

Raman-tensor analysis of phonon modes in $(\text{Pb}, \text{Bi})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Ji Yoon Hwang^a, Sae Gyeol Jung^b, Dong Joon Song^{b, c}, Changyoung Kim^{b, c}, and Seung Ryong Park^{*a}

^a Department of Physics, Incheon National University, Incheon 22012, Republic of Korea

^b Department of Physics and Astronomy, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

^c Stewart Blusson Quantum Matter Institute, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada, V6T 1Z4

(Received 4 March 2024; revised or reviewed 24 March 2024; accepted 25 March 2024)

Abstract

We performed angle-resolved Raman spectroscopy experiments on lead-doped and undoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) samples using a 660 nm laser and analyzed the Raman tensor of the phonon modes. The phonon mode was clearly observed at the 60, 103, and 630 cm^{-1} Raman shifts. The 60, 630 cm^{-1} peaks were only clearly observed when the incident and scattered light polarizations were configured to be parallel. The polarization angle dependence of the amplitude of the 60, 630 cm^{-1} peak on the parallel configuration shows a twofold symmetry; therefore, both peaks originate from A_g phonons and the crystal structure of Bi2212 should be considered orthorhombic. On the other hand, the 103 cm^{-1} peak is clearly observed in both parallel and perpendicular configurations. Remarkably, the off-diagonal component of the Raman tensor of the 103 cm^{-1} peak showed an anti-symmetry that could not be realized within the known crystal structure of Bi2212. The implications of our findings are discussed.

Keywords: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, angle resolved Raman spectroscopy, Raman tensor, orthorhombic structure, anti-symmetric off-diagonal elements

1. 서 론

지금까지 초전도 현상을 이해하기 위해 구리산화물 계열 고온 초전도체인 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)에 대한 물성 분석이 이루어졌다. 라만 분광법 역시 많이 수행되었으며, 격자 진동인 포논에 대한 이해를 높일 수 있었다. 이러한 라만 분광법을 이용한 실험 기법 중에는 산란광에 대해 편광 방향이 입사광과 평행 혹은 수직인 것을 구분하여 얻는 것이 있다. 편광 관계에 따른 각각의 라만 반응은 입사광의 편광과 시료의 특정 축이 이루는 각도에 의해 차이가 생긴다. 이를 통해 대칭성을 분석하고 피크를 구별할 수 있다. 기존에는 시료를 직접 돌리는 방식으로 연구를 하였으나, 같은 지점을 목표하기 어렵다는 문제가 있었다. 하지만 광학계의 발달로 시료의 같은 지점에 간접적인 방식으로 각도에 대한 실험을 할 수 있게 되었고 라만 분광법에 새로운 방향성이 열리게 되었다. 본 연구에서는 각분해 라만 분광법을 통해 Bi2212의 60, 103, 630 cm^{-1} 피크에 대한 각도에 따른 세기 및 라만 행렬을 분석하였다.

Bi2212 면 내 두 변 a, b의 길이는 5.399 Å, 5.414 Å이며, 사방정계 구조를 가진다고 보고되었다 [1]. 하지만 이후 몇몇 연구들에서는 정방정계로 해석해도 좋을 정도로 그 차이가 작다고 분석하였다 [2,3]. 그렇기 때문에 기존의 라만 분석에서 Bi2212의 결정 구조에 따른 포논의 구분은 D_{2h} , 혹은 D_{4h} 대칭을 기준으로 분류되었다 [4-6]. 본 연구에서는 60 cm^{-1} 피크의 라만 행렬 분석에서 비등방성이 관측되었다. 이는 D_{4h} 대칭에서는 나올 수 없기 때문에 라만 분광법에서 Bi2212의 구조에 의한 물성은 D_{2h} 로 분석해야 함을 알 수 있었다. 그리고

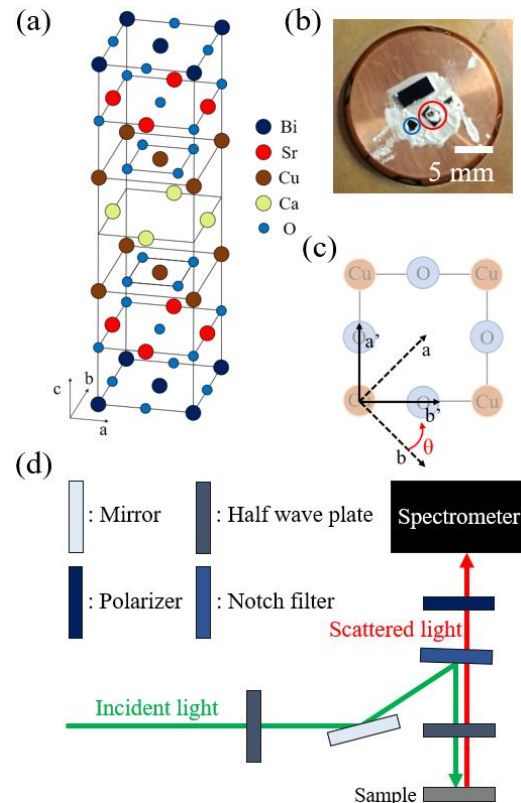


Fig. 1. (a) Crystal structure of a half unit cell of Bi2212. (b) Photograph of the sample used in this study. Red and blue circles represent Pb-doped and -doped Bi2212, respectively. (c) CuO_2 -plane schematic of Bi2212 and definition of the angles used in this polarization-resolved Raman. (d) Schematic of the angle-resolved Raman spectroscopy setup.

* Corresponding author: abepark@inu.ac.kr

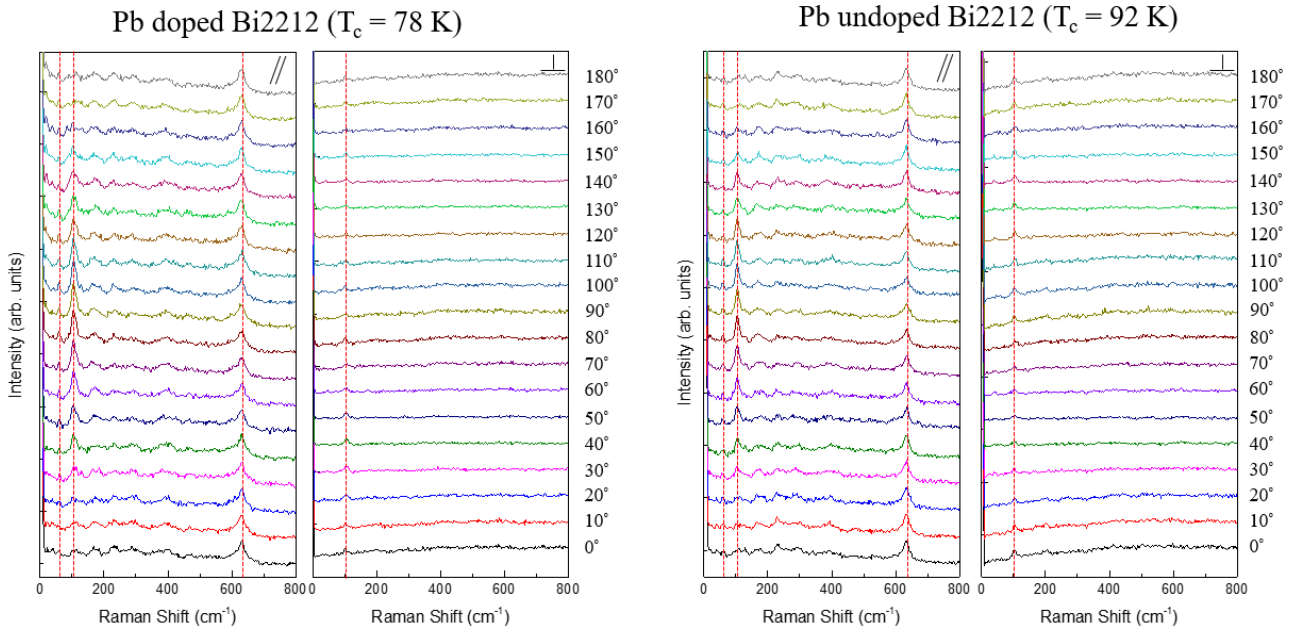


Fig. 2. The angle-resolved Raman spectra of Pb-doped and -undoped Bi2212 at room temperature. Each red dashed line indicates the position of three distinct peaks located at 60, 103 and 630 cm^{-1} . The parallel and perpendicular symbols at the top right of each panel indicate parallel and perpendicular configuration of the incident and scattered light polarizations. The polarization angles of the incident light with respect to the b-axis of crystal is shown in right side of the panel.

103 cm^{-1} 피크에 대해 입사광과 산란광의 편광이 수직인 관계의 라만 행렬에서 비대각 요소가 나왔으며 값에 반대칭성이 나왔다. 이는 기존에 알려진 포논의 계산 결과 [7, 8]에서 나올 수 없는 결과이다. 따라서 아직 밝혀지지 않은 질서 혹은 다른 원인이 개입했을 것이라 예측된다. 이후 추가적인 연구를 통해 구리 계열 고온 초전도 물질에 대한 더 넓은 이해를 할 수 있을 것이라 기대한다.

2. 실험

실험에 사용한 Bi2212는 플로팅 존 방법으로 기른 단결정이다. Bi2212의 결정 구조는 b 축이 약 0.5 % 더 긴 사방정계로 [9, 10] BiO, SrO, Ca, CuO₂의 층상구조로 이루어져 있다(Fig. 1(a)). BiO 면 내에는 격자의 크기와 맞지 않는 원자 배열이 존재하여 주기적인 뒤틀림을 만드는 초구조가 존재한다 [11 - 13]. 이에 대한 효과를 구분하기 위해 하나의 시료에는 Pb가 도핑 되어있다. Pb가 도핑된 시료의 초전도 임계 온도는 78 K이며, 도핑되지 않은 다른 시료는 92 K이다. 실험에 사용한 레이저의 파장은 660 nm이다.

본 실험에 사용된 각분해 라만 분광법은 다음과 같다(Fig. 1(d)). 초기에 선형 편광인 빛은 반파장판을 통과하고, 그 편광 방향은 분광기 앞에 편광자의 방향과 평행 혹은 수직인 관계를 가진다. 그 빛은 시료 위의 반파장판을 통과하여 편광 방향이 임의의 각도로 회전한다. 이는 간접적으로 시료가 회전하는 효과를 만든다. 이후 산란광이 나오고, 그 편광은 반파장판을 통과한 입사광의 것과 평행 혹은 수직인 성분으로 나누어 볼 수 있다. 그 뒤 산란광은 입사광의 반대 방향으로 반파장판을 통과하게 된다. 이를 통해 시료가 회전하는 효과를 가진 채,

산란광의 편광은 편광자의 방향과 평행 혹은 수직인 편광 방향을 가진다. 편광자의 방향과 평행한 편광을 가진 산란광만 통과시킴으로써 입사광과 산란광의 편광이 평행 혹은 수직인 관계의 라만 스펙트럼을 나누어 분석할 수 있다. 이 방법을 통해 본 연구에서는 시료에 대해 각분해 라만 분광법 실험을 수행하였다. 이후 입사광과 산란광의 편광이 평행 혹은 수직인 관계를 평행 혹은 수직 편광 라만이라 기술한다. 그리고 특정 피크의 세기를 각도에 따라 분석하여 라만 행렬을 구하였고, 특정 구조를 통해 포논을 분석한 기존의 연구 결과와 부합하는지 확인하고 분석하였다.

3. 결과 및 논의

Fig. 2는 실온에서의 Pb가 도핑 되거나 혹은 도핑 되지 않은 Bi2212의 각분해 라만 스펙트럼을 보여준다. 기존 연구 [14, 15]와 비교했을 때, 평행 편광 라만 스펙트럼에서 많은 피크들이 사라지거나 그 형태가 무너져 있음을 볼 수 있다. 이는 입사광의 파장에 의한 공명 라만의 영향이라 생각한다. 왜냐하면 기존 연구의 대부분은 500 nm 근처의 파장대 빛을 사용하였고 시료의 조건이 달라도 변화가 없기 때문이다. 이 연구에서는 초구조에 의한 효과를 구분하지 못하였다. 이전 연구는 50 cm^{-1} 이하에서 나오는 2개의 피크가 초구조에 의한 포논이라 분석하였다 [4, 6]. 하지만 Fig. 2의 평행 편광 라만 스펙트럼에서 나타나지 않았으며 다른 피크들의 변화 역시 확인하지 못하였다. 그렇기 때문에 공명 효과를 확인하기 위해 빛의 파장에 따른 실험을 하거나, 시료의 초구조의 유무 자체에 대한 추가 확인이 필요할 것으로 생각한다. 라만 스펙트럼에서 명확하게 피크로 구분할 수 있는 것은 평행 편광 라만 스펙트럼의 60 cm^{-1} , 103 cm^{-1} , 630 cm^{-1} 그리고 수직 편광

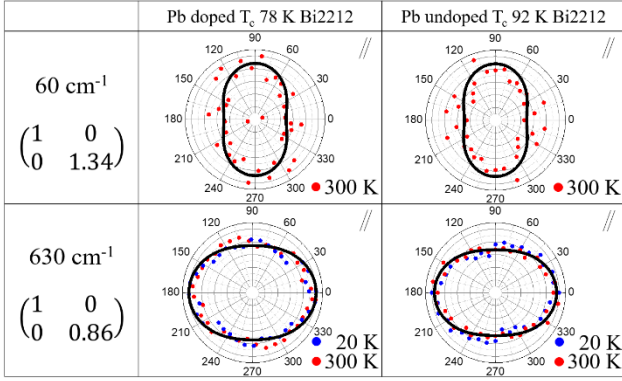


Fig. 3. Polarization angle dependence of the Raman scattering intensity of the 60 cm^{-1} and 630 cm^{-1} peaks of Pb-doped and -doped Bi2212 at 300 K and 20 K on the parallel configuration. The polarization angle is the angle of polarization of the incident light with respect to the b-axis of the crystal. The first column shows the Raman tensor reproducing the polarization angle dependence of the 60 cm^{-1} and 630 cm^{-1} peaks. The black solid lines overlaid on the data points are the simulation results reproduced from the Raman tensors. Due to uncertainties in the data, no clear differences can be observed between different samples and between different temperatures.

스펙트럼의 103 cm^{-1} 이다.

Fig. 3은 두 시료의 평행 편광 라만 스펙트럼에서 60 , 630 cm^{-1} 피크의 세기를 각도에 따른 극좌표계로 표현한 그래프와 그를 통해 얻어낸 라만 행렬이다. 60 cm^{-1} 피크는 명확한 2겹 대칭(2-fold symmetry)의 형태를 나타낸다. 또한 라만 행렬에서 대각선 요소에 대한 값의 차이를 볼 수 있다. 따라서 60 cm^{-1} 피크는 A_g 포논에서 기인한 것이라고 볼 수 있다. 기존 연구에 따르면 이는 Bi 원자의 진동에 의한 A_g 혹은 A_{1g} 포논으로 분석되었다 [4 - 6]. 지금까지 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ($n = 1, 2, 3$) 계열 물질 구조에 대한 대부분의 분석은 사방정계는 맞으나 0.5 %의 작은 차이였기에 그 효과를 무시하고 정방정계로 해석하였다. 하지만 정방정계로 분석하여 나온 A_{1g} 포논에서는 각도에 따른 세기의 변화가 존재하지 않는다. 따라서 이 연구의 결과는 라만 분광법 분석에 있어서는 Bi2212는 사방정계 구조로 보아야 한다는 것을 보여준다. 또한 다른 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ($n = 1, 2, 3$) 계열 물질들 역시 사방정계로 해석해야 한다는 가능성을 제시한다. 630 cm^{-1} 피크의 그래프는 60 cm^{-1} 보다 차이가 작지만 2겹 대칭의 형태를 보여준다. 기존 연구의 결과로 이는 BiO 혹은 SrO 면의 O원자 진동으로 볼 수 있다 [4 - 6]. 마찬가지로 라만 행렬을 통해 시료의 구조가 사방정계라는 것을 보여준다.

Fig. 4는 두 시료의 평행 혹은 수직 편광 라만 스펙트럼에서 103 cm^{-1} 피크의 세기를 각도에 따른 극좌표계로 표현한 그래프와 그를 통해 얻어낸 라만 행렬을 보여준다. 먼저 평행 편광 라만 스펙트럼의 그래프에서 103 cm^{-1} 피크는 명확하게 2겹 대칭의 형태를 보여준다. 이를 통해 두 시료 모두 피크가 A_g 포논에서 기인한 것을 알 수 있다. 그러나 수직 편광 라만에서 그와 부합하지 않는 결과가 나왔다. 두 시료를 비교하면 세기가 가장 강한 각도가 90 도만큼 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 이는 같은 포논에서 기인했다면 나올 수 없는

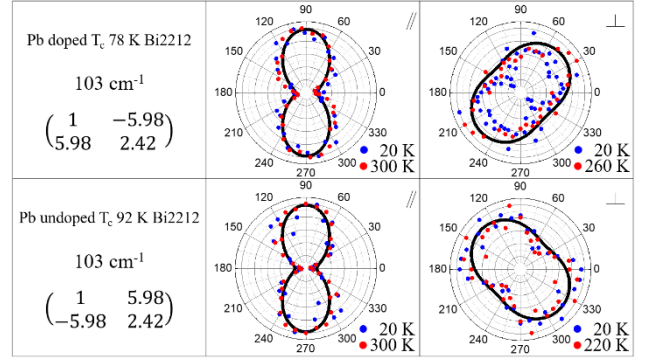


Fig. 4. Polarization angle dependence of the Raman scattering intensity of the 103 cm^{-1} peak of Pb-doped and -doped Bi2212 at 300 K and 20 K on both the parallel and perpendicular configuration. The polarization angle is the angle of polarization of the incident light with respect to the b-axis of the crystal. The first column shows the Raman tensor reproducing the polarization angle dependence of the 103 cm^{-1} peak. The black solid lines overlaid on the data points are the simulation results reproduced from the Raman tensors. Due to uncertainties in the data, no clear differences can be observed between different temperatures.

결과이다. 라만 행렬 분석에서는 A_g 포논에 의한 대각선 요소의 값과 함께 부호만 반대인 비대각 성분 값이 나왔으며, 두 시료의 비대각 성분의 부호가 반대인 흥미로운 결과가 나왔다. 이는 이론에서 예측하는 포논인 A_g , A_{1g} , B_{1g} 에서 나오지 않는 결과이며 단순히 알려진 결정 구조로부터 나온 포논이 아닌 다른 현상이 라만 과정에 개입했음을 예측할 수 있다.

이 현상의 원인으로 생각되는 것 중 하나는 라만 과정의 시간 반전 대칭성이 깨지는 것이고, 이전 RTE_3 물질에 대한 연구에서 제시된 적이 있다 [16]. 두 시료는 도핑이 다르기 때문에 그 과정이 이에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 하지만 도핑만으로는 시간 반전 대칭성 깨짐에 대해 명확하게 설명되지 않는다. 또한 60 , 630 cm^{-1} 피크에서는 행렬에 비대각 성분이 없기에 도핑에 따라 그러한 현상이 보이지 않는다. 그리고 모든 데이터의 불확실성 때문에 온도에 의한 차이를 보지 못하였다. 이를 위해 데이터의 질을 올리고, 새로운 이론적 접근 혹은 시료의 면 방향, 도핑, 다양한 위치 등 다양한 변수로 한 실험이 필요할 것이다.

4. 결론

이 연구에서는 Pb가 도핑된 혹은 도핑되지 않은 Bi2212에 대해 각분해 라만 분광법 실험을 통해 피크들의 각도에 따른 세기를 통해 라만 행렬을 분석하였다. 평행 편광 라만 스펙트럼에서 60 , 630 cm^{-1} 피크의 라만 행렬을 통해 A_g 포논이 개입하였음을 볼 수 있었다. 이는 라만 분석에서 Bi2212가 사방정계 구조로 해석되어야 한다는 것을 제시한다. 이에 이어 103 cm^{-1} 피크에 대한 라만 행렬은 A_g 포논만이 아니라 시간 대칭성을 깨뜨리는 등 다른 요소가 라만 과정에 개입했을 가능성을 시사한다.

ACKNOWLEDGMENT

This paper was supported by research funds from Incheon National University in 2023.

REFERENCES

- [1] M. A. Subramanian, et al., "A new high-temperature superconductor: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$," *Science*, vol. 239, no. 4843, pp. 1015-1017, 1988.
- [2] J. M. Tarascon, et al., "Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$," *Physical Review B*, vol. 37, no. 16, pp. 9382-9389, 1988.
- [3] S. B. Guner, et al., "A detailed research for determination of Bi/Ga partial substitution effect in Bi-2212 superconducting matrix on crucial characteristic features," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 772, pp. 388-398, 2019.
- [4] Masato Kakihana, et al., "Raman-active phonons in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x = 0-1$): effects of hole filling and internal pressure induced by Y doping for Ca, and implications for phonon assignments," *Physical Review B*, vol. 53, no. 17, pp. 11796-11806, 1996.
- [5] Minoru Osada, et al., "Raman-active phonons in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$: Phonon assignment and charge-redistribution effects," *Physical Review B*, vol. 56, no. 5, pp. 2847-2851, 1997.
- [6] Ran Liu, et al., "Raman scattering from A_g and B_{1g} phonons in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2$)," *Physical Review B*, vol. 45, no. 13, pp. 7392-7396, 1992.
- [7] Claus Falter and Frank Schnetgöke, "Infrared-and Raman-active modes of Bi-based cuprate superconductors calculated in a microscopic model," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 49, pp. 8495-8511, 2003.
- [8] N. N. Kovaleva, et al., "c-axis lattice dynamics in Bi-based cuprate superconductors," *Physical Review B*, vol. 69, no. 5, pp. 054511, 2004.
- [9] Ilija Zeljkovic, et al., "Scanning tunnelling microscopy imaging of symmetry-breaking structural distortion in the bismuth-based cuprate superconductors," *Nature materials*, vol. 11, pp. 585-589, 2012.
- [10] Katsuhiko Imai, et al., "Single crystal X-ray structure analysis of $\text{Bi}_2(\text{Sr, Ca})_2\text{CuO}_x$ and $\text{Bi}_2(\text{Sr, Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ superconductors," *Japanese journal of applied physics*, vol. 27, no. 9A, pp. L1661-L1664, 1988.
- [11] Carla Yelpeo, et al., "Electronic and vibrational properties of the high T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$: an ab initio study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 33, no. 18, pp. 185705, 2021.
- [12] J. Jeong, et al., "Line-shape analysis of the Raman-spectrum from B_{1g} bond buckling phonon in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$," *Progress in Superconductivity and Cryogenics*, vol. 21, no. 4, pp. 9-12, 2019.
- [13] Tianlun Yu, et al., "The relevance of ARPES to high- T_c superconductivity in cuprates," *npj Quantum Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 46, 2020.
- [14] C. Kendziora, S. B. Qadri, and E. Skelton, "Pb substitution in the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ high- T_c superconductor: Cation overdoping," *Physical Review B*, vol. 56, no. 22, pp. 14717-14722, 1997.
- [15] G. V. M. Williams, et al., "Raman study of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ ($n = 2, 3$) superconductors," *Physical Review B*, vol. 62, no. 2, pp. 1379-1386, 2000.
- [16] Yiping Wang, et al., "Axial Higgs mode detected by quantum pathway interference in RTE_3 ," *Nature*, vol. 606, no. 7916, pp. 896-901, 2022.