

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Навчально-науковий Фізико-Технічний

Інститут

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра прикладної фізики

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Монастирський Г.Є.

(ініціали, прізвище)

(підпис)

«_17_»_червня_2022_р

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали

на тему : «Дослідження енергетичної щільності на поверхні

високотемпературного надпровідного купрату LSCO за допомогою

ARPES методу»

Виконав студент 4 курсу, групи ФФ-81

Гаврилюк Артем Євгенович

(прізвище, ім'я, по-батькові)

(підпис)

Керівник: д.ф.-м.н., проф., академік НАНУ, зав. відділу надпровідності

Кордюк Олександр Анатолійович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент: д.ф.-м.н., зав. відділу теорії магнітних явищ

та магнітної динаміки конденсованих середовищ

Інституту магнетизму НАН України та МОН України,

Голуб Володимир Олегович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у даній дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань

Студент: **Гаврилюк А.Є.**

Реферат

Дипломна робота має обсяг 87 сторінок , містить 75 рисунків, 29 посилань на джерела

Метою данної роботи є отримання монокристалу високотемпературного надпровідника LSCO за допомогою методу плаваючої зони(Traveling Solvent Floating Zone), та дослідження його поверхні на наявність надпровідної щілини, використовуючи ARPES(Angle-resolved photoemission spectroscopy).

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, ARPES, TSFZ, енергетична щілина, поверхнева надпровідність.

ABSTRACT

Thesis has a volume of 87 pages, contains 75 figures, 29 references.

The aim of this work is to obtain a single crystal of a high-temperature LSCO superconductor using the Traveling Solvent Floating Zone method, and to study its surface for the presence of a superconducting gap, using ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy).

Keywords: high-temperature superconductivity, ARPES, TSFZ, energy gap, surface superconductivity.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
<i>Надпровідність та надпровідна щілина.....</i>	<i>6</i>
<i>Надпровідні купрати</i>	<i>14</i>
<i>Псевдощилина</i>	<i>17</i>
<i>Висновок з літогляду та мета роботи</i>	<i>22</i>
<i>Постановка задачі</i>	<i>22</i>
Розділ 2. Експеримент.....	23
<i>Загальні відомості про TSFZ</i>	<i>23</i>
<i>Опис проведеної роботи</i>	<i>28</i>
<i>Загальні відомості про ARPES.....</i>	<i>62</i>
<i>Моделювання спектру ARPES.....</i>	<i>70</i>
РОЗДІЛ 3. Результати та Висновки.....	77
<i>Результати</i>	<i>77</i>
<i>Висновок</i>	<i>83</i>

ВСТУП

111 років, саме стільки часу пройшло з моменту відкриття надпровідності у далекому 1911. Це явище викликало неабиякий інтерес серед науковців, та цілу хвилю пошуків нових надпровідників. Виявилось, що майже всі металічні та інтерметалічні сполуки є надпровідниками за низьких температур. Але попри неабияку зацікавленність науковців жорстока прагматичність підприємств виступила на передній план – енергія, яку необхідно було затрачувати на охолодження надпровідника перевищувала потенційну користь від його використання, що була аннією не вигідно. Справа змінилась 36 років тому, коли у 1986 році була відкрита високотемпературна надпровідність - явище за якого матеріал переходить у надпровідний стан за температури кипіння рідкого азоту – 77К. Це дало новий поштовх для інвестицій у цьому напрямку, оскільки азот є значно дешевшим за рідкий гелій, тому його вже можна розглядати з точки зору економічної доцільності. На даний момент було знайдено багато високотемпературних надпровідників, деякі з яких при певному тиску здатні переходити у надпровідний стан за кімнатної температури, та побудовано цілу низку теорій, котрі описують, у певному наближенні, поведінку електронів у надпровідному стані. Разом з цим, через зменшення розмірів електронних комплектуючих у останні декілька десятиліть фокус дослідників змістився з явищ які відбуваються у об'ємі матеріалу на процеси які мають місце на поверхні. Основну увагу, через практичні міркування, у фізиці надпровідників у останні роки приділяють саме поверхневим явищам, які зазвичай у край відрізняються від явищ у об'ємі.

Метою цієї роботи буде дослідження надпровідної щільності на поверхні високотемпературного надпровідного купрату LSCO, як однієї з найважливіших ознак у фізиці надпровідників.

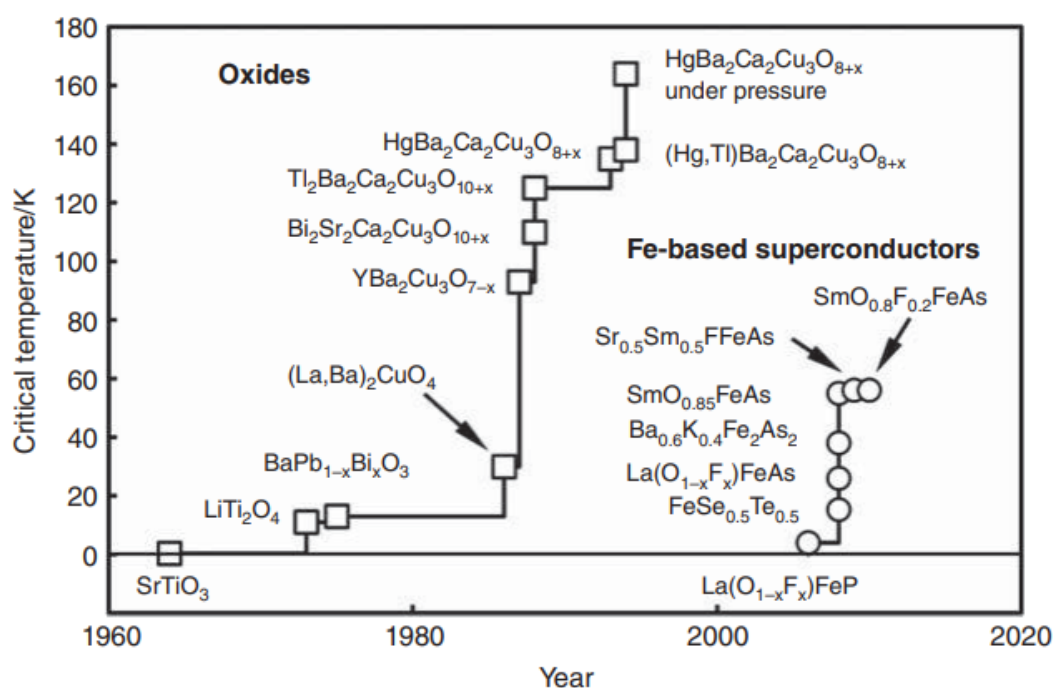
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Надпровідність та надпровідна щілина

Надпровідність як явище було відкрите у 1911 році голландським вченим Хейке Камерлінг-Оннесом при дослідженні провідності ртуті за низьких температур (надпровідного стану вдалось досягти при температурі близько 4.2K). При подальших дослідженнях виявилось що багато металічних та інтерметалічних сполук є надпровідниками.

До 1986 року рекордні температури, за яких можна було спостерігати стан надпровідності, вагалися близько 20K саме для інтерметалічних сполук

У 1986 – 1993 роках було відкрито багато так званих високотемпературних надпровідників. Унікальність відкриття полягала у тому, що температура надпровідного стану «зсувалася» далеко вперед, з 4.2K (температура кипіння рідкого гелію) до 77K (температура кипіння рідкого азоту, який є набагато дешевшим, аніж гелій)



(рис.1 Історія відкриття надпровідників, де по осі ОУ – критична температура, а по осі ОХ – роки. Малюнок взято з [6])

Але чому надпровідник є надпровідником?

Відповідь на це запитання вперше спробували дати брати Лондони, доповнивши рівняння Максвелла так званими рівняннями Лондонів. Ці рівняння враховували такі властивості надпровідників як відсутність опору для постійного струму та абсолютний діамagnetизм. У теорії Лондонів поведінка електронів у надпровіднику розглядалася за допомогою двохрідинної теорії, у якій застосовувалось поняття колективів: колектив електронів які відповідають за надпровідність, та колектив який відповідає за так звану «нормальну» провідність. Густина «надпровідних» електронів повинна прямувати до нуля при температурі, яка рівна критичній (та, за якої надпровідний стан зникає). За допомогою цієї теорії вдалося описати поведінку надпровідника у постійному та змінному електричному полі.

Але за рамками цієї теорії залишалося питання чому надпровідник поводить себе так, як це передбачають рівняння Лондонів?

На зміну теорії Лондонів прийшла теорія Гінзбурга-Ландау, яка враховувала відповідні квантові ефекти. У даному випадку поведінку усіх електронів усередині надпровідника описували за допомогою хвильової функції від однієї просторової змінної, що є наслідком когерентності та узгодженості електронів. Але через те, що ця теорія була побудована на основі теорії Ландау про фазові переходи другого роду, то використовувати її можна лише при температурі, близькій до критичної.

Використовуючи теорію Гінзбурга-Ландау до надпровідних сплавів, Абрикосов у 1957 році створив теорію надпровідників другого роду та передбачив формування вихорового стану.

Але все ж, це була феноменологічна теорія, яка не пояснювала що це надпровідні електрони, і через які ефекти ми можемо спостерігати явище надпровідності.

Частковим рішенням цього давнього питання стала теорія Бардіна-Купера-Шріффера (БКШ). Суть цієї теорії у наступному: нехай ми маємо сферу Фермі, яка повністю заповнена електронами, потім ми вносимо у зразок 2 електрони, з протилежно направленими спінами, та хвильовим вектором, який близький до хвильового вектора сфери Фермі. І якщо після цього, ці два електрони по якійсь причині будуть притягуватись один до одного – вони утворюють зв'язаний стан, так звану «куперівську» пару. Але чому електрони притягаються? Це можна пояснити врахувавши електрон-фонону взаємодію, а саме:

Нехай ми маємо вільний електрон кристалу з хвильовим вектором k_1 .
У якийсь момент часу він збуджує коливання ґратки (фонон, з відповідним хвильовим вектором q):

$$k_1 = k'_1 + q$$

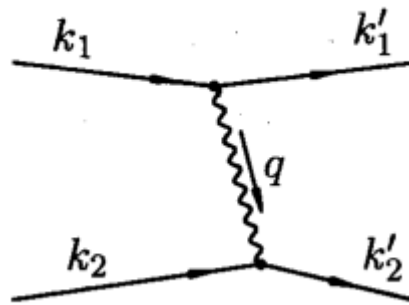
k'_1 – хвильовий вектор електрона після зіткнення з ґраткою

Незабаром після цього, фонон буде поглинений якимось іншим електроном з хвильовим вектором k_2

$$k_2 + q = k'_2$$

Що ми маємо? Спочатку було два електрони, з хвильовими числами k_1 та k_2 , які потім перейшли у стан з k'_1 та k'_2

$$k_1 + k_2 = k'_1 + k'_2$$



(рис.2 Схематичне зображення електрон – фононної взаємодії, малюнок взято з [10])

Це рівняння описує взаємодію між електронами.

Але що це означає у загальному?

У момент, коли електрон з хвильовим числом k_1 переходить у стан k'_1 відбувається коливання електронної густини.

Припустимо, що завдяки цій взаємодії відбулося локальне збільшення електронної густини. Іони почнуть притягатися до локальної області від'ємного заряду, але навіть після того, як вони зкомпенсують його, рух не зупиниться, через порівняно велику масу іонів. І тепер маємо у тому ж місці локальне збільшення позитивного заряду, до якого у свою чергу притягується вже інший електрон з хвильовим числом k_2 . Саме так виникає ефективне притягання між електронами.

У результаті цього, частина електронів сформує куперівські пари, які мають нульовий спин! І такі пари вже підпорядковуються статистиці Бозе-

Ейнштейна, а не Фермі-Дірака, тобто принцип заборони Паулі на них вже не діє! А з цього слідує, що чим більша кількість пар опиниться у певному стані, наприклад основному, то тим більша кількість пар буде намагатися перейти у нього, поки всі пари не опиняться там. Що ми маємо на практиці? При температурі меншій за критичну, пари починають скупчуватись у найнижчому енергетичному стані(так званому основному стані), та чим більше їх там збереться, тим важче буде їх звідти дістати. Це явище називають бозе-конденсацією. Всі частинки, які знаходяться у конденсаті мають спільну хвильову функцію, від однієї просторової змінної. І тут ми приходимо до самого цікавого: протікання такої рідини має бути бездисипативним та надплинним. Бо окремій парі буде ледь не просто розсіятись на дефектах кристалічної ґратки або домішкових атомах, оскільки вони будуть зазнавати «спротиву» від усього колективу.

Підбиваючи підсумки: при температурі $T < T_c$, де T_c – критична температура, електрони групуються у куперівські пари. Конденсат куперівських пар має властивість надплинності. Це означає, що електричний струм у надпровіднику переноситься куперівськими парами, тобто елементарний носій струму має заряд $2e$

А що з високотемпературною надпровідністю? Адже всі ці теорії були побудовані до відкриття у 1986 році високотемпературної надпровідності. Послідовна мікроскопічна теорія високотемпературної надпровідності не створена і до сьогодні. Навіть якщо говорити про механізм притягання між електронами, то є причини припускати, що діло не тільки у електрон-фононному притяганні.

Основною характеристикою, яка визначає властивості надпровідника є ширина його енергетичної щілини. Енергетична щілина є відстанню між основним станом, та спектром збуджених станів. Щоб детальніше зрозуміти її природу необхідно проаналізувати електрони у основному стані.

При $T = 0K$ найменшій енергії відповідає стан, у якому всі електрони займають відповідні місця всередині поверхні Фермі, а усі стани ззовні цієї поверхні є вільними. Такий підхід дає мінімальну кінетичну енергію електронів, проте зовсім не враховує потенціальну енергію взаємодії між електронами (куперівськими парами). Оскільки потенціальна енергія відповідальна за притягання між електронами вона дає від'ємний вклад у повну енергію системи. Але для реалізації цього задуму необхідно, щоб спочатку стан (k_1, k_2) був заповнений, а стан (k'_1, k'_2) був вільний. Оскільки усі стани всередині поверхні Фермі мають бути заповнені, то стан (k'_1, k'_2) повинен знаходитись ззовні поверхні Фермі. А вже потім електрони з

(k_1, k_2) переходять у (k'_1, k'_2) . Тепер мінімальній енергії відповідає «розмазана» поверхня Фермі, а не повністю заповнена, тобто тепер над поверхнею Фермі існують деякі заповнені комірки імпульсного простору, а усередині порожні. Але заповнення комірок має відбуватися попарно, тобто якщо комірка не порожня, то у ній існують електрони з $(k \uparrow, k \downarrow)$.

Важливо те, що мінімум енергії досягається тоді, коли поверхня фермі розмазана на певному енергетичному інтервалі, який дорівнює:

$$2\Delta_0, \text{ де } \Delta_0 \text{ — ширина енергетичної щілини}$$

Розглянемо ситуацію: нехай всередині сфери Фермі є одна незайнята комірка $(q, -q)$, далі у систему вводиться електрон, наприклад у стан q . Теоретично розраховано, що енергія системи у такому разі збільшиться як мінімум на величину Δ_0 (така ситуація можлива коли q знаходиться точнісінько на поверхні Фермі)

З цього слідує, що спектр елементарних збуджень знаходиться на відстані Δ_0 від основного енергетичного стану.

Ще одним важливим для практики наслідком є ситуація, коли спочатку усі стани у середині поверхні Фермі були заповнені, а потім, завдяки певному збудженню, один із електронів пари $(q, -q)$ був переведений у інший стан. Цікавість полягає у тому, що оскільки усі стани всередині поверхні Фермі є заповненими, то у електрона немає вибору, окрім як перейти у збуджений стан, тобто подолати енергетичну щілину рівну Δ_0 . Оскільки інший електрон з пари вимушений покинути основний стан, необхідно витратити енергію, яка також дорівнює Δ_0 . Тобто, щоб розірвати куперівську пару необхідна енергія:

$$E \geq 2\Delta_0$$

Все це справедливо коли матеріал знаходиться при температурі абсолютного нуля ($T = 0\text{K}$), тобто у основному стані. З ростом температури розміри енергетичної щілини зменшуються, тому позначення Δ_0 зберігається лише для нульової температури. Чим пояснюється зменшення розмірів енергетичної щілини з ростом температури? Для розірвання куперівської пари, тобто створення елементарного збудження, необхідна енергія $E \sim 2\Delta_0$, але якщо теплова енергія $k_B T \sim 2\Delta_0$, то значна кількість пар буде розірвана, і в k - просторі буде багато комірок, котрі заповнені елементарними збудженнями (поодинокими електронами).

Але це означає, що ці стани в k - просторі уже не будуть приймати участі у обмінній взаємодії а отже й не будуть вносити вклад у зменшення повної енергії, тобто енергія надпровідника зростає. Ці ж стани не будуть приймати

участі у формуванні надпровідної щілини. Звідси слідує, що чим більше розірваних пар, тим більше елементарних збуджень і тим менша щілина.

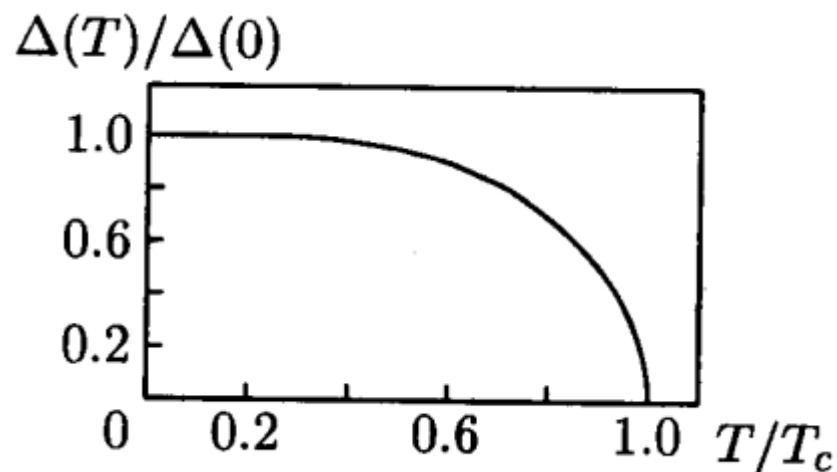
Приймаючи до уваги те, що енергетична щілина зникає при температурі рівній критичній, можна вивести наступне співвідношення, яке буде визначати залежність між критичною температурою, та щілиною:

$$2\Delta_0 = 3.52k_bT_c$$

k_b – постійна Больцмана, T_c – критична температура,
 Δ_0 – ширина енергетичної щілини при нулі температури.

Тобто, знаючи розміри енергетичної щілини можна розрахувати яка критична температура буде у надпровідника!

Згідно з теорією БКШ залежність енергетичної щілини від температури має такий вигляд:



(рис.3 Залежність ширини щілини від температури, малюнок взято з [10])

Усю макроскопічну теорію надпровідності можна вкласти у наступні речення:

Наявність електрон-фононної взаємодії у деяких металах може привести до ефективного притягування електронів. Це призводить до пониження енергії основного стану, який тепер являє собою розмазаний навколо поверхні Фермі розподіл електронів у k – просторі. Спектр елементарних збуджень такого металу має енергетичну щілину. Але тепер необхідно показати, що це стосується саме надпровідників.

З існування енергетичної щілини прямо слідує можливість незатухаючого струму – основна характеристика надпровідників.

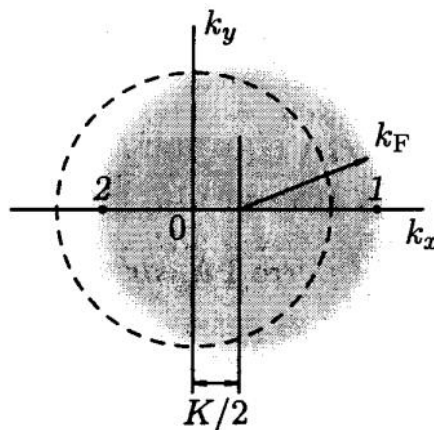
Розглянемо спочатку поведінку електронів у нормальному металі.

При $T = 0$ всі стани усередині сфери Фермі заповненні, а ззовні – пусті.

Нехай у металі присутнє електричне поле у напрямку осі x . Тоді електрони почнуть рухатись у напрямку осі x , що відповідає рівномірному руху сфери Фермі у k – просторі, з відповідним напрямком k_x . Такий рух може тривати нескінченно довго, якщо тільки не враховувати розсіювання електронів на дефектах кристалічної ґратки або примісних дефектах. Але якщо враховувати ці ефекти виявиться, що електрони з найбільшим значенням k_x будуть перестрибувати у вільні комірки k – простору, у результаті чого встановиться динамічна рівновага. Це призводить до того, що не дивлячись на розсіювання електронів на дефектах та інших неоднорідностях кристалічної ґратки, розподіл електронів у k – просторі залишається стаціонарним.

У надпровіднику, на відміну від звичайного металу, при відсутності електричного поля може виникнути певний струм, за умови що усі куперівські пари будуть мати однаковий імпульс $\hbar K$. По аналогії з металом нехай струм тече у напрямку осі x , тобто існує лише x – компонента хвильового вектору: $K = (K, 0, 0)$

Це означає, що розмазана сфера Фермі буде зсунута відносно початку координат у k – просторі на величину $K/2$:



(рис.4 Вигляд розмазаної поверхні Фермі при протіканні через надпровідник малого струму, малюнок взятий з [10])

Проаналізуємо можливі варіанти для електронної пари (1,2) з хвильовими векторами $(\mp k_F + \frac{K}{2})$. Електрону 1, який має найбільшу кінетичну енергію

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_F + \frac{K}{2})^2$$

було б вигідно перейти у стан 2, при цьому понизивши енергію системи на

$$\frac{\hbar^2}{m} k_F K$$

але паралельно з цим, енергія системи збільшиться на величину

$$2\Delta, \text{ де } \Delta - \text{енергетична щилина}$$

З цього слідує, що при достатньо малих струмах (малих K), системі буде не вигідно розривати куперівську пару, бо виграш у енергії $\frac{\hbar^2}{m} k_F K$ буде нижчим ніж відповідний програш 2Δ , тим не менш, такий стан може бути метастабільним, тобто існувати нескінченно довго.

Прикладом може слугувати замкнене надпровідне кільце, у котрому нескінченно довго протікає малий струм. Розірвання такої пари може відбутися лише тоді, коли це стане енергетично обґрунтовано.

Спробуємо оцінити величину критичного струму

Справедливо буде написати, що розірвання пари буде доцільним при:

$$\frac{\hbar^2}{m} k_F K_c \cong 2\Delta$$

де $P_c = \hbar K_c = \frac{2\Delta}{v_F}$ — критичний імпульс пари

Критична швидкість пари:

$$v_c = \frac{P_c}{2m}$$

Звідси слідує що критична густина струму:

$$j_c = n_s e \frac{\Delta}{m v_F}, n_s - \text{густина надпровідних електронів}$$

Тобто є пряма залежність між критичною густиною струму(струм, за якого втрачається стійкість електронних пар) та шириною енергетичної щілини.

Надпровідні купрати

Відкриття Беднорцем та Мюллером того факту, що надпровідність виникає у системі *La-Ba-Cu-O* за температур вищих за 30K, стало початком нової ери у фізиці надпровідників.

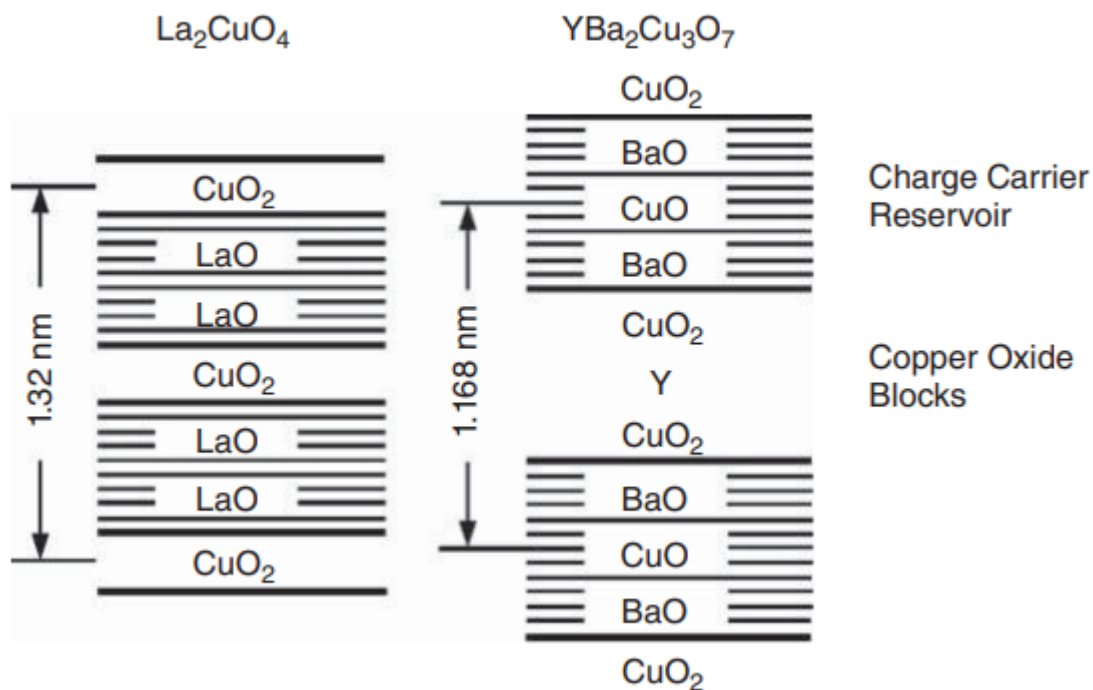
Незабаром після їх відкриття, було з'ясовано, що надпровідною фазою в системі *La-Ba-Cu-O* є *La_{2-x}Ba_xCuO₄* (складний нестехіометричний купрат), який характеризується наявністю площин *CuO₂* у кристалічній структурі. Після цього проводилося багато досліджень, метою яких було знаходження нових купратів, з ще більш високою критичною температурою.

Першим купратом, температура надпровідного стану якого перевищувала температуру кипіння азоту став *YBa₂Cu₃O_{7-x}* з $T_c = 93K$.

Однією з найголовніших характеристик цих складних нестехіометричних оксидів є можливість змінювати щільність носіїв заряду шляхом зміни хімічного складу.

На даний момент світу відомо більше ніж сто надпровідних купратів. У кожному купраті наявна площина *CuO₂* яка й відповідає за надпровідні властивості. У основних сімействах купратів площини *CuO₂* вбудовані між безліччю шарів *LaO*, *BaO*, *TiO*...

Ці шари ізоляційного характеру необхідні для стабілізації кристалічної структури та забезпечення нейтральності заряду. Через шарувату кристалічну структуру фізичні властивості купратів як у нормальному, так і в надпровідному стані дуже анізотропні



(рис.5 Схеми нашарування La_2CuO_4 та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. У з'єднанні лантану між подвійними шарами LaO вбудовані окремі шари CuO_2 . Кожен блок оксиду міді сполуки ітрію складається з двох листів CuO_2 , розділених шаром іонів ітрію. Резервуар носія заряду сформований з двох шарів BaO з вбудованими ланцюгами CuO . Скопійовано з [9])

На даний момент найвищою критичною температурою яку вдалося досягнути для купратів є 138K, для сполуки $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$

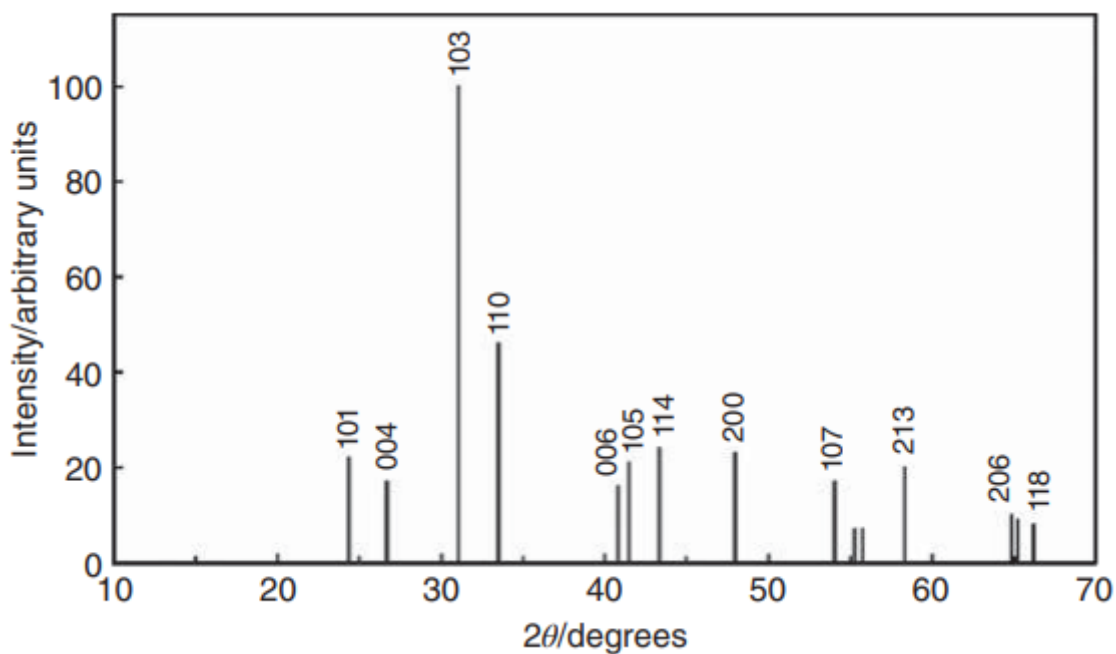
Фізичні властивості купратів залежать від концентрації носіїв заряду в площинах CuO_2 . В ізолюючих вихідних сполуках надпровідних купратів ступінь окиснення атомів міді в площинах CuO_2 дорівнює 2.

Наприклад, надлишок кисню в резервуарах носіїв заряду або заміщення тривалентного лантану двовалентним стронцієм призводить до появи дірок у провідних площинах CuO_2 . Як наслідок, формальна валентність міді в площинах CuO_2 змінюється з +2 до $(2+p)$. У більшості купратів максимальне значення критичної температури досягається для значень p у діапазоні 0,15–0,2. При високих концентраціях носіїв ($p > 0,3$) спостерігається перехід до ненадпровідного металу.

Найбільш важливими сімействами купратів є $(\text{La},\text{M})_2\text{CuO}_4$ (M : Sr або Ba), $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (RE : рідкоземельні елементи ітрію), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ etc.

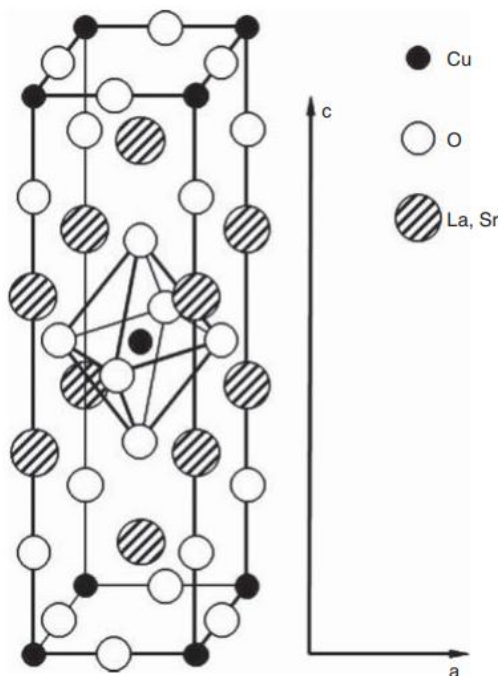
Структура багатьох надпровідникових купратів була визначена за допомогою рентгенівської дифракції. Також за допомогою цього методу можна визначити чистоту фаз у певному зразку, та вдосконалити умови, за яких

синтезується надпровідник. Типова дифракційна картина для $La_{2-x}Sr_2CuO_4$ ($x = 0.15$):



(рис.6 Дифрактограмма для $La_{2-x}Sr_2CuO_4$, [8])

Та модель тетрагональної комірки:



(рис 7. Тетрагональна комірка $La_{2-x}Sr_2CuO_4$, [8])

Характерними ознаками La_2CuO_4 є площини CuO_2 зверху, знизу та в центрі елементарної комірки. Ці квадратні координовані шари CuO_2 є загальною ознакою всіх високотемпературних надпровідних купратів. Струм як у

нормальному, так і в надпровідному стані протікає вздовж площин CuO_2 , які тому називають площинами провідності. У La_2CuO_4 шари CuO_2 розділені ізоляційними подвійними шарами LaO . Як показано для іона міді в центрі елементарної комірки, кожен з іонів міді знаходиться в центрі надзвичайно витягнутого кисневого октаедра. Проте результати розрахунків зонної структури свідчать про малу взаємодію міді з киснем уздовж осі c .

Псевдощилина

У фізиці конденсованого стану псевдощилина описує стан, коли поверхня Фермі матеріалу має часткову енергетичну щілину, наприклад, стан зонної структури, коли поверхня Фермі має енергетичну щілину лише в певних точках. Сам термін був введений у 1968 році Невіллом Моттом, для позначення мінімальної густини станів на рівні Фермі, що виникає внаслідок кулонівського відштовхування між електронами в одному атомі, забороненої зони в неоднорідному матеріалі або комбінації цих явищ.

На даний момент псевдощилина - це термін з області фізики високотемпературної надпровідності, який відноситься до діапазону енергій (поблизу поверхні Фермі), з якими пов'язано дуже мало станів. Це дуже схоже на традиційну енергетичну щілину, яка є діапазоном енергій, у якому немає дозволених станів. Такі щілини «відкриваються» при взаємодії електронів з ґраткою.

Лише певні електрони «бачать» цю щілину, яка має бути пов'язана з ізоляційним станом, існуючим лише для електронів, що рухаються паралельно зв'язкам мідь-кисень. Електрони, що рухаються під кутом 45° до цього зв'язку, можуть вільно переміщуватись по всьому кристалу. Таким чином, поверхня Фермі складається з дуг Фермі, що утворюють кишені з центром на куті зони Бріллюена. У фазі псевдощилини ці дуги поступово зникають по мірі зниження температури до тих пір, поки лише чотири точки на діагоналях зони Бріллюена не залишаться незакритими. З одного боку, це може вказувати на абсолютно нову електронну фазу, яка знищує доступні стани, залишаючи лише кілька для об'єднання в пару та для надпровідності. З іншого боку, подібність між цією частковою щілиною і тим, що знаходиться в надпровідному стані, може вказувати на те, що псевдощилина є результатом попередньо сформованих куперовських пар.

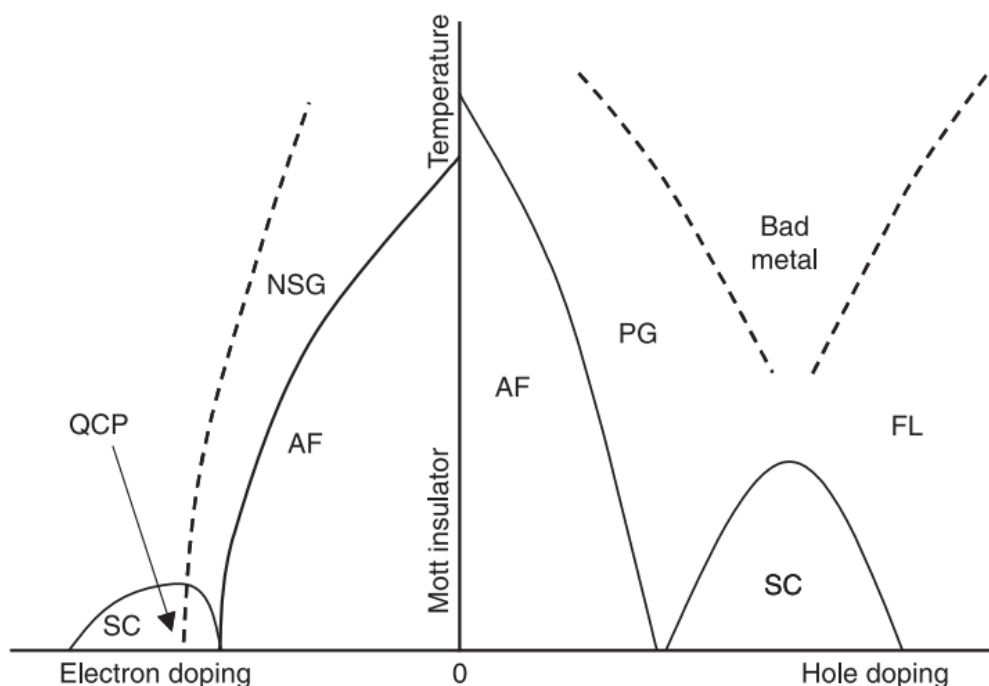
Явище псевдощилини має місце, в основному, у матеріалах з нестачею допування (завелика кількість дірок). У сучасному сенсі псевдощилину

відкрили у 1989 році за допомогою ядерного магнітного резонансу (ЯМР), у матеріалі YBCO.

У металі лінії ЯМР зміщуються внаслідок електронного екранування ядерного моменту, так званий «зсув Найта». Коли утворюється звичайний надпровідник, електрони з'єднуються в куперівські пари в нульовому стані і екранування ядерних імпульсів зникає. Дані ЯМР на YBCO показують, що в той час як зсув Найта зменшується при T_c для оптимально легованих зразків, у слаболегованих матеріалах цей ефект відбувається при температурі T^* значно вище надпровідного переходу.

Оскільки зсув Найта не зникає повністю, це являє собою неповну щілину, або псевдощілину, у спіновій щільності станів. ARPES показав, що спінова щілина не тільки активна в каналі заряду, але також обмежена частинами поверхні Фермі (Norman et al., 1998). Вона відкривається при більш високих температурах уздовж пучкових $(\pi, 0)$ і $(0, \pi)$ напрямків і поширюється в напрямку вузлових (π, π) поблизу T_c . Тимуск і Статт (1999) наголошують на двох важливих моментах щодо псевдощілини: (i) T^* не повністю характеризує псевдощілину, необхідно також враховувати її залежність від k простору; і (ii) кількість збуджень у спіновому та зарядовому каналах еквівалентна.

Серед теорій псевдощілини можна знайти попередньо сформовані пари Купера без фазової когерентності (Lee, 1999), порушення симетрії зі зворотним часом (Varma, 2000), розриви хвиль щільності (Markiewicz et al., 1999), смуги (Fine, 2000).) і фазового поділу (de Mello and Caixeiro, 2004).



(рис.8 Фазова діаграма для електрон-допованих та дірко-допованих надпровідних купратів. AF – антиферромагнітна фаза; SC – надпровідникова фаза; PG – область псевдощілини; FL – фаза Фермі-рідини. В електрон-допованій стороні, NSG – нормальна щілини, протилежна до псевдощілини)

Нормальний стан не так добре охарактеризований, як у матеріалах, легованих дірками. Проте нормальна щілина у цьому стані і справді присутня. Нормальні щілини, які спостерігаються по обидві сторони фазової діаграми мають різне походження (з огляду на поточний стан досліджень у цьому напрямку). У матеріалах, легованих електронами, перетин поверхні Фермі та антиферромагнітної зони Бріллюєна відіграє дуже важливу роль, і ці гарячі точки домінують у фізиці цих систем. Розрив нормального стану в матеріалах, легованих електронами, є наслідком антиферромагнітних флуктуацій. Ця лінія розриву нормального стану, однак, добре визначена і проходить весь шлях до надпровідної зони, що закінчується в квантовій критичній точці (QCP) при $T = 0$.

Прикладами дірко-допованими купратами є $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi2212) та $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)

Загальна фазова діаграма високотемпературних надпровідних купратів з дірками вказує, що вихідні сполуки є ізоляторами Мотта. Легування носіїв заряду в площині CuO_2 швидко руйнує антиферромагнітний стан і встановлює надпровідність. Концентрація носіїв трохи менше 0,2 дірки на одиницю CuO_2 призводить до оптимальної критичної температури. Вище цього оптимального легування критична температура зменшується зі збільшенням щільності носіїв заряду, і, нарешті, при високих рівнях легування ($>0,3$ дірок

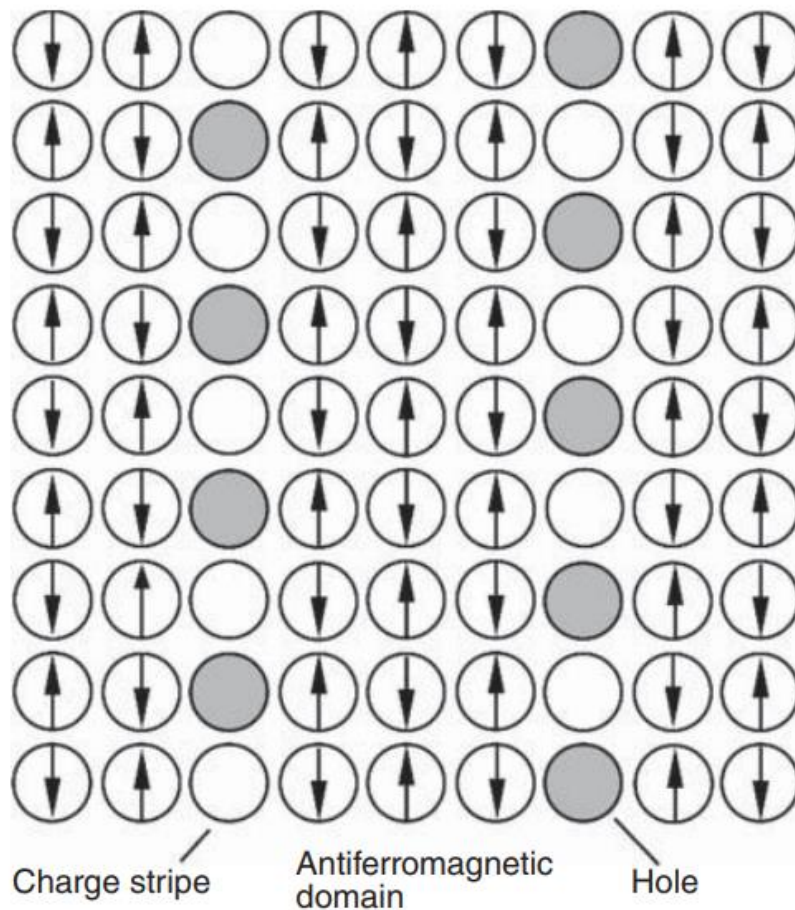
на одиницю CuO_2) купрати не є надпровідними. В області високої щільності носіїв заряду (перелегований або ненадпровідний метал) купрати демонструють поведінку Фермі-рідини. Оптимально леговані купратні надпровідники поведуться по-різному, і їх часто називають дивними металами. На відміну від T^2 квадратичної залежності питомого електричного опору, очікуваної з теорії рідини Фермі, їх питомий опір лінійно зростає з температурою

Наразі зрозуміло, що таке явище як псевдощілина дійсно існує, але що це таке?

Експериментальні результати, отримані за допомогою різних методів, свідчать за правоту різних підходів у описанні псевдощілини. Існує декілька теоретичних моделей для опису псевдощілини у надпровідних купратах. Одна з таких моделей припускає, що куперівські пари існують за температур набагато вищих за T_c . У всякому випадку, ніяка фазова когерентність не може встановитись (через екстримально низьку щільність цих пар). Докази «парування» електронів у куперівські пари було знайдено за допомогою ARPES-у [1-3], кутового магнітоспротиву (AMR) [4], та вимірювання ефекту Нернста [5,6], які свідчать про те, що з огляду на флуктуації, короткоживучі вихори (надпровідні флуктуації) можуть існувати за температур набагато вищих за T_c . З іншого боку, максимальна температура за якої існують ці вихори, значно нижча за температуру існування псевдощілини, і звідси слідує, що не так вже й ясно чи справді некогерентні куперівські пари відповідальні за псевдощілину.

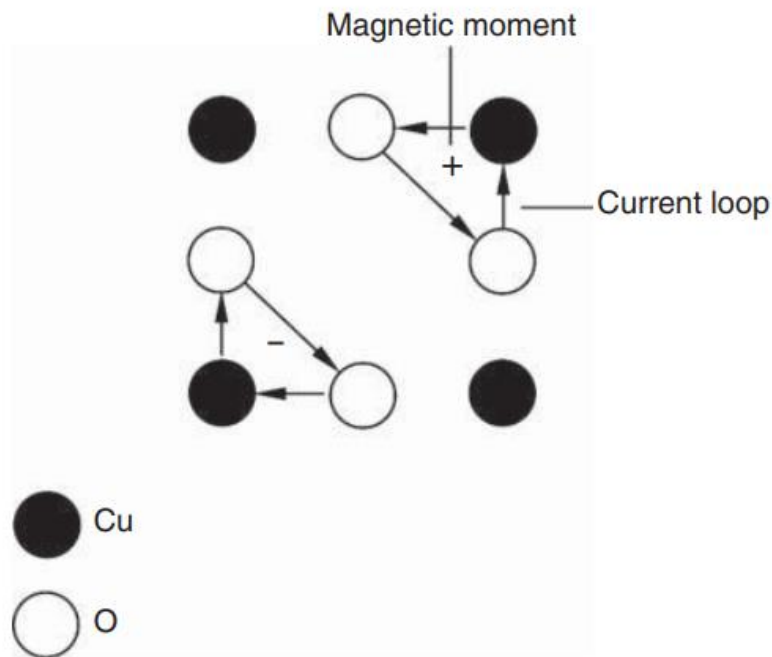
У другому підході вважається, що псевдощілина конкурує з надпровідністю, залучаючи такі явища, як флуктуаційні смуги заряду та незвичайні орбітальні струми. У цьому сценарії смуги заряду та антиферомагнітні домени співіснують. Спіни міді впорядковані всередині антиферомагнітних доменів, а леговані дірки розташовані в смугах заряду. Смуги заряду також діють як межі домену. Повідомлялося про наявність смуг заряду для $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,125$) та інших 214 сполук [11-14].

В принципі, смуги заряду можуть коливатись, а не бути повністю статичними. Флуктуаційні смуги заряду спостерігали за допомогою скануючої тунельної мікроскопії в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ [15].



(рис.9 Ескіз вертикальних зарядових смуг, що діють як антиферромагнітні межі домену. Малюнок взято з [16])

Альтернативне впорядкування в псевдощелевому режимі засноване на петлевих струмах. Петлеві струми протікають у трикутнику, що складається з двох атомів кисню та одного атома міді [18]. Для Hg-1201 було запропоновано більш складні шляхи струму, що включають апікальні атоми кисню [17]. У зовсім нещодавній оглядовій статті Заанена [19] сказано, що в псевдорозриві діє конкуруючий порядок. Близько до оптимального легування ($\approx 0,19$ дірок на CuO_2) псевдощілина зникає. Таку поведінку приписують квантовому фазовому переходу. Одним з дивних аспектів є той факт, що здається можливим, що в псевдощілині може існувати кілька різних екзотичних явищ упорядкування.



(рис.10 Ескіз можливих орбітальних струмів у псевдоцілінному стані. Малюнок взятий з [17-18])

Псевдощілина недостатньо легованих купратів все ще є предметом обговорень. Складність фізики купратів тісно пов'язана з еволюцією поверхні Фермі, яка повністю розвинена в області перелегування, тоді як вона зникає в ізоляторі Мотта. На шляху від ізолятора Мотта до області передопування ARPES спостерігає дуги Фермі та кишень, що збільшуються.

Висновок з літогляду та мета роботи

Не дивлячись на те, що є розуміння процесу утворення надпровідної щілини, однак, доволі часто виникнення надпровідної щілини містить багато відкритих питань, зокрема, питання на рахунок того, чи є на поверхні матеріалу LSCO надпровідна щілина досі залишається відкритим.

Отже, метою данної роботи є з'ясування особливостей утворення надпровідної щілини на поверхні монокристалу LSCO.

Постановка задачі

Отримати за допомогою Optical Traveling Solven Floating Zone монокристал високотемпературного надпровідника LSCO, та дослідити питання наявності

надпровідної щілини на його поверхні. Аналіз провести використовуючи ARPES.

Розділ 2. Експеримент.

Загальні відомості про TSFZ

TSFZ (*Traveling Solven Floating Zone*) – Метод вирощування монокристалів з розплавленої фази. Полягає у «протягуванні» невеликої за розмірами розплавленої зони через об'єм відповідної сировини.

Даний метод використовуються для вирощування монокристалів речовин, які плавляться як конгруентно (склад монокристалу співпадає зі складом матеріалу, з якого його виростили, тобто речовина плавиться без розпаду) так і неконгруентно (плавлення з розпадом). Зокрема вдається вирощувати інтерметалічні, халькогенідні, напівпровідникові, надпровідникові та оксидні кристали.

В TSFZ методі розплавлена зона формується та утримується між двома твердими родами(стрижнями), за допомогою поверхневого натягу.

За допомогою даного методу вдається вирощувати хоч і не великі, зазвичай до 10 міліметрів у діаметрі та 150 міліметрів у довжину, але дуже якісні монокристали, які потім слугують чудовим матеріалом для досліджень. Тобто ціллю даного методу є вирощування нових матеріалів та їх подальшого вивчення, а не вирішення якихось промислових задач.

Також важливо відмітити, що для цього методу немає необхідності у використанні тигелю, що значно спрощує увесь процес.

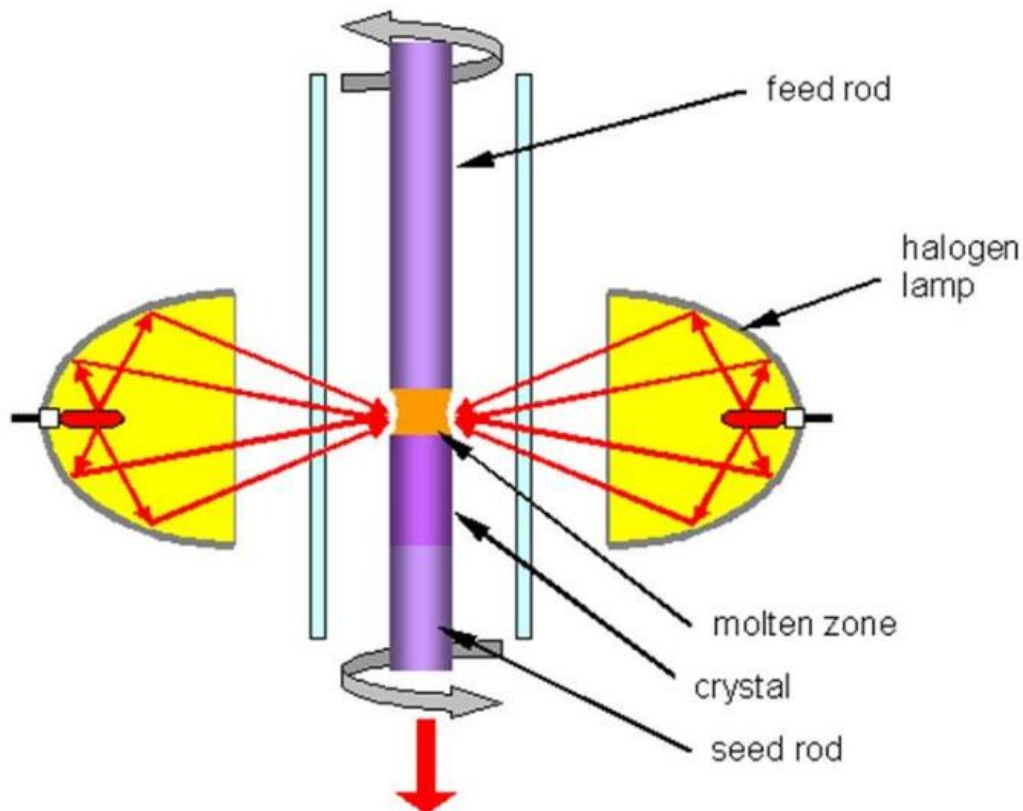
До суттєвих плюсів можна віднести дуже сильний температурний градієнт, який упереджує появу переохолоджених областей, які є навіть шкідливими для формування правильної кристалічної структури.

Температура вирощування може сягати 2500 градусів за Цельсієм (для певних оксидів).

Варто також відмітити певну відмінність у методі вирощування конгруентно на інконгруентно плавких матеріалів. Для вирощування інконгруентно плавких матеріалів використовується розчинник, який кріпиться у верхній

частині фідроду. Він слугує для пониження температури плавлення, тобто є певним запобіжником від розпаду.

У оптичній пічці, яка слугує одним з найкращих інструментів для використання TSFZ методу, міститься 4 параболічних дзеркала, які фокусують світло від галогенних ламп у маленьку ділянку на фіді (розмірами приблизно 2 міліметри).

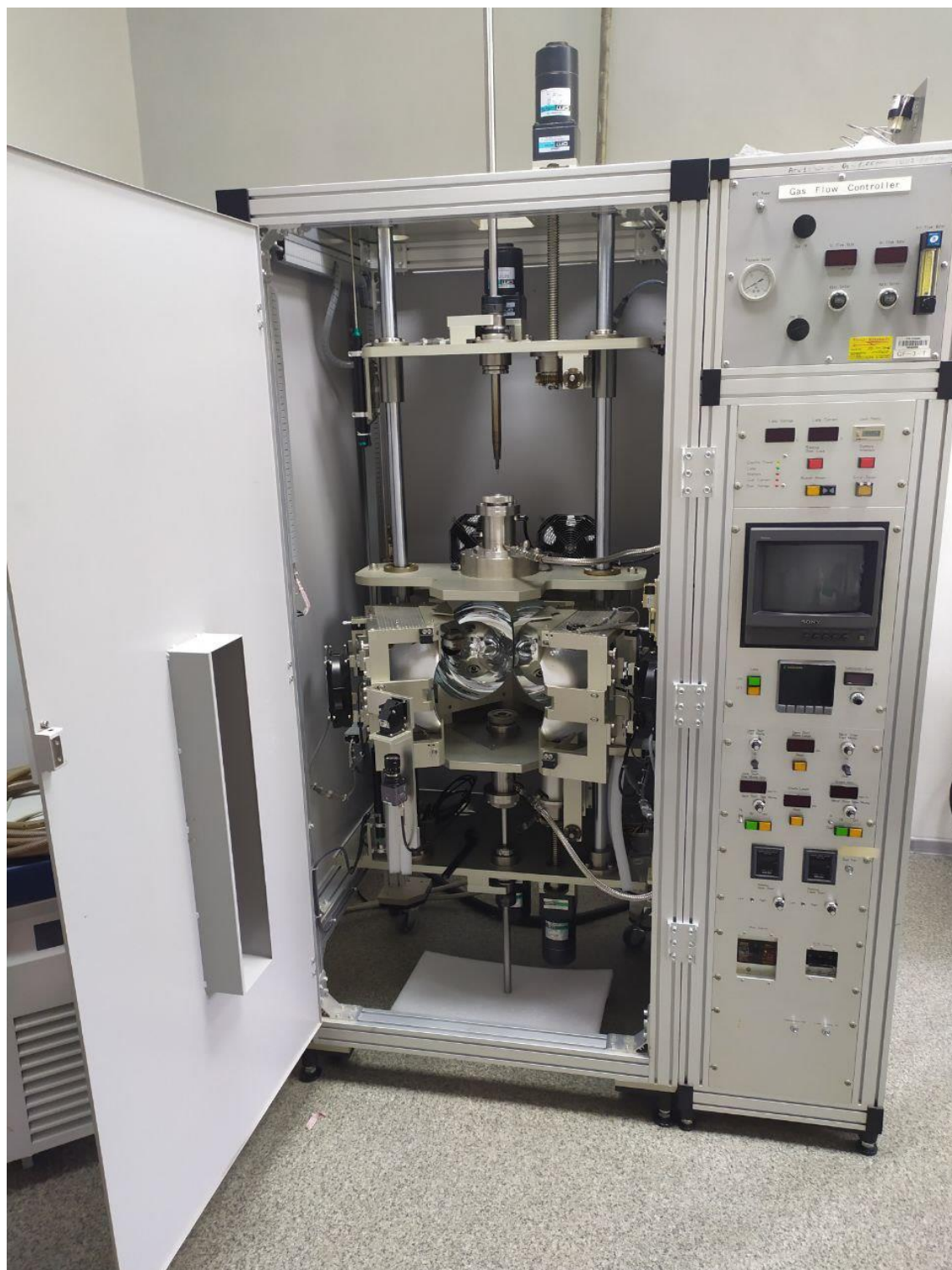


(рис.11 Принцип дії TSFZ методу. Малюнок взято з [20])

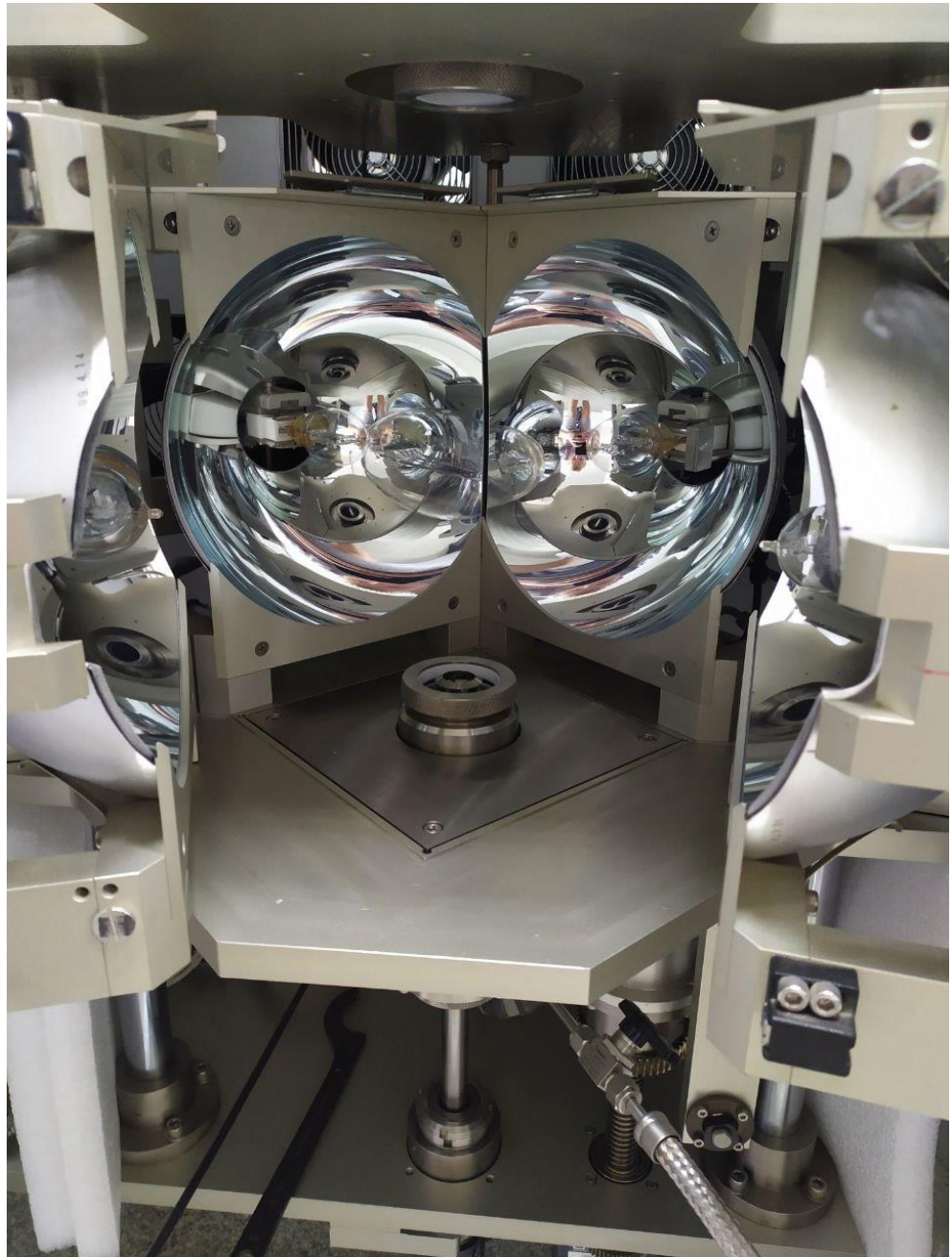
Нижній стрижень зазвичай називають seed rod (з англ. Зерно, або затравка), він є затравочним матеріалом, який формує подальшу структуру кристалу. Від його якості, себто монокристалічності, залежить якість кристалу, який вдасться виростити. Сід кріпиться на спеціальний тугоплавкий штатив, за допомогою тонкої проволочки.

Верхній стрижень називають feed rod (або просто фід, тобто корм), він є матеріалом, з якого й вирощується монокристал. Його хімічний склад має в точності відповідати складу матеріалу, який вирощується. Фід кріпиться у верхній частині, також за допомогою проволочки. Зазвичай у ньому робиться

маленька дірочка, або бороздка, котра й слугує місцем кріплення
У більшості випадків є доцільним вирощувати монокристали у атмосфері інертних газів, для цього використовується спеціальна кварцева колба, яка повністю герметизує простір, та чудово пропускає випромінювання, у кому знаходяться фід та сід. За допомогою такої системи є можливість проводити ріст при тиску до 10 атмосфер.



(рис.12 Фото оптичної пічки FZ-T-10000-H для TSFZ – методу. Фото з власного архіву)



(рис.13 Оптична піч для вирощування монокристалів. На зображенні видно 4 лампи, 4 дзеркала, герметизуючі пластикові накладки, шaftи для кріплення фідродів, трубку по якій відбувається нагнітання газу всередину і тд. Фото з власного архіву)

Під час вирощування дуже важливим є забезпечення рівномірного розподілу розчинника усередині розплавленої зони. Для цього використовується можливість обертання фіда та сіда. Є багато методик та емпіричних правил які стосуються напрямку та швидкості обертання.

Доцільно використовувати цей метод (у купі з іншими характеризуючими методами, наприклад як диференційним термальним аналізом (DTA), або дифракцією гамма – променів), для побудови та дослідження фазових діаграм.

Темпи вирощування, якої можна досягти використовуючи оптичну піч ,не можна назвати надзвичайно швидкими. Зазвичай середня швидкість становить 0.6 міліметра у годину. Тобто на вирощування середньостатистичного кристалу довжиною 100 мм знадобиться 166.6 години, або майже 7 днів. Але винагородою за такі втрати часу слугує надзвичайно висока якість кристалу.

Дуже цікавим фактом у вирощуванні монокристалу за допомогою розчинника є те, що останній зовсім не витрачається, і у результаті отримують чистий матеріал без домішок.



YFeO₃

High speed Faraday optical switchers



SrCu₂(BO₃)₂

Quasi-2D spin system. A physical realization of the Shastry-Sutherland model



LaCoO₃

Studies of the spin-state transitions in cobalt



YMnO₃

Spin fluctuations in a stacked triangular antiferromagnet lattice



CaVO₃

Surface structure-electron correlation effects (e.g. tilting of the octahedra)



Nd_{0.33}Sr_{0.66}FeO₃

Pressure-induced charge disproportionation of iron



LuFe₂O₄

High-temperature multiferroics



Na_xCoO₂

When water doped- superconducting



La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Colossal magnetoresistivity



La_{2-x}Sr_xCuO₄
superconductor

*(рис.14 Приклади вирощених за допомогою TSFZ – методу кристалів.
Малюнок взято з [20])*

Але у цього методу, як і у всякого іншого, є свої недоліки та межі застосування, серед яких неможливість вирощувати матеріали з: високим тиском пари, малою силою поверхневого натягу, високою в'язкістю, також матеріали, які після охолодження зазнають фазового переходу, тому що після вирощування мають властивість одразу ламатися.

Опис проведеної роботи

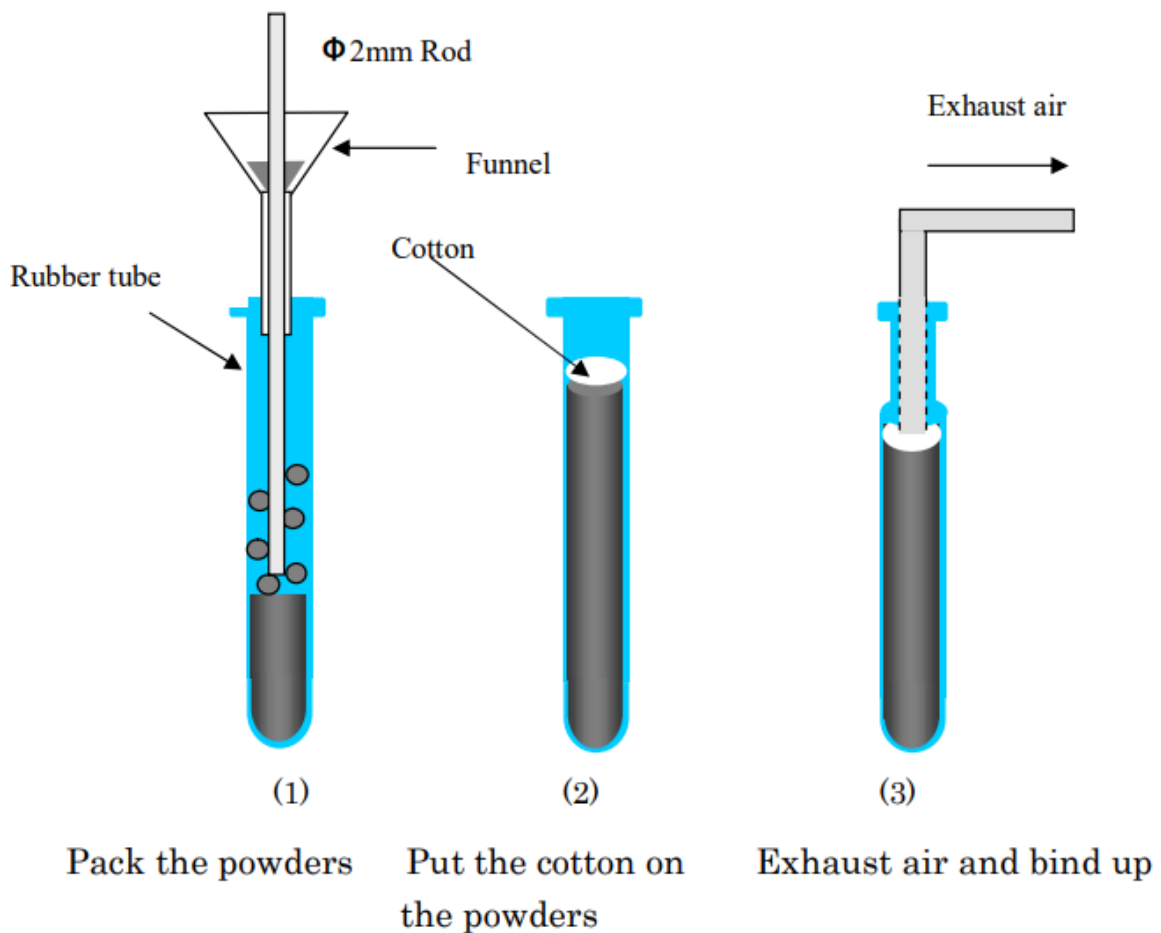
Перший крок у вирощуванні це підготовка фідрода та затравки. У своїй роботі замість затравки я використовував такий самий фідрод. Для створення фідроду використовується дрібнозмелений порошок – шихта.



(рис.15 Шихта у ступці)

Шихту, перед початком пресування у фідрод, необхідно розмолоти за допомогою ступки. Це робиться для того, щоб позбутися твердих скупчень, які можуть утворитися поки з порошком ніхто не працює. На фото зверху показана шихта після розмелювання. Вона має бути однорідною, без твердих фракцій.

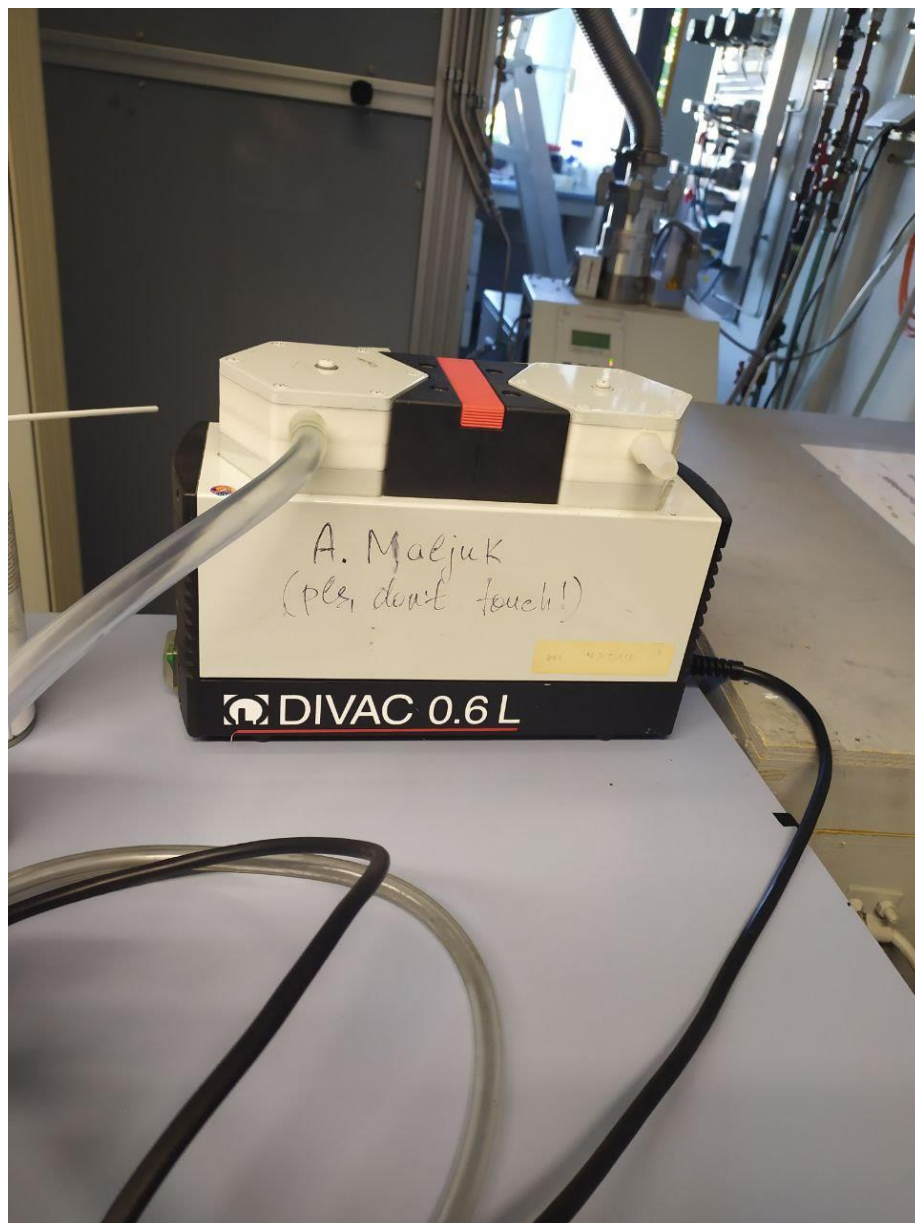
Далі необхідно утрамбувати шихту у звичайну циліндричну резинову кульку, використовуючи м'язи рук. Трамбування слід робити як можна щільніше, бо від цього на пряму залежить міцність фідроду. Також слід дотримуватись, по можливості, однакового діаметру, щоб потім менше спилювати. Набивати необхідно трохи с запасом, наприклад якщо є намір отримати кристал довжиною 10 см, та діаметром 0.7 см, то необхідно набивати кульку довжиною 12 см на 1 см у діаметрі. Це пов'язано з тим, що на протязі подальших операцій виникає необхідність десь-щось відрізати або зішліфувати, не говорячи про те, що шихта буде ущільнюватись під час проходження пресу та пічки.



(рис.16 Демонстрація процесу набивки кульки порошком. Перша картинка зліва(1) ілюструє наповнення та трамбування шихти у ємність, середній рисунок показує технологічне рішення – шматок бавовни, котрий необхідний

аби порошок не потрапляв у вакуумний насос, на рисунку (3) зображено процес відкачки повітря з кульки. Рисунок взято з [21])

Наступний крок полягає у позбавленні кульки від надлишкового повітря, за допомогою вакуумного насосу низької потужності. З досвіду можемо сказати, що можна використовувати й звичайний медичний шприц на 50 кубічних сантиметрів. Процедура полягає у наступному: необхідно натягнути кульку на носик вакуумного насосу (попередньо не забувши покласти усередину шматок бавовни), ввімкнути його на мінімально можливу швидкість та залишити на 20 хвилин. У випадку якщо насоса немає, можна використовувати шприц, кроки аналогічні. Для фіксації шприца рекомендуємо використовувати медичні ножиці.



(рис.17 Вакуумний насос для відкачки повітря на 0.6 л/хвилина)

Далі кулька поміщується у гідравлічний прес, у якому робочим тілом є звичайно дистильована вода. Тиск, який вдається створити таким чином сягає 5000 атмосфер.

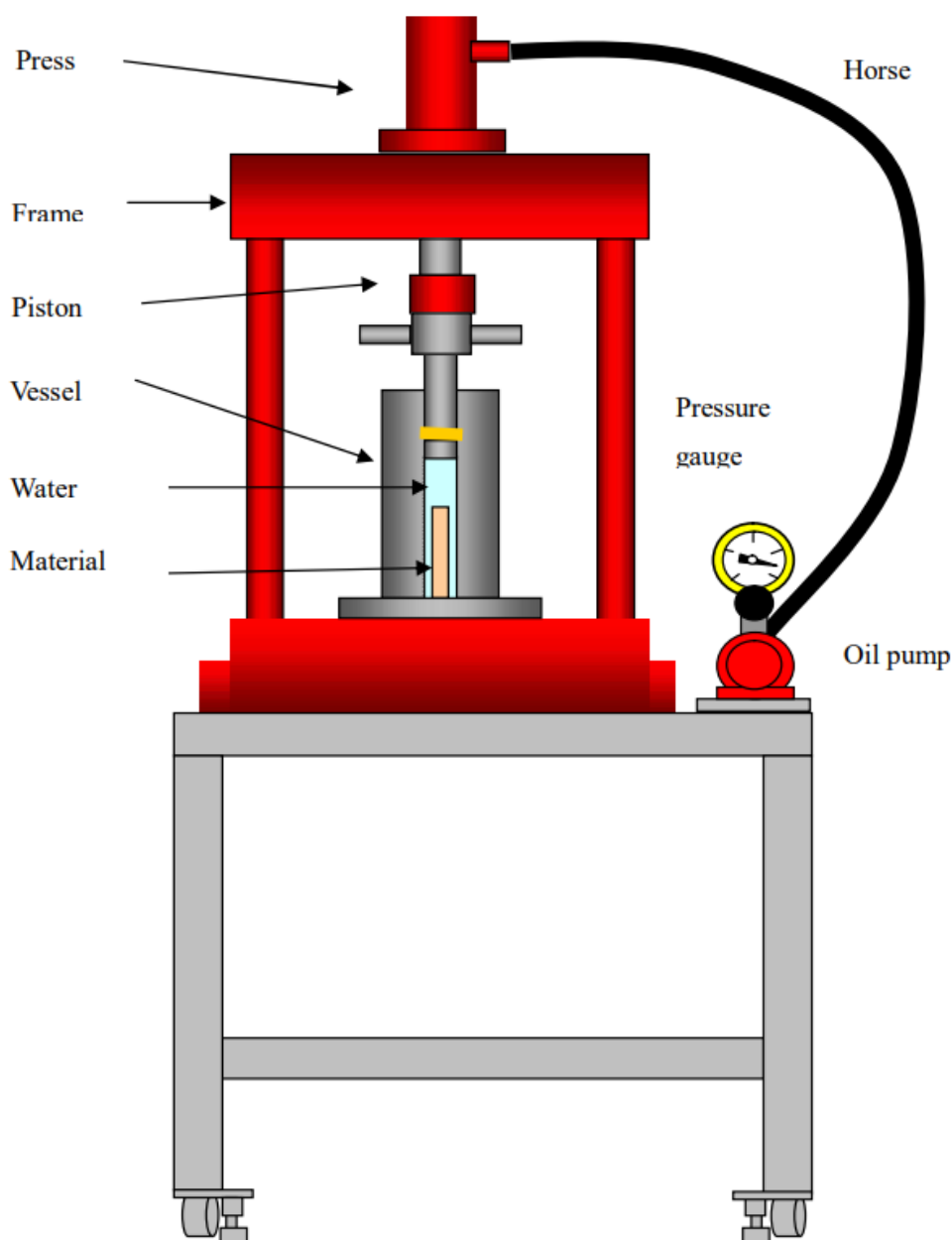
Відпресовку своєї шихти я проводив при тиску 2500 атмосфер, тримаючи зразок при максимальному тиску приблизно 10 секунд.



(рис.18 Гідростатичний прес з водою у якості робочого тіла. Максимальне значення тиску – 5000 атмосфер)

Для розташування кульки усередині пресу використовувалася циліндричної форми упаковка, у котру поміщалася сама кулька. Таке рішення дозволяє доволі просто виймати та поміщати усередину зразки.

Отриманий циліндр був довжиною 92 міліметри та мав діаметр 8.6 міліметри.
(((Вставити ФОТО упаковки від ліків у котрій відбувалося занурення)))



(рис.19 Схематичне зображення принципу роботи преса.)

Після того, як кулька виймається з пресу її необхідно просушити та дуже делікатно розрізати (особисто я використовую для цього гострі ножиці або скальпель). Якщо набивка та пресування були не дуже якісні – велика ймовірність того, що фідрод зламається на декілька частин ще до того як встигнете дістати його з кульки.



(рис.20 Щойно відпресований фідрод поміщений до тигля. Пресування було не достатньо задовільним та й як наслідок він зламався на дві частини)

Наступний крок це зробити у фідроді наскрізну дірку(діаметром приблизно 1 міліметр), за допомогою маленького свердла. Саме за допомогою цього отвору у подальшому фідрод буде кріпитися до відповідного гачка на шафті.



Bore a hole using drill
(diameter $\sim 1\text{mm}\Phi$)



Thread the platinum wire

(рис.21 Ілюстрація отвору, котрий необхідно зробити у фідроді. Малюнок взято з [21])

Альтернативою до такого кріплення є маленька бороздка (приблизно 1-1.5 міліметри у ширину), яка робиться вузьким надфілем навколо всього стержня. Такий тип кріплення має свої переваги, які проявляються у подальшій центровці стержня.



(рис.22 Стержень з відповідною горизонтальною боріздкою, ширина котрої, зазвичай, підбирається під діаметр проволочки, котру планується намотувати на нього)

Після цього фідрод необхідно відпалити у муфельній печі.

Найбільш загальними є два типи пічок для цього – горизонтальні, у котрих фідрод банально кладеться у тигель, та вертикальні, у котрих фідрод підвішується за новозроблений отвір та не доторкається до стінок тигля.

Згідно мого досвіду другий варіант набагато зручніший за перший, бо не приходится відривати стрижень від поверхні тигля, до якої він постійно пристає. Та й процес поміщення зразка у вертикальну піч є об'єктивно зручнішим за горизонтальний варіант.



(рис.23 Приклад тигля для вертикального відпалювання. Жірdochка зверху використовується для закріплення на ній фідродів. Важливо зазначити, що

ніякого іншого контакту, аніж контакт проволочки та тигля, не відбувається, тобто фідродри просто підвішені усередині тигля, без контакту до нього)



(рис.24 Вертикальна муфельна піч. Тигель зі зразками ставиться усередину, на спеціальну підставку)

Фідрод поміщується у пічку на 24 години, при температурі 1200 градусів за Цельсієм, в атмосфері повітря.

Нагрівання та охолодження здійснюється поступово, з 1000 до 1200 градусів за Цельсієм піднялися за 12 годин.

Мета даної процедури – позбутися від залишків кисню усередині стержня та ущільнити його структуру. Якщо усередині фідрода залишиться повітря – це може призвести до розірвання зони, що є фатальним для росту.



(рис.25 Муфельна піч горизонтального типу. Зразки поміщаються усередину пічки в тиглях, тобто є контакт поверхні тигля та роду)



(рис.26 Тигель для горизонтальної пічки. Дуже часто виходить так, що зразок припікається до тигля і останній при спробі вийняти фід попросту ламається. Ще проблемою є те, що тиглів великих розмірів зазвичай бракує, що робить використання горизонтальної муфельної печі ще тією справою)

Після відпалювання стрижні доволі суттєво втрачають у розмірах, якщо казати про довжину, то на 10 см втрачається 5-10 міліметрів.



(рис.27 Стрижні після відпалювання)

Слід зазначити, що приведені на рисунку зверху стрижні є доволі непоганими, порівняно з:



(рис.28 Приклад далеко не найкращої партії заготовок)

Насправді така не дуже гарна на перший погляд форма ще не є вироком для цих зразків, бо їх завжди можна «підігнати» під певні розміри за допомогою шліфувальної машини або звичайного наждачного паперу високої зернистості. На даному етапі фідрод є вже доволі міцним, тому можна не боятися його зламати.



(рис.29 Шліфувальна машинка для обробки зразків)

За допомогою такої машинки та спритності пальців можна отримати справді непоганні, майже ідеальні циліндри. Також у неї організована подача води, щоб не забивати диск.

Найголовнішою особливістю є надзвичайно великий діапазон обертання. З 10 обертів на хвилину до 500. Особисто я завжди працював на швидкості 10-30 обертів на хвилину, цього цілком досить.



(рис.30 Зразки після шліфування)

Після цього необхідно приплавити розчинник(у нашому випадку CuO , який також є спочатку у вигляді порошку, який ми у подальшому пресуємо та аналогічно до фідроду віджигаємо у пічці, але вже при нижчих температурах, приблизно 900 градусів за Цельсієм) до фідроду. Це робиться з метою понизити температуру плавлення та уникнути розпаду матеріалу на окремі компоненти.

Успішність приплавлення розчинника до фідроду залежить найбільшим чином від площі контакту між розчинником та фідродом. Чим вона більша – тим більша імовірність того, що приплавлення відбудеться.

Щоб збільшити поверхню контакту насамперед необхідно переконатись що площини які торкаються одна одної максимально рівні, без перепадів та сколів. Один з методів це зробити за шліфовка поверхонь за допомогою наждачного паперу, але це не є найкращим вибором. Ідеально для цих цілей підходить різак, такий як на фото нижче:



(рис.31 Різак зі спеціальним кронштейном для кріплення фіду або сіду)

За допомогою такої машини вдається ідеально вирівнювати поверхню контакту між сідом та фідом. Механізм доволі простий: необхідно закріпити стрижень у відповідному місці на кронштейні(обгорнувши його попередньо у звичайні паперові рушники, щоб при затисканні не виникла тріщина), включити машинку на мінімальну швидкість та почати відрізання,

паралельно поливаючи місце різку спиртом(для унеможливлення потрапляння абразиву на місце різку та охолодження)

З розчинником виконуються аналогічні дії

Після цього можна виймати зразок та переходити до подальших дій.

Приплавлення проходить наступним чином. Необхідно фідрод помістити замість сіду, зверху покласти розчинник та навести на місце їх контакту фокус дзеркал, почекати поки виникне розплав та одразу знизити потужність. Це доволі нестабільна у плані опису робота, бо з кожним фідом та кожним розчинником усе відбувається по різному, вгадати який саме спосіб спрацює саме зараз доволі важко. Ми діяли наступним чином: доволі повільно змінювали температуру (приблизно 1% у 3 хвилини) та уважно слідкували за будь-якими змінами. Якщо зміни були схожі на появу розплаву, то необхідно було зовсім трохи почекати та знизити потужність на 1-2%, та подивитись що буде коїтись далі.



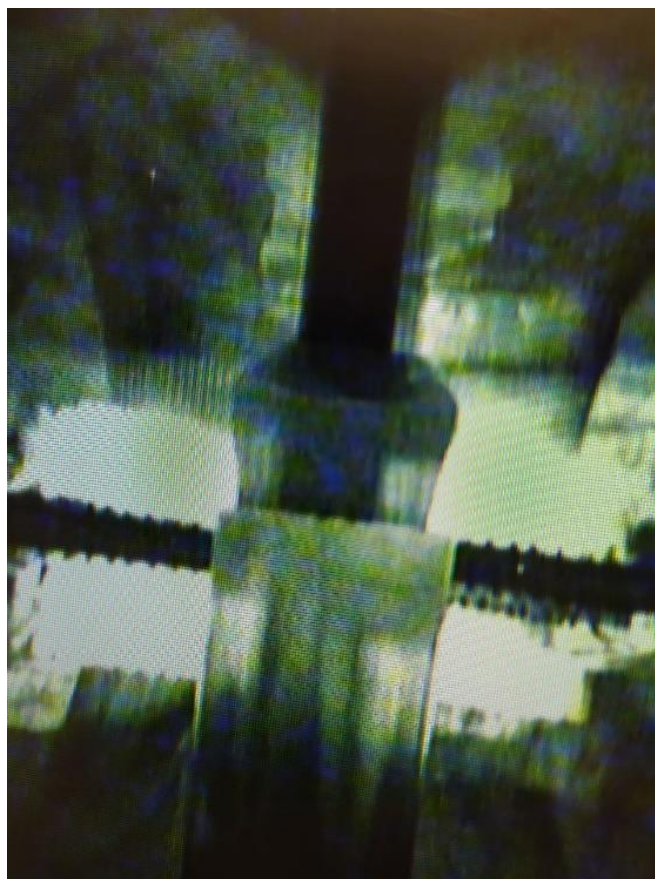
(рис.32 Розчинник у вигляді трапеції. Маса 0.337 г)

Варто зазначити що форма розчинника має бути схожа на трапецію, або обрізаний конус. Це необхідно для того, щоб усунути можливість завчасного підплавлення розчинника у небажаних місцях.



(рис.33 Зображення розчинника, який поміщений зверху на фідрод.)

Кріплення фіроду до затравкотримача відбувається за допомогою тугоплавкої проволочки (Нікель, тощо). Важливо також відцентрувати зразок відносно осі, щоб уникнути биття.



(рис.34 Зображення фідроду у затравкотримачі отримане за допомогою вбудованої у пічку камери)



(рис.35 Вбудована у оптичну піч камера)

Результатом такого приплавлення є:



(рис.36 Результат приплавлення розчинника до фідроду)

Така конструкція дозволяє спокійно перевертати фідрод та підвішувати його у звичне положення (за умови якщо приплавлення відбулось вдало).

Потужність за якої відбулось приплавлення складає 40.3%

Окремо слід показати до чого призводить перегрів розчинника та як він виглядає



(рис.37 Вид з екрану на перегрітий розчинник)

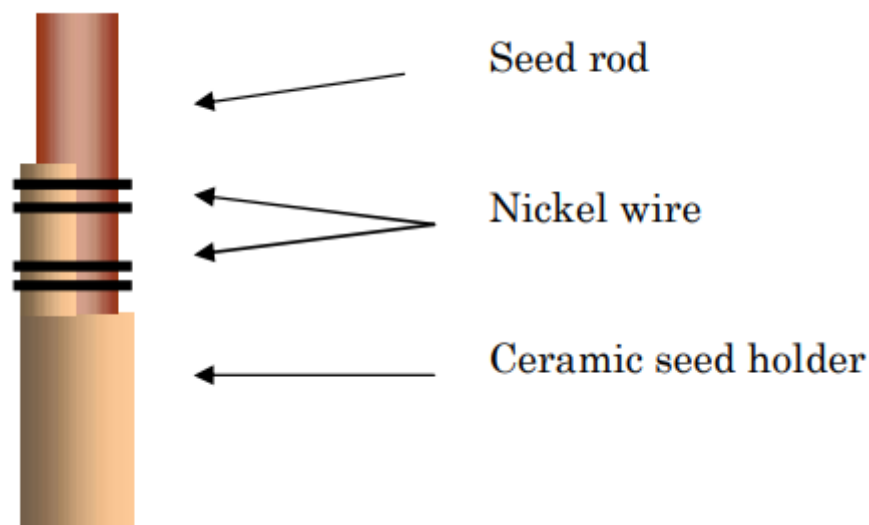


(рис.38 Вигляд неправильно припавленого розчинника)

Як наслідок є те, що майже одразу після витягання з установки розчинник банально відпадає, та усе приходить переробляти. Навіть якщо він не відпадає одразу, то це стається через декілька годин максимум. Щоб уникнути перегріву необхідно пам'ятати, що система дуже інертна, та реагує на зміну потужності ламп з певною затримкою. Тому змінна потужності має бути по-перше дуже маленькою, а по-друге необхідно давати певний час на реакцію системи.

Варто відмітити, що у своїй практиці я використовував замість сіду звичайний стрижень фідроду, хоча й менших розмірів. Це пов'язано з тим, що не було якісного готового монокристалу необхідного мені складу та розміру. Така техніка вирощування також має місце бути, і використовуючи даний підхід можна виростити доволі непоганні за своїми якостями монокристали.

Кріплення сіду відбувається за допомогою так званого сид-холдеру та нікелевої проволочки, діаметром приблизно 0.5 міліметри.



(рис.39 Схематичне зображення методу кріплення сіду. Зображення взято з [21])

Спочатку кріплення необхідно зробити трохи послабленим, щоб була можливість обертати сид навколо осі. Це необхідно для центрування. Центрування це взагалі один із найважливіших чинників, від якого залежить якість вихідного кристалу. Основна мантра цього процесу полягає у наступному: 80% поверхні сіду та фідру мають співпадати. Якщо биття будуть більші, то це може призвести до унеможливлення створення стабільної розплавленої зони.

Послідовність дій наступна: необхідно встановити за сидом звичаний білий аркуш А4 паперу(на його фоні буде зручно спостерігати за биттям). Далі необхідно закрити ту стулку на котрій кріпиться камера, інша лишається відкритою. Зображення сиду у затравкотримачі з'являється на екрані, воно є дещо збільшеним, тому бажану провести масштабування. Для прикидок «на око» достатньо вважати що 10 міліметрів на екрані відповідає 2 міліметрам на зразку. Тобто збільшення яке дає екран становить приблизно 5 разів.

Далі необхідно встановити обертання сиду рівним 10 оберт/хвилину.

Биття сиду не має перевищувати 0.5 міліметрів, тобто 2.5 міліметрів на екрані. Якщо шліфування було вдалим, то доволі скоро вдається відцентрувати сид належним чином, просто затягнувши сильніше проволочку.

Центрування фіду проходить аналогічним чином. Кріплення фіду відбувається за допомогою нікелевої, або іншої тегоплавкої проволочки, та заздалегідь зробленого отвору наступним чином:

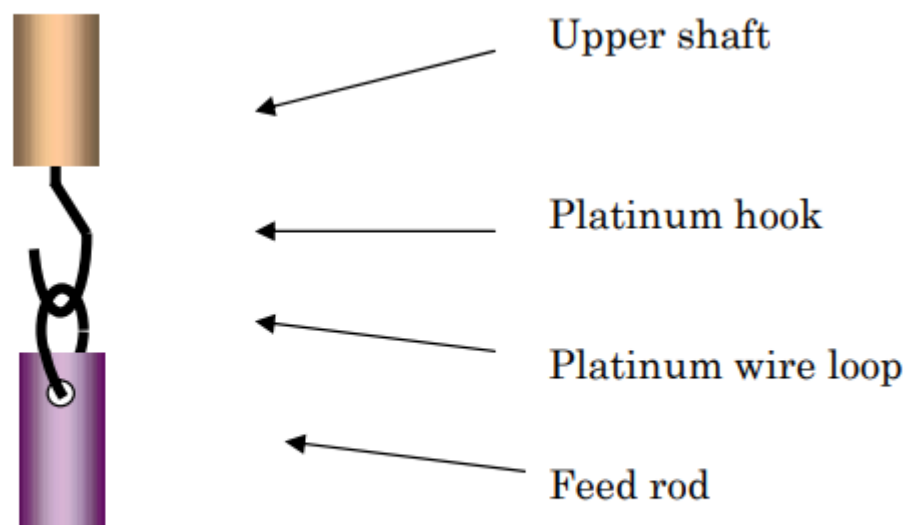


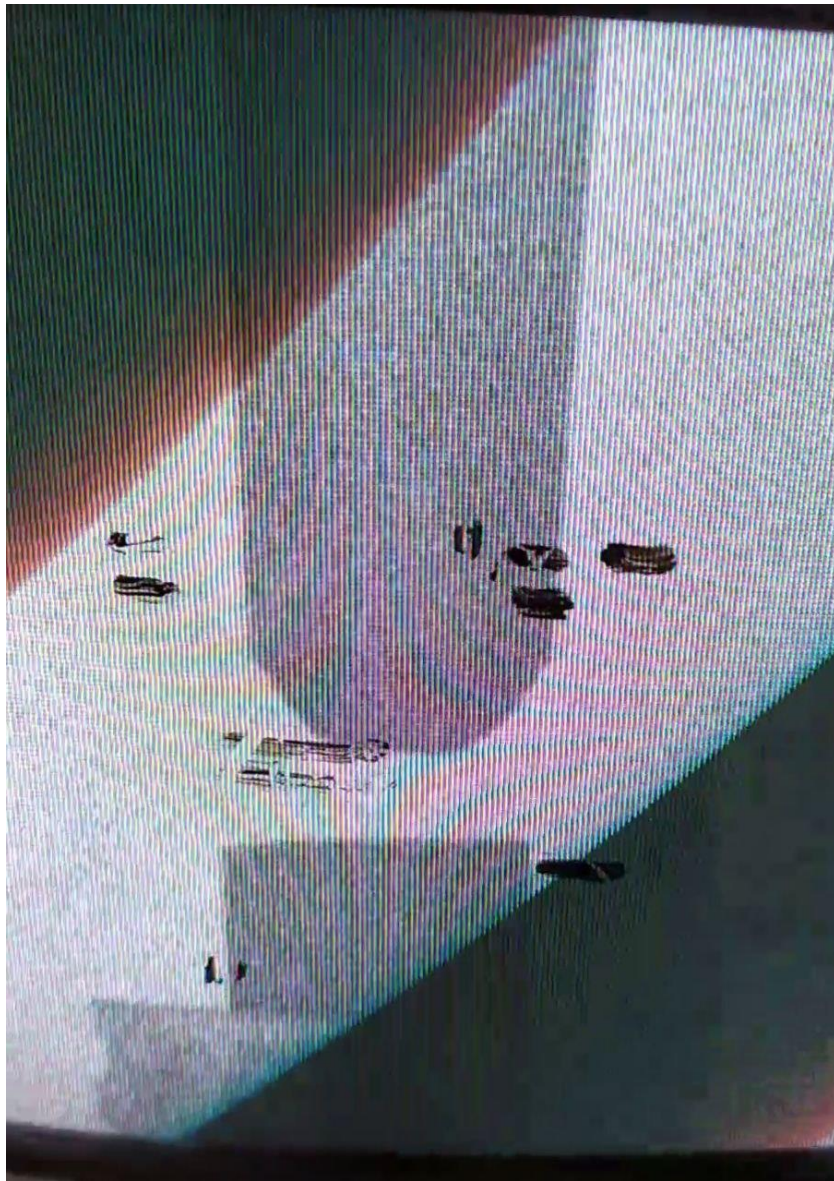
Fig 6. Hang the feed rod to the hook of the upper shaft.

(рис.40 Кріплення фідроду у нижній частині шaftу. Зображення взято з [21])

Необхідно відмітити, що доволі непогано зарекомендував себе спосіб кріплення фідроду за допомогою вузької канавки, яка слугує місцем

кріплення проволочки. Такий спосіб дозволяє зробити систему фідрод – проволочка більш жорсткою, що позитивно відобрадається на швидкості центрування, та усуває потребу в рівній горизонтальній дірці.

Після встановлення фідроду необхідно зблизити його з сідом, майже до дотику. Аркуш паперу знаходиться на тому ж місці. Обертання для сіду та фідру виставляються на відмітку 10 обертів/хвилина у протилежних напрямках.



(рис.41 Центрування фідроду та сіду. Вигляд з монітору)

Биття фідроду не мають перевищувати 1 міліметру, для сіду цей параметр не має перевищувати 0.5 мм. Обертання сіду встановили для того, щоб перевірити виконання головного правила центрування: 80% поверхні сіда та фіда мають співпадати.

Насправді процедура центрування є доволі складною та інтуїтивною, особливо якщо зразок змінює свою форму протягом довжини. У таких випадках центрування може займати близько години часу.

Серед порад які можуть хоч якось допомогти під час цього процесу: використовувати канавку, а не отвір; брати доволі товсту (приблизно 1 міліметр) проволочку; приділяти особливу увагу шліфуванню, саме від її якості буде залежати складність центрування.

Після закінчення центрування необхідно встановити усередину установки кварцову колбу, у якій власне й буде проходити вирощування. Колба необхідна для того, щоб вирощувати LSCO у інертній атмосфері аргону, за тиску приблизно 9 атмосфер.



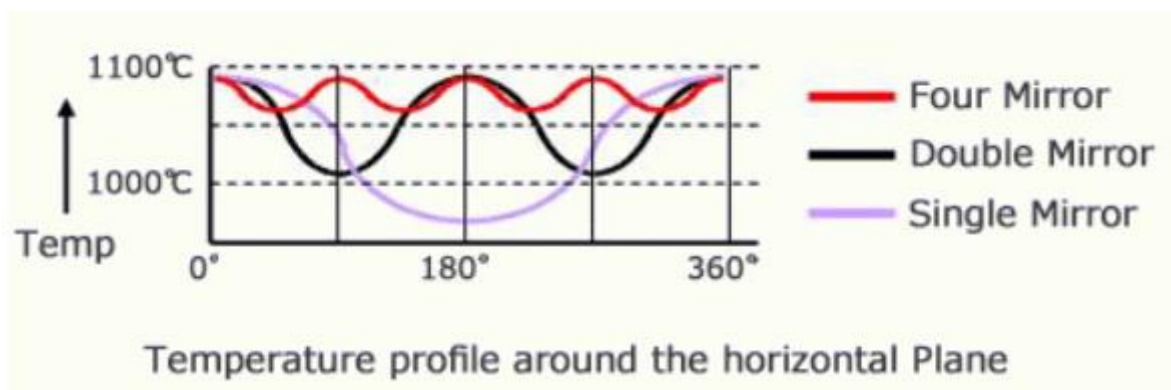
(рис.42 Зразки встановленні у кварцеву колбу)

Процес встановлення колби відбувається наступним чином: необхідно роздвинути шафти на максимальну відстань, один донизу інший доверху. Вставити колбу у відповідні пази, з герметуючими гайками. Герметизація відбувається завдяки трьом кільцям – два пластмасових, одне резинове.

Резинове кільце поміщується між пластмасовими та при затягуванні гайки розплющується, таким чином створюючи герметичне середовище.

Після цього виконується продувка – необхідно пустити потік газу через колбу, щоб видути звідти увесь кисень. Це займає 20 хвилин, а після продувка закінчується та нагнітається необхідний тиск, у нашому випадку 9 атмосфер аргону.

Далі відбувається нагрів. Важливим моментом що до оптичних пічок є те, що у них немає можливості побачити поточну температуру, лише відсоток на який розігрілися лампи. До речі щодо ламп: є можливість встановити лампи потужністю 150, 300, 500, 1000, 1500 W. Для вирощування LSCO використовувалися лампи потужністю 150W, у кількості 4 штуки. Така кількість ламп та дзеркал необхідна для встановлення стабільного температурного профілю:



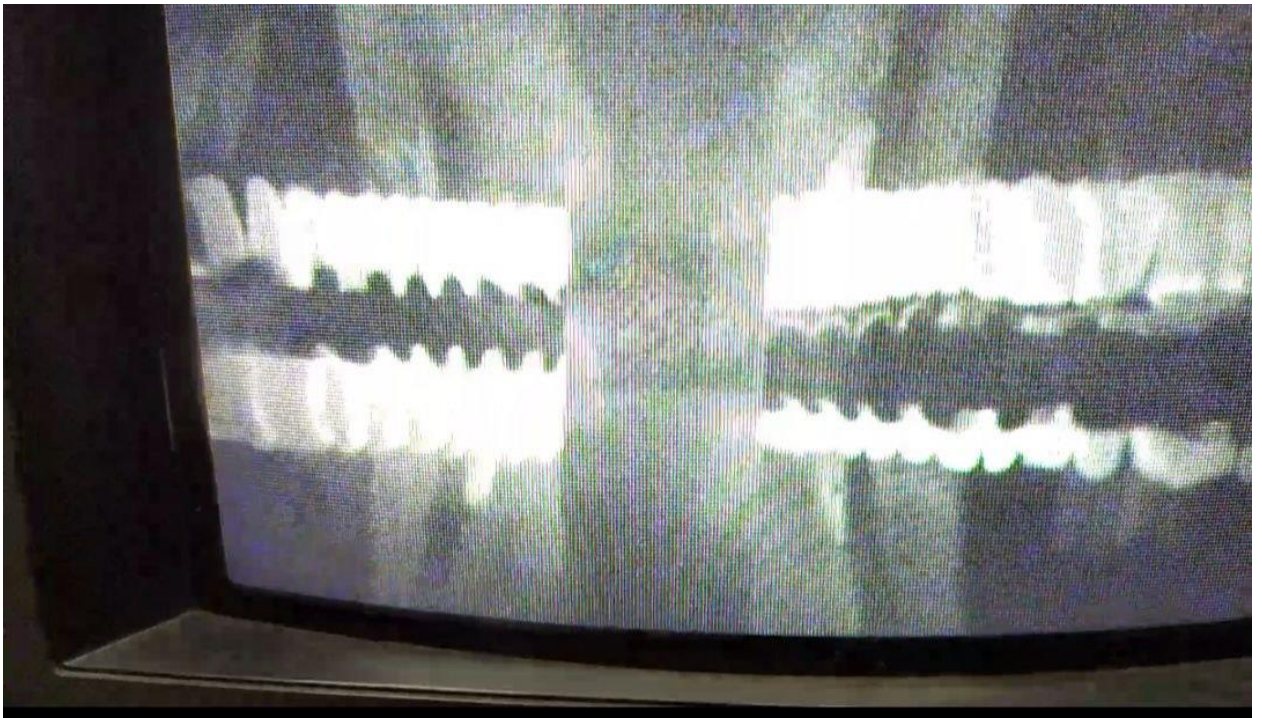
(рис.43 Зображення температурного профілю в залежності від кількості ламп. Зображення взято з [22])

Перед безпосередньо нагрівом необхідно правильно встановити роди. Вважається що найгарячішим місцем є смуга одразу під верхньою спіраллю, і саме у це місце необхідно встановлювати нижній край фідроду. У той час як верхній край сіду встановлюється під нижню спіраль.



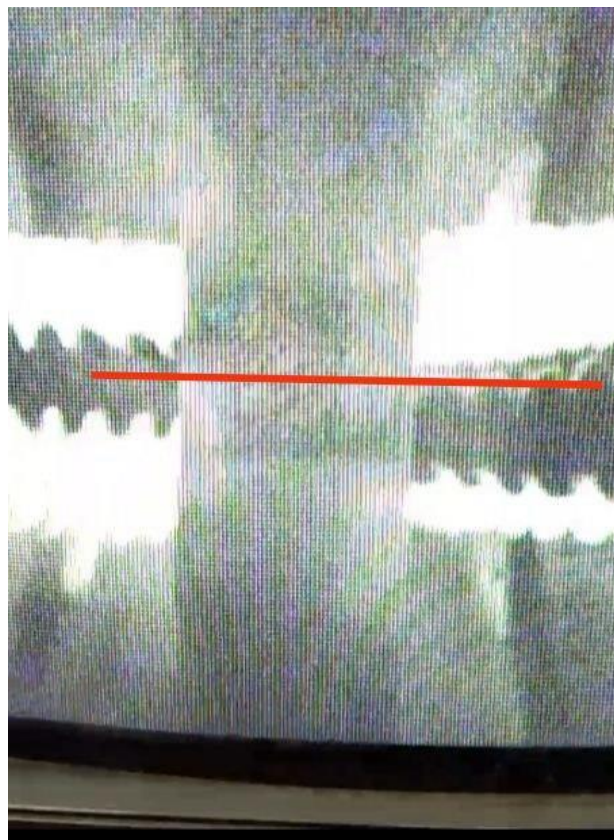
(рис.44 Приклад встановлення фіду та сіду. Фід – у нижній частині верхньої спіралі, сід – у нижній частині нижньої спіралі)

Але ці умови можуть відрізнятися від випадку до випадку, тому нашою групою було прийнято рішення перевірити де насправді знаходиться зона найбільшої температури. Для піддослідного зразка взяли стрижень Si_2O діаметром 6.5 мм. Суть полягала у тому, щоб стрижень перекривав усю зону у якій знаходяться спіралі, тоді можна було б чітко побачити місця, у яких відбувається підпалвлення. Результати наведені на фото:



(рис.45 Розташування гарячої зони)

Можна припустити, що найгарячіша лінія буде посередині гарячої зони



(рис.46 Найгарячіша лінія)

Отже фідрод та сід мають розташовуватись саме так, як біло показано на минулій фотографії.

Можна приступати до нагріву. Попередньо була визначена точка декомпозиції, тобто показник потужності ламп за якого відбувається плавлення фідроду(розчинника). Саме до цієї температури буде відбуватись нагрів. Визначення точки декомпозиції відбувається наступним чином: необхідно помістити кінчик фідрода у найгарячішу зону то потрохи збільшувати потужність, при появі підплавлень, тобто точок на поверхні які повністю відбивають світло, нагрів зупинити та записати потужність. Також підплавлення характеризується появою пористої структури. Експериментально встановлена точка декомпозиції становить 65%.

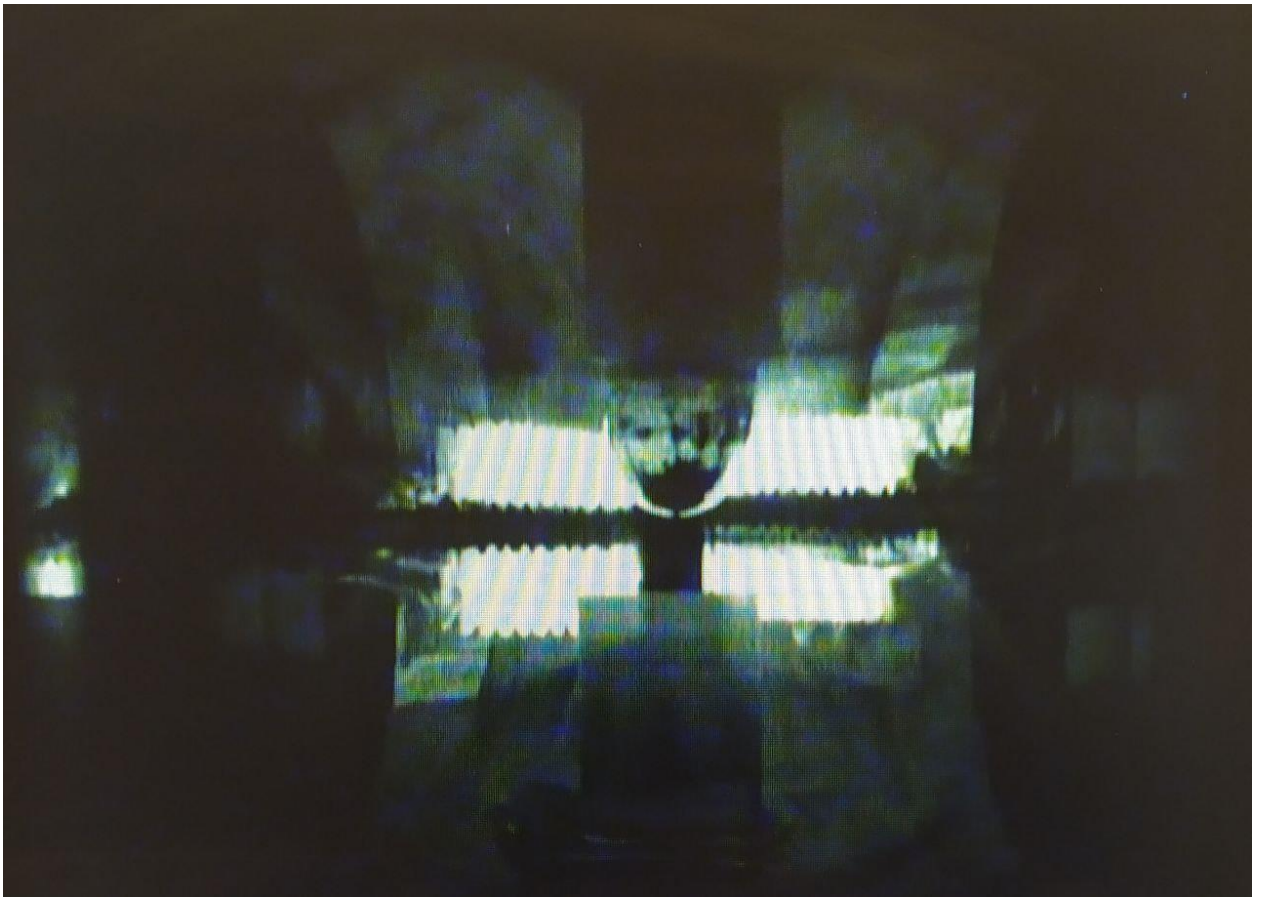
Встановлюємо швидкість обертання рівну 10 обертам на хвилину для фідроду та затравки.

Збільшуємо потужність до 65% за 80 хвилин. При наближенні до необхідної потужності(приблизно на відмітці 63%) переходимо у ручний режим та змінюємо потужність на 0.25% у 2 хвилини.

При наближенні до точки декомпозиції поверхня розчинника має почтати підплавлятись, ставати неоднорідною

Оскільки система дуже інертна необхідно зафіксувати потужність та почекати певний час, поки система відреагує на зміни. Необхідно дочекатися появи повністю розплавленого розчинника, який набуде вигляду краплі на кінці фідроду. Зазвичай чекати необхідно хвилин 5-6, якщо ніяких змін не відбувається, та розчинник не розплавляється повністю необхідно зробити наступне: порухати фідрод вверх – униз буквально на декілька міліметрів, якщо й це не допомогло – необхідно підвищити потужність на 0.25%

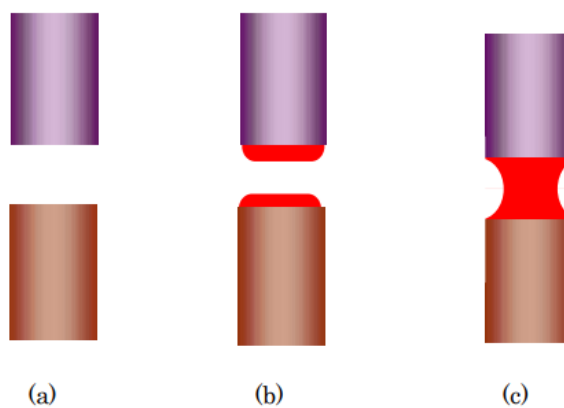
Іноді крапля може не утворюватися протягом тривалого часу, тоді матеріал стає сильно неоднорідним за формою, і насправді за такої ситуації дуже важко зловити положення за якого відбувається повне проплавлення краплі, бо частина яка є більш тонкою плавиться раніше за товсті ділянки.



(рис.47 Майже утворена крапля)

На фото зверху зображена майже утворена крапля розчинника, у якій все ж присутні нерозплавлені частини. Проплавлення має відбутись аж до місця кріплення розчинника з фідродом.

Наступний етап це утворення розплавленої зони. Суть процесу в тому, щоб з'єднати між собою краплю за затравку. Для цього необхідно пересунути затравку у більш гарячу зону, приблизно у верхню частину нижньої спіралі. Та «вдарити» краплею об затравку. Внаслідок цього крапля змочить поверхню сіду та утвориться розплавлена зона



(рис. Схематичне зображення розплавленої зони)

Після утворення розплавленої зони її ще необхідно стабілізувати – усунути биття, підплавити островки кристалізації і тд. Взагалі є два варіанти подальших дій: відповідно до першого з них необхідно підвищити потужність на 1-2%, бо відведення тепла від фідроду тепер проходить не тільки з поверхні самого фідроду, а й ще й з поверхні затравки, з якою відбувся контакт, тобто після контакту температура розплаву зменшується, і це потрібно компенсувати. Але у цього підходу є очевидний мінус – при збільшенні температури зона починає ставати ширшою, бо до неї починає поступати додатковий матеріал з щойно підплавленого зверху фідроду. А це може призвести до обриву зони, що є дуже небажаним при вирощуванні якісного кристалу. Інший підхід базується на тому, що температуру необхідно навпаки зменшити на ті самі 1-2%. Це робиться з метою зменшити шийку зони та таким чином підвищити шанси отримання якісного кристалу, бо при зменшенні шийки зона кристалізації також стає вужчою, що робить більш вірогідним кристалізацію лише у одному напрямку. Оскільки усі матеріали плавляться по-різному то й підходи варто використовувати різні. У випадку LSCO наша група використовувала перший підхід, за якого потужність підвищується.

Якісна зона має вигляд пісочного годинника, з широкою шийкою

В ідеалі необхідно щоб шийка зони мала такий самий діаметр як і затравка.

Переохолодження стимулює кристалізацію всередині зони і це призводить до биття, яке може призвести до розірвання зони. Щоб позбутися від цього необхідно дещо збільшити потужність, приблизно на 0.25-0.5%.

Одразу після утворення зони необхідно збільшити обертання до 12 rpm для фиду та сіду, та продовжувати збільшення до 20 rpm з кроком 2rpm/30 секунд

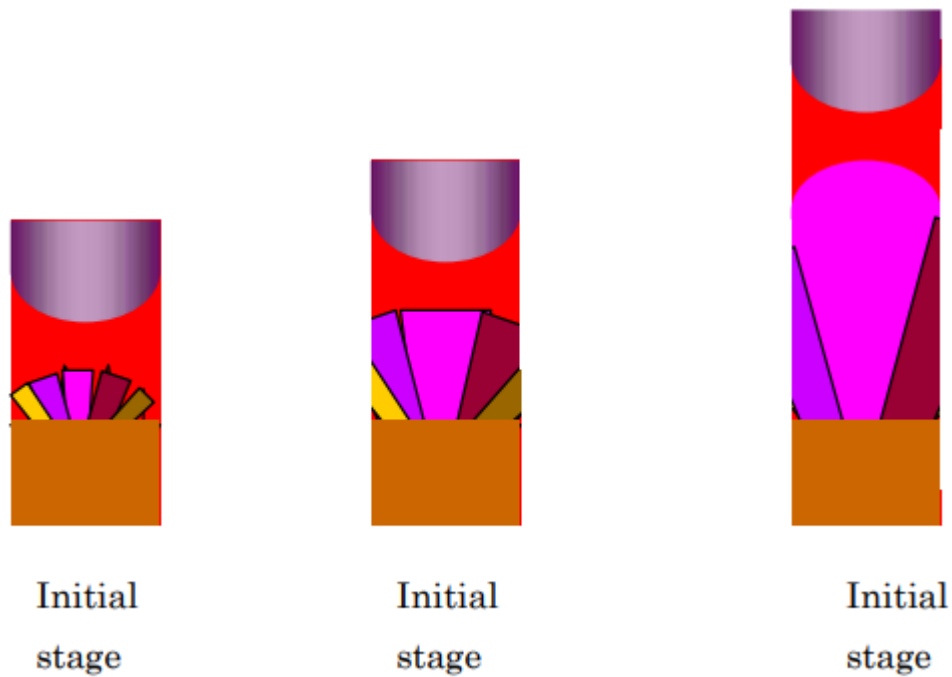
Отже, як тільки зона стабілізувалася можна починати ріст.

Ми вирощували LSCO при швидкості руху дзеркал 0.6 mm/hour.

До речі, саме звідси назва «плаваюча зона», бо ми у прямому сенсі переміщуємо розплавлену зону по фідроду, разом з нею рухається і розчинник(через капілярні ефекти).

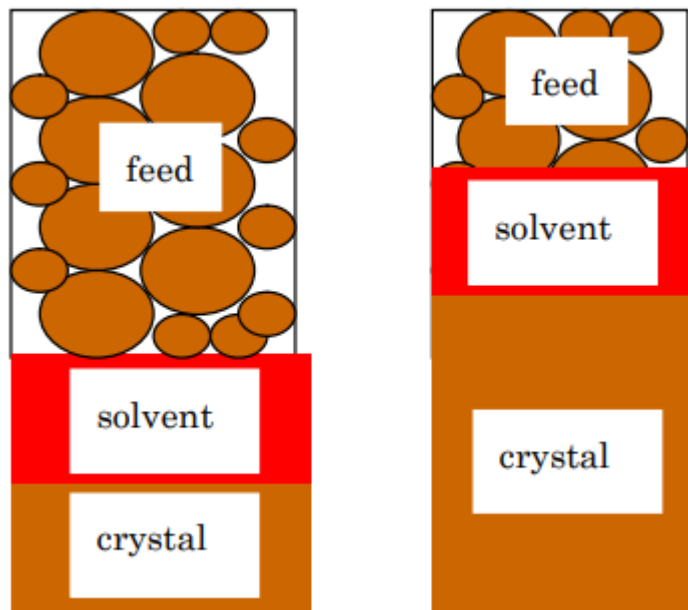
Увесь сенс подальшої роботи оператора оптичних пічки полягає у тому, щоб тримати зону стабільною, іноді підвищувати(коли спостерігається биття), або понижувати температуру(коли зона стає надто широкою та з'являється імовірність руйнування).

По мірі руху розплавленої зони на затравці починається кристалізація, ефекти від якої можна спостерігати прямо з монітору, у вигляді вертикальних смуг на поверхні – границі зерен.



(рис.48 Схематичне зображення росту кристалу на полікристалічній затравці. Малюнок взято з [21])

Якщо ріст є стабільним, то через деякий час якесь зерно з певною орієнтацією(на малюнку схоже на кусок пирога) почне витісняти інші(як рожеве зерно), та у подальшому у кристалі залишиться лише одне, певно орієнтоване зерно. Це і буде монокристал - чітко впорядкована структура, яка має неперервну кристалічну ґратку.



(рис.49 Схематичне зображення росту при використанні розчинника.
Малюнок взято з [21])

Імовірний розмір кристалу – це відстань від отвору або виїмки для проволочки до кінця фідроду - 2.5м міліметри. Запас на 2.5 міліметри робиться через те, що ми не можемо рухати розплавлену зону точно до місця кріплення фідроду.

Тому приблизний час, який необхідний для того, щоб виростити кристал розраховується за наступною формулою:

$$\text{час росту} = \frac{\text{імовірна довжина кристалу}}{\text{швидкість росту}}$$

Як тільки у об'єktiv камери починає потрапляти місце кріплення фідроду – необхідно готуватися до припинення росту, тобто навмисного розірвання зони. Для цього необхідно зупини рух дзеркал, та по-трохи зменшувати потужність ламп, приблизно по 1% у хвилину. Паралельно піднімаючи фідрод. У нашому випадку охолодження відбувалось з 65 градусів за Цельсієм до 40 за 30 хвилин

При цьому фронт кристалізації повинен збільшуватись – переходити від дна гарячої зони до її центру

Розірвання зони відбулось приблизно за потужності 42.3%.

Після цього необхідно продовжити охолодження, та опуститися до нуля приблизно за 40 хвилин. Обертання не вимикати поки потужність не досягне відмітки 10%.

Залишилось лише дочекатися повного охолодження пічки, стравити газ та дістати кристали. Ріст завершено.

При невдалому розірванні є можливість розливання краплі по усій поверхні уже сформованого кристалу. Наприклад як на фото нижче:



(рис.50 Неправильне розірвання зони з подальшим розливанням краплі)

Крапля може розлитися за умов, якщо швидкість підняття шафтів не співпадає з оптимальною для цього температурою. Тобто за високої

температури, коли в'язкість є ще доволі низькою, слід утриматись від утоншення шийки зони.

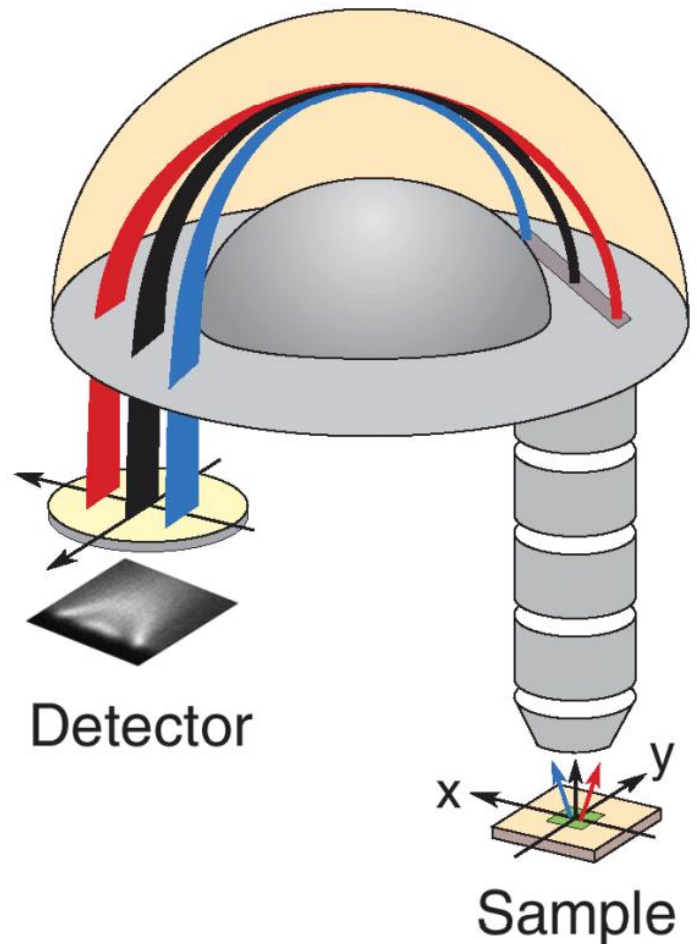
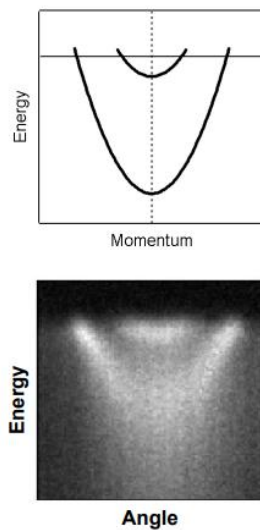
Загальні відомості про ARPES – Angle-Resolved Photoemission

Фотоелектронна спектроскопія — це загальний термін, який відноситься до всіх методів, заснованих на фотоелектричному ефекті, який спочатку спостерігав Герц (1887). Пізніше це було пояснено як прояв квантової природи світла Ейнштейном (1905), який визнав, що коли світло падає на зразок, електрон може поглинати фотон і вириватись з матеріалу з максимальною кінетичною енергією $h\nu - \varphi$ (де ν – частота фотона, а φ – робота виходу матеріалу – це міра потенційного бар'єру на поверхні, що запобігає виходу валентних електронів, зазвичай близько 4–5 eV для металів).

Промінь монохроматизованого випромінювання, що подається газорозрядною лампою або синхротронною лінією, падає на зразок (який повинен бути належним чином вирівняним монокристалом, щоб виконувати вимірювання з необхідною роздільною здатністю). В результаті електрони випромінюються за допомогою фотоэффекту і вилітають у вакуум у всіх напрямках. Збираючи фотоелектрони за допомогою аналізатора енергії електронів, що характеризується кінцевим кутом прийняття, вимірюють кінетичну енергію E_{kin} фотоелектронів для заданого кута випромінювання.

Таким чином, імпульс фотоелектрону p також повністю визначається: його модуль задається через $p = \sqrt{2mE_{kin}}$, а його компоненти паралельні та перпендикулярні до поверхні зразка отримують з полярного (θ) та азимутального (φ) кутів випромінювання.

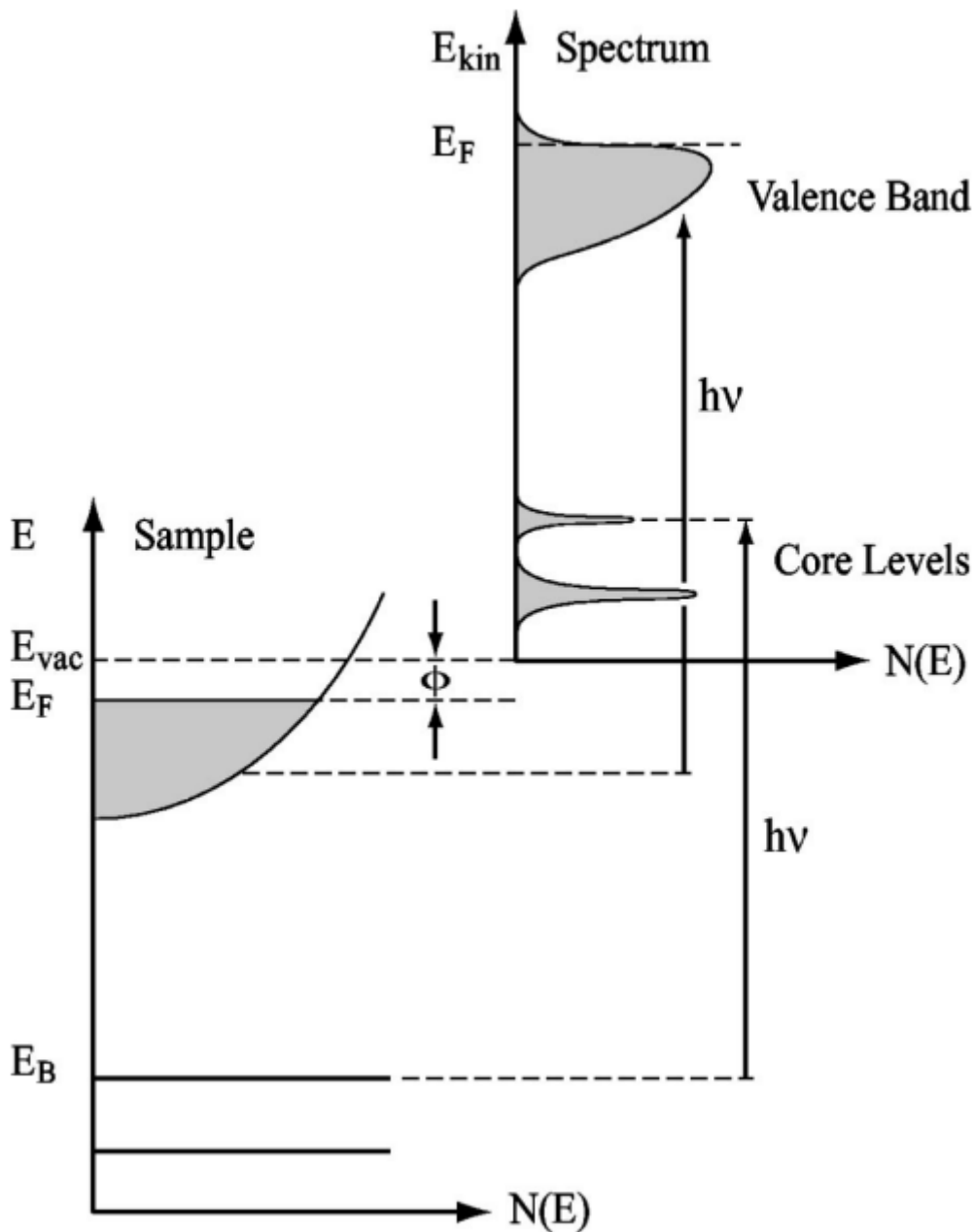
Angle Resolved Analyser



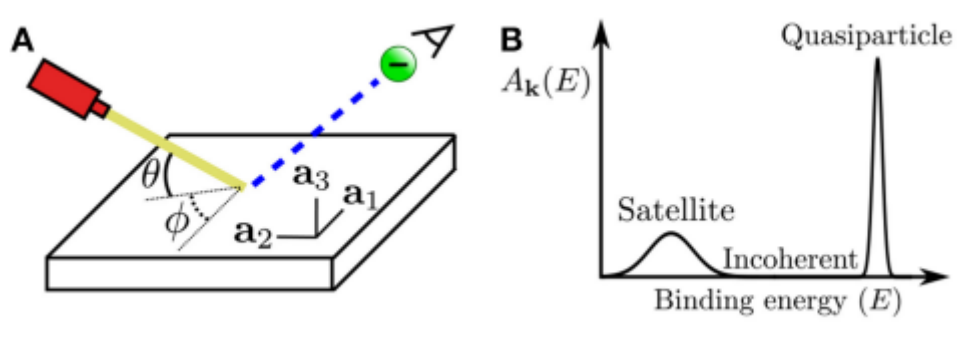
(рис.51 Схематичне зображення роботи роздільного за кутом аналізатора. Малюнок взято з [23])

У межах картини електронів, що не взаємодіють, і використовуючи переваги законів збереження повної енергії та імпульсу (імпульсом фотона можна знехтувати при низьких енергіях фотонів, які зазвичай використовуються в експериментах ARPES), можна зв'язати кінетичну енергію та імпульс фотоелектрона до енергії зв'язку E_B та імпульсу кристала $\hbar k$ всередині твердого тіла: $E_{kin} = h\nu - \varphi - |E_B|$, $p_{||} = \hbar k_{||} = \sqrt{2mE_{kin}} \sin\theta$. Тут $\hbar k_{||}$ — компонент, паралельний поверхні імпульсу електронного кристала в схемі розширеної зони. Переходячи до більших кутів θ , фактично досліджуються електрони з k , що лежать у зонах Бріллюена вищого порядку. Віднімаючи відповідний вектор зворотної решітки G , можна отримати зменшений імпульс електронного кристала в першій зоні Бріллюена. Зауважимо, що перпендикулярна компонента хвильового вектора $k_{\perp}$ не зберігається по всій поверхні зразка через відсутність трансляційної симетрії вздовж нормалі поверхні. Це означає, що, загалом, навіть експерименти, проведені для всіх $k_{||}$ (тобто, збираючи фотоелектрони під усіма можливими кутами), не дозволять повністю визначити повний кристалічний хвильовий вектор k [якщо не буде

зроблено якесь попереднє припущення для дисперсії $E(k)$ кінцевих станів електронів, які беруть участь у процесі фотоemisії].



(рис.52 Енергетика фотоemisійного процесу. Розподіл енергії електронів, створений вхідними фотонами і виміряний як функція кінетичної енергії фотоелектронів E_{kin} (праворуч), зручніше виразити через енергію зв'язку E_B (ліворуч), коли йдеться про щільність станів. всередині твердого тіла ($E_B = 0$ на E_F). З Хюфнера, 1995. Малюнок взято з 24)



(рис.53 Схематичне зображення експерименту ARPES. Малюнок взято з [26])

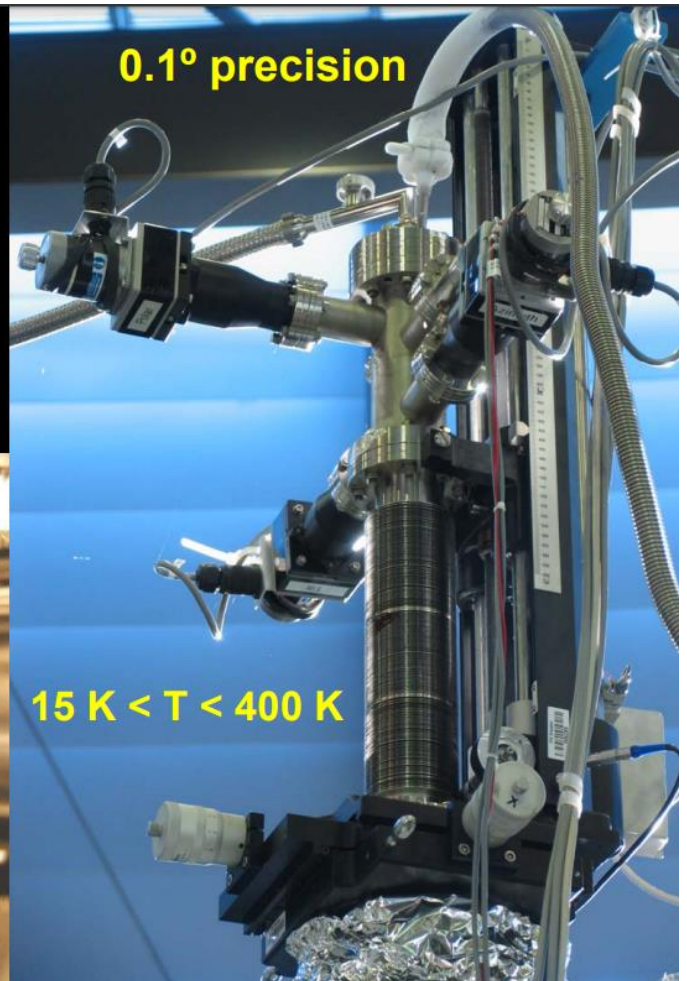
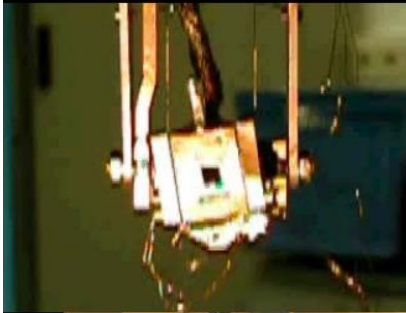
Конкретним випадком, у якому невизначеність $k_{\parallel}$ є менш важливою, є система низької розмірності, що характеризується анізотропною електронною структурою і, зокрема, незначною дисперсією вздовж осі z [тобто вздовж нормалі поверхні]. Електронна дисперсія тоді майже виключно визначається k_i , як у випадку 2D надпровідників з оксиду міді (LSCO etc). В результаті можна детально відобразити співвідношення електронної дисперсії $E(k_{\parallel})$, просто відстежуючи, як функцію $p_{\parallel}$, енергетичне положення піків, виявлених у спектрах ARPES для різних кутів вильоту. Як додатковий бонус відсутності дисперсії z , можна безпосередньо ідентифікувати ширину піків фотовипромінювання з часом життя фотодірки, що містить інформацію про внутрішні кореляційні ефекти система і формально описується уявною частиною власної енергії електрона.

Більшість експериментів ARPES проводяться при енергіях фотонів в ультрафіолеті (зокрема для $h\nu < 100$ eV). Основна причина полягає в тому, що працюючи з нижчими енергіями фотонів, можна досягти більш високої роздільної здатності за енергією та імпульсом. Це легко побачити для випадку імпульсної роздільної здатності $\Delta k_{\parallel}$, яка нехтуючи внеском через скінченну енергетичну роздільну здатність, $\Delta k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \cos\theta * \Delta\theta$, де $\Delta\theta$ відповідає кінцевому куту прийняття електронного аналізатора. З останнього рівняння зрозуміло, що роздільна здатність за імпульсом буде кращою при меншій енергії фотона (тобто нижчому E_{kin}) і для більших полярних кутів θ (можна ефективно покращити роздільну здатність за імпульсом, розширивши вимірювання на імпульси за межами перша зона Бріллюена). Робота з низькими енергіями фотонів має також деякі додаткові переваги: по-перше, для типової лінії променів легше досягти високої енергетичної роздільної здатності, по-друге, можна повністю знехтувати імпульсом фотона $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, що стосується фотонів 100 eV, імпульс становить 3% ($0,05 \text{ \AA}^{-1}$) від типового

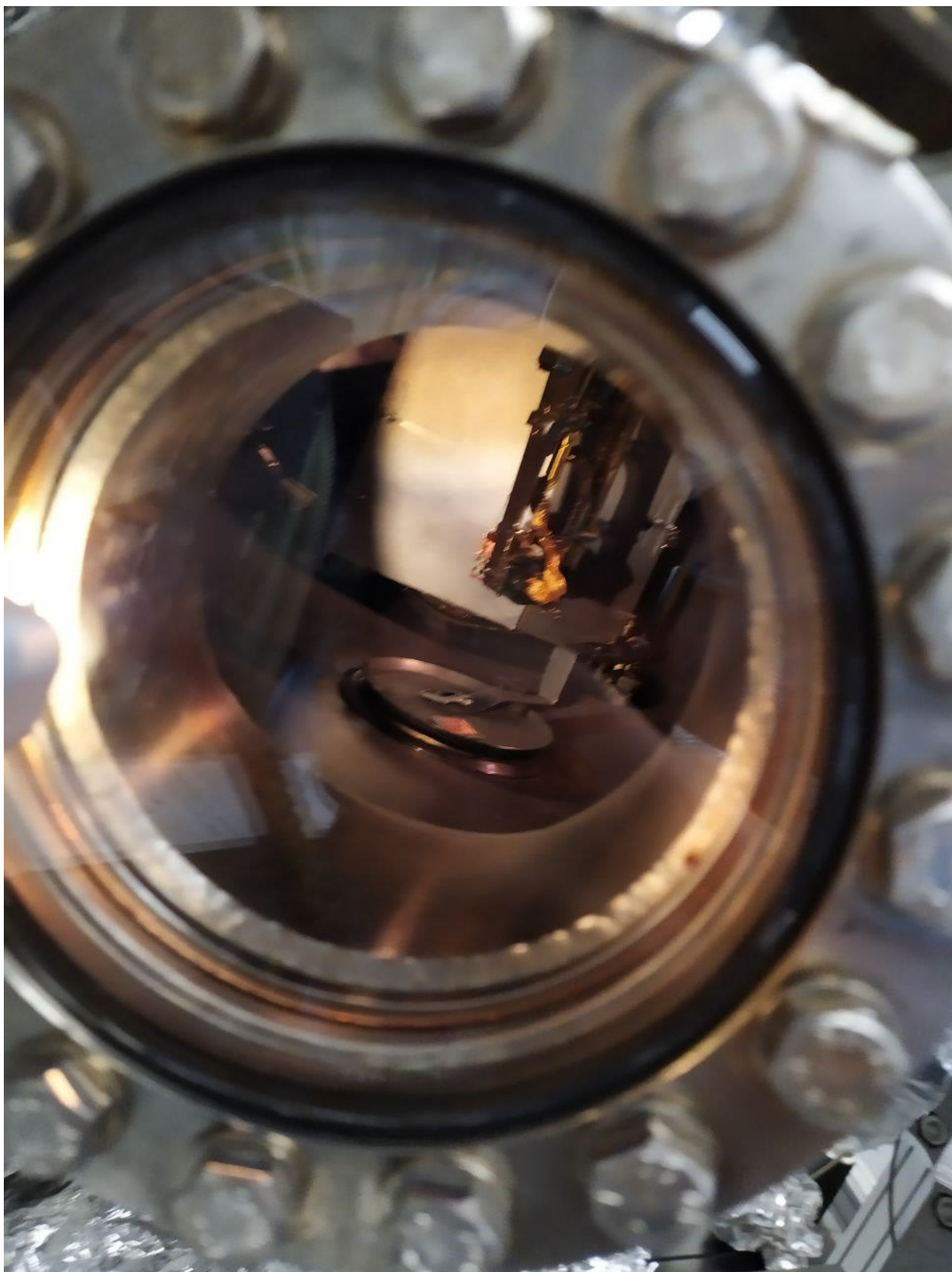
розміру зони Бріллюена купратів ($\frac{2\pi}{a} = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$), а при 21,2 еВ (лінія HeIa зазвичай використовується в системах ARPES, оснащених газорозрядною лампою), він становить лише 0,5% ($0,008 \text{ \AA}^{-1}$). Якщо, з іншого боку, імпульс фотона не є незначним, то процес фотоемісії не передбачає вертикальних переходів, і k необхідно врахувати. Наприклад, для фотонів 1487 еВ (лінія Al Ka, яка зазвичай використовується в рентгенівській фотоемісії) $k = 0,76 \text{ \AA}^{-1}$, що відповідає 50% розміру зони. Основним недоліком роботи при низьких енергіях фотонів є надзвичайна поверхнева чутливість. Середній вільний пробіг для нерозсіяних фотоелектронів характеризується мінімумом приблизно $5 \text{ \AA}$ при кінетичних енергіях 20–100 еВ (Seah and Dench, 1979), що є типовими значеннями в експериментах ARPES. Це означає, що значна частина загальної інтенсивності фотовипромінювання буде репрезентативною для самого верхнього поверхневого шару, особливо в системах, що характеризуються великою структурною/електронною ізотропією і, зокрема, відносно великими параметрами ґратки осі c , , наприклад, купрати. Тому, щоб дізнатися про об'ємну електронну структуру, експерименти ARPES необхідно проводити на атомарно чистих і добре впорядкованих системах, що означає, що свіжі та плоскі поверхні мають бути підготовлені безпосередньо перед експериментом в умовах надвисокого вакууму. (зазвичай при тиску нижче $5 \cdot 10^{-11}$ торр).

Поки що найкращі результати ARPES щодо надпровідників з оксиду міді були отримані на зразках, розщеплених *in situ* (натуральне положення, без переміщення), що, однак, вимагає природної площини спайності досліджуваного матеріалу та пояснює, чому не всі купрати придатні для експериментів ARPES.^[24]

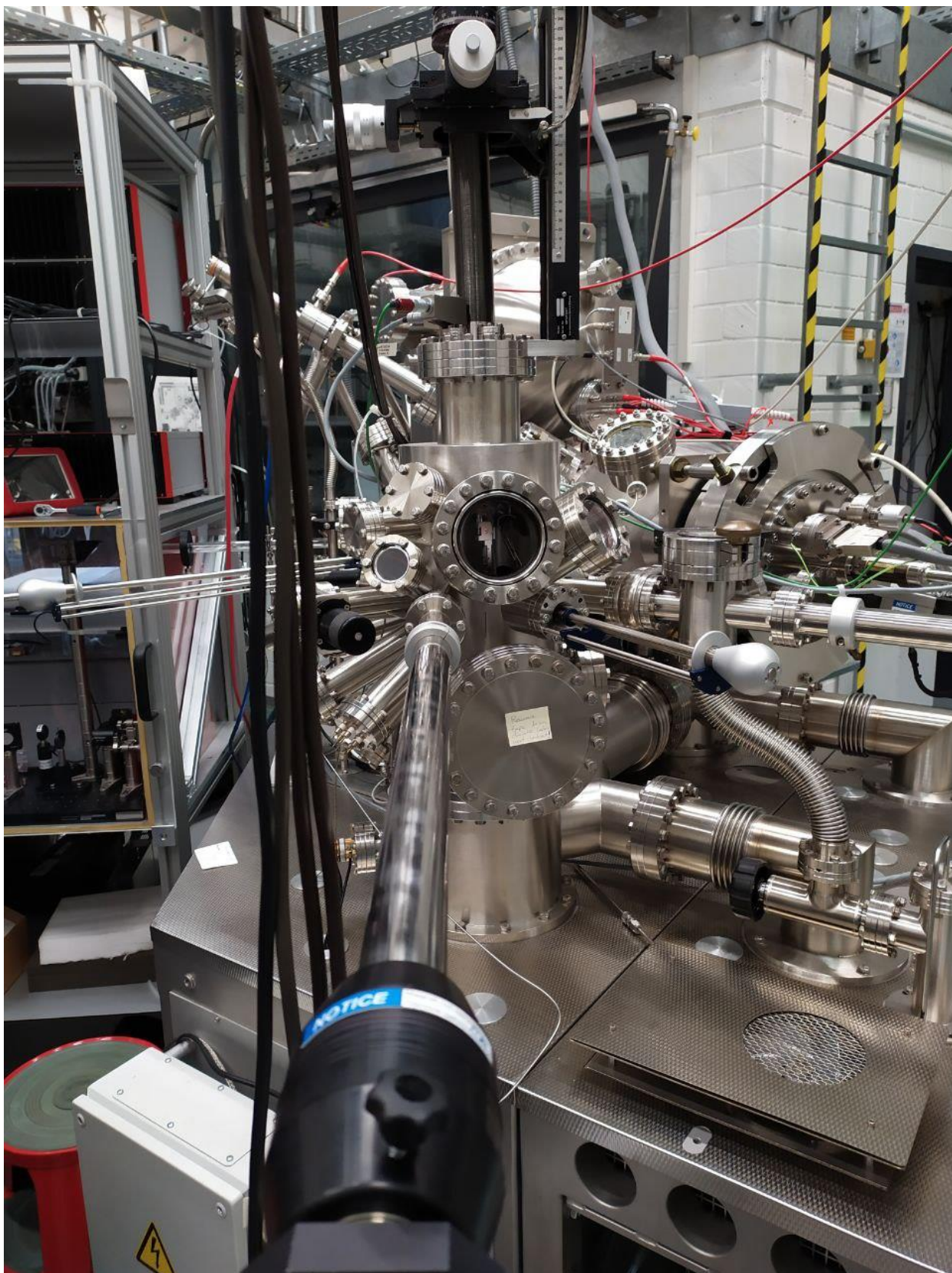
Precise Cryo-Manipulator



(рис.54 Маніпулятор для встановлення зразку всередину камери. Малюнок
взято з [23])



(рис.55 Зображення усередині камери)



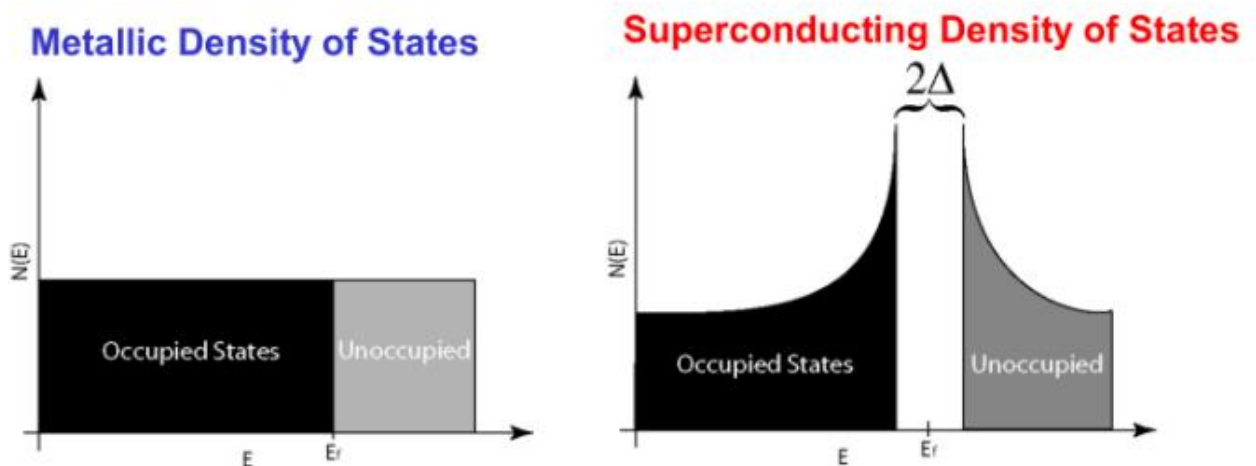
(рис.56 Установка ARPES)

Моделювання спектру ARPES

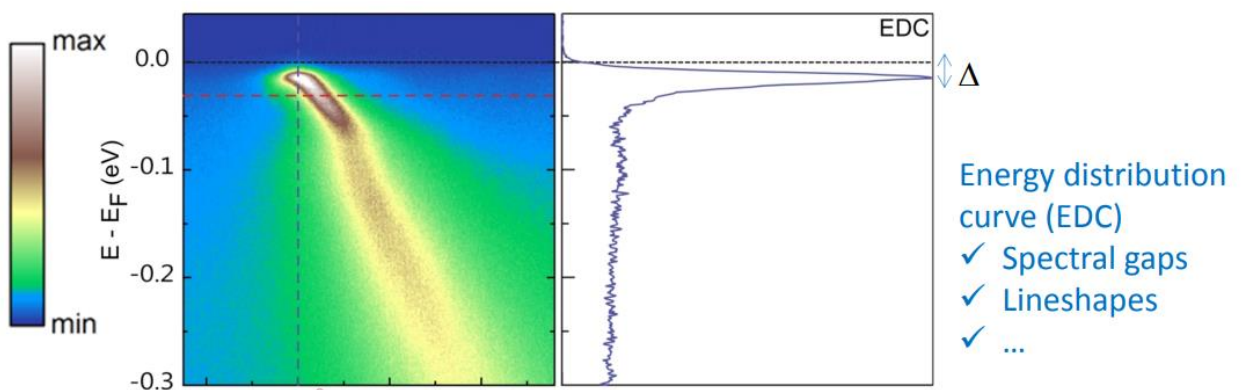
Взагалі, при дослідженні LSCO за допомогою ARPES методу зазвичай доволі важко спостерігати надпровідну щилину, і причин через які це відбувається дві: хімічного характеру, а саме збіднілість поверхневого шару на кисень, та як наслідок надмірно велике допування дірками. Інша причина має геометричний характер – якщо поверхня має якість нерівності, сколи, заглиблення, які звичайно не видно неозброєним оком, але які дуже сильно впливають на роботу спектрометра, бо створюють додаткові точки розсіювання електронів та фотонів, що робить неможливим отримання нормального спектру.

Тобто, що власне ми маємо побачити, та як визначити наявність надпровідної щилини?

На малюнку нижче зображене порівняння між звичайним металом та надпровідником, яке допоможе зрозуміти концепцію процесу:



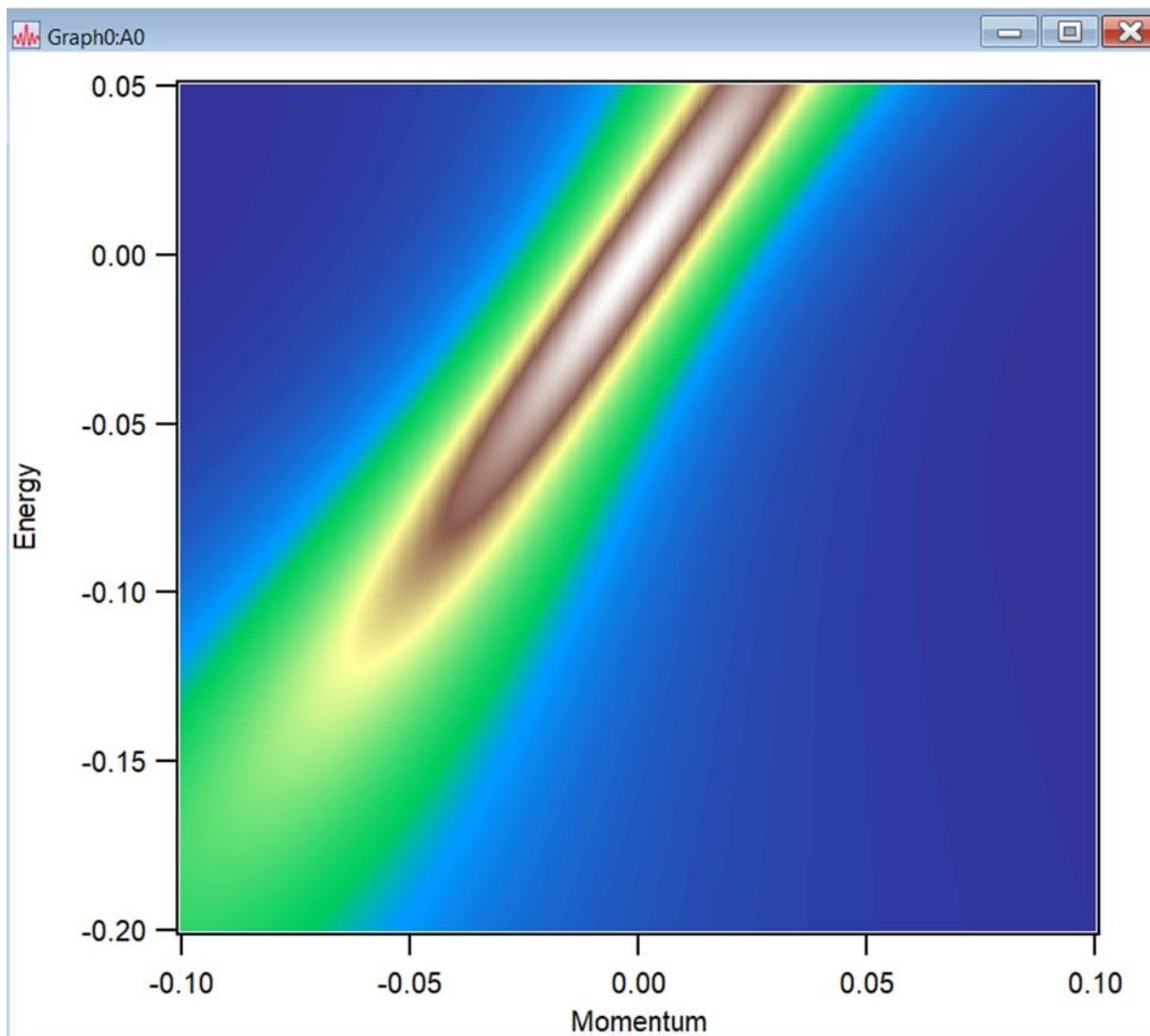
(рис.57 Порівняння густини станів у металі та надпровіднику. Малюнок взято з [25])



(рис.61 Схематичне зображення того, як зі спектру можна «витягти» значення надпровідної щілини, та взагалі визначити її наявність. Малюнок взято з [27])

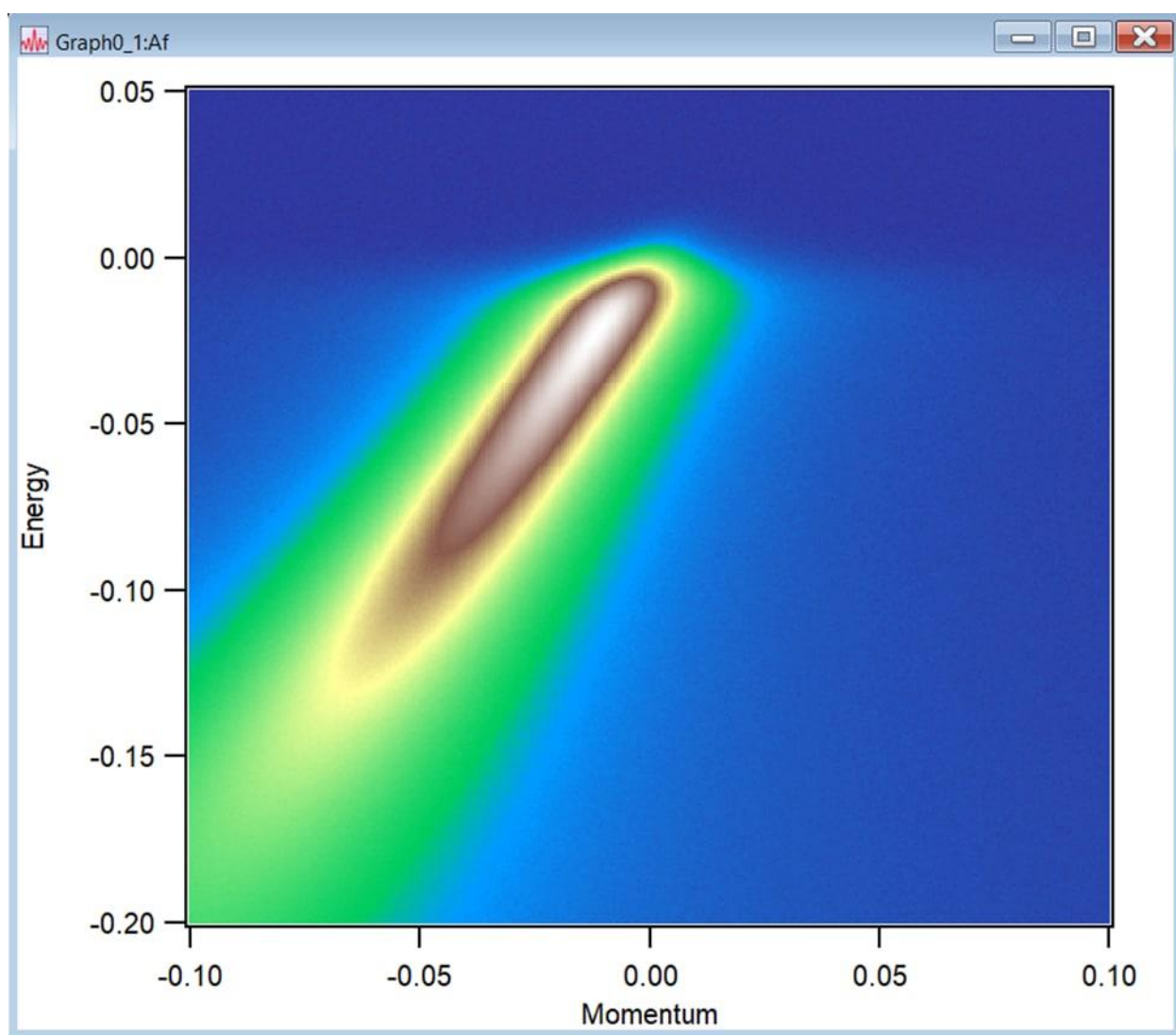
На рисунку показаний найпростіший метод котрим можна визначити наявність та величину надпровідної щілини, він не є точним але дає можливість поверхнево, але мати уявлення про визначення надпровідної щілини.

Перш ніж перейти до справжніх спектрів розглянемо спектри змодельованні за допомогою програми Igor Pro.



(рис.62 Спектральна функція, $T=50K$. Малюнок взято з [28])

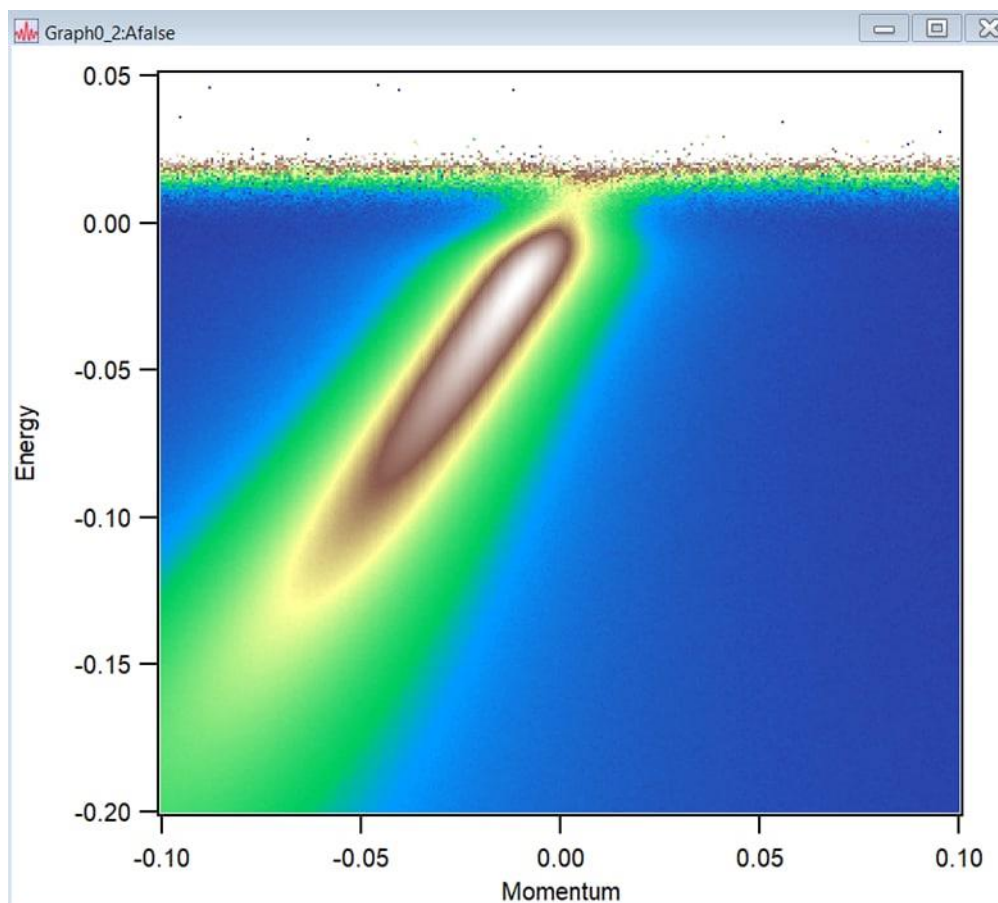
Для подальшого моделювання необхідно помножити спектральну функцію на функцію Фур'є.



(рис.63 Спектральна функція після множення на функцію Фур'є, $T=50\text{K}$.
Малюнок взято з [28])

Як відомо, функція Фур'є відіграє роль так званої сходинки, що й видно на малюнку.

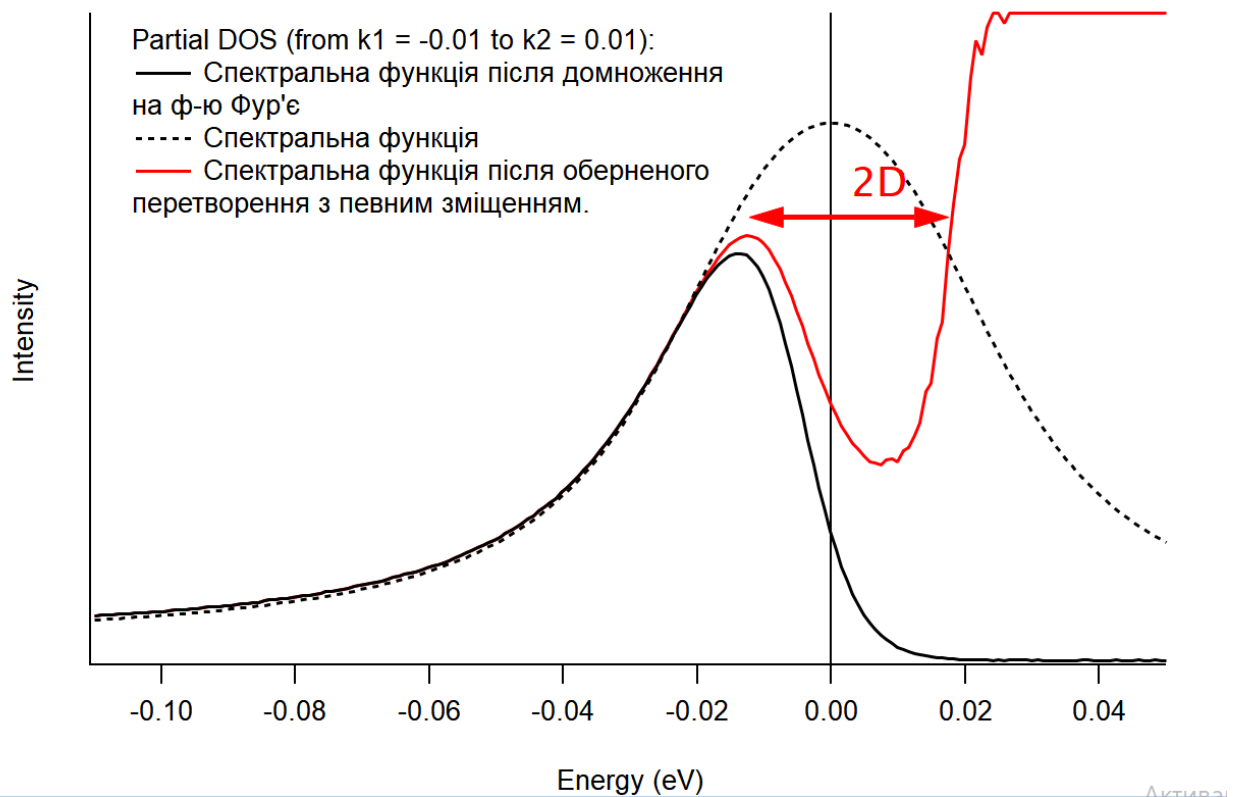
Далі робимо обернене перетворення, уже з певним зміщенням



(рис.64 Спектр після зворотнього перетворення з певним зміщенням, $T=50K$.
Малюнок взято з [28])

Це і є приблизний вигляд спектру котрий ми можемо отримати.
Але додатково до цього необхідно отримати залежність енергії від

інтенсивності, і вже з цієї, більш наочної картини, можна буде робити висновки.



(рис.65 Графік залежності інтенсивності від енергії. Малюнок взято з [28])

Початкова спектральна функція зображена штрих-пунктирною лінією, та являє собою симетричну відносно (0;0) ф-ю. Такій спектральній ф-ї відповідає рисунок 62. Далі необхідно зробити множення на Фермі ф-ю. Для чого це робити? Бо Фермі ф-я відрізає заповненні енергетичні рівні від незаповнених, слугує так званою сходинкою.

Ця сходинка не є абсолютно рівною, та має властивості змінювати свої геометричні параметри з ростом температури. Таке явище відповідає процесу «розірвання» електронних куперівських пар і переходу електронів на незайняті місця поза сферою Фермі. Після домноження отримуємо неперервну чорну лінію.

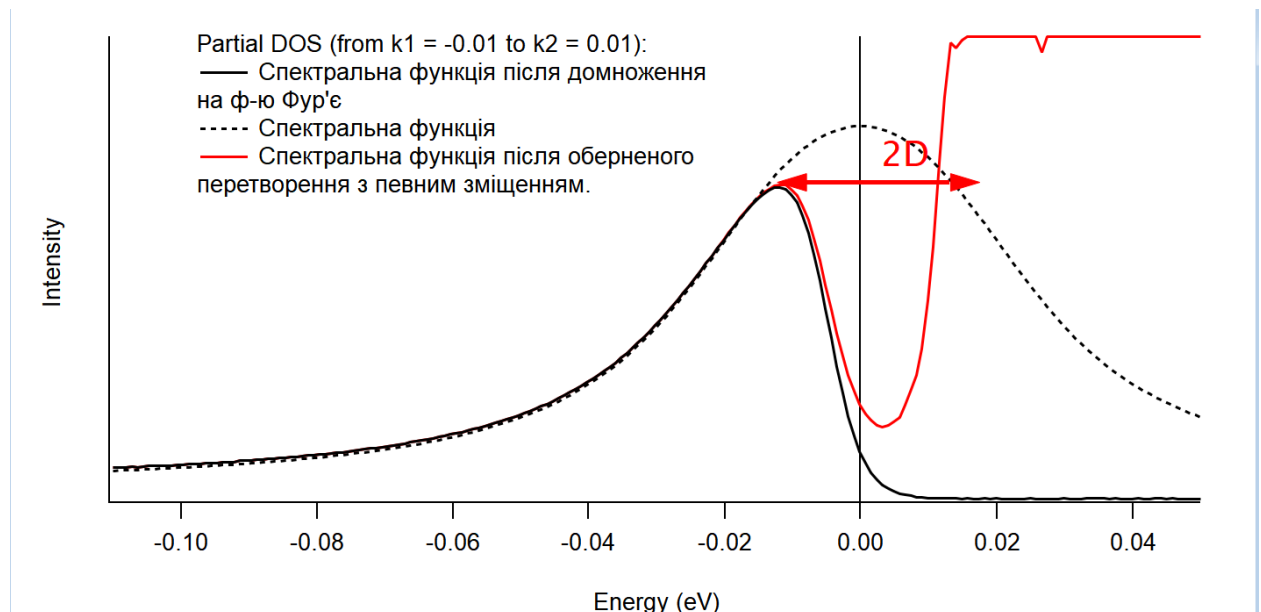
Далі робимо обернене перетворення з певним зміщенням, та спектр якому відповідає червона лінія. Слід розуміти, що червона та штрих-пунктирна лінія по-суті це одне й теж, але після певного перетворення.

В ідеальному випадку, функція інтенсивності від енергії має приймати вигляд дельта функції поруч з рівнем Фермі, тобто різко обриватись униз, зменшуючи тим самим інтенсивність електронів з енергією, яка приблизно дорівнює енергії Фермі. Що це означає на практиці? Що у наш детектор зовсім не потрапляють електрони з енергіями близькими до енергії Фермі, тоюто у такому випадку ми маємо справу з енергетичною щільною.

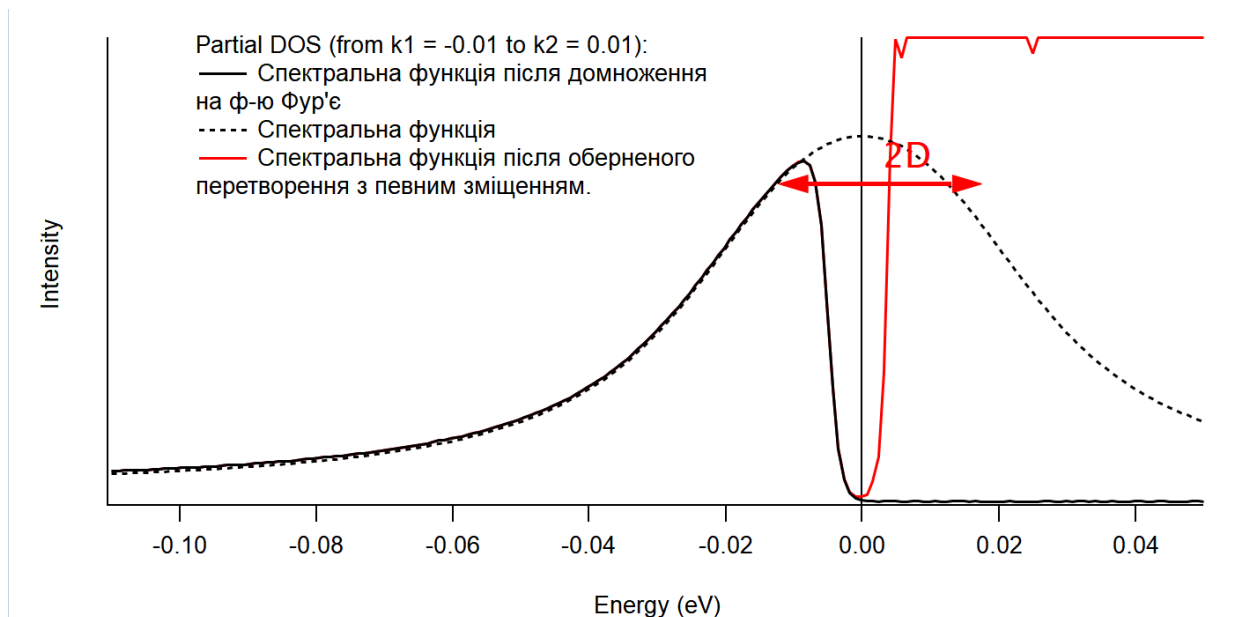
Вся проблема визначення надпровідної щільності криється у наступному: оскільки світ реальний, то справи з дельта функцією ми не маємо, натомість у матеріалів, які дійсно мають надпровідну щільну інтенсивність дійсно зменшується, але не так стрімко як дельта функція.

І саме на цьому етапі виникають питання, адже не завжди можна сказати чи зменшується інтенсивність настільки стрімко, наскільки цього вимагає присутність надпровідної щільності.

2D – це подвійна ширина енергетичної щільності, і подвійна вона через те, що на розірвання куперівської пари витрачається саме така енергія.



(рис.66 Зміна інтенсивності з температурою. $T = 30K$)



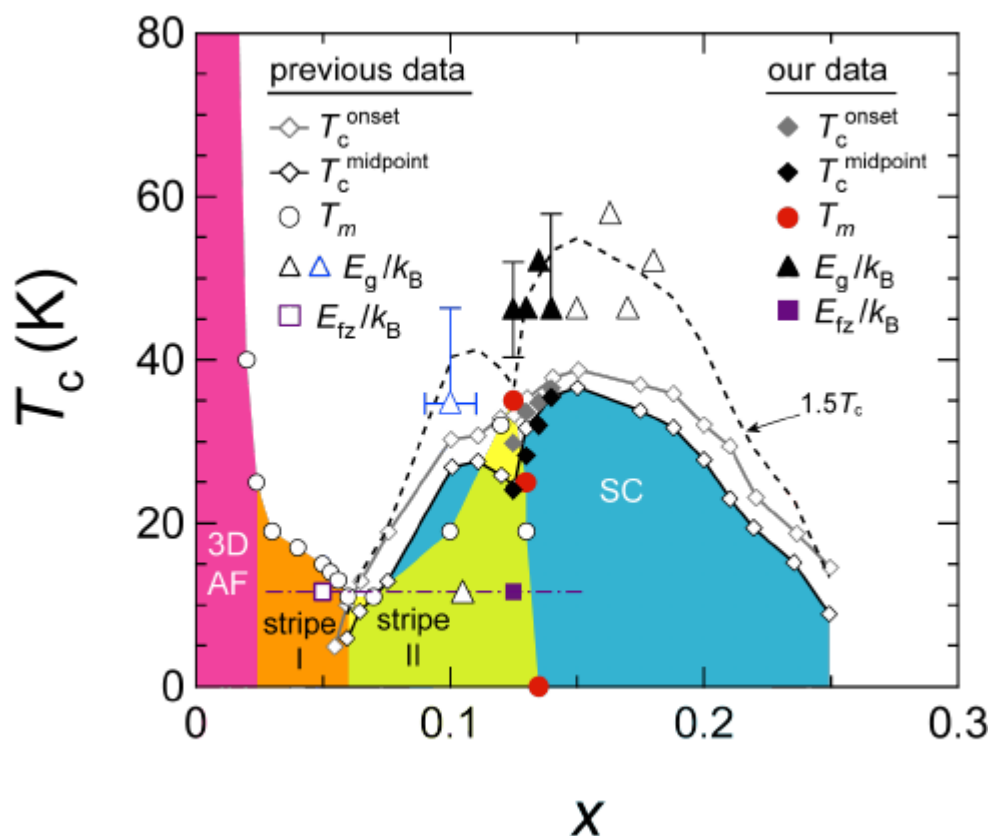
(рис.67 Зміна інтенсивності з температурою. $T = 10K$)

РОЗДІЛ 3. Результати та Висновки.

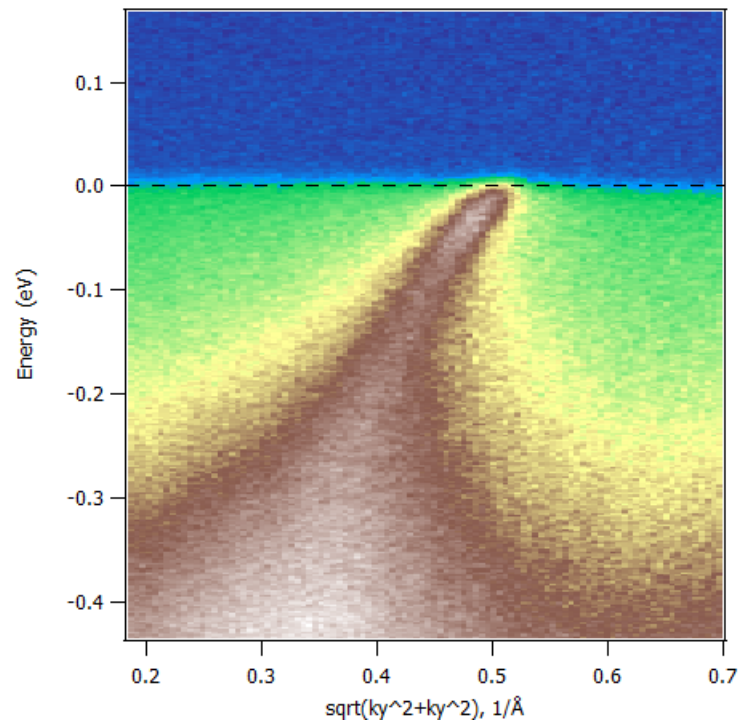
Результати

Тепер можна переходити до аналізу справжніх спектрів.

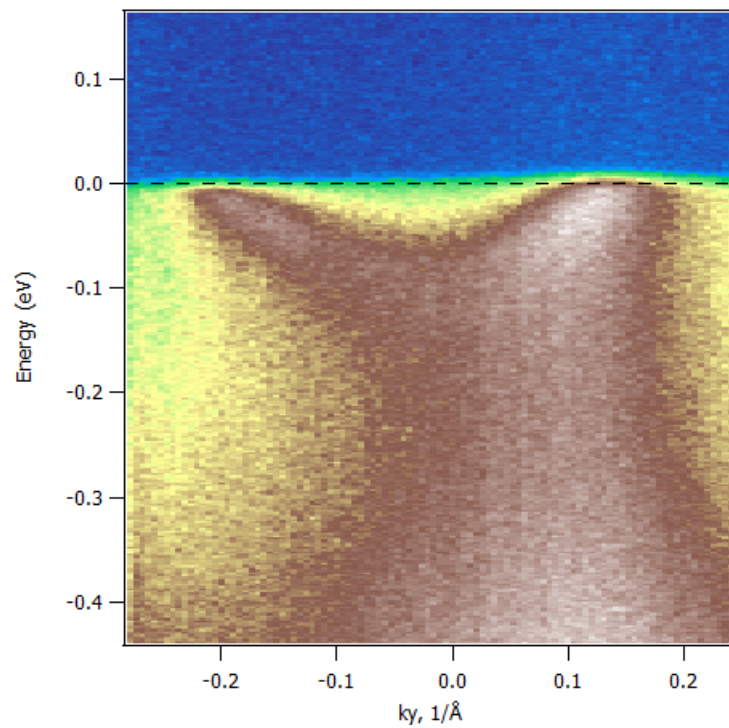
Для дослідження візьмемо трохи передопований дірками LSCO, з критичною температурою $T_c = 32\text{K}$, температура у камері 23K .



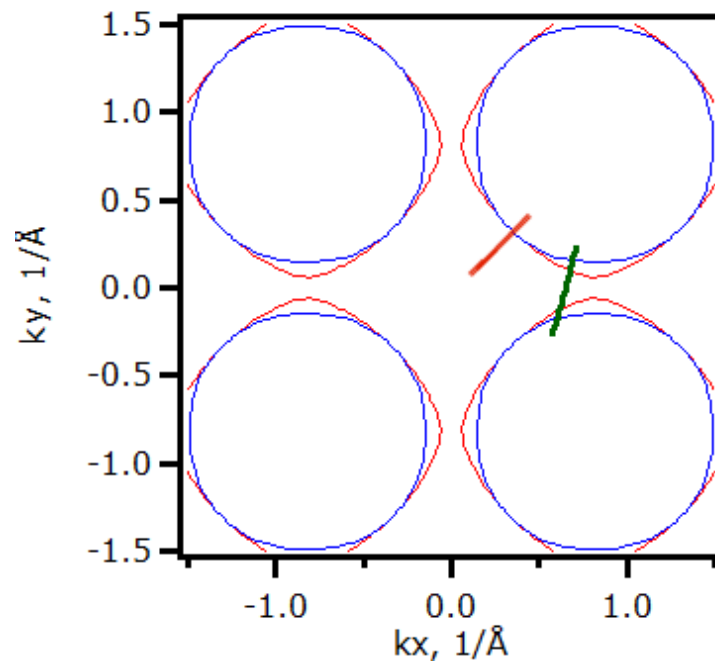
(рис.68 Фазова діаграма LSCO. Малюнок взято з [29])



(рис.69 Спектральна функція реального експерименту, нодальний напрямок, $T=23\text{K}$)

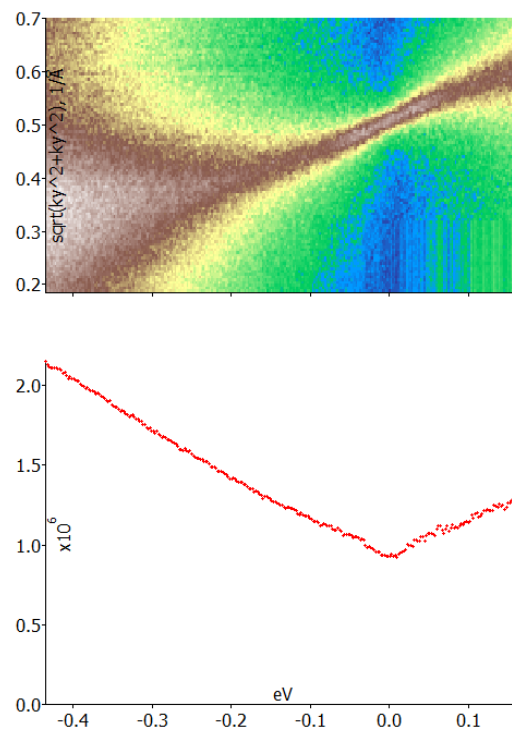


(рис.70 Спектральна функція, антинодальний напрямок, $T = 23\text{K}$)

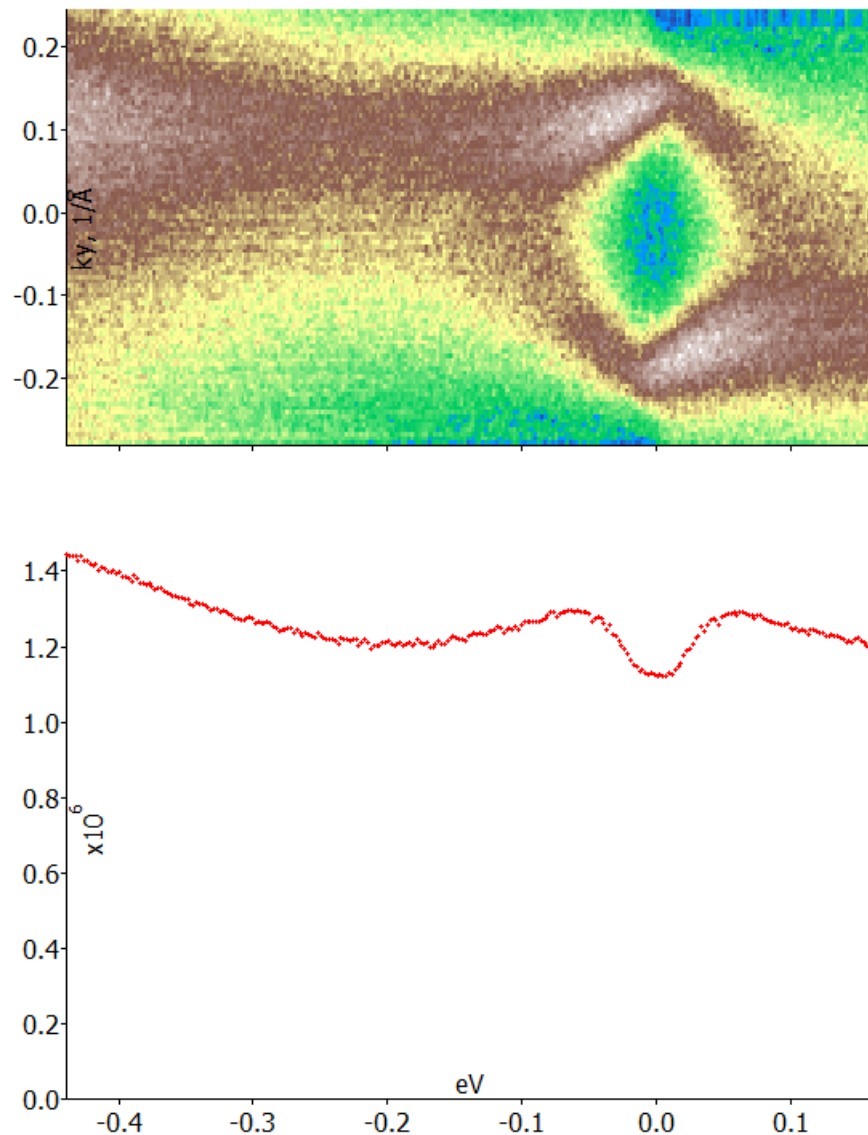


(рис.71 Зображення катів, червоний – нодальний, зелений - антинодальний)

Після симетризації:



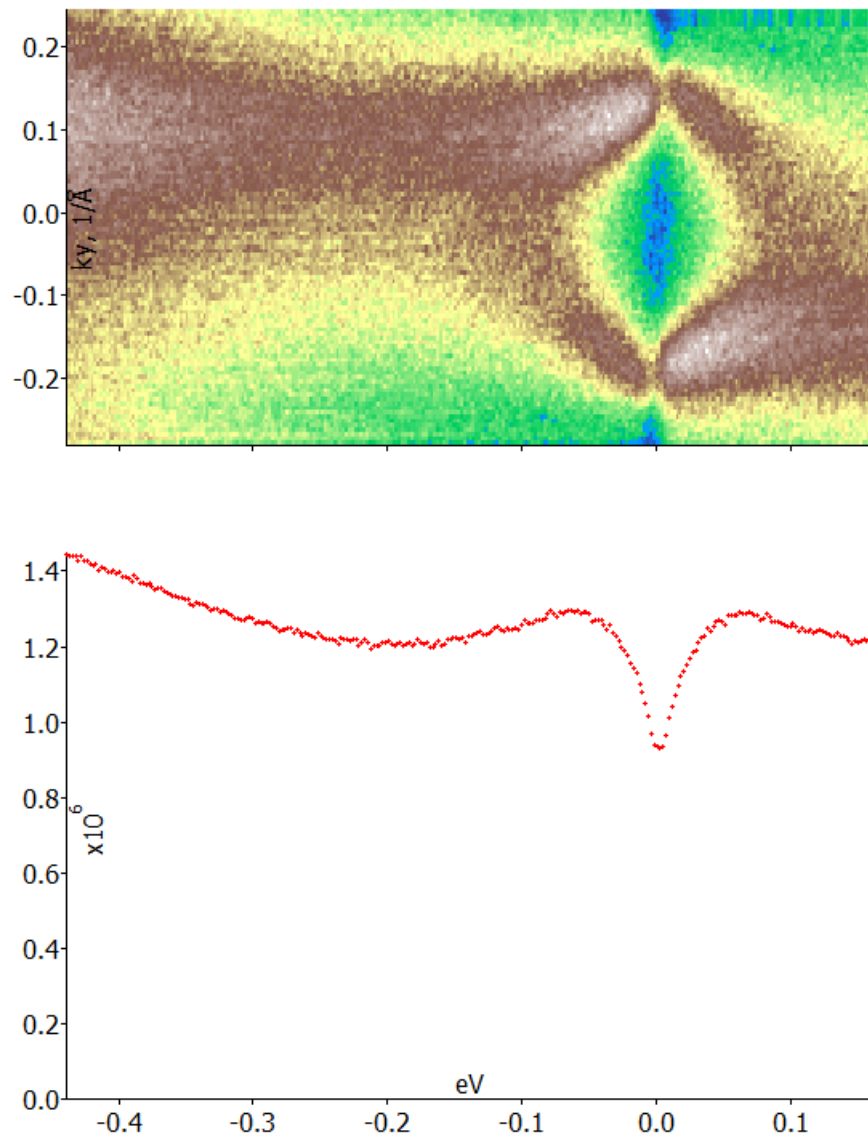
(рис.72 Симетризована спектральна функція, нодальний напрямок. На нижньому рисунку – залежність інтенсивності від енергії, $T = 23\text{K}$)



(рис.73 Симетризована спектральна функція, антинодальний напрямок, $T = 23\text{K}$)

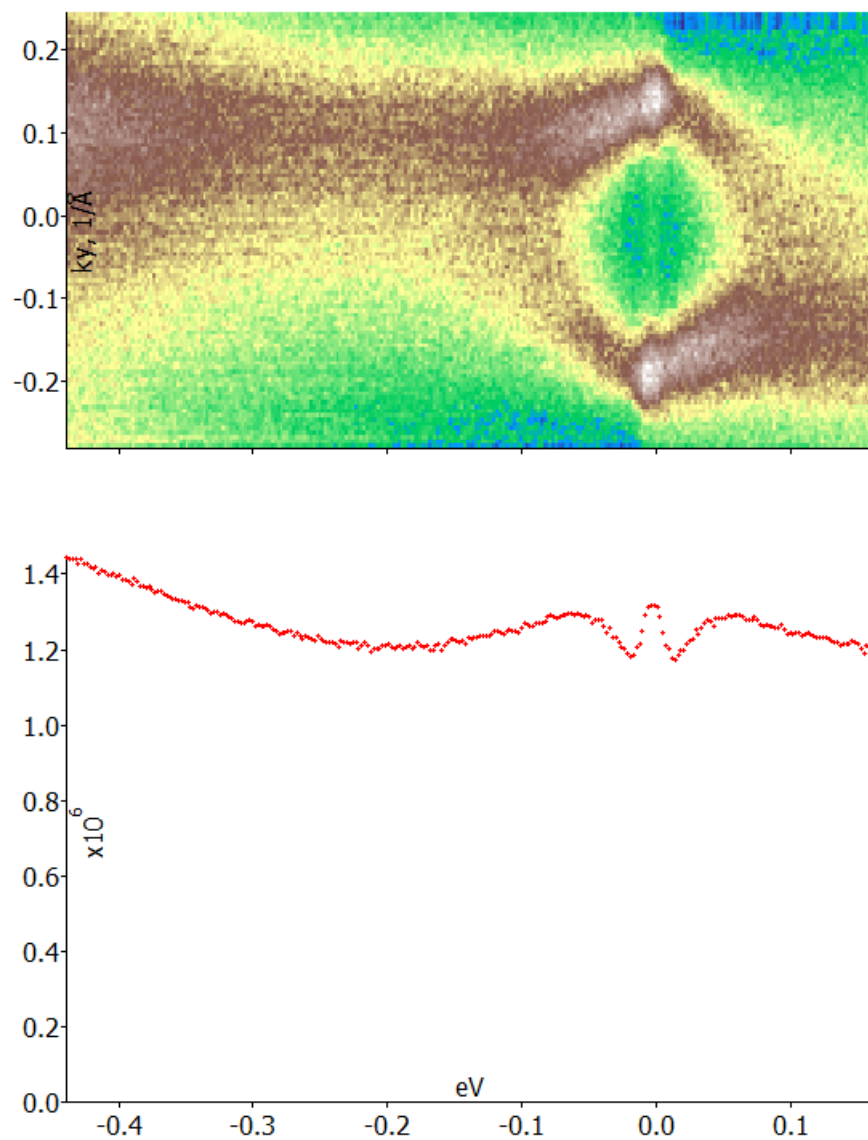
З спектральних функцій, які зображені вище, чітко видно що про надпровідну щилину мови не йде. Просідання у інтенсивності для антинодального напрямку можна спробувати пояснити наявністю псевдощилини, але ажніак це не є признаком наявності енергетичної щилини.

Перевіримо це припущення змінивши рівень Фермі на $\pm 2\text{meV}$ (оскільки через неможливість точно визначити рівень Фермі слід зробити припущення у бік зростання та спадання)



(рис.74 Спектральна функція після підняття рівня Фермі на 2meV, $T = 23\text{K}$)

Як видно з малюнку інтенсивність при такому піднятті рівня Фермі змінилась не кардинально, що дає підстави вважати що надпровідної щілини там немає.



(рис. 75 Спектральна функція після зменшення рівня Фермі на 2meV, $T = 23\text{K}$)

Висновок

Вдалось налагодити повний процес вирощування монокристалів методом TSFZ за допомогою оптичної пічки.

Досліджено поверхню LSCO за допомогою ARPES методу. Отримані результати, та порівняння їх з моделю, свідчать про те, що енергетичної щілини на поверхні LSCO немає, що йде всупереч з деякими недавніми роботами у цьому напрямку.

Взагалі, наявність щілини на поверхні LSCO досі можна вважати відкритим питанням, бо не до кінця зрозумілі механізми які перешкоджають її детектуванню. Тому, у подальших роботах слід сконцентруватись на причинах, які є винними у неможливості виявити надпровідну щілину. Такою причиною, як вже згадувалось раніше, може слугувати гіпотетичне випаровування кисню з поверхні, або ж нерівності самої поверхні.

За актуальність цього питання свідчить той факт, що у нашій сучасності є тенденція до стрімкого зменшення розмірів електронних комплектуючих, і відповідно увагу дослідників привертають уже не ті явища, які відбуваються в об'ємі, а ті, що мають місце на поверхні об'єкта. Під поверхню об'єкта слід розуміти розміри які вимірюються десятками ангстрем, тобто порівняні з розміром самого атома. Саме через це вкрай необхідно мати чітке уявлення про поверхневі процеси, зокрема про енергетичну щілину.

REFERENCES

- [1] - A. Kanigel, U. Chatterjee, M.R. Norman, G. Koren, K. Kadowaki, and J.C. Campuzano, Evidence for pairing above the transition temperature of cuprate superconductors from the electronic dispersion in the pseudogap phase, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 137002 (2008)
- [2] - H.-B. Yang, J.D. Rameau, P.D. Johnson, T. Valla, A. Tsvelik, and G.D. Gu, Emergence of preformed Cooper pairs from the doped Mott insulating state in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, *Nature*, 456, 77–80 (2008).
- [3] - K. Nakayama, T. Sato, Y. Sekiba, K. Terashima, P. Richard, T. Takahashi, K. Kudo, N. Okumura, T. Sasaki, and N. Kobayashi, Evolution of a pairing-induced pseudogap from the superconducting gap of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 227006 (2009).
- [4] - V. Sandu, E. Cimpoiasu, T. Katuwal, Shi Li, M.B. Maple, and C.C. Almasan, Evidence for vortices in the pseudogap region of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 177005 (2004).
- [5] - Z.A. Xu, N.P. Ong, Y. Wang, T. Takeshita, and S. Uchida, Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Nature*, 406, 486–488 (2000).
- [6] - N.E. Hussey, Normal state transport properties, in *Handbook of High-Temperature Superconductivity: Theory and Experiment*, J.R. Schrieffer and J.S. Brooks (eds.), Springer, New York, 2007.
- [7] - *High-temperature superconductors, Edited by X.G.Qiu 2011, page 116*
- [8] - I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, and M.H. Du, Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 057003 (2008)
- [9] - *High-Temperature Superconductors: Materials, Properties, and Applications” by Rainer Wesche, Kluwer Academic Publishers, 1998, ISBN 0-7923-8386-9, Figure 3-1, p. 80 with kind permission from Springer Science+Business Media B.V*
- [10] - Introduction to the physics of superconductors Schmidt V.V. 2000
- [11] - J.M. Tranquada, H. Woo, T.G. Perring, H. Goka, G.D. Gu, G. Xu, M. Fujita, and K. Yamada, Quantum magnetic excitations from stripes in copper oxide superconductors, *Nature*, 429, 534–538 (2004).

- [12] - L. Tassini, F. Venturini, Q.-M. Zhang, R. Hackl, N. Kikugawa, and T. Fujita, Dynamical properties of charged stripes in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 117002 (2005).
- [13] - C.C. Homes, S.V. Dordevic, G.D. Gu, Q. Li, T. Valla, and J.M. Tranquada, Charge order, metallic behaviour, and superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ with $x = 1/8$, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 257002 (2006).
- [14] - E. Berg, E. Fradkin, S.A. Kivelson, and J.M. Tranquada, Striped superconductors: How spin, charge and superconducting orders intertwine in the cuprates, *New J. Phys.*, 11, 115004 (2009).
- [15] - C.V. Parker, P. Aynajian, E.H. da Silva Neto, A. Pushp, S. Ono, J. Wen, Z. Xu, G. Gu, and A. Yazdani, Fluctuating stripes at the onset of the pseudogap in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, *Nature*, 468, 677–680 (2010).
- [16] - J. Orenstein and A. Millis, Advances in the physics of high-temperature superconductivity, *Science*, 288, 468–474 (2000).
- [17] - Y. Li, V. Balédent, N. Barisic, Y. Cho, B. Fauqué, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, Unusual magnetic order in the pseudogap region of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, *Nature*, 455, 372–375 (2008).
- [18] - C. Varma, Mind the pseudogap, *Nature*, 468, 184–185 (2010).
- [19] - J. Zaanen, A modern, but way to short history of the theory of superconductivity at high temperature, in 100 Years of Superconductivity, H. Rogalla and P.H. Kes (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, 2012.
- [20] - https://www.psi.ch/en/lmx-ssc/equipment#Traveling_Solvent_Floating_Zone_40TSFZ_41_Method_using_an_Optical_Furnace
- [21] - Application of the Optical Floating Zone, Apparatus for Researching Material Sciences Crystal System Corp.; Technical Report - 2
- [22] - http://www.crystalsys.co.jp/english/product02_e.html
- [23] - Mystery of HTSC: ARPES vs. Nature, Alexander Kordyuk
- [24] - Damascelli, Andrea; Shen, Zhi-Xun (2003). *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors.*, 75(2), 473–541
- [25] - ARPES: Uncovering the Superconducting Gap - Presentation for PHY601
- [26] - The GW Compendium: A Practical Guide to Theoretical Photoemission Spectroscopy

[27] - Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) overview QS3
Summer School

[28] - Library named after Alexander Kordyuk

[29] - Hidden quantum spin gap state in the static stripe phase of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
M. Kofu,¹ S.-H. Lee,¹ M. Fujita,² H.-J. Kang,³ H. Eisaki,⁴ and K. Yamada²