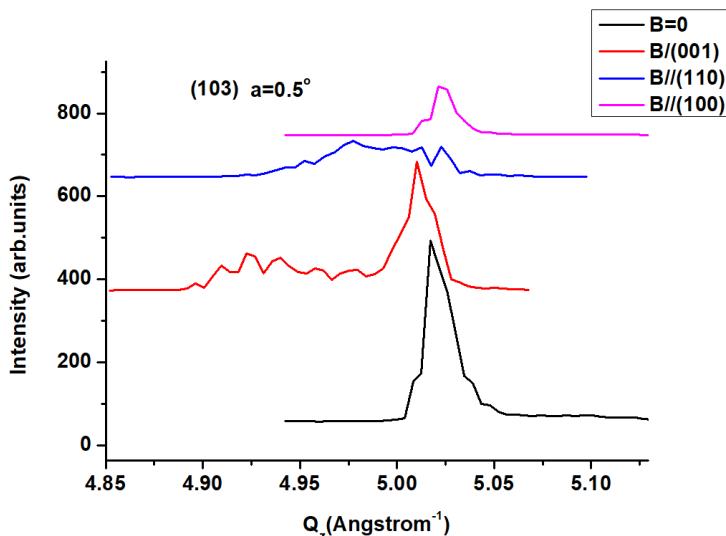
Σχήμα 9.65: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (301) με την παρουσία μαγνητικού πεδίου χατά την (110) διεύθυνση με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .



Σχήμα 9.66: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (301) με την παρουσία μαγνητικού πεδίου χατά την (001) διεύθυνση με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .

Μεταβολές εκτός επιπέδου (*out of plane*)

Αντίστοιχα για να μελετήσουμε τις διαφορές έξω από το επίπεδο, ολοκληρώνουμε ως προς το Q_z μέσα σε μια περιοχή ενδιαφέροντος γύρω από την (103) ανάκλαση. Στην εικόνα 9.67 βλέπουμε την ολοκληρωμένη ένταση της (103) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με γωνία πρόσπτωσης 0.5° . Κάθετα στην επιφάνεια παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη μεταβολή συντελείται με εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου κάθετα στην επιφάνεια, όπου παρατηρούμε μικρή μετατόπιση της αρχικής κορυφής σε μικρότερες τιμές του Q_z και την εμφάνιση μιας δεύτερης, διευρυμένης κορυφής σε μικρότερο Q_z με $\Delta Q_z \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλα στην (100) διεύθυνση βλέπουμε μόνο μια διεύρυνση της (103), ενώ όταν το πεδίο είναι κατά την διαγώνιο (110) έχουμε πάλι μετατόπιση σε μικρότερα Q_z και εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής με $\Delta Q_z \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$.

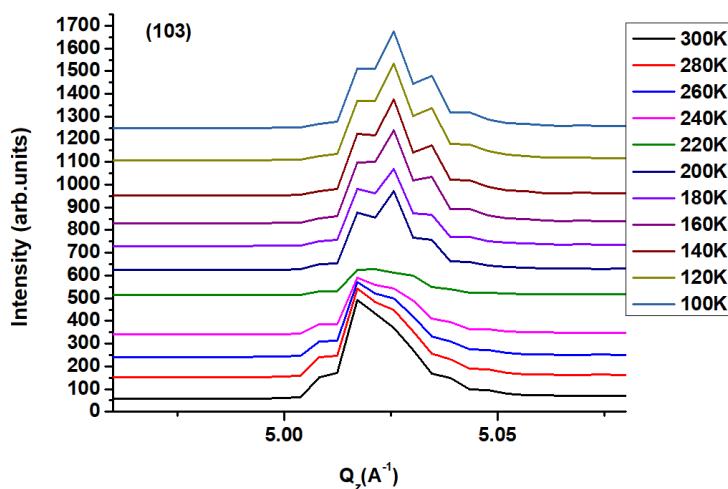


Σχήμα 9.67: Ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής (103) για της διάφορες διεύθυνσεις εφαρμογής του μαγνητικού πεδίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .

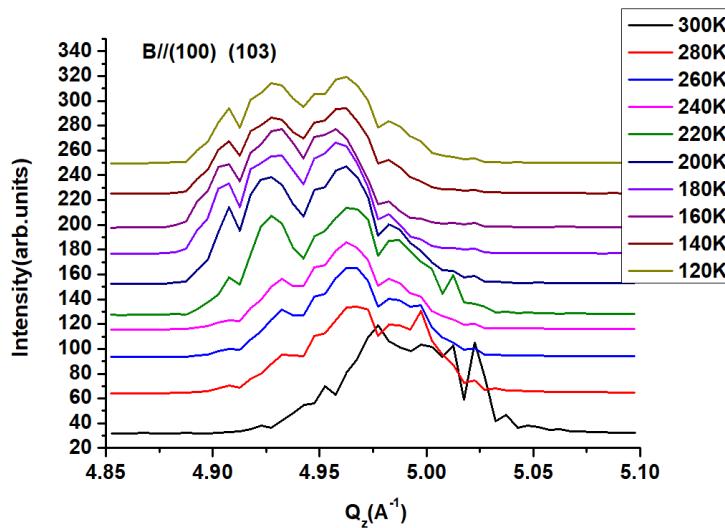
Στις εικόνες 9.68-9.71 βλέπουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της (103) ανάκλασης ξεκινώντας χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (εικόνα 9.68) και για μαγνητικά πεδία εφαρμοζόμενο στις τρεις διευθύνσεις (εικόνες 9.69-9.71). Χωρίς την επίδραση του εξωτερικού πεδίου (εικόνα 9.68) η κορυφή παρουσιάζει μια μικρή μετατόπιση σε μεγαλύτερα Q_z λόγω της συστολής του κρυστάλλου. Εν αντιθέσει με τις μεταβολές που είδαμε μέσα στο επίπεδο, όταν εφαρμόζαμε μαγνητικό πεδίο σε όλες τις διευθύνσεις, κάθετα στο επίπεδο, είχαμε μετατόπιση σε μικρότερα Q_z , δηλαδή διαστολή κάθετα στο ε-

πίπεδο με την μείωση της θερμοκρασίας. Συνδυάζοντας την συστολή μέσα στο επίπεδο με την διαστολή κάθετα σε αυτό μπορούμε να πούμε ότι υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου η μείωση της θερμοκρασίας ενισχύει την τετραγωνική παραμόρφωση του υλικού.

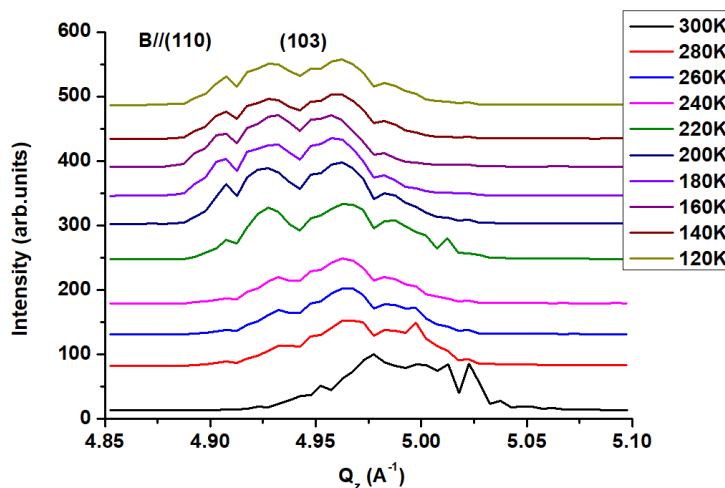
Σχετικά με την μορφή των κορυφών, η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου στην (100) διεύθυνση (εικόνα 9.69) προκαλεί διεύρυνση της κορυφής, ενώ για την περίπτωση μαγνητικού πεδίου παράλληλα στην (110) (εικόνα 9.70) και (001) (εικόνα 9.71) έχουμε την ξεκαθάρη εμφάνιση δεύτερης κορυφής σε μικρότερο Q_z η οποία με την μείωση της θερμοκρασίας κυριαρχεί σε ένταση επί της αρχικής κορυφής.



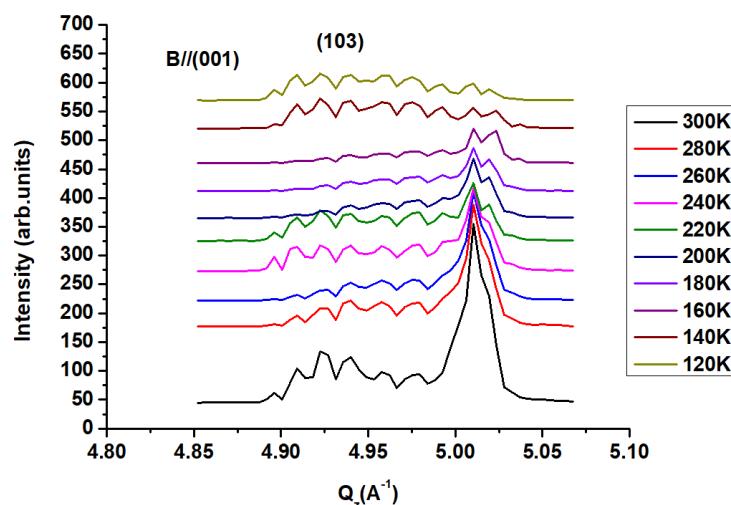
Σχήμα 9.68: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (103) χωρίς την παρουσία μαγνητικού πεδίου με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .



Σχήμα 9.69: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (103) με την παρουσία μαγνητικού πεδίου κατά την (100) διεύθυνση με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .



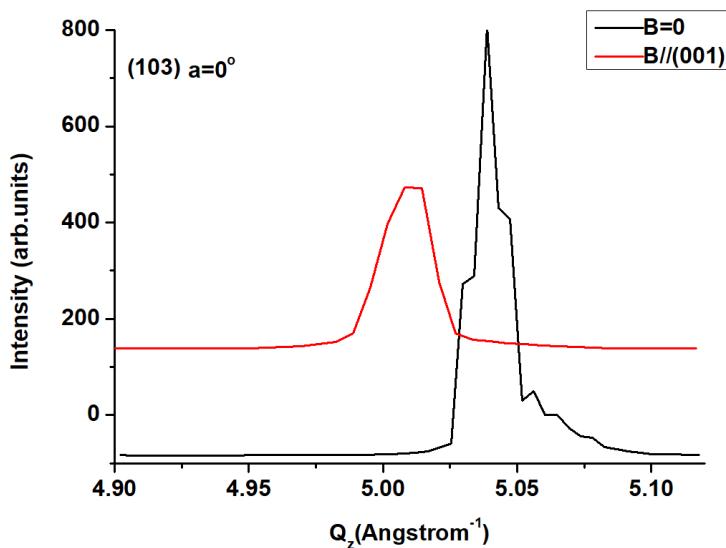
Σχήμα 9.70: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (103) με την παρουσία μαγνητικού πεδίου κατά την (110) διεύθυνση με γωνία πρόσπτωσης 0.5° .



Σχήμα 9.71: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής (103) με την παρουσία μαγνητικού πεδίου κατά την (001) διεύθυνση με γωνία πρόσπτωσης 0.5°.

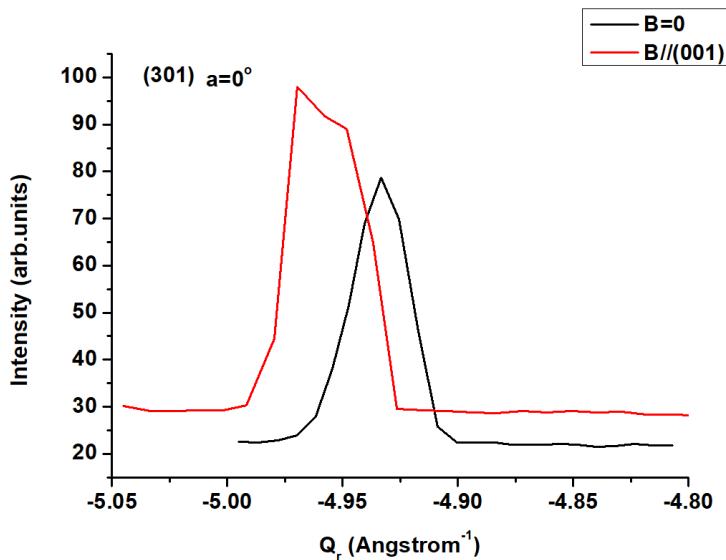
Επίδραση του μαγνητικού πεδίου σε σχέση με την γωνία πρόσπτωσης

Όπως είδαμε, η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου κάθετα στην επιφάνεια του υμενίου επιφέρει την μεγαλύτερη αλλαγή στο περιθλασίγραμμα. Επομένως συγκρίνουμε τις ολοκληρωμένες εντάσεις των ανακλάσεων (103) και (301) χωρίς την επιβολή μαγνητικού πεδίου και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια για τρεις γωνίες πρόσπτωσης, ώστε να καταλάβουμε τις μεταβολές προκαλούνται μέσα και έξω από το επίπεδο, καθώς κινούμαστε από την επιφάνεια του υμενίου προς το υπόστρωμα. Όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι σχεδόν μηδενική με τυπικό βάθμος διείσδυσης ~ 50 nm, βλέπουμε ότι το μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια προκαλεί μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερα Q_z κατά $\Delta Q = 0.028 \text{ Å}^{-1}$ (εικόνα 9.72), ενώ μέσα στο επίπεδο έχουμε μετατόπιση σε μεγαλύτερα Q_z κατά $\Delta Q = 0.026 \text{ Å}^{-1}$ (εικόνα 9.73). Παρατηρούμε δηλαδή ότι το μαγνητικό πεδίο προκαλεί διαστολή κάθετα στην επιφάνεια του φίλμ και συρρίκνωση παράλληλα σε αυτήν.



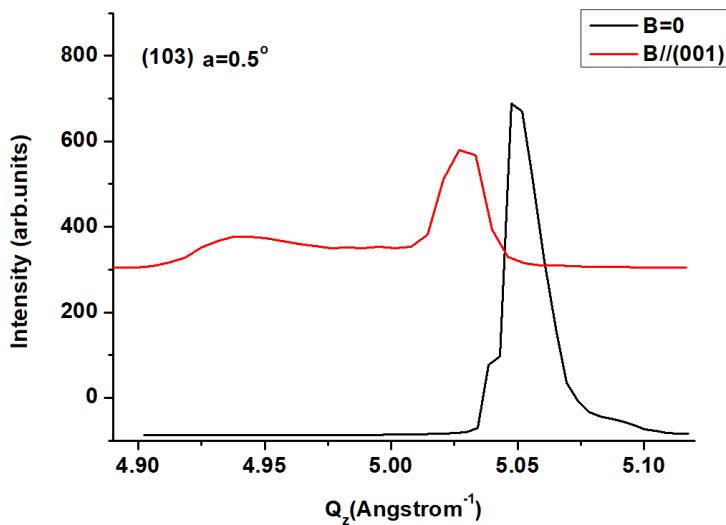
Σχήμα 9.72: Ολοκληρωμένη ένταση της (103) ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 0° χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια.

Για γωνία πρόσπτωσης 0.5° που αντιστοιχεί σε βάθμος διείσδυσης ~ 300 nm, βλέπουμε ότι κάθετα στο επίπεδο (εικόνα 9.74) το μαγνητικό πεδίο μετατοπίζεται την αρχική κορυφή σε μικρότερα Q κατά $\Delta Q_z = 0.02 \text{ Å}^{-1}$, ενώ εμφανίζεται μια δεύτερη κορυφή με διαφορά $\Delta Q_z = 0.11 \text{ Å}^{-1}$. Από την άλλη, παράλληλα στο επίπεδο (εικόνα 9.75) έχουμε μετατόπιση της αρχικής κορυφής

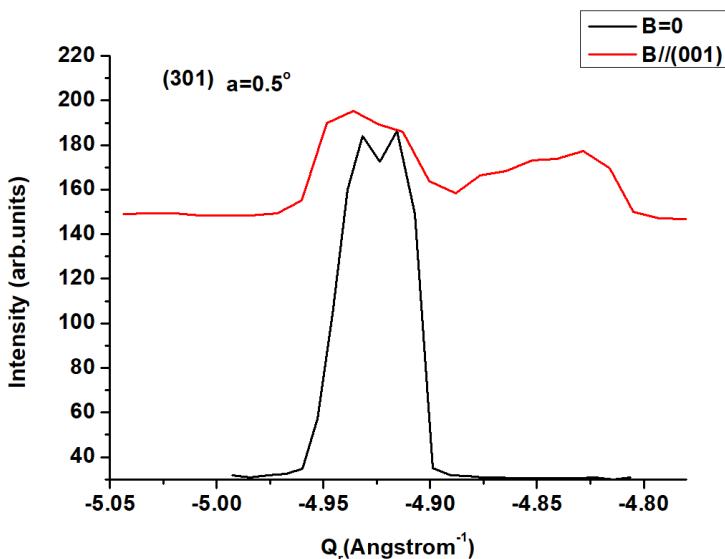


Σχήμα 9.73: Ολοκληρωμένη ένταση της (301) ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 0° χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια.

κατά $\Delta Q_r = 0.013\text{\AA}^{-1}$ και η καινούργια κορυφή που εμφανίζεται έχει διαφορά $\Delta Q_r = 0.095\text{\AA}^{-1}$ σε σχέση με την αρχική.



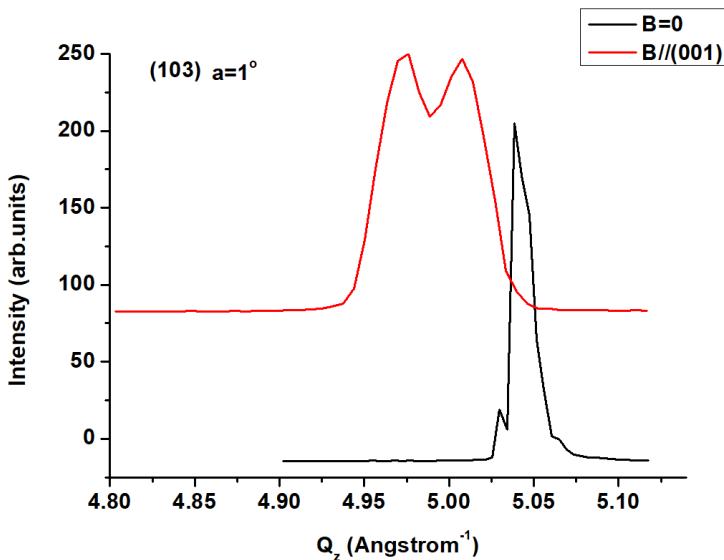
Σχήμα 9.74: Ολοκληρωμένη ένταση της (103) ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 0.5° χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια.



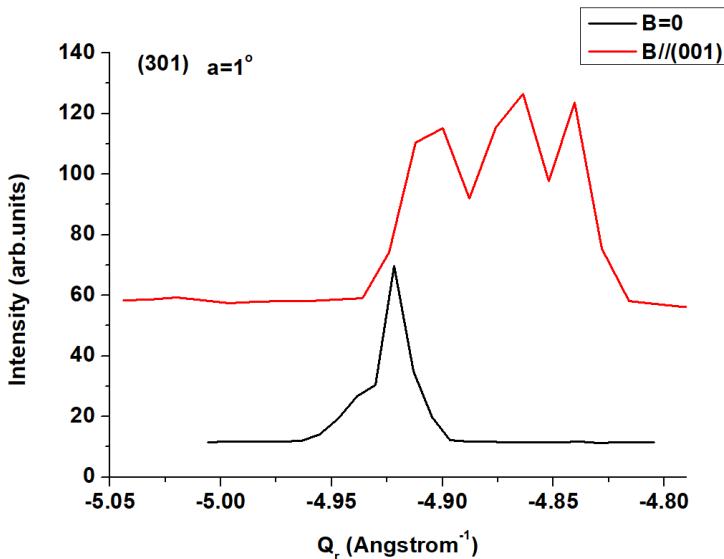
Σχήμα 9.75: Ολοκληρωμένη ένταση της (301) ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 0.5° χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια.

Αντίστοιχα, για γωνία πρόσπτωσης 1° όπου πλέον το βάθος διείσδυσης είναι ~ 700 nm, βλέπουμε ότι κάθετα στο επίπεδο (εικόνα 9.76) το μαγνητικό πεδίο μετατοπίζει την αρχική κορυφή σε μικρότερα Q κατά $\Delta Q_z = 0.03\text{\AA}^{-1}$ ενώ εμφανίζεται μια δεύτερη κορυφή με διαφορά $\Delta Q_z = 0.066\text{\AA}^{-1}$. Από την άλλη παράλληλα στο επίπεδο (εικόνα 9.77) έχουμε μετατόπιση της αρχικής κορυφής κατά $\Delta Q_r = 0.051\text{\AA}^{-1}$ και έντονη διαπλάτυνσή της.

Ένα πρώτο συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε είναι ότι στα πιο επιφανειακά στρώματα του υμενίου το μαγνητικό πεδίο προκαλεί κάποιες τάσεις ενώ καθώς πάμε πιο βαθιά, εκτός των όποιων τάσεων, έχουμε την ζεκάθαρη εμφάνιση δύο κορυφών με διαφορετικό d-spacing, για όλες τις ανακλάσεις. Μια τέτοια παρατήρηση μπορεί να συσχετιστεί με την εμφάνιση περιοχών που διατάσσονται υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Μια επιπλέον παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι, αν συγκρίνουμε τις τιμές Q_z της (103) και τις τιμές Q_r της (301) για τις διάφορες γωνίες πρόσπτωσης χωρίς την επιβολή μαγνητικού πεδίου, παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν μια διαφορά $\Delta Q \sim 0.1\text{\AA}$. Αυτό μας δείχνει ότι εξαρχής φαίνεται να υπάρχει μια τετραγωνική παραμόρφωση στο υλικό καθώς, στην περίπτωση της κυβικής συμμετρίας η διαφορά ΔQ θα έπρεπε να ήταν μηδέν. Όμως, αφού στο συνολικό περιθλασίγραμμα δεν είναι ανιχνεύσιμες οι επιπλέον ανακλάσεις που σχετίζονται με το διπλασιασμό της κυψελίδας, συμπεραίνουμε ότι πρέπει, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το υλικό αν είναι διαιρεμένο σε τετραγωνικές περιοχές τυχαία προσανατολισμένες μεταξύ



Σχήμα 9.76: Ολοκληρωμένη ένταση της (103) ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 1° χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια.

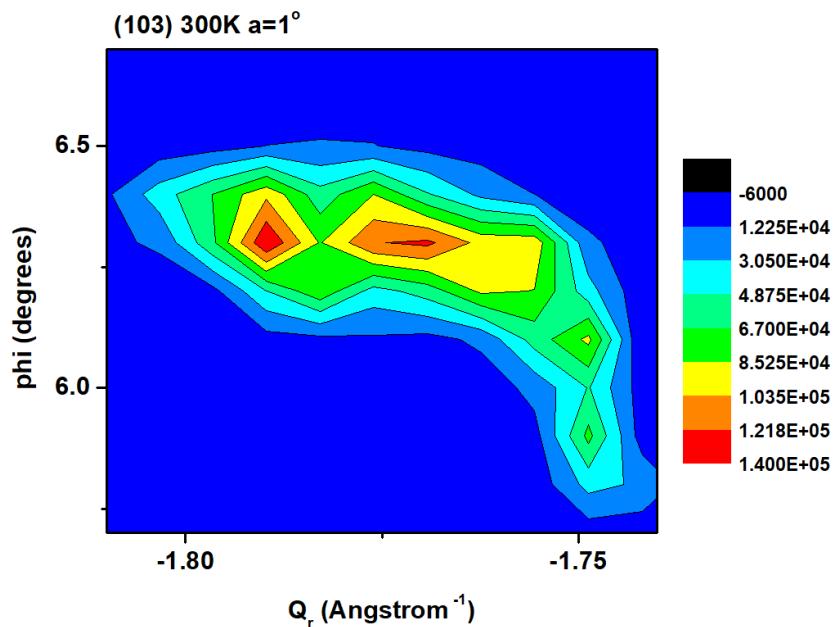


Σχήμα 9.77: Ολοκληρωμένη ένταση της (301) ανάκλασης με γωνία πρόσπτωσης 1° χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και με μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνεια.

τους, που δίνουν όμως κατά μέσο όρο κυβική συμμετρία. Το μαγνητικό πεδίο φαίνεται να επιδρά πάνω στην κατανομή αυτών των τετραγωνικών περιοχών.

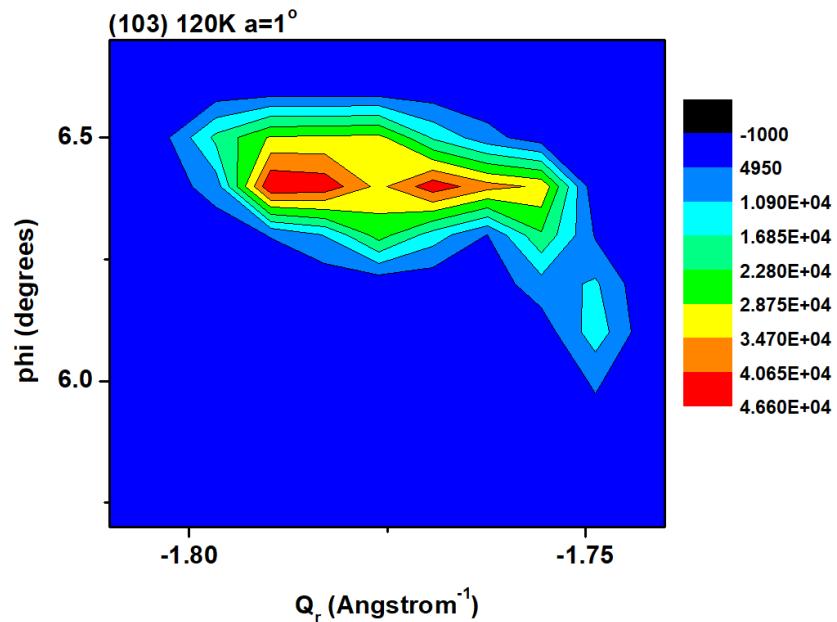
9.7.4 Σαρώσεις φ (ϕ -scans)

Προκειμένου να εκτιμήσουμε την μωσαϊκότητα μέσα στην επιφάνεια του υμενίου πραγματοποιήσαμε διαδοχικές μετρήσεις γύρω από την γωνία Θ_{bragg} των ανακλάσεων (103) και (231) περιστρέφοντας το δείγμα με βήμα 0.5° γύρω από τον κάθετο άξονα στην επιφάνεια (ϕ -scan). Όπως βλέπουμε για την (103) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (εικόνα 9.78) η ανάκλαση αποτελείται από μια σειρά από επιμέρους κορυφές με συνολική διαπλάτυνση στο $Q \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ και αντίστοιχα $\Delta\varphi \sim 0.78^\circ$. Στους 120 K (εικόνα 9.79) παρατηρούμε ότι η ανάκλαση αποτελείται από λιγότερες επιμέρους κορυφές και γενικά η μορφή της είναι πιο εντοπισμένη. Αυτό μας δείχνει ότι υπάρχει κάποιου είδους διάταξη με την μείωση της θερμοκρασίας. Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι η διαπλάτυνση της ανάκλασης στους 120 K κατά φ έχει μειωθεί σε σχέση με τους 300 K και τώρα είναι $\Delta\varphi \sim 0.6^\circ$ και $\Delta Q \sim 0.058 \text{ \AA}^{-1}$.

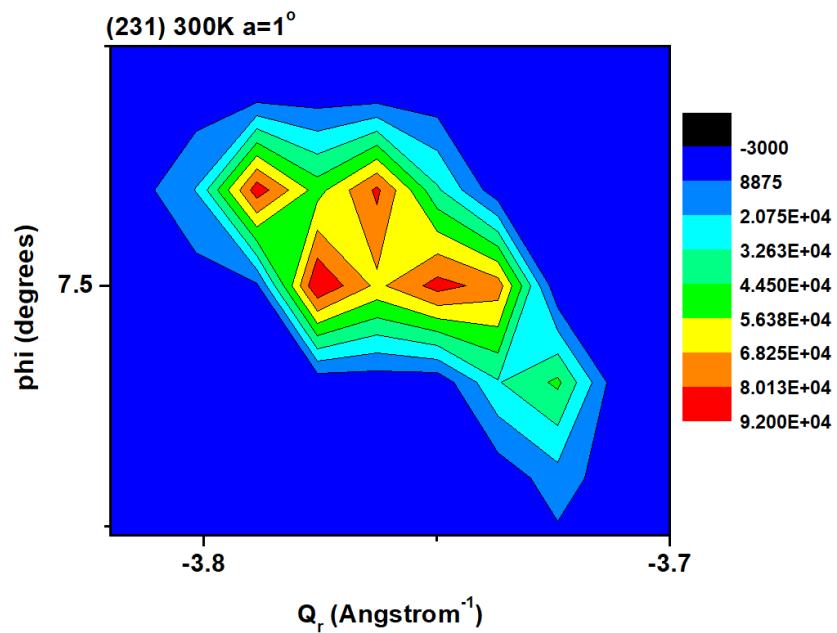


Σχήμα 9.78: Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την (103) ανάκλαση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γωνία πρόσπτωσης 1° .

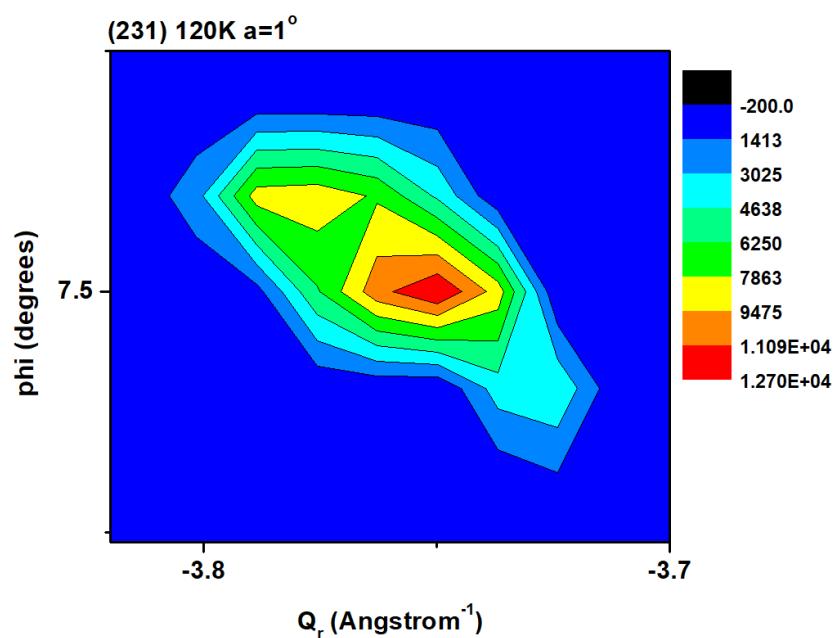
Αντίστοιχα συμπεράσματα βγαίνουν και από την σύγκριση των σαρώσεων φ της (231) ανάκλασης στους 300K και 120 K (εικόνες 9.80 και 9.81). Για την (231) ανάκλαση η διαπλάτυνση κατά το Q_r στους 300 K είναι 0.097 \AA^{-1} και στους 120 K είναι 0.092 \AA^{-1} . Η διαπλάτυνση ως προς την γωνία φ από 0.43° στους 300K μειώθηκε στους 0.37° στους 120K.



Σχήμα 9.79: Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την (103) ανάκλαση στους 120 K περιβάλλοντος και γωνία πρόσπτωσης 1° .



Σχήμα 9.80: Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την (231) ανάκλαση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γωνία πρόσπτωσης 1° .



Σχήμα 9.81: Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης γύρω από την (231) ανάκλαση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γωνία πρόσπτωσης 1° .

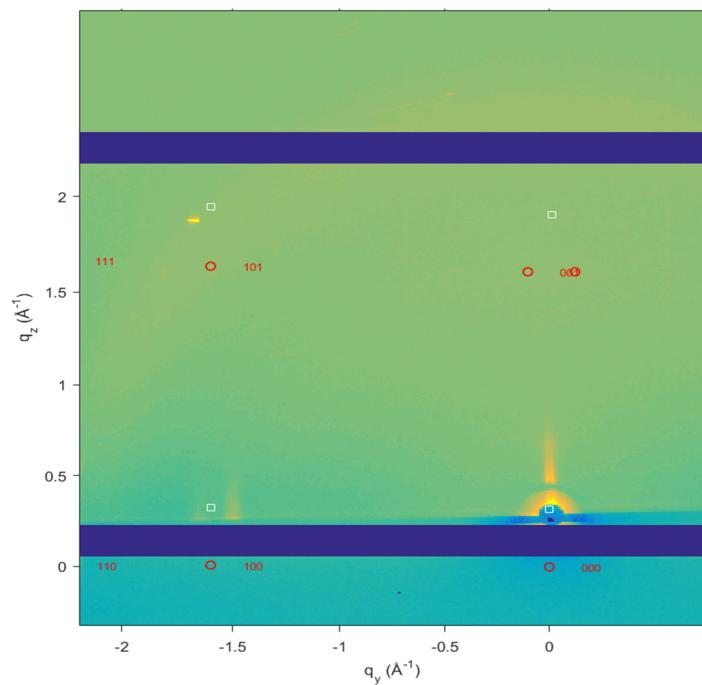
9.7.5 Diffraction rods

Στα περιυλασιγράμματα με γωνιά πρόσπτωσης 1° παρατηρούμε την εμφάνιση κορυφών περίθλασης στον ορίζοντα του περιυλασιγράμματος παραπλεύρως του αποτυπώματος της ανακλώμενης δέσμης (εικόνα 9.82).

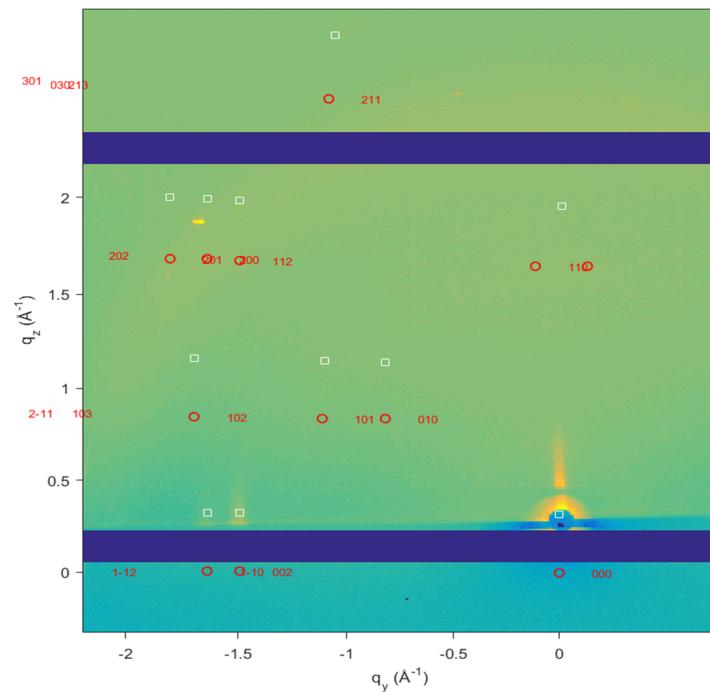


Σχήμα 9.82: Τα diffraction rods όπως φαίνονται στο περιυλασίγραμμα

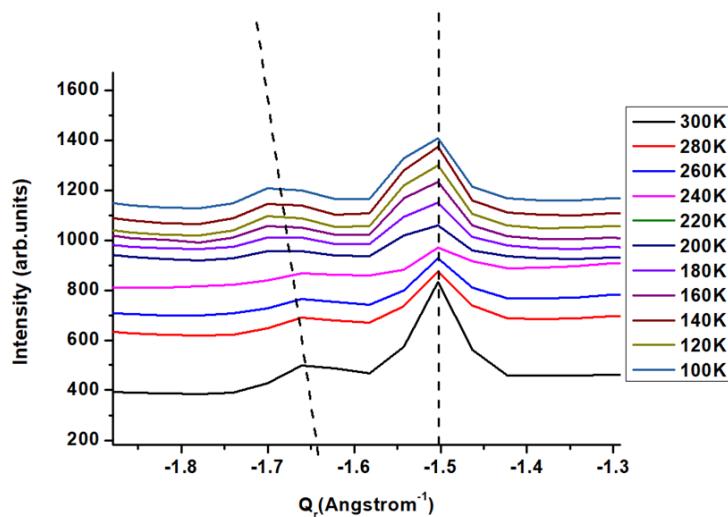
Αυτές οι ανακλάσεις προέρχονται από λίγα πιο κοντά στην επιφάνεια και έτσι, η έλλειψη περιοδικότητας κάθεται στην επιφάνεια τους δίνει την χαρακτηριστική διαπλάτυνση. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι κοντά στην κρίσιμη γωνιά ολικής εξωτερικής ανάκλασης όπου έχουμε κυματοδήγηση της ακτινοβολίας σε λίγα στρώματα της επιφάνειας. Αποτέλεσμα αυτού είναι να έχουμε ισχυρή ενίσχυση του σήματος περίθλασης από αυτά τα λίγα στρώματα του φιλμ και έτσι να ανιχνεύουμε τις αντίστοιχες ανακλάσεις. Προκειμένου να κατανοήσουμε από ποια κρυσταλλογραφικά επίπεδα προέρχεται αυτό το σήμα περίθλασης, πραγματοποιήθηκε indexing με την χρήση του λογισμικού GIXGUI. Συγχρίνοντας τα αποτελέσματα θεωρώντας την κυβική ομάδα συμμετρίας χώρο Pm-3m (εικόνα 9.83) και την τετραγωνική (εικόνα 9.84) παρατηρούμε ότι υπάρχει ζεκάνθαρη συμφωνία των diffraction rods που παρατηρούμε με την τετραγωνική συμμετρία. Επιπλέον, υπολογίζοντας την ολοκληρωμένη ένταση των diffraction rods ως προς το Q_r σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (εικόνα 9.85), παρατηρούμε ότι οι απόσταση των δύο κορυφών αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας, κάτι που είναι ενδεικτικό της αύξησης της τετραγωνικής παραμόρφωσης, αφού ο διαγωρισμός των κορυφών εξαρτάται από την τιμή του c/a.



Σχήμα 9.83: Υπέρθεση του indexing πάνω στο περιθλαστήραμα θεωρώντας την κυβική φάση.



Σχήμα 9.84: Υπέρθεση του indexing πάνω στο περιθλασίγραμμα θεωρώντας την τετραγωνική φάση.

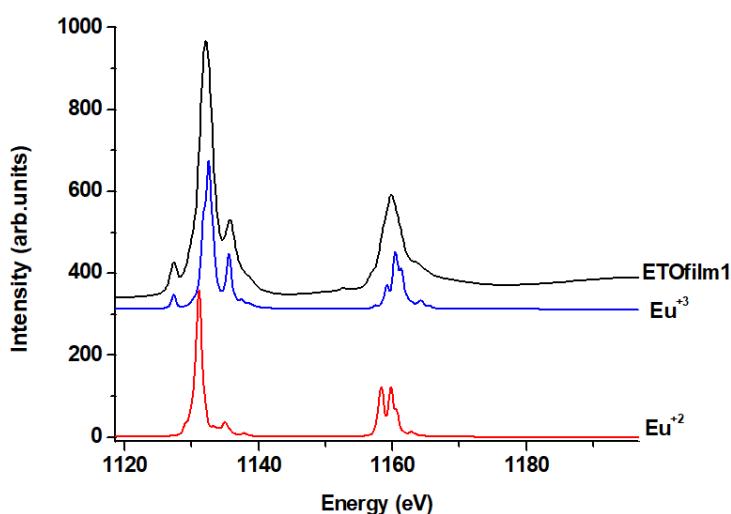


Σχήμα 9.85: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης των diffraction rods.

9.8 Φάσματα απορρόφησης ακτίνων-X

9.8.1 Εισαγωγή

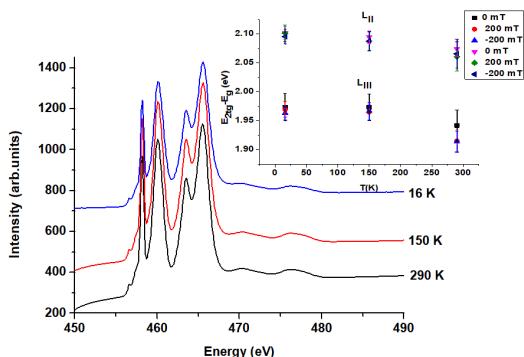
Μετρήσεις φασματοσκοπίας XAS/XMCD, αντίστοιχες με αυτές που πραγματοποιήθηκαν στο πολυχρυσταλλικό δείγμα ETO966 (κεφάλαιο 8.4), πραγματοποιήθηκαν και στο επιταξιακό υμένιο ETOfilm2. Οι ακμές απορρόφησης που μελετήθηκαν ήταν η $L_{2,3}$ του Ti^{+4} και η $M_{4,5}$ του Eu^{+2} . Η ακμή $L_{2,3}$ αντιστοιχεί στην ατομική μετάβαση $2p^63d^0 \rightarrow 2p^53d^1$. Φάσματα καταγράφτηκαν σε θερμοκρασία 16,150 και 290 K. Τα μαγνητικά πεδία που εφαρμόστηκαν ήταν 200 mT και -200 mT με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του υμενίου. Μελετώντας την απόσταση των ακμών T_{2g} και E_g του τιτανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας έχουμε μια εκτίμηση για την αλλαγή στο κρυσταλλικό περιβάλλον του τιτανίου, που θα μας δώσει μια ένδειξη για την δομική αλλαγή φάσης. Εφαρμόζοντας τα ίδια βήματα με το κεφάλαιο 8.4 για την ανάλυση του σήματος XMCD των ακμών $M_{4,5}$ του Eu, υπολογίσαμε την τιμή της μαγνητικής ροπής m_S . Αρχικά συγκρίνοντας τα φάσματα XAS στην ακμή απορρόφησης του Eu με τα αναμενόμενα φάσματα του Eu^{+2} και Eu^{+3} (εικόνα 9.86) όπως υπολογίστηκαν μέσω του λογισμικού CTM4XAS [10], παρατηρούμε ότι φαίνεται να έχουμε συνεισφορά κύρια από Eu^{+3} . Τα πειράματα Raman, IR και GIXRD δεν έχουν δώσει κάποια ένδειξη ότι στο επιταξιακό υμένιο υπάρχει συνύπαρξη φάσεων $EuTiO_3$ και $Eu_2Ti_2O_7$. Επομένως η ύπαρξη Eu^{+3} πρέπει να περιορίζεται σε μια περιοχή λίγων νανομέτρων, όσο είναι και το βάθος σε διάταξη Total Electron Yield, στην επιφάνεια του υμενίου.



Σχήμα 9.86: Σύγκριση πειραματικού φάσματος XAS με το αναμενόμενο φάσμα για Eu^{+2} και Eu^{+3} .

9.8.2 Μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών

Τα φάσματα απορρόφησης του Ti^{+4} για τις διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στην εικόνα 9.87. Στην ένθετη εικόνα βλέπουμε ότι η απόσταση των κορυφών t_{2g} και e_g παρουσιάζει μια μικρή αύξηση καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Αυτή η μεταβολή είναι στα όρια του σφάλματος αλλά παρόλα αυτά μας δίνει μια ένδειξη ότι υπάρχει μια αλλαγή στο χρυσταλλικό περιβάλλον του τιτανίου και στο επιταξιακό υμένιο. Σε σχέση με την αντίστοιχη μεταβολή που μελετήσαμε στα πολυχρυσταλλικά δείγματα (κεφάλαιο 8.4) βλέπουμε ότι και στο επιταξιακό υμένιο η μεταβολή του διαχωρισμού των ακμών t_{2g} και e_g είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου δεν έχει καμία ανιχνεύσιμη επίδραση στο φάσμα.

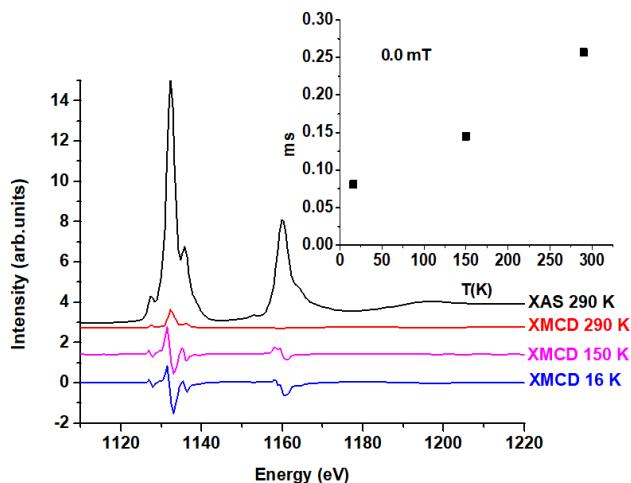


Σχήμα 9.87: Μεταβολή του φάσματος XAS των ακμών απορρόφησης του τιτανίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην ένθετη εικόνα φαίνεται η διαφορά των κορυφών E_g και T_{2g} για τις δύο ακμές L_2 και L_3 του τιτανίου.

9.8.3 Μετρήσεις με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

Στην εικόνα 9.88 βλέπουμε την μεταβολή του σήματος XMCD χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με την θερμοκρασία. Καταρχάς παρατηρούμε ότι ήδη από θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς την επιβολή εξωτερικού πεδίου έχουμε μια ισχυρή συνεισφορά στο σήμα XMCD από την ακμή απορρόφησης M_5 . Με την μείωση της θερμοκρασίας η συνεισφορά στο σήμα XMCD των ακμών M_5 και M_4 εξισορροπείται, όμως εν τω συνόλω το σήμα XMCD φαίνεται να μειώνεται. Χρησιμοποιώντας τους ίδιους κανόνες αυθοίσματος που χρησιμοποιήσαμε και για τα πολυχρυσταλλικά δείγματα, υπολογίσαμε την τιμή της μαγνητικής ροπής της οποίας την θερμοκρασιακή εξάρτηση βλέπουμε στην ένθετη εικόνα της 9.88. Καταρχάς παρατηρούμε ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η τιμή της m_S για το επιταξιακό υμένιο είναι σχεδόν δυόμιση φορές

μεγαλύτερη. Με την μείωση της θερμοκρασίας βλέπουμε στο επιταξιακό υμένιο διαφορετική συμπεριφορά από ότι είχαμε δει στο πολυκρυσταλλικό δείγμα. Ενώ στο πολυκρυσταλλικό δείγμα είχαμε αύξηση της μαγνητικής ροπής με μείωση της θερμοκρασίας, κάτι που ποιοτικά ακολουθεί την θερμοκρασιακή εξάρτηση της μακροσκοπικής μαγνήτισης, στο πολυκρυσταλλικό υμένιο βλέπουμε την τιμή της m_s να μειώνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον αν και έχουμε δεδομένα για μόνο τρεις θερμοκρασίες δεν φαίνεται η τιμή του m_s να μηδενίζεται για κάποιο θερμοκρασία.



Σχήμα 9.88: Το σήμα XMCD χωρίς την επίδραση μαγνητικού πεδίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην ένθετη εικόνα φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής ροπής m_s .

Κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης του δείγματος παρατηρήθηκαν φαινόμενα φόρτισης του. Με την ενεργοποίηση του ηλεκτρομαγνήτη παρατηρήθηκε έντονη μεταβολή του φάσματος ειδικά στην μια πόλωση (τυπικά την αναφέρεται ως πόλωση down) όπου παρατηρήθηκε σημαντική ελάττωση του σήματος και διαφοροποίηση της έντασης πριν και μετά την ακμή απορρόφησης σε σχέση με την άλλη πόλωση. Προκειμένου να υπολογιστεί το σήμα XMCD από την διαφορά του φάσματος των δύο πολώσεων, θα πρέπει να ξεχωρίσουμε το πραγματικό σήμα από την επίδραση που έχει ο ηλεκτρομαγνήτης, κάτι που δεν είναι προφανές και γι αυτό δεν προχωρήσαμε στην ανάλυση του σήματος XMCD για την περίπτωση της εφαρμογής εξωτερικού πεδίου στο επιταξιακό υμένιο (εικόνα 9.88).

9.8.4 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε επιταξιακά υμένια ETO, πάχους 1μm ανεπτυγμένα πάνω σε υποστρώματα STO. Μετρήσεις UV Raman έδειξαν ότι, όπως και τα πολυχρυσταλλικά δείγματα, έτσι και τα επιταξιακά υμένια δεν παρουσιάζουν κανένα ενεργό κατά Raman φωνόνιο στην τετραγωνική φάση μέχρι τους 80 K, παρόλο που προβλέπονται από την συμμετρία. Σε αυτές τις μετρήσεις UV Raman ανιχνεύτηκε πειραματικά το ενεργιακό χάσμα αυτών των υμενίων. Για πρώτη φορά παρατηρήθηκε ότι η επιβολή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αυξάνει το χάσμα ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετρήσεις ανακλαστικότητας IR ανέδειξαν ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το οπτικό φωνόνιο TO4, που σχετίζεται με την κάμψη των οκταέδρων των οξυγόνων, παρουσιάζει έντονη μείωση στην συχνότητα του υπό την παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Σε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών, μέχρι τους 50 K, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του οπτικού φωνονίου TO2 παρουσιάζει πλατό κάτω από τους ~100 K. Η in-situ εφαρμογή μαγνητικού πεδίου φαίνεται να επιδρά στην θερμοκρασία που εμφανίζεται αυτό το πλατό, μετατοπίζοντας την πιο ψηλά στους ~120 K. Επιπλέον το οπτικό φωνόνιο TO4, του οποίου η συχνότητα δεν παρουσιάζει κάποια εξάρτηση από την θερμοκρασία, υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου εμφάνισε αλλαγή στην συχνότητά του κάτω από τους ~70 K. Τέλος, για πρώτη φορά παρατηρήθηκε η εμφάνιση, λόγω της παρουσίας του μαγνητικού πεδίου, ενός φωνονίου στα ~60 cm⁻¹ κάτω από τους 100 K.

Πειράματα Grazing Incidence XRD με in-situ εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου ανέδειξαν ότι ηλεκτρικό πεδίο μεγαλύτερο από 6 kV μπορεί να προκαλέσει στην επιφάνεια του υμενίου μείωση της συμμετρίας. Η εξάρτηση της κρυσταλλικής παραμόρφωσης από το ηλεκτρικό πεδίο φαίνεται να μην ακολουθεί την κλασική εξάρτηση της ηλεκτροσυστολής electrostriction που παρουσιάζουν όλα τα διηλεκτρικά, αλλά να εμφανίζει έντονα μη γραμμικά φαινόμενα. Αυτές οι παρατηρήσεις μπορούν να συσχετίστονται με την εμφάνιση μιας νέας πιεζοηλεκτρικής φάσης στην επιφάνεια του υμενίου λόγω της παρουσίας του ηλεκτρικού πεδίου. Όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο πειράματα Raman σε πολυχρυσταλλικά δείγματα ETO έδειξαν ότι ένα ηλεκτρικό πεδίο της τάξης των 6 Kv/cm μπορεί να προκαλέσει μείωση της συμμετρίας. Άρα και σε αυτή την περίπτωση τα πολυχρυσταλλικά δείγματα και τα επιταξιακά υμένια παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Αντίστοιχα, η επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο επιταξιακό υμένιο ETO μελετήθηκε σε πειράματα Grazing Incidence XRD. Παρατηρήσαμε ότι ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διεύθυνσεις αλλάζει την μορφή του ανακλάσεων. Με μια προκαταρκτική ανάλυση φαίνεται ότι στο υμένιο υπάρχουν τετραγωνικές περιοχές από την θερμοκρασία

περιβάλλοντος οι οποίες είναι αποπροσανατολισμένες μεταξύ τους. Αυτές οι περιοχές παρουσιάζουν μια κατανομή που αρχίζει από την επιφάνεια του υμενίου, και καθώς πηγαίνουμε προς το υπόστρωμα, η παρουσία τους είναι πιο έντονη. Η εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου φαίνεται να προκαλεί κάποιους είδους διάταξη σε αυτές τις περιοχές. Η ύπαρξη ισχυρών, τοπικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στα επιταξιακά υμένια ΕΤΟ έχει επιβεβαιωθεί και από πειράματα XMCD που πραγματοποιήσαμε, τα οποία έδειξαν ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου δεν υπάρχει μια ισότροπη κατανομή των μαγνητικών ροπών. Αυτά υποδηλώνουν ότι υπάρχει μια μη μηδενική τοπική μαγνήτιση η οποία όμως εμφανίζεται σε επίπεδο νανο-περιοχών, αποπροσανατολισμένων μεταξύ τους έτσι ώστε η συνολική μακροσκοπική μαγνήτιση του υλικού να είναι αμελητέα. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων με τα επιταξιακά υμένια, είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο ότι πειράματα Raman σε πολυυχρυσταλλικά δείγματα ΕΤΟ ανέδειξαν ισχυρή επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου το φάσμα Raman σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφία

- [1] B. Stuhlhofer, et al., Phase Trans. 89, 731 (2016).
- [2] A P Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, “FIT2D: An Introduction and Overview”, (1997) .
- [3] G. Rupprecht, W. H. Winter, Phys. Rev. 155, 1019 (1967).
- [4] O. F. Schirmer, K. A. Müller, Phys. Rev. B 7, 2986 (1973).
- [5] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham, S. J. Jang, J. Mat. Sci. 16, 569 (1981).
- [6] C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross, J. Appl. Phys. 87, 3937 (2000).
- [7] Jiang, Z. (2015). J. Appl. Cryst. 48, 917-926.
- [8] Breiby et al, J Appl Cryst 41 262-271 2008
- [9] A. Bussmann-Holder et al., Scientific Reports 7, 40621 (2017).
- [10] Stavitski E, de Groot FM. Micron. 2010

Κεφάλαιο 10

Συζήτηση

10.1 Εισαγωγή

Στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής θα γίνει μια προσπάθεια να απαντηθούν κάποια από τα βασικά ερωτήματα που προέκυψαν από το σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Το πρώτο, και ίσως πιο βασικό ερώτημα, που ανέκυψε είναι το γιατί ενώ η δομική αλλαγή φάσης στους 282 K είναι σαφώς κατοχυρωμένη στην επιστημονική κοινότητα, και επιβεβαιωμένη πειραματικά και από εμάς στα συγκεκριμένα δείγματα, κανείς δεν έχει καταφέρει μέχρι σήμερα να παρατηρήσει το φάσμα Raman της τετραγωνική φάσης του ETO. Εν συνεχείᾳ θα δώσουμε κάποιες εξηγήσεις σχετικά με τα αποτελέσματα με in-situ εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου, κυρίως σε επιταξιακά υμένια ETO. Η απόκριση στην εφαρμογή εξωτερικών πεδίων ανοίγει νέους ορίζοντες για τις πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές του συγκεκριμένου υλικού η παραλλαγών του.

10.2 Σχετικά με την μη ανίχνευση των ενεργών κατά Raman φωνονίων και την επίδραση του μαγνητικού πεδίου

Παρά την κυβική συμμετρία (Pm-3m) που απαγορεύει τα ενεργά κατά Raman φωνόνια σε υλικά, όπως το ETO STO εμφανίζει πολλές ευρείες ζώνες σε συνθήκες περιβάλλοντος, που αποδίδονται στη μεγάλη ανισοτροπία της πόλωσης του οξυγόνου [1]. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, μετρήσεις EXAFS σε δείγματα STO με ισοτοπική αντικατάσταση του οξυγόνου ανέδειξαν δύο ξεχωριστές θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα του οξυγόνου διαχωρισμένες κατά 0.1 Å, οι οποίες επιβιώνουν σε θερμοκρασία πολύ υψηλότερη από

την T_s και το αποτέλεσμα είναι πιο έντονο στα δείγματα με ^{18}O [2]. Επιπλέον οι μετρήσεις των αποστάσεων Sr-Ti δείχνουν επίσης παραπάνω από μία απόσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτή η συμπεριφορά είναι παρόμοια με εκείνη του BaTiO₃ [3]. Αυτές οι ιδιαιτερότητες που έχουν παρατηρηθεί στο STO, [4] μπορούν να εξηγήσουν τις ευρείες ζώνες που παρατηρούνται ακόμη και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος στα φάσματα Raman[1]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες στην τετραγωνική φάση εμφανίζονται στενές κορυφές.[3],[4]. Αντιθέτως, όπως είδαμε και στις προηγούμενες ενότητες, στο ETO δεν εμφανίζονται κορυφές φωνονίων ή ευρείες ζώνες στα φάσματα Raman σε θερμοκρασία δωμάτιου ή χαμηλές θερμοκρασίες σε όλα τα δείγματά μας. Όσον αφορά την τοπική δομή, το ETO φαίνεται να είναι διαφορετικό από το STO. Η απόσταση Eu-Ti δεν δείχνει την έντονη διπλή κορυφή του STO σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες [3], που προφανώς υποδηλώνει λιγότερη διαταραχή στην θέση του οξυγόνου στο ETO. Αυτό θα δικαιολογούσε την απουσία φαρδιών κορυφών στο φάσμα Raman σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά δεν μπορεί να εξηγήσει την απουσία κορυφών Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες στην τετραγωνική φάση. Από τα λίγα δεδομένα που υπάρχουν για την τοπική δομή του ETO, φαίνεται ότι τα άτομα οξυγόνου καταλαμβάνουν δύο διαφορετικές θέσεις Eu-O, οι οποίες δεν αλλάζουν αισθητά σε ολόκληρο το εύρος 10-280 K [3]. Στο STO οι σχετικές αποστάσεις Sr-O παραμορφώνονται έντονα κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζοντας τρεις τουλάχιστον ατομικές αποστάσεις για να καταλήξει σταδιακά σε μία διευρυμένη κορυφή στο φάσμα EXAFS κάτω από την T_s [3]. Αυτό που προκαλεί απορία είναι η πλήρης απουσία οποιασδήποτε κορυφής στα φάσματα Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες στο ETO. Στη συνέχεια, εξετάζουμε κάποιες εύλογες υποθέσεις που θα μπορούσαν να εξηγήσουν την μοναδική πλήρη απουσία των ενεργών κατά Raman φωνονίων στην τετραγωνική φάση, όπου επιτρέπονται από τη συμμετρία, καθώς και την προέλευση των κορυφών Raman που είδαμε ότι εμφανίζονται υπό τη επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ή μίας υδροστατικής πίεσης.

Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι η δομική αλλαγή φάσης σε μια ομάδα χαμηλότερης συμμετρίας που δεν επιτρέπει ενεργά κατά Raman φωνόνια. Με βάση το indexing των περιθλασιγραμάτων synchrotron XRD των πολυχρυσταλλικών δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία, αλλά και σχεδόν όλων των σχετικών μελετών (όπως η αναφορά [5]) προκύπτει σαφώς ότι μία τετραγωνική μοναδιαία κυψελίδια μπορεί να αναπαραγάγει καλύτερα το περιθλασίγραμμα. Όλες οι πιθανές υποομάδες (συμβατές με τις μετρήσεις XRD) που περιλαμβάνουν περιστροφές των οκταέδρων των οξυγόνων [6] προβλέπουν ενεργά κατά Raman φωνόνια. Από όσα γνωρίζουμε, μόνο μία πειραματική μελέτη υποδηλώνει την απουσία της δομικής αλλαγής φάσης στους 282 K, η οποία προτείνει ένα σχήμα με μετακίνηση των ιοντων Eu και συνύπαρξη μικρής εμβέλειας διαφορετικών χρυσταλλογραφικών φάσεων [7]. Όμως, ακόμη

και σε αυτή την περίπτωση, τα ενεργά κατά Raman φωνόνια δεν μπορούν να αποκλειστούν λόγω συμμετρίας.

Μια άλλη εναλλακτική εξήγηση είναι ότι τα ενεργά κατά Raman φωνόνια υπάρχουν πράγματι, αλλά έχουν υποστεί ισχυρή απόσβεση λόγω αταξίας, κυρίως στις θέσεις του οξυγόνου, το οποίο συμμετέχει σημαντικά στα οπτικά φωνόνια του ETO. Κατά μέσο όρο, μια τέτοια διαταραχή θα πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή αντίθετη περιστροφή των οκταέδρων των οξυγόνων μεταξύ γειτονικών κυψελίδων, σε συμφωνία με τον παρατηρούμενο διπλασιασμό της μοναδιάς κυψελίδας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ήδη δημοσιευμένες πειραματικές μελέτες έχουν τονίσει ότι ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής μπορεί να υπάρξει εγγενής αταξία στο ETO, η οποία επηρεάζει τη δομική αλλαγή φάσης [5]. Όμως, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του STO, η αταξία στις θέσεις των ιόντων οξυγόνου θα προκαλούσε φαρδιές κορυφές Raman ακόμη και πάνω από το T_s , καθώς παραβιάζεται ο κανόνας $\epsilon_{\text{pl}} = 0$. Επιπλέον, η ύπαρξη σημαντικής αταξίας στις θέσεις των ατόμων θα πρέπει να επηρεάζει το πλάτος των κορυφών περίθλασης των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων και να τις διευρύνει σημαντικά κάτι που είναι σε αντίθεση με τις παρατηρήσεις μας. Από την άλλη πλευρά, τα δεδομένα των πειραμάτων EXAFS δείχνουν ξεκάθαρα ότι η αταξία στη θέση του οξυγόνου είναι μικρότερη στο ETO από ότι στο STO [3],[4].

Το γεγονός ότι ένα σχετικά μικρό μαγνητικό πεδίο προκαλεί την εμφάνιση κορυφών Raman σε χαμηλή θερμοκρασία και ο συσχετισμός μεταξύ του εναπομείναντος μαγνητισμού και της εμφάνισης του συγκεκριμένου φωνονίου, καταδεικνύει ότι οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού πρέπει να παίζουν κυρίαρχο ρόλο στο συγκεκριμένο φαινόμενο. Η υστέρηση που εμφανίζεται μετά την αφαίρεση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι μια σαφής ένδειξη της τάσης που δημιουργείται από την ισχυρή αλληλεπίδραση πλέγματος-σπιν εντός κάποιων νανο-περιοχών (*nanodomains*). Αν και το ETO βρίσκεται στην παραμαγνητική φάση, η παρουσία αυτών των μαγνητικών, αλλά τυχαία προσανατολισμένων στο χώρο νανο-περιοχών μοιάζει με τη συμπεριφορά των relaxor ferroelectrics. Στοιχεία δυναμικού μαγνητισμού σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και ισχυρή σύζευξη σπιν-πλέγματος έχουν παρατηρηθεί όπως είδαμε και στα πρώτα κεφάλαια από μαγνητικές μετρήσεις καθώς και μετρήσεις σκέδασης μυονίων και EPR [8],[9]. Αυτές υποδηλώνουν ότι περίπου στα 200 K υπάρχει κάποιο είδος μαγνητική αλλαγή (*magnetic crossover temperature*). Οι μετρήσεις XMCD που πραγματοποιήσαμε μας αποκάλυψαν την ύπαρξη τοπικών μαγνητικών ροπών που επιβιώνουν κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, σε συμφωνία με τις μετρήσεις σκέδασης μυονίων [8],[9] και υποδεικνύουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αλλαγής της παρατηρούμενης μαγνητικής ροπής στους 70 και 200 K. Επίσης, η σαφής επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στη θερμοκρασία μετάβασης της δομικής φάσης [9] και στο αντίστοι-

χο μαλακό ακουστικό φωνόνιο που σχετίζεται με αυτήν [8] αποδεικνύει ότι, οι διακυμάνσεις του σπιν σχετίζονται έντονα με τη δυναμική του πλέγματος. Τα δεδομένα από πειράματα διπλούλαστικότητας υποστηρίζουν σαφώς ότι ένα μαγνητικό πεδίο της ίδιας τάξης μεγέθους με τα μαγνητικά πεδία που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα μας επηρεάζει τη θερμοκρασία μετάβασης της δομικής φάσης [10].

Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, οι μετρήσεις υδριστατικών πίεσης έδειξαν ότι πέρα από μια κρίσιμη υδροστατική πίεση ($\sim 4.1 \text{ GPa}$) ενεργοποιείται ένα ενεργό κατά Raman παρόμοιο με αυτό που προκαλείται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτή η πίεση κατωφλίου συμφωνεί με προηγούμενες μετρήσεις XRD [22],[23]. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να γίνει κατανοητή ως προς τη μείωση των αποστάσεων Eu-Eu και Eu-O-Eu με την πίεση, οι οποίες τροποποιούν τις σταθερές ζεύξης ανταλλαγής σε συμφωνία με τα δεδομένα μαγνητοσυστολής. Επίσης, η αντικατάσταση του Eu^{+2} για Sr^{+2} στο $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ που τροποποιεί τις μέσες αποστάσεις Eu-Eu, υποστηρίζει αυτήν την ερμηνεία. Είναι επομένως λογικό να υποθέσουμε ότι η απουσία των ενεργών κατά Raman φωνονίων προκαλείται από τις «κρυφές» μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

Όπως είδαμε στην ενότητα 3.2.6, υπό την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ο τανυστής Raman θα είναι αντισυμμετρικός [13]. Αυτό οφείλεται στην άρση της συμμετρίας αντιστροφής του χρόνου λόγω του μαγνητικού πεδίου, γεγονός που καθιστά τις ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος μη πραγματικές. Η διαταραχή προκαλεί μείωση της κρυσταλλικής συμμετρίας που ενεργοποιεί ή διαχωρίζει κάποιους εκφυλισμένους κανονικού τρόπους ταλάντωσης. Το ίδιο αποτέλεσμα θα συμβεί εάν το μαγνητικό πεδίο είναι εσωτερικό. Κατά συνέπεια, η Χαμιλτονιανή μπορεί να χωριστεί σε ένα πραγματικό μέρος που αντιστοιχεί στο μη διαταραγμένο κυβικό σύστημα και ένα φανταστικό, γραμμικό (σε πρώτη προσέγγιση) με το (εσωτερικό) μαγνητικό πεδίο [13]:

$$H(B) = H^{(0)} + iH^{(1)}(M) \quad (10.1)$$

όπου οι όροι $H^{(0)}$ και $H^{(1)}$ είναι και οι δύο πραγματικοί και ως M ορίζεται η τοπική μαγνήτιση λόγω του εσωτερικού πεδίου. Η γλεκτρονική πολικότητα θα διαχωριστεί επίσης σε ένα πραγματικό συμμετρικό μέρος $\alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)}$ του αρχικού μη διαταραγμένου κυβικού κρυστάλλου και ενός όρου που προκαλείται από το μαγνητικό πεδίο $\alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(1)}$, το οποίο δεν είναι ούτε συμμετρικό ούτε πραγματικό [13]. Αντίστοιχα, ο τανυστής Raman μπορεί να εκφραστεί ως [13] :

$$\alpha_{\mu\lambda\sigma}(M) = \alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)} + \alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(1)} = \alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)} + ib_{\mu\lambda\sigma\nu} M_\nu \quad (10.2)$$

Υποθέτοντας ότι ο όρος $\alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(0)}$ αντιστοιχεί στην κυβική φάση, όπου δεν επιτρέπονται ενεργά κατά Raman φωνόνια, η τετραγωνική φάση θα προκαλείται

από τις εσωτερικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες ενεργοποιούν τον όρο $\alpha_{\mu\lambda\sigma}^{(1)}$. Η παρουσία δυναμικού μαγνητισμού σε επίπεδο νανοπεριοχών [9] θα μπορούσε να είναι η προέλευση ενός τέτοιου εσωτερικού μαγνητικού πεδίου. Κατά συνέπεια, ο τανυστής Raman θα αποτελείται από τον συμμετρικό όρο που προέρχεται από την κυβική φάση και έναν αντισυμμετρικό που σχετίζεται με το εσωτερικό πεδίο και την τετραγωνική φάση. Με βάση την ανάλυση που παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.2.6 για την ομάδα συμμετρίας σημείου D_{4h} , το γινόμενο Kronecker της μη αναγώγιμης αναπαράστασης της ηλεκτρικής ροπής είναι:

$$\Gamma(M) \times \Gamma(M) = 2A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g + A_{2g} \quad (10.3)$$

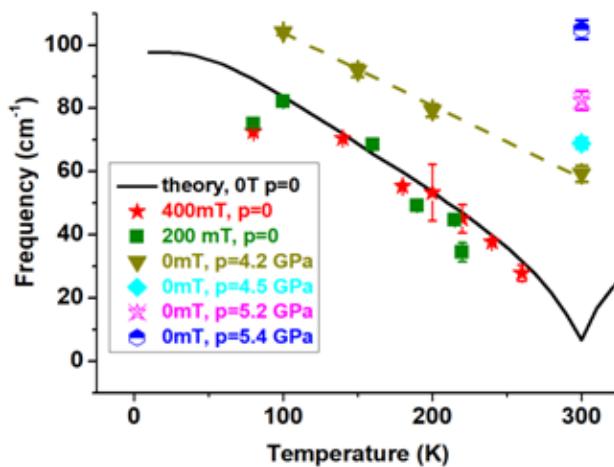
Το καθαρό αντισυμμετρικό μέρος του γινομένου Kronecker είναι $[\Gamma(M) \times \Gamma(M)]_{anisymmetric} = A_{2g}$. Στην περίπτωση της ομάδας συμμετρίας σημείου D_{4h} και ενός αντισυμμετρικού τανυστή Raman, μόνο φωνόνια συμμετρίας A_{2g} είναι ενεργά κατά Raman. Για το ETO τα αναμενόμενα ενεργά κατά Raman φωνόνια φαίνονται στον πίνακα 10.1 και όπως φαίνεται δεν περιλαμβάνουν φωνόνια με συμμετρία A_{2g} . Επομένως, δεν επιτρέπονται ενεργά κατά Raman φωνόνια από τη συμμετρία, υπό την προϋπόθεση ότι ο τανυστής Raman είναι αντισυμμετρικός. Οι μετρήσεις XRD και IR είναι ανεξάρτητες από αυτό το αποτέλεσμα και επομένως η δομική αλλαγή φάσης και τα ενεργά κατά IR φωνόναι θα ανιχνευτούν κανονικά.

Διάνυσμα K	Pm-3m (O_h point group)	I4/mcm(D_{4h} point group)
$\Gamma(0,0,0)$	T_{1u}	$A_{2u} + E_u$
	T_{2u}	$B_{2u} + E_u$
$R(-1/2, 1/2, 1/2)$	R_4^+	$B_{1g} + E_g$
	R_3^+	$A_{1g} + B_{2g}$
	R_1^+	B_{2g}
	R_5^-	$A_{2u} + E_u$

Πίνακας 10.1: Πίνακας αντιστοίχισης των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων της κυβικής και τετραγωνικής φάσης.

Άλλοι περοβισκίτες με ιόντα σπάνιων γαιών που καταλαμβάνουν την κρυσταλλική θέση-A, όπως τα $GdTiO_3$, $SmTiO_3$ και $YTiO_3$, θα μπορούσαν να παρουσιάσουν παρόμοια συμπεριφορά. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος, το ETO είναι ο μόνος από αυτούς τους περοβισκίτες που κρυσταλλώνεται στην κυβική ομάδα συμμετρίας χώρου, Pm-3m χωρίς επομένως ενεργά κατά Raman φωνόνια το καθιστά ένα τέλειο σύστημα για να ανιχνευθεί αυτή η απουσία οποιουδήποτε ενεργού τρόπου Raman σε χαμηλές θερμοκρασίες

λόγω της άρσης της συμμετρίας αντιστροφής του χρόνου. Άλλοι περοβισκίτες που βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε χαμηλότερη συμμετρία, που προβλέπει ενεργά κατά Raman φωνών, δεν θα παρουσιάσουν τέτοια ανωμαλία λόγω τοπικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Σε αυτά τα συστήματα το μαγνητικό πεδίο θα προκαλούσε μόνο μετατόπιση ή διάσπαση των κορυφών Raman, αλλά δεν θα μπορούσε να τις εξαφανίσει. Από την άλλη πλευρά, όπως επισημαίνεται στην αναφορά 47 για $T > T_S$ εάν δεν υπάρχουν ενεργά κατά Raman, ένα μαγνητικό πεδίο δεν μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση τους, γιατί το ETO σε θερμοκρασία δωματίου οι τοπικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις δεν επηρεάζουν το φάσμα Raman. Όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, συσχετίζεται με τις τοπικές μαγνητικές ροπές και δημιουργεί έναν όρο που διατηρεί τη συμμετρία χρονικής αντιστροφής δημιουργώντας ένα συμμετρικό στοιχείο στο τανυστή Raman που μπορεί να ενεργοποιήσει το φωνόνιο που είδαμε (εικόνα 10.1).



Σχήμα 10.1: Σύγκριση της θερμοκρασιακής εξάρτησης των φωνονίων που εμφανίστηκαν με το μαγνητικό πεδίο και την υδροστατική πίεση.

Η αυξημένη θερμοκρασία μετάβασης του ETO σε σύγκριση με το STO θα μπορούσε να εξηγηθεί από το μοντέλο πολωσιμότητας που ενσωματώνει την αλληλεπίδραση σπιν-σπιν και σπιν-φωνονίων [14]. Η πρόσθετη υπόθεση που γίνεται εδώ είναι η τοπική άρση της συμμετρίας αντιστροφής του χρόνου που ενεργοποιεί συγκεκριμένα ενεργά κατά Raman στην τετραγωνική φάση. Η ακριβής μορφή του όρου που σπάει τη συμμετρία χρονικής αντιστροφής και ταυτόχρονα σέβεται την αντιστροφή του χώρου (διαφορετικά, τα ενεργά κατά IR φωνόνια θα ανιχνεύονταν στα φάσματα Raman), είναι αβέβαιη. Θα μπορούσε να είναι ένας κατάλληλος συνδυασμός όρων της μαγνήτισης M , κλίσης ∇ , ηλεκτρικής ή μαγνητικής τοροϊδούς ροπής και πόλωσης [15]. Είναι πιθανώς ένας μαγνητο-

λεκτρικός όρος που σπάει τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου και προκαλεί το διπλασιασμό της θεμελιώδους κυψελίδας [16], αυξάνοντας ουσιαστικά τη θερμοκρασία μετάβασης. Ελλείψει ξεκάθαρων πειραματικών αποτελεσμάτων για την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στο κρυσταλλικό πλέγμα και την δομική αλλαγή φάσης, είναι δύσκολο να οριστικοποιηθεί η μορφή της Χαμιλτονιανής που περιγράφει αυτή την αλληλεπίδραση. Όμως, η σαφής ένδειξη ισχυρής σύζευξης μεταξύ των σπιν και του κρυσταλλικού πλέγματος ακόμη και πάνω από τη θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης [8],[9], υποστηρίζει τη θεωρητική πρόβλεψη ότι αυτή η τετραγωνική παραμόρφωση ενισχύει τη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ ων δεύτερων γειτόνων σε τοπική κλίμακα [24].

Όσον αφορά την επίδραση της υδροστατικής πίεσης, αναμένεται να τροποποιεί την αλληλεπίδραση των σπιν και των σπιν με το πλέγμα. Εάν αγνοήσουμε την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η δομική αλλαγή φάσης δευτέρας τάξης μπορεί να εκφραστεί από την Χαμιλτονιανή $H_{pt}=a(T,p)\xi^2+b\xi^4$ όπου το ξ ορίζει την παράμετρο τάξης (π.χ., η γωνία περιστροφής των οκταέδρων) και p είναι η υδροστατική πίεση. Ο συντελεστής a περιγράφεται από την σχέση $a(T,p)=a_0(T-T_0)-c_1f(M)-[c_2(p-p_0)+c_3(p-p_0)^2]$ και $a_0, b, c_1, c_2, c_3 > 0$. Ως T_0 ορίζεται η θερμοκρασία μετάβασης απουσία του εσωτερικού πεδίου η οποία μπορεί να είναι πολύ χαμηλότερη από την θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως συμβαίνει για το μη μαγνητικό STO και το $Eu_xSr_{1-x}TiO_3$ (Σχήμα 2). Υποθέτουμε ότι ο δεύτερος όρος είναι γραμμικός στο εσωτερικό μαγνητικό πεδίο (που εκφράζεται μέσω της μαγνήτισης M) ή γενικότερα περιλαμβάνει μόνο όρους που οδηγούν στην άρση της συμμετρίας αντιστροφής χρόνου. Υποθέτουμε μια εξάρτηση 2^{hc} τάξης από την υδροστατική πίεση με βάση τις μετρήσεις XRD[23], αλλά οι όροι υψηλότερης τάξης μπορούν να συμπεριληφθούν χωρίς να επηρεαστούν τα συμπεράσματά μας, καθώς θα προκαλέσουν έναν συμμετρικό τανυστή Raman. Για την τιμή του p_0 μπορούμε να υποθέσουμε μια τιμή της τάξης των 2-3 GPa[22],[23]. Είναι πιθανό ότι υπάρχουν όροι που συνδυάζουν τον εσωτερικό μαγνητισμό και υδροστατική πίεση, αλλά δεν θα αλλάξουν την εξήγηση σχετικά με τα αποτελέσματα του Raman. Τόσο τα αποτελέσματα του εσωτερικού τοπικού μαγνητισμού όσο και η εξωτερική υδροστατική πίεση τείνουν να αυξάνουν τη θερμοκρασία μετάβασης σε σύγκριση με το T_0 . Δεδομένου ότι ο όρος που προκαλεί τη μετάβαση φάσης μπορεί να θεωρηθεί γραμμικός στο (εσωτερικό) μαγνητικό πεδίο, ο επαγόμενος τανυστής Raman θα είναι αντισυμμετρικός και η ανάλυση που παρουσιάζεται παραπάνω δικαιολογεί την πλήρη απουσία ενεργών κατά Raman φωνώνια. Εφαρμόζοντας υδροστατική πίεση, η θερμοκρασία μετάβασης αυξάνεται και φθάνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μια κρίσιμη υδροστατική πίεση που αντιστοιχεί σε ~ 4.1 GPa. Ταυτόχρονα, θα προκαλέσει έναν συμμετρικό όρο ως προς την χρονική αντιστροφή στον τανυστή Raman (παρόμοιος με αυτόν που δημιουργείται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο), που προκαλεί την εμφάνιση κορυφών στο φάσμα

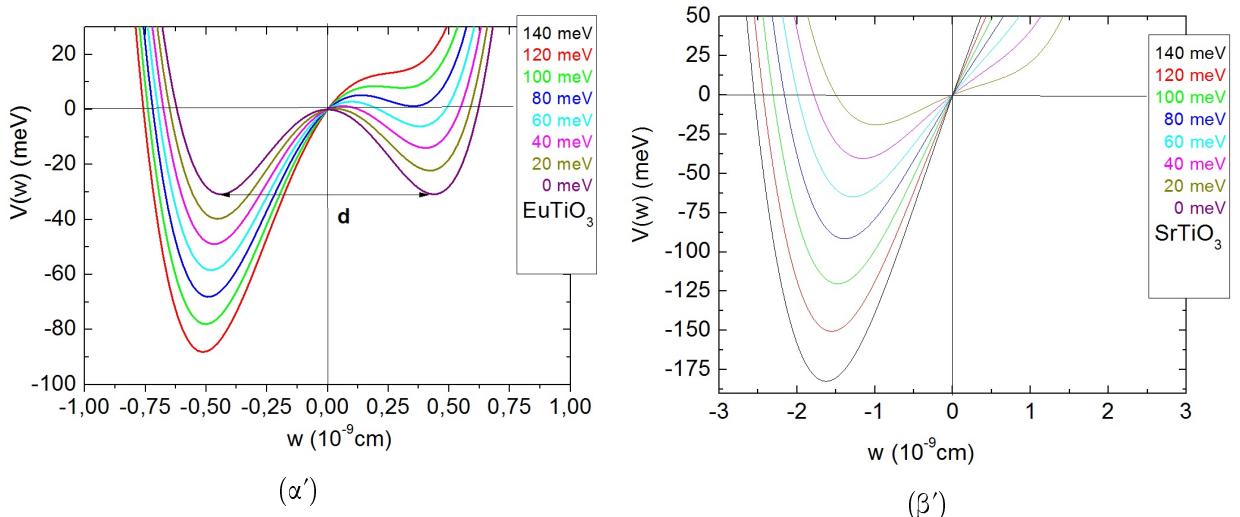
Raman. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου επιδρά στο εσωτερικό μαγνητικό πεδίο δίνοντας έναν όρο αντιστροφής χρόνου που ενεργοποιεί κάποια φωνόνια ενεργά κατά Raman στην τετραγωνική φάση. Η θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης δεν τροποποιείται αισθητά από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (Εικ. 7), αλλά τα πεδία που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις μας δεν είναι αρκετά ισχυρά για να βγάλουμε τελικά συμπεράσματα. Ωστόσο, ένα τόσο απλό μοντέλο εξηγεί πλήρως τις μετρήσεις Raman και το ισχυρό φαινόμενο υστέρησης που παρατηρήσαμε, υποθέτοντας την ύπαρξη μαγνητικών νανο-περιοχών όπου υπάρχει ένα εσωτερικό μαγνητικό πεδίου, οι οποίες επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα πειραμάτων μSR και EPR[8][9]. Πρέπει να επισημανθεί ότι η μαγνητικές νανο-περιοχές πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες ώστε η παράμετρος τάξης της αλλαγής φάσης να μπορεί να οριστεί ενώ η μακροσκοπική μέση μαγνητισμού πρέπει να είναι ελάχιστη.

10.3 Σχετικά με την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το ETO και το STO έχουν κυβική συμμετρία με όλα τα άτομα της θεμελιώδους κυψελίδας να καταλαμβάνουν θέσεις με συμμετρία αντιστροφής. Επομένως και τα δύο είναι μη πιεζοηλεκτρικά. Ωστόσο, όπως είδαμε στο κεφάλαιο 8 η εφαρμογή της τάσης προκαλεί σαφώς μια ισχυρή συρρίκνωση της κρυσταλλικής σταθεράς του ETO (εικόνα 9.22) ήδη σε θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή κοντά στο T_S . Δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της τάσης ήταν μεγαλύτερα σε διαστάσεις από την επιφάνεια του δείγματος, μπορεί να αποκλειστεί μια ισχυρή ανομοιογένεια του πεδίου και συνεπώς δεν μπορεί να είναι αυτή η προέλευση των παρατηρούμενων φαινομένων. Για την ομόλογη ένωση STO, ο συντελεστής ηλεκτροσυστολής Q_h εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι συγκρίσιμος με άλλους περοβισκίτες ($Q_h = 5.0 \times 10^{-2} \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$) [17]. Ωστόσο, για διηλεκτρικά νανοσωματίδια, μια ξαφνική αλλαγή της πόλωσης κατά μήκος της επιφάνειας τους θα μπορούσε να είναι σημαντική [18], καθώς η απόκριση της επιφάνειας σε σύγκριση με τον όγκο είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Αυτό θα οδηγούσε σε πολικές νανο-περιοχές ενσωματωμένους στο κυβικό, κεντροσυμμετρικό περιβάλλον που μοιάζει πολύ με τον ενδογενή (*incipient*) σιδηροηλεκτρικό που εμφανίζει το KTaO₃ που έχει εμπλουτιστεί με Li ή Nb [19]. Για το υμένιο ETO το μέγεθος της εφαρμοζόμενης τάσης είναι της ίδιας τάξης με αυτό που χρησιμοποιείται συνήθως για μετρήσεις του συντελεστή ηλεκτροσυστολής [20]. Δεδομένου ότι τα δεδομένα έχουν ληφθεί επαρκώς κοντά στη θερμοκρασία δομικής αλλαγής φάσης του ETO, αναμένονται μεταβολές του πλέγματος ανάλογες με αυτές που

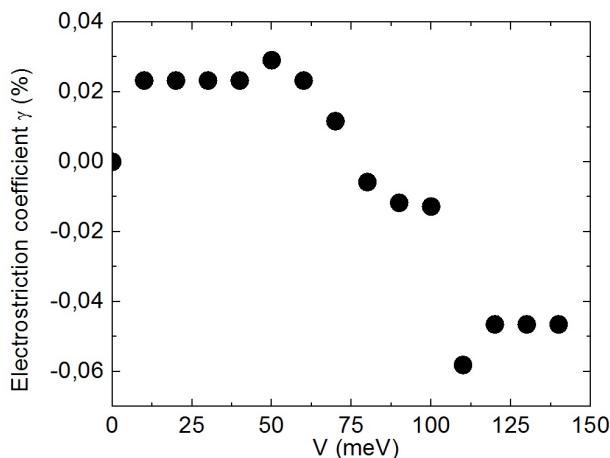
παρατηρούνται στο STO [17] υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου κοντά ή και κάτω από την θερμοκρασία της δομικής αλλαγής φάσης.

Όπως είδαμε το ακτινικό προφίλ της ανάκλασης (001) μπορεί να περιγραφεί με χρήση δύο κορυφών (εικόνα 9.25) οι οποίες διαφέρουν κατά $\sim 0.03\text{ Å}$ (στα 5kV). Ένας τέτοιος διαχωρισμός της κορυφής περιθλασης από μία σε δύο κορυφές με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να συσχετιστεί με μείωση της συμμετρίας. Η μετατόπιση της κορυφής περιθλασης (τόσο αν την περιγράψουμε με μία ή δύο κορυφές) δεν είναι γραμμική σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, αλλά εμφανίζει απότομη αλλαγή πάνω από τα $\sim 2\text{kV}$. Αυτά τα δεδομένα συμφωνούν με την εμφάνιση μιας δομικής αλλαγής φάσης σε μια χαμηλότερη συμμετρία, η οποία προκαλείται από το ηλεκτρικό πεδίο σε ένα μέρος του περιθλόντος όγκου κοντά στην επιφάνεια. Από τα πρώτα κεφάλαια έχουμε υπογραμμίσει ότι παρόλο που το ETO και το STO έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, μια σημαντική διαφορά τους βρίσκεται στο τοπικό δυναμικό διπλού πηγαδιού (*double well potential*) που περιγράφει την περιστροφή των οκταέδρων των οξυγόνων κατά την δομική αλλαγή φάσης. Για το STO είναι ευρύ και ρηχό ενώ για το ETO στενό και βαθύ. Με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου το δυναμικό διπλού πηγαδιού γίνεται ασύμμετρο και παρουσιάζει ένα σταθερό ελάχιστο σε επαρκώς υψηλές τιμές ηλεκτρικού πεδίου. Το χαμηλό ενεργειακό φράγμα στο STO οδηγεί γρήγορα το σύστημα στη μια από τις δύο πλευρές του δυναμικού, αυτό είναι διαφορετικό στο ETO όπου δύο, σχεδόν ισοδύναμα, ελάχιστα παραμένουν σε αρκετά μεγάλες τιμές ηλεκτρικού πεδίου (εικόνες 10.2α', 10.2β').



Σχήμα 10.2: Το δυναμικό διπλού πηγαδιού υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου για το α)ETO και το β)STO.

Προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση πεδίου στην κρυσταλλική δομή, υπολογίζουμε τις πιθανές ελάχιστες αποστάσεις μεταξύ των δύο ελαχίστων του δυναμικού, έτσι όπως διαμορφώνεται με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου ως συνάρτηση του πεδίου και στην συνέχεια το συγκρίνουμε με την αντίστοιχη απόσταση των ελαχίστων για την περίπτωση που το ηλεκτρικό πεδίο είναι μηδέν. Αυτή η προσέγγιση είναι παρόμοια με αυτήν του Uchino [21] όπου χρησιμοποιεί ένα μοντέλο αρμονικά συζευγμένων φλοιών (*harmonic shell model*) για την αξιολόγηση των συντελεστών ηλεκτροσυστολής σε διάφορα οξείδια τύπου ορυσκτού άλατος. Αυτή η μέθοδος ορίζει ως τάση που προκαλείται από το ηλεκτρικό πεδίο την παράμετρο $S1 = [d(E) - d(E=0)] / d(E=0)$, το οποίο απεικονίζεται στην εικόνα 10.3 για το ETO.



Σχήμα 10.3: Ο συντελεστής της τάσης που προκαλείται από το ηλεκτρικό πεδίο σαν συνάρτηση του πεδίου.

Όπως φαίνεται από την εικόνα 10.3 μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου βλέπουμε το $S1$ να αυξάνει, δηλαδή να αυξάνεται η κρυσταλλική σταθερά ελαφρώς με μέγιστο στα 50 meV, αλλά όταν φτάσει στην τιμή κατωφλίου των 75 meV μια σημαντική ηλεκτροσυστολή εμφανίζεται, ακολουθούμενη από μια πολύ σημαντική πτώση πέραν των 100 meV πέρα από όπου η τιμή της $S1$ παραμένει σχεδόν σταθερή. Η μη συνεχής εξάρτηση του $S1$ είναι συνέπεια της αναρμονικότητας του συστήματος. Στην περίπτωση που είχαμε μόνο συνεισφορά από την ηλεκτροσυστολή, δηλαδή απουσία πιεζοηλεκτρισμού, η $S1$ θα ήταν ανάλογη του E^2 το οποίο προφανώς δεν ισχύει για τα αποτελέσματά μας. Ωστόσο, δεδομένου ότι το $S1$ σχετίζεται άμεσα με την πιεζοηλεκτρική σταθερά σε σταθερό πεδίο [22], τα δεδομένα μας δείχνουν ότι ο ETO, κατά μέσο όρο κυβικό σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται πιεζοηλεκτρικό υπό την επίδραση ενός εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου. Συγκρινούντας αυτά τα αποτελέσματα με

εκείνα που φαίνονται στην εικόνα 9.22 προκύπτει ποιοτική συμφωνία. Για το STO δεν είναι προφανές πώς να εξαχθεί το S1, καθώς το διπλό πηγάδι αλλάζει σχεδόν αμέσως σε ένα μόνο πηγάδι όπου η εναλλαγή μεταξύ δυο ελαχίστων από το εξωτερικό πεδίο δεν είναι πλέον δυνατή. Δεδομένου ότι το δυναμικό διπλού πηγαδιού είναι πολύ στενότερο και βαθύτερο στο ETO σε σύγκριση με το STO, συνεπάγεται ότι ο ομοιοπολικός υβριδισμός του p τροχιακού του οξυγόνου με το d τροχιακό του τιτανίου είναι ισχυρότερος στο πρώτο σε σύγκριση με το δεύτερο και μπορεί πιο εύκολα να συζευχθεί με εξωτερικές διεγέρσεις. Η αύξηση αυτού του υβριδισμού οδηγεί σε συστολή της μοναδιάς κυψελίδας κατά μήκος του δεσμού p-d, δηλαδή μία από τις κατευθύνσεις (100), (010), (001) ενώ πρέπει να μειώνεται η επίδραση του πεδίου κατά τις διαγώνιες διευθύνσεις. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συγκρίσιμο με τη μαγνητοσυστολή στο ETO κατά τη μετάβαση στην αντισιδηρομαγνητική φάση, όπου η αντισιδηρομαγνητική διάταξη των σπιν ευνοεί την αλληλεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων που οδηγεί σε συστολή πλέγματος, ενώ η παράλληλη διάταξη των σπιν που προκαλείται από ένα μαγνητικό πεδίο έχει σαν αποτέλεσμα στην διαστολή του πλέγματος [23]. Και τα δύο φαινόμενα, η εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου σε χαμηλή θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο σε υψηλή θερμοκρασία έχουν την προέλευσή τους στη δυναμική αλληλεπικάλυψη των εμπλεκόμενων ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων. Συνοψίζοντας, η μελέτη μας έδειξε ότι ένα ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται σε ένα κυβικό, παραηλεκτρικό, υμένιο ETO μπορεί να προκαλέσει μετάβαση φάσης σε μια πιεζοηλεκτρική φάση, κοντά στην επιφάνεια του, λόγω του αυξημένου υβριδισμού των p-d τροχιακών που προκαλείται από την ηλεκτροσυστολή. Η ύπαρξη ενός κρίσιμου ηλεκτρικού πεδίου για την πρόκληση αυτής της μετάβασης αντιστοιχεί στη μετάβαση του στενού δυναμικού διπλού πηγαδιού σε ένα μόνο πηγάδι που σημαίνει μεταβολή της με θέση του T_i εκτός του κέντρου αντιστροφής και πιθανές πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες διευρύνουν ουσιαστικά το πεδίο εφαρμογών του ETO.

Βιβλιογραφία

- [1] R. Migoni, K.H. Rieder, K. Fischer and H. Bilz, Ferroelectrics 13, 377 (1976).
- [2] A. Ansproks, J. Timosenko, D. Bocharov, J. Purans, F. Rocca, A. Sarakovskis, V. Trepakov, A. Dejneka, and M. Itoh, Ferroelectrics 485, 42 (2015).
- [3] A. Ansproks, C. Marini, T. Miyunaga, B. Joseph, A. Kuzmin, J. Purans, J. Timosenko, A. Bussmann-Holder, Rad. Phys. Chem. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.026>.
- [4] M. Fischer, A. Lahmar, M. Maglione, A. San Miguel, J.P. Itie, A. Polian, F. Baudelet, Phys. Rev. B 49, 12451 (1994).
- [5] M. Allieta, M. Scavini, L.J. Spalek, V. Scagnoli, H.C. Walker, C. Panganopoulos, S.S. Saxena, T. Katsufuji, and C. Mazzoli, Phys. Rev. B 85, 184107 (2012).
- [6] C.J. Howard and H.T. Stokes, Acta Cryst. B 54, 782 (1998).
- [7] D. Bessas, K. Z. Rushchanskii, M. Kachlik, S. Disch, O. Gourdon, J. Bednarcik, K. Maca, I. Sergueev, S. Kamba, M. Ležaíć, and R. P. Hermann, Phys. Rev. B 88, 144308 (2013).
- [8] A. Bussmann-Holder, Z. Guguchia, J. Köhler, H. Keller, A. Shengelaya and A.R. Bishop, New Journal of Physics 14, 093013 (2012).
- [9] Z. Guguchia, H. Keller, R.K. Kremer, J. Köhler, H. Luetkens, T. Goko, A. Amato, and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. B 90, 064413 (2014).
- [10] A. Bussmann-Holder, K. Roleder, B. Stuhlhofer, G. Logvenov, Scientific Reports 7, 40621 (2017).
- [11] P. Parisiades, E. Liarokapis, J. Köhler, A. Bussmann-Holder, and M. Mezouar, Phys. Rev. B 92, 064102 (2015).

- [12] D. Bessas, K. Glazyrin, D.S. Ellis, I. Kantor, D.G. Merkel, V. Cerantola, V. Potapkin, S. van Smaalen, A.Q.R. Baron, and R.P. Hermann, Phys. Rev. B 98, 054105 (2018).
- [13] E. Anastassakis, E. Burstein, A.A. Maradudin and R. Minnick. Morphic Effects-IV, J.Phys.Chem.Solids 33, 1091 (1972).
- [14] A. Bussmann-Holder, J. Köhler, R.K. Kremer, and J.M. Law, Phys. Rev. B 83, 212102 (2011).
- [15] J. Hlinka, Phys. Rev. Lett. 113, 165502 (2014).
- [16] R.S.K. Mong, A.M. Essin, and J.E. Moore, Phys. Rev. B 81, 245209 (2010).
- [17] H. J. de Jong, M. Glasbeek, Solid State Comm. 28, 683 (1978).
- [18] P. Zubko, G. Catalan, and A. Tagantsev, Annu. Rev. Mater. Res. 43, 387 (2013).
- [19] J. Toulouse, R. K. Pattniak, Phys. Rev. B 65, 024107 (2001).
- [20] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham, S. J. Jang, J. Mat. Sci. 16, 569 (1981).
- [21] K. Uchino, J. Phys. Soc. Japan 53, 1531 (1984)
- [22] Fei Li, Li Jin, Zhuo Xu, and Shujun Zhang, Appl. Phys. Rev. 1, 011103 (2014)
- [23] P. Reuvekamp, K. Caslin, Z. Guguchia, H. Keller, R.K. Kremer, A. Simon, J. Köhler and A. Bussmann-Holder, J. Phys.: Cond. Mat. 27, 262201 (2015).
- [24] K. Caslin, R.K. Kremer, Z. Guguchia, H. Keller, J. Köhler and A. Bussmann-Holder, J. Phys.: Cond. Mat. 26, 022202 (2014).