

Elektron-fonon vezanje u metalnom i plastično deformiranom stroncijevom titanatu

Luka Rogić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

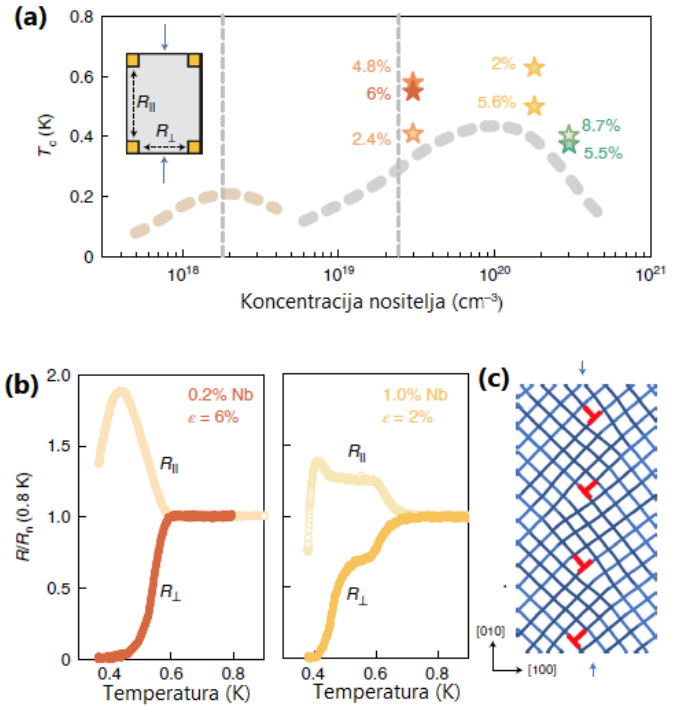
Nedavno je otkriveno značajno povećanje supravodljive temperature prijelaza u monokristalima stroncijeva titanata (SrTiO_3 ; STO) dopiranog elektronima podvrgnutih plastičnoj deformaciji. U ovom radu predstaviti ću rezultate rezonantnog neelastičnog raspršenja x-zraka duž titanijske L -ruba. Između deformiranih i nedeformiranih uzoraka nema razlike u vezanju elektrona na longitudinalne optičke (LO) fononske modove, što postavlja nova ograničenja na prirodu opaženog poboljšanja T_c . Nadalje, mjerenja uzoraka s različitim koncentracijama nositelja naboja omogućuju nam uvid u ulogu vezanja elektrona na LO fononske modove u supravodljivom mehanizmu sparivanja STO-a dopiranog elektronima.

I. UVOD

A. Stroncijev titanat

Stroncijev titanat (SrTiO_3 ; STO) jedan je od najistaknutijih tranzicijskih metalnih oksida. Ima strukturu je kao gotovo idealni kubični perovskit, te prolazi kroz antiferodistortivan strukturni fazni prijelaz oko 100 K. Pri niskim temperaturama pokazuje odličja kvantnog paraelektrika potiskivanjem feroelektričnog uređenja kvantnim fluktuacijama. U stroncijevom titanatu također dolazi do supravodljivosti pri vrlo niskim koncentracijama nositelja naboja. Zbog navedenog STO se često koristi kao ogledni primjer za razne eksperimente i teorije. STO je bio prvi otkriveni oksidni supravodič, a njegov mehanizam sparivanja tema je rasprave još nakon šest desetljeća [1, 2]. Predloženo je više modela kako bi se objasnila supravodljivost ovog sustava, koji uključuju sparivanje posredovano elektron-fonon interakcijama, feroelektričnim kvantnim kritičnim fluktuacijama, plazmonima i sličnim [2].

Nedavno je otkriveno značajno povećanje kritične temperature supravodljivog prijelaza u plastično deformiranim monokristalima STO-a dopiranog elektronima [3]. Prvo, temperatura prijelaza u glavnini (*engl. bulk*) kristala je udvostručena (Slika 1a). Drugo, uočeno je značajno odstupanje od očekivane T^2 otpornosti normalnog stanja u smjeru okomitom, odn. paralelnom smjeru primijenjenog stresa. U okomitom smjeru otpornost pada, dok u paralelnom raste. Opaženi efekt počinje pri temperaturi 30-60 K, ovisno o dopiranju, tj. na temperaturi koja se razlikuje od kritične za dva reda veličine (Slika 1b). Difuznim raspršenjem x-zraka i Ramanovim raspršenjem utvrđeno je da pri plastičnoj deformaciji dolazi do samoorganizacije dislokacija u zidove (Slika 1c). Snažnu transportnu anizotropiju u slici 1b bi mogle objasniti niskodimenzionalne visokotemperaturne supravodljive korelacije ili pak prisutnost uređenja vala gustoće naboja (*engl. charge density wave*; CDW) koji se pružaju duž dislokacijskih zidova [3]. Ramanovo raspršenje potvrdilo je postojanje lokalno pojačanih kvantno-kritičnih feroelektričnih fluktuacija u centru zone, implicirajući dominantnu ulogu fluktuacija u supravodljivom mehanizmu sparivanja [3], kao što je prethodno predviđeno



Slika 1. (a) Supravodljivi fazni dijagram koji prikazuje temperature prijelaza za STO dopiran vakancijama kisika (smeđe), odnosno niobijem (sivo). Zvijezdama su prikazane temperature prijelaza plastično deformiranih sustava mjerene u kanalu okomitom na smjer naprezanja. (b) Otpor STO-a različitih dopiranja i razina deformacije, mjereno paralelno ili okomito na smjer naprezanja, normaliziran na otpor pri 0.8 K. (c) Shematski prikaz dislokacija s 110 kliznim ravninama koje se slažu u dislokacijski zid duž [010]. Preuzeto iz [3].

[2]. Unatoč tome, dvojak priroda transportnih obilježja opaženih u deformiranom sustavu nam govori da bi brojni dodatni mehanizmi mogli doprinostiti sparivanju elektrona.

Nedavni eksperimenti rezonantnog neelastičnog raspršenja x-zraka (*engl. resonant inelastic x-ray scattering*; RIXS) pokazali su da se elektron-fonon vezanje na visokoenergetske LO fonone smanjuje s povećanjem kon-

centracije nositelja naboja [4], što se slaže s prethodnim eksperimentima fotoemisijske spektroskopije s kutnom razlučivošću (*engl. angle-resolved photoemission spectroscopy*; ARPES) [5]. Pad temperature supravodljivog prijelaza pri visokim koncentracijama nositelja implicira da su LO fononski modovi uključeni u sparivanju unatoč tome da im energije padaju daleko iznad Fermijeve energije. Nadalje, tvrdi se da su veliki (*engl. large*) polaroni ključni pri određivanju niske temperature transportna svojstva STO-a [4]. Veliki polaroni su kvazičestice kojima se opisuje interakcija nositelja naboja i vibracija iona s proširenom prostornom distribucijom. Njihovi su tragovi pronađeni u optičkoj vodljivosti [6] kao i u RIXS [4] mjerenjima u obliku vrha pri ~ 130 meV.

Kako bi se razumjela značajnost elektron-fonon vezanja i velikih polarona u plastično deformiranom sustavu, mjerili smo Ti- L_3 RIXS spektre u nedeformiranim i plastično deformiranim monokristalima STO-a dopirano elektronima.

II. EKSPERIMENTALNA METODA I MATERIJALI

A. Rezonantno neelastično raspršenje x-zraka

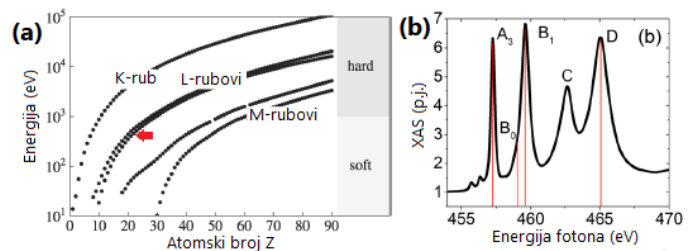
RIXS je eksperimentalna tehnika u kojoj se fotoni x-zraka neelastično raspršuju na materiji. Pri raspršenju su promjene u energiji, momentu ili polarizaciji fotona prenesene intrinzičnim pobudnjima materijala. RIXS je tehnika bazirana na rezonanciji, pri čemu se energija upadajućeg fotona podudara s nekim atomskim prijelazom sustava. Rezonancija može značajno povećati raspršni udarni presjek, ponekad i za više redova veličine, te pruža jedinstvenu metodu ispitivanja nabojnih, magnetskih i orbitalnih stupnjeva slobode na odabranim atomima u kristalu. U usporedbi s drugim metodama raspršenja, RIXS pokriva velik fazni prostor, uvodi ovisnost o polarizaciji fotona, promatranom elementu i orbitali te su za raspršenje potrebni uzorci malog volumena.

X-zrake koje koristi RIXS nose značajno više energije od neutronske ili elektronske pandane iste valne dužine. Zbog toga je raspon energija i momenata koji mogu biti izmijenjeni pri raspršenju također veći.

RIXS posjeduje kemijsku osjetljivost koja se postiže podešavajući energije upadnih fotona na energije specifičnih atoma i njihovih prijelaza. Svojevrsne energije se nazivaju apsorpcijskim rubovima (*engl. absorption edge*). Na taj je način moguće razlikovati atome istog elementa na drugačijim pozicijama u kristalu. Rubovi K , L odnosno M označavaju prijelaze $n = 1, 2$ i 3 . Energije ovih rubova prikazane su na slici 2.

RIXS je također osjetljiv na *bulk* uzoraka. Tipična dubina prodiranja je nekoliko mikrona za čvrste (*engl. hard*) x-zrake (~ 10 keV), odnosno 0.1 mikron za meke (*engl. soft*).

Interakcija fotona s materijom je relativno snažna, te je tok fotona znatno veći od primjerice neutrona. Zbog toga



Slika 2. Energije K , L i M rubova u ovisnosti o atomskom broju. Crvenom strelicom označen je promatrani rub titanija. Preuzeto iz [7]. (b) XAS spektar vodljivog STO-a preuzet iz literature [4].

se RIXS-om, osim *bulk* monokristala i prahova, mogu proučavati uzorci malenog volumena, tanki filmovi, razne površine i nano objekti.

Nadalje, RIXS koristi polarizaciju fotona kako bi se detaljnije karakterizirala simetrija i priroda pobuda materijala. Naime, promjena polarizacije raspršenog fotona nužno povlači promjenu angularnog momenta, koja je prenesena elementarnim pobudnjima uzorka.

RIXS-om se mogu istraživati razna pobudjenja kao što su kontinuumi elektrona i šupljina te ekscitoni u metalima i poluvodičima, prijenos naboja (*engl. charge transfer*; CT) i dd pobudjenja u snažno koreliranim sustavima, pobudjenja rešetke i slično. Dodatno, magnetska pobudjenja se također mogu istraživati budući da se orbitalni angularni moment fotona može prenijeti na spinski angularni moment elektrona.

U našim mjerenjima pojavljuju se dd i CT pobudjenja te pobudjenja rešetke. U pobudnjima rešetke očituje se elektron-fonon vezanje materijala. Kod dd pobudjenja, apsorpcija fotona koja kreće iz $3d^n$ osnovnog stanja proizvodi $c3d^{n+1}$ međustanje, gdje c označava šupljinu u energetskim razinama atoma. Pobudjeni elektron je snažno vezan na šupljinu, što stvara lokalni eksciton, koji opažamo u spektru. Do CT pobudjenja dolazi kada se u metalima u spoju stvori šupljina, što uzrokuje pomak naboja iz liganda kako bi se šupljina zasjenila, te u konačnici raspala. Nakon raspada, postoji konačna vjerojatnost da neki naboji zadrže novu raspodjelu, što efektivno stvara prijenos naboja.

Kod RIXS-a potrebna je velika količina upadnih fotona, ili dugo vrijeme mjerenja, kako bi bilo moguće postići zadovoljive statistike u spektrima izlaznih fotona. Zbog toga se ova metoda koristi rjeđe od primjerice raspršenja neutrona ili ARPES-a.

B. Uzorci

Svi uzorci korišteni u eksperimentu su komercijalno nabavljeni STO monokristali plastično deformirani *ex situ* na Sveučilištu u Minnesoti. Korištenjem uniaksijalne pritiskne ćelije nedopirani uzorak i uzorci dopirani niobijem (STO-Nb) plastično su deformirani 2%-9%. Pored toga,

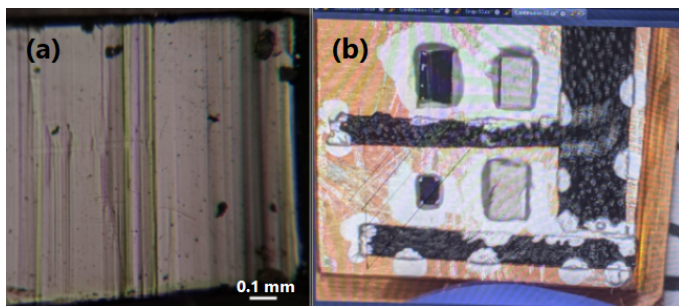
	n (cm ⁻³)
STO-OVD	4×10^{17}
0.2% STO-Nb	2×10^{19}
1.0% STO-Nb	1.5×10^{20}
1.4% STO-Nb	3×10^{20}

Tablica I. Promatrani dopirani uzorci i pripadne koncentracije nositelja.

promatrani su i nedeformirani uzorci nedopiranog STO-a te STO-a dopiranog vakancijama kisika (*engl. Oxygen Vacancy Doped*; STO-OVD). Odgovarajuće koncentracije nositelja su prikazane u tablici I.

C. Mjerenje i obrada podataka

Eksperiment je bio izveden na I21 postrojenju sinkrotronskog izvora *Diamond Light Source* u UK-u. Uzorci su prije mjerenja montirani na pločice pastom od srebra, zajedno s komadima ugljične trake, koja je služila kao referenca pri obradi podataka.



Slika 3. (a) Plastično deformirani STO dopiran niobijem. Jasn su vidljive linije nastale deformacijom okomite na smjer naprezanja. Preuzeto iz [3]. (b) Fotografija uzoraka na pločici za RIXS mjerenja, zajedno s ugljičnom trakom.

Nakon toga određena je optimalna pozicija uzorka u odnosu na snop x-zraka, te je provedena spektroskopija apsorpcije x-zraka (XAS) kada je snop okomit na površinu uzorka. XAS spektar omogućuje precizno identificiranje energija specifičnih pobuđenja koje proučavamo, duž Ti L_3 ruba. Ciljane energije su u literaturi nazivane $A3$, $B0$ i $B1$, te se identificiraju kao vrhovi u XAS spektru (Slika 2). $A3$ i $B1$ vrhovi predstavljaju pobuđenje $2p_{3/2}$ elektrona u $3d$ stanje t_{2g} odnosno e_g simetrije, za Ti^{4+} ion u $3d^0$ konfiguraciji. Slično, $B0$ energija je vezana uz Ti^{3+} ion u $3d^1$ konfiguraciji [4]. Nakon toga se nagnutost podešava za mjerenje RIXS spektra. Naši spektri su mjereni pri malom kutu između upadne zrake i površine ($Q = [-0.2, 0, 0.2]$, $\theta = 32^\circ$).

Korištene su x-zrake vertikalne (σ) polarizacije, te su uzorci smješteni u vakuumsku komoru pri temperaturi od 20 K. Prvo je mjerena "tamna slika" (*engl. dark image*) bez propuštanja snopa kako bi se izmjerili pozadinski efekti. Zatim su uzorci mjereni naizmjenice u

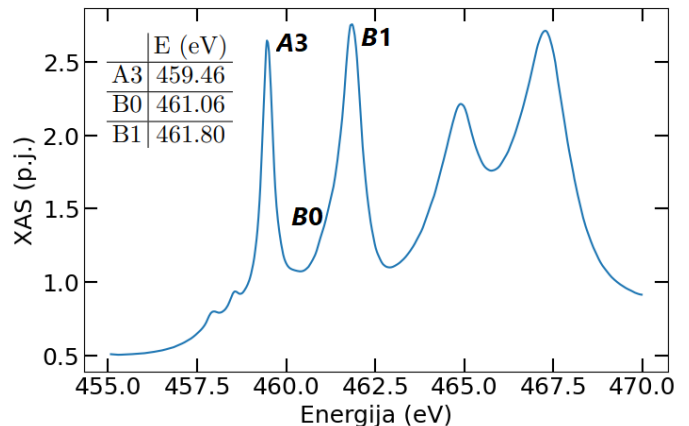
parovima, u trajanju od 3 minute kako bi se izbjeglo nanošenje radijacijske štete. Između uzoraka kratko je izmjerena ugljična traka.

Podaci su skupljeni programom *GDA*, te su prvo obrađeni programom *DAWN*, kojim su uklonjeni pozadinski efekti te je uvedena referenca karbonske trake. Kasnije su u programskom jeziku *Python* podaci normirani na CT vrh i poravnati pomoću elastičnog vrha, kao što je uobičajeno, te detaljnije analizirani.

III. REZULTATI I RASPRAVA

A. Utjecaj dopiranja

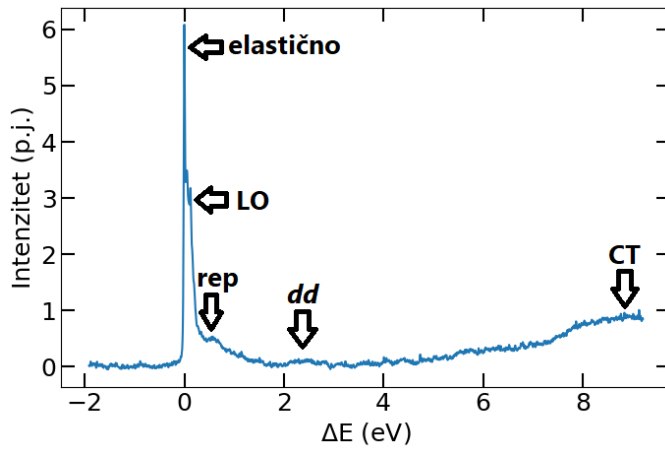
Prvo je razmatran utjecaj dopiranja, to jest koncentracije nositelja. Promatrani su deformirani uzorci STO-Nb-a i nedopiranog STO-a, te nedeformirani uzorak STO-OVD-a. Na izmjenom XAS spektru se lako identificiraju $A3$, $B0$ i $B1$ energije, koje su bile gotovo identične za sve uzorke (Slika 4).



Slika 4. XAS spektar nedopiranog plastično deformiranog STO-a u proizvoljnim jedinicama u ovisnosti o energiji fotona. Naznače su vrijednosti energija $A3$, $B0$ i $B1$ i pripadni vrhovi u spektru.

U mjerenju se može prepoznati više različitih vrsta pobuđenja (Slika 5). Najizraženiji vrh predstavlja elastični odaziv sustava kod kojeg nema gubitka pri raspršenju (0 eV). Odmah pored njega uočljiva su pobuđenja longitudinalnih optičkih (LO) fonona (0-250 meV), dok su energije transversalnih i akustičnih fonona premale i nisu uočljive u spektru. Sljedeća uočljiva značajka je rep koji se djelomično pripisuje multifononskim pobuđenjima, ali raspon ovih pobuđenja je prevelik (~ 2 eV) te mu treba pribrojiti i doprinos kontinuumu elektrona i šupljina. Nadalje, vrh pri ~ 2.5 eV na $B1$ energiji odgovara međuvrpanim dd prijelazima. Konačno, uočljiv je i brijeg koji odgovara *charge transfer* pobuđenjima, na koje su podaci normirani.

Utjecaj dopiranja promotrili smo ranije objašnjenim značajkama RIXS spektara (Slika 6). Elastični vrhovi se



Slika 5. RIXS spektr nedopiranog plastično deformiranog STO-a pri $B1$ energiji uz naznačena pobuđenja.

razlikuju od uzorka do uzorka, ali zadržavaju širinu, što je očekivano budući da širina ovisi samo o energetske rezoluciji postava.

U fononskom dijelu spektra mogu se opaziti tri značajne pojave. Prvo, dopiranje ne utječe na elektron-fonon vezanje LO3 fonona samo količinom, već i kemijski (Slika 6b). Dok doprinos LO3 fonona raste ili stagnira s koncentracijom nositelja za STO-Nb, kod STO-OVD-a se može opaziti suprotno ponašanje pri energijama $A3$ i $B1$. Objašnjenje ovog fenomena možda se može povezati s razlikom u strukturi elektronskih vrpca STO-OVD i STO-Nb. Drugo, ovisnost elektron-fonon vezanja LO3 fonona o koncentraciji nositelja pokazuje drugačiju prirodu od kritične temperature, što nam govori da utjecaj LO3 fonona na supravodljivost STO-a nije signifikantan. Konačno, kod brijega pri ~ 130 meV, koji se u literaturi pripisivao doprinosu polarona, ne opaža se značajna promjena, unatoč činjenici da se koncentracija nositelja mijenja za više redova veličine te da bi trebalo doći do povećanja dinamičkog zasjenjenja elektrona samoinduciranom polarizacijom. Ovaj rezultat daje naznake drugačije prirode ovog signala, moguće dvofononske.

Nadalje, pri energiji fotona $B1$ moguće je uočiti vrh koji odgovara dd tranzicijama kod svih uzoraka, što potvrđuje prisutnost $3d^1$ (Ti^{3+}) elektrona.

Detaljniju analizu moguće je provesti primjenom modeliranja, primjerice Franck-Condonovim modelom kao što je učinjeno u [8, 9], kojeg prvo treba teoretski nadograditi kako bi se uzeli u obzir svi opaženi efekti u spektrima. On se koristi u kvantifikaciji snage vezanja prilagođavajući relativne intenzitete harmonika u RIXS spektru.

B. Utjecaj deformacije

Kao što je vidljivo na slici 6, deformirani i nedeformirani sustav imaju gotovo jednak RIXS spektr. Ovaj nul-

rezultat svejedno uvodi nova ograničenja na supravodljivost STO-a, budući da postoji očita razlika u kritičnoj temperaturi supravodljivog prijelaza (Slika 1). Prvo, moguće je da vezanje elektrona na LO fononske modove jednostavno nema značajnu ulogu u poboljšanoj supravodljivosti deformiranog STO-a. To se slaže s idejom da supravodljivost dolazi od vezanja na mekani TO fonon. Jedan niobijev atom u svakih 100 jediničnih ćelija očito je imao velik utjecaj na elektron-fonon vezanje. Budući da se dislokacijski zidovi u prosjeku pružaju 50-ak jediničnih ćelija u svakih 2000, što odgovara omjeru jedne ćelije u 40, osjetljivost RIXS-a je dovoljno velika da bi se uočila promjena uzrokovana dislokacijama. Ipak, moguće je da efekt dislokacija nehomogen te da je efekt koji nastaje deformacijom u STO-u lokaliziran oko dislokacijskih zidova, što nažalost korišteni snop ne može razlučiti, budući da mu je širina 5 mikrona a visina 20 mikrona.

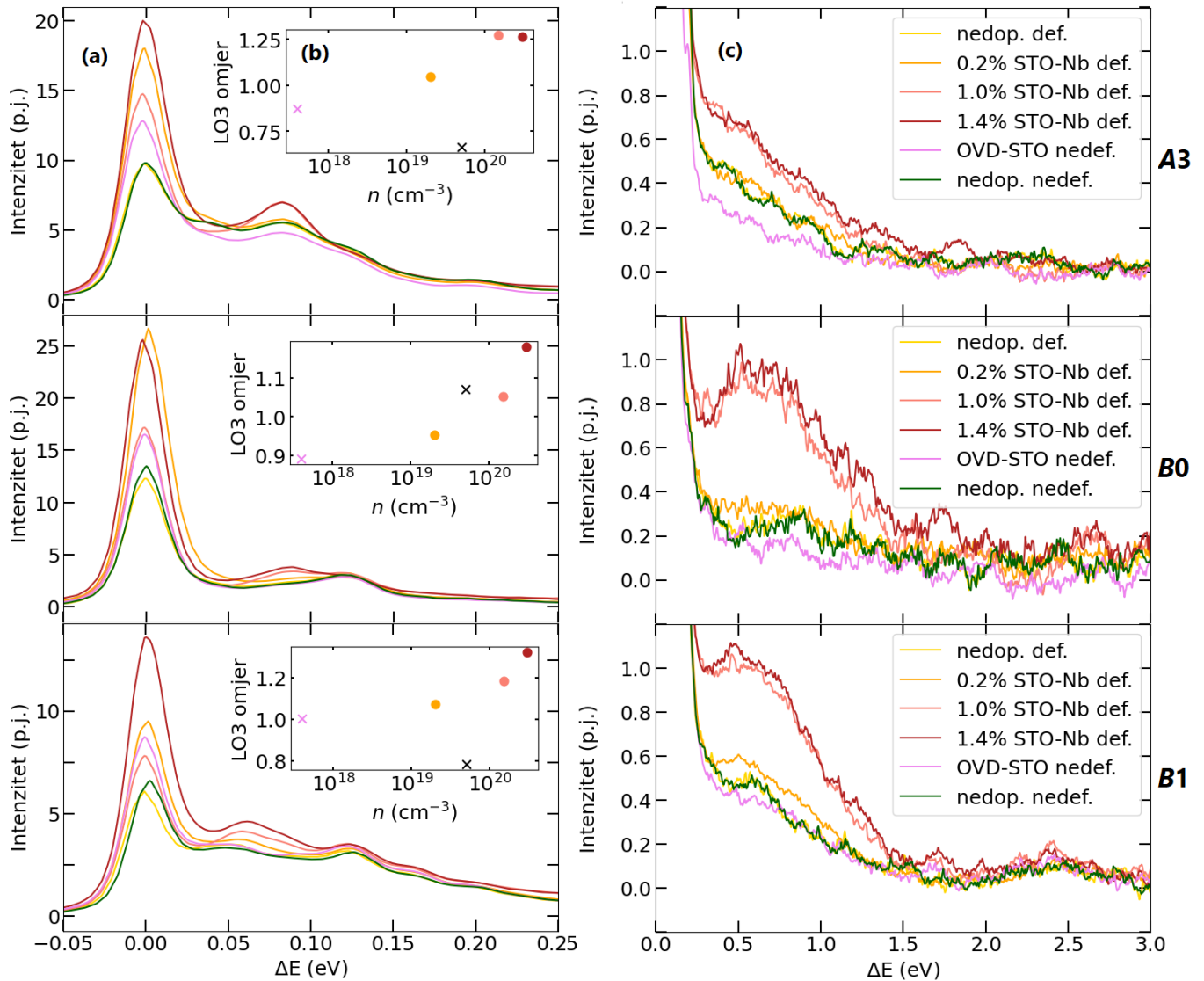
U budućnosti bi DLSR (*engl. Diffraction Limited Storage Ring*) izvori, koji pružaju zrake nanometarske osjetljivosti, mogli omogućiti RIXS i na tim skalama, što bi odgonetnulo ovo pitanje. Ovakva se izvedba planira na Argonne nacionalnom laboratoriju u SAD-u.

C. Zaključak

Rezonantno neelastično raspršenje x-zraka eksperimentalna je metoda koja omogućuje uvid u elementarna pobuđenja sustava. Mi smo ju koristili za proučavanje vezanja elektrona na longitudinalne optičke fonone, multifononska pobuđenja, dd prijelaze te *charge transfer* pobuđenja stroncijeva titanata. Proučen je utjecaj dopiranja i plastične deformacije.

Uočena ovisnost vezanja elektrona na LO3 fonon vodi na zaključak da to vezanje ima slab utjecaj na kritičnu temperaturu supravodljivog prijelaza. Nadalje, primijećeno je da drugačiji načini uvođenja nositelja u sustav mijenjaju ponašanje vezanja elektrona na fonone. Također, rezultati ukazuju da utjecaj koji se pripisuje polaronima treba detaljnije razmotriti.

RIXS spektri pokazuju neznan utjecaj deformacije uzoraka, što pruža novi uvid u supravodljivost deformiranog stroncijeva titanata; ili elektron-fonon vezanje LO modova nema utjecaja na poboljšanu supravodljivost, ili je efekt lokaliziran uz dislokacijske zidove što trenutna tehnika ne može razlučiti.



Slika 6. (a), (c) RIXS spektri plastično deformiranog nedopiranog i STO-Nb-a s različitim razinama dopiranja te nedefiniranog STO-OVD-a, pri energijama fotona *A3*, *B0* odnosno *B1*, redom odozgo. (b) Omjer signala pri energiji LO3 fotona dopiranih uzoraka i nedopiranoga uzorka u ovisnosti o koncentraciji nositelja. Rezultat za STO-OVD koncentracije nositelja 4×10^{19} prikazan crnim križićem je preuzet iz literature [4].

-
- [1] C. Collignon, X. Lin, C. W. Rischau, B. Fauqué, and K. Behnia, Metallicity and superconductivity in doped strontium titanate, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **10**, 25 (2019), <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013144>.
- [2] M. N. Gastiasoro, J. Ruhman, and R. M. Fernandes, Superconductivity in dilute SrTiO_3 : A review, *Annals of Physics* **417**, 168107 (2020), eliashberg theory at 60: Strong-coupling superconductivity and beyond.
- [3] S. Hameed, D. Pelc, Z. Anderson, A. Klein, R. Spieker, L. Yue, B. Das, J. Ramberger, M. Lukas, Y. Liu, M. Krogstad, R. Osborn, Y. Li, C. Leighton, R. Fernandes, and M. Greven, Enhanced superconductivity and ferroelectric quantum criticality in plastically deformed strontium titanate, *Nature Materials* **21** (2022).
- [4] A. Geondzhian, A. Sambri, G. M. De Luca, R. Di Capua, E. Di Gennaro, D. Betto, M. Rossi, Y. Y. Peng, R. Fumagalli, N. B. Brookes, L. Braicovich, K. Gilmore, G. Ghiringhelli, and M. Salluzzo, Large polarons as key quasiparticles in SrTiO_3 and SrTiO_3 -based heterostructures, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 126401 (2020).
- [5] Z. Wang, S. McKeown Walker, A. Tamai, Y. Wang, Z. Ristic, F. Bruno, A. De La Torre, S. Riccò, N. Plumb, M. Shi, *et al.*, Tailoring the nature and strength of electron-phonon interactions in the SrTiO_3 (001) 2d electron liquid, *Nature materials* **15**, 835 (2016).
- [6] J. T. Devreese, S. N. Klimin, J. L. M. van Mechelen, and D. van der Marel, Many-body large polaron optical conductivity in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, *Phys. Rev. B* **81**, 125119 (2010).
- [7] L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, and J. van den Brink, Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 705 (2011).
- [8] L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, and J. van den Brink, Determining the electron-phonon coupling strength from resonant inelastic x-ray scattering at transition metal l-edges, *Europhysics Letters* **95**, 27008 (2011).
- [9] A. Geondzhian and K. Gilmore, Generalization of the franck-condon model for phonon excitations by resonant inelastic x-ray scattering, *Phys. Rev. B* **101**, 214307 (2020).