

Univerzitet u Beogradu

Elektrotehnički fakultet

Marko Opačić

**Razdvajanje faza na nanoskali u
superprovodnicima na bazi gvožđa
korišćenjem Ramanove spektroskopije**

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

University of Belgrade

School of Electrical Engineering

Marko Opačić

**Nanoscale phase separation in iron-based
superconductors investigated by Raman
spectroscopy**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2018.

Članovi komisije:

Akademik Zoran V. Popović, mentor

Naučni savetnik

Institut za fiziku Beograd, Univerzitet u Beogradu

Dr Milan Tadić, mentor

Redovni profesor

Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Nenad Lazarević

Viši naučni saradnik

Institut za fiziku Beograd, Univerzitet u Beogradu

Dr Jelena Radovanović

Redovni profesor

Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Vladimir Arsoski

Docent

Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

Disertaciju posvećujem porodici i prijateljima

Ova disertacija je u potpunosti urađena u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku Beograd. Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u okviru projekata III45018 i ON171017. Numeričke simulacije vršene su na superračunaru PARADOX koji se nalazi u okviru Laboratorije za primenu računara u nauci Instituta za fiziku Beograd. Uzorci su sintetisani u Brukhejven Nacionalnoj Laboratoriji, Apton, SAD.

Prvenstveno želim da se zahvalim akademiku Zoranu V. Popoviću, formalnom mentoru ovog rada, na pruženoj šansi za rad na ovoj temi, veoma korisnim savetima i primedbama, učenju dobroj naučnoj praksi i stvorenim uslovima za rad.

Suštinskom mentoru dr Nenadu Lazareviću dugujem zahvalnost na uvođenju u veoma interesantnu oblast proučavanja vibracionih osobina novih materijala. Pored toga, veoma sam mu zahvalan na stalnoj podršci i pomoći tokom merenja, obrade rezultata, pisanja radova i na kraju pisanja ove teze, kao i na odnosu koji je više od kolegijskog.

Duboku zahvalnost izražavam i kolegama sa kojima sam blisko saradivao tokom izrade ove teze: dr Maji Šćepanović na pomoći i savetima vezanim za eksperimentalna merenja, dr Darku Tanaskoviću na saradnji vezanoj za numeričke simulacije i veoma iscrpnim diskusijama tokom pisanja radova, prof. dr Čedomiru Petroviću na pripremi uzoraka, dr Milošu Radonjiću na DFT proračunima dinamike rešetke razmatranih materijala i MSc Ani Milosavljević na saradnji i pomoći.

Prijateljska i pozitivna atmosfera u okruženju u mnogome je doprinela kvalitetu mog rada. Za to su zaslužne kolege iz kancelarije: Dimitrije, Nataša i Bojan, kao i ostale kolege iz Centra.

U mom profesionalnom i ljudskom usavršavanju značajnu ulogu su imali moja pokojna učiteljica Stoja Nikolić kao i profesori Pete beogradske gimnazije mr Eugen Vedral i Ljiljana Svorcan, te im i na ovaj način iskazujem zahvalnost. Zahvaljujem i

svim ostalim profesorima Pete beogradske gimnazije i Elektrotehničkog fakulteta koji su eksplicitno ili implicitno doprineli ovom radu.

Konačno, želim da pomenem dvoje svojih bliskih prijatelja, Bojanu Milošević i Marka Mladenovića, te da im zahvalim na prijateljstvu i podršci svih ovih godina.

Na kraju, iako ne najmanje važno, zahvaljujem porodici na ljubavi, strpljenju i beskonačnoj podršci.

Razdvajanje faza u superprovodnicima na bazi gvožđa korišćenjem Ramanove spektroskopije

U okviru ovog rada izloženi su rezultati istraživanja vibracionih svojstava materijala iz grupe superprovodnika na bazi gvožđa i niskodimenzionalnih magnetnih materijala, metodom Ramanove spektroskopije. Ova spektroskopska tehnika omogućava i analizu uticaja strukturnih, elektronskih i magnetnih svojstava i njihovih promena na dinamiku rešetke kristalnih materijala. Eksperimentalni rezultati podržani su numeričkim proračunima dinamike kristalne rešetke.

U prvom delu istraživanja mereni su polarizovani ramanski spektri superprovodnog monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i nesuperprovodnog uzorka $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$. U izmerenim spektrima oba materijala pojavljuju se fononski modovi koji potiču od metalne-superprovodne $I4/mmm$ faze i izolatorske $I4/m$ faze sa uređenim vakancijama gvožđa. Temperaturna analiza energije i poluširine vibracionih modova vršena je pomoću modela koji uzima u obzir toplotno širenje rešetke i anharmonijske efekte. Modovi koji potiču od izolatorske $I4/m$ faze mogu se dobro opisati ovim modelom. Nagli skok energije A_{1g} moda oko kritične temperature uočen je samo u superprovodnom uzorku. Ova renormalizacija pripisana je promeni elektronske strukture kristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ pri ulasku u superprovodno stanje. Na osnovu amplitude fononske renormalizacije procenjeno je da konstanta elektron-fonon interakcije ima veoma malu vrednost.

Proučavanjem Ramanovih spektara monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ dopiranih različitim koncentracijama kobalta praćena je evolucija faznog razdvajanja. Uočeno je da pri povećanju koncentracije kobalta iščezavaju fononi koji potiču od $I4/m$ faze, te u spektrima materijala sa visokim sadržajem kobalta preostaju samo dva moda iz visokosimetrične $I4/mmm$ faze. Pojava široke asimetrične strukture kod uzoraka sa srednjim koncentracijama kobalta pripisana je jakom kristalnom neuređenju u niskosimetričnoj fazi.

Krajnji član ovog niza, čist $K_xCo_{2-y}Se_2$ monokristal, proučavan je detaljnije. Prisustvo samo dva fononska moda, A_{1g} i B_{1g} simetrije, isključuje postojanje uređenih vakancija. Naši rezultati pokazuju da feromagnetni fazni prelaz pri $T_C = 74$ K ima značajan uticaj na ponašanje ramanskih modova. Iznad T_C temperaturna

zavisnost energije fonona konvencionalna, a ispod kritične temperature magnetnog prelaza oba moda imaju nagli porast energije, A_{1g} mod se sužava a B_{1g} mod značajno širi, što je objašnjeno uticajem spin-fonon i elektron-fonon interakcije. Velika širina ramanskih modova potiče od elektron-fononskog sprezanja pojačanog kristalnim neuređenjem i efektima spinskih fluktuacija.

U poslednjem delu istraživanja proučavana su fononska svojstva kvazijednodimenzionalnog magnetnog materijala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$. Na osnovu merenja u različitim polarizacijama i simetrijske analize izvršena je asignacija devet ramanski aktivnih modova. Jedina odstupanja temperaturske zavisnosti analiziranih modova od konvencionalnog ponašanja uočena su u neposrednoj blizini magnetnog prelaza, što je pripisano spinskim fluktuacijama. Dobijeni rezultati ukazuju da je magnetni fazni prelaz kontinualan i da elektron-fonon interakcija i gustina elektronskih stanja slabo zavise od temperature.

Ključne reči: superprovodnost, fononi, Ramanova spektroskopija, energija, poluširina

Naučna oblast: Elektrotehnika i računarstvo

Oblast istraživanja: Nanoelektronika i fotonika

UDK broj: 621.3

Nanoscale phase separation in iron-based superconductors investigated by Raman spectroscopy

In this work the results on vibrational properties of unconventional iron-based superconductors and low dimensional magnetic materials, by means of Raman spectroscopy, are given. This spectroscopic technique allows also an analysis of the impact of structural, electronic and magnetic properties and their changes on lattice dynamics of crystalline materials. Experimental results are supported by the numerical calculations of lattice dynamics.

In the first part of the research polarized Raman scattering spectra of superconducting $K_xFe_{2-y}Se_2$ and nonsuperconducting $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$ single crystals were measured. In the obtained spectra of both materials there are phonon modes originating from metallic/superconducting $I4/mmm$ phase and insulating $I4/m$ phase with ordered Fe vacancies. Temperature analysis of energy and linewidth of the vibrational modes were done using the model which takes into account lattice thermal expansion and anharmonic effects. The modes from insulating $I4/m$ phase are well described by that model. A_{1g} model energy in the superconducting sample exhibits sudden jump. This renormalization was ascribed to the change of electronic structure in $K_xFe_{2-y}Se_2$ when entering the superconducting state. From the magnitude of phonon renormalization it was estimated that electron-phonon coupling constant is very small.

By investigating Raman spectra of $K_xFe_{2-y}Se_2$ single crystals doped with different Co concentrations, it was followed the evolution of phase separation in these samples. It was observed that with increasing cobalt content phonon modes originating from the $I4/m$ phase disappear, and in Raman spectra remain only two modes from the high symmetry $I4/mmm$ phase. The appearance of a broad asymmetric structure in the samples with intermediate cobalt concentration was ascribed to the strong crystalline disorder in the low symmetry phase.

End member of these sequence, $K_xCo_{2-y}Se_2$ single crystal, was investigated in detail. The presence of only two phonon modes, of A_{1g} and B_{1g} symmetry, excludes the possibility of ordered vacancies. Our results show that ferromagnetic phase transition around $T_C = 74$ K has significant impact on Raman mode behavior. Above

T_C temperature dependence of phonon energy and linewidth looks conventional, and below magnetic phase transition both modes exhibit sudden hardening, A_{1g} mode narrows and B_{1g} one significantly broadens, which is explained by the impact of spin-phonon and electron-phonon interaction. Large linewidth of Raman modes originates from the electron-phonon coupling enhanced by the crystal disorder and spin fluctuation effects.

In the last part of the research phonon properties of quasi-one-dimensional magnetic material $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ were investigated. Based on spectroscopic measurements in different polarization and symmetry analysis, nine Raman active modes were assigned. The only deviations of phonon energy and linewidth from conventional behavior were observed in the vicinity of the magnetic phase transition, which is ascribed to the spin fluctuations. Our results suggest that magnetic phase transition in this single crystal is continuous, with electron-phonon interaction and density of electronic states weakly dependent on temperature.

Keywords: superconductivity, phonons, Raman spectroscopy, energy, linewidth

Scientific field: Electrical and Computer Engineering

Research area: Nanoelectronics and Photonics

UDC number: 621.3

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorija i eksperiment	16
2.1	Teorijske osnove Ramanovog rasejanja	16
2.2	Eksperiment	26
2.2.1	Eksperimentalna postavka	26
2.2.2	Materijali	31
3	Rezultati i diskusija	33
3.1	Renormalizacija fononskih spektara monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ oko T_C	33
3.2	Evolucija faznog razdvajanja na nanoskali u monokristalima $K_xFe_{2-y}Se_2$ pri dopiranju atomima Co	45
3.3	Fononski spektri $K_xCo_{2-y}Se_2$ u okolini magnetnog faznog prelaza . .	47
3.4	Uticađ magnetnog uređenja na vibraciona svojstva $TaFe_{1.25}Te_3$	59
4	Zaključak	69

Glava 1

Uvod

Superprovodnost je jedan od najznačajnijih fenomena do sada otkrivenih u fizici. Otkrivena je 1911. godine, kada je Kamerling-Ones konstatovao da se ispod $T_c = 4.2$ K električna otpornost žive smanjuje na namerljivo malu vrednost [1]. Nakon toga je ustanovljeno da, osim žive, ovo svojstvo poseduju i mnogi drugi elementi i jedinjenja. Neki od njih postaju superprovodni tek pod visokim pritiskom, a neki samo u uzorcima u obliku tankih slojeva.

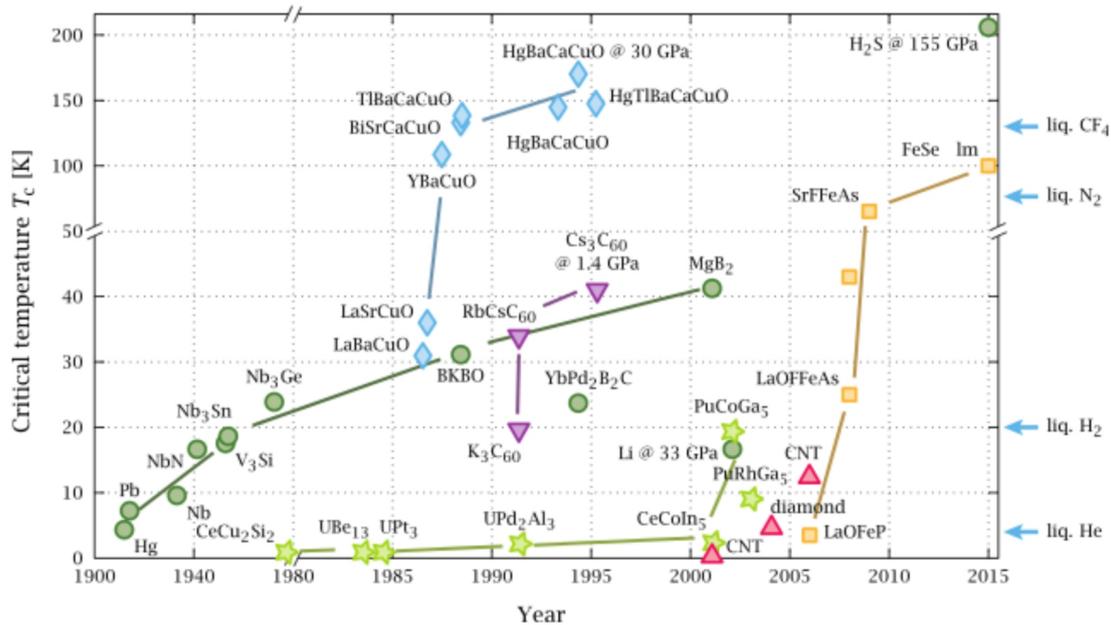
U vezi sa ovom pojavom zanimljivo je napomenuti nekoliko eksperimentalnih činjenica. Najpre, superprovodnost nije utvrđena ni kod jednog jednovalentnog metala (osim cezijuma pri visokom pritisku), što ukazuje da je mehanizam superprovodnosti suštinski drugačiji od mehanizma kojim se ostvaruje provodnost kod „običnih” provodnika [2]. Pored toga, superprovodnici u jakom magnetnom polju gube superprovodnost. Kritično polje potrebno za ukidanje superprovodnosti H_c zavisi od temperature: najjače je na apsolutnoj nuli a opada sa približavanjem T_c . Pritom, kod superprovodnika tipa I postoji samo jedno kritično polje H_c , dok superprovodnici tipa II imaju dva takva polja, H_{c1} i H_{c2} . Iznad donjeg kritičnog polja H_{c1} postoji tzv. mešano stanje u kome magnetno polje prodire u materijal samo duž tankih cilindričnih tuba, dok magnetno polje jačine veće od gornjeg kritičnog polja H_{c2} potpuno uklanja superprovodnost [2, 3, 4].

Nakon otkrića superprovodnosti, mnogi naučnici su pokušali teorijski da objasne ovu pojavu. Fenomen superprovodnosti je uspešno objašnjen tzv. BCS teorijom (po naučnicima Bardinu, Kuperu i Šriferu koji su je formirali), koja je objavljena

tek 1957. godine, a čiji su tvorci dobili Nobelovu nagradu 1972 [5]. BCS teorija superprovodnost objašnjava međuelektronskom interakcijom koja se ostvaruje posredstvom vibracija kristalne rešetke, tj. fonona. Naime, elektron koji se kreće kroz kristal privlači pozitivne jone iz kristalne rešetke. S obzirom da je jonska masa mnogo veća od elektronske, joni se kreću sporije od elektrona. Stoga uz putanju kojom je prošao elektron dolazi do povećanja koncentracije pozitivnog naelektrisanja. Kada na tako polarizovanu rešetku naiđe drugi elektron, njega privlači područje povećane koncentracije pozitivnih jona, tj. on će se kretati prema putanji prvog elektrona. Prema tome, osim direktnog kulonovskog odbijanja, u materijalu dolazi do dodatnog elektronskog privlačenja izazvanog poremećajima kristalne rešetke.

Tačnija, kvantnomehanička analiza pokazuje da privlačenje elektrona u materijalu nastaje izmenom fonona: prvi elektron emituje kvant vibracija - fonon, a drugi elektron ga apsorbira. Ovo privlačenje može postati toliko snažno da nadvlada elektrostatičko odbijanje i tada dolazi do efektivnog privlačenja elektrona i stvaranja superprovodnog stanja. Zato je, u okviru BCS teorije, neophodno da elektron-fononska interakcija u materijalu bude jaka. Pritom, do efektivnog privlačenja može doći samo na niskim temperaturama: povećanjem temperature termalno pobuđenje elektrona nadvladava vezu između elektrona i prevodi materijal u normalno stanje. Može se pokazati da je verovatnoća sparivanja najveća za elektrone sa suprotnim talasnim vektorom i suprotnim spinom. Takva dva sparena elektrona čine Kuperov par. Ovo sparivanje treba shvatiti statistički: u superprovodnom stanju se formira mnoštvo Kuperovih parova čiji se sastav stalno menja. U Kuperovom paru ukupan spin je nula, zbog čega oni predstavljaju bozone, koji se na niskim temperaturama „kondenzuju” na najnižem energetskom nivou. Između tog nivoa i jednoelektronskih pobuđenih stanja postoji superprovodni procep Δ , koji je potrebno savladati da bi se Kuperov par razvezao. Veličina ovog procepa opada pri povećanju temperature a na kritičnoj temperaturi T_c pada na nulu [2].

Iako je BCS teorija uspešno objasnila mehanizam niskotemperaturske superprovodnosti u do tada poznatim superprovodnim materijalima, ona nije primenljiva na kasnije otkrivene visokotemperaturske superprovodnike, s obzirom da mehanizam elektron-fonon interakcije ne može objasniti relativno visoke kritične temperature.



Slika 1.1: Pregled superprovodnih kritičnih temperatura za različite superprovodne materijale od otkrića 1911. godine do 2015. godine. Slika preuzeta iz [6].

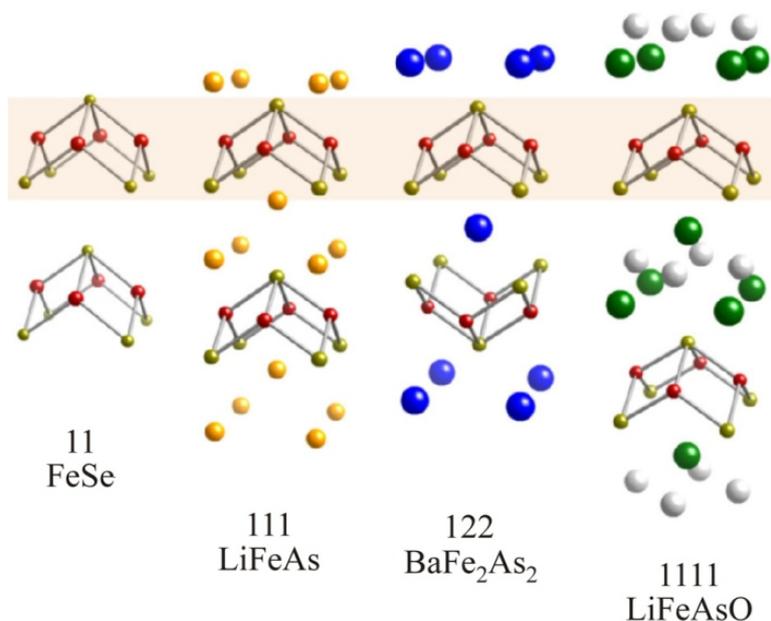
Veliki prodor u razvoju superprovodnih materijala dogodio se otkrićem superprovodnosti u oksidnim materijalima. 1975. godine prijavljeno je otkriće $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi})\text{O}_3$ čija je $T_c \approx 13$ K [7], što je snažno motivisalo dalja istraživanja. Ona su rezultovala otkrićem superprovodnosti u $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_2$ sistemu sa $T_c = 35$ K [8] - što se uzima kao prvi visokotemperaturski superprovodnik - kao i u $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($T_c = 92$ K) [9]. Nakon toga otkriveni su brojni superprovodni materijali iz ove klase tzv. kupratnih superprovodnika, od kojih treba pomenuti i $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, sa $T_c = 134$ K [10]. Na Slici 1.1 dat je pregled kritičnih temperatura kod poznatijih superprovodnih materijala.

Svi kuprati imaju deformisanu višeslojnu perovskitnu kristalnu strukturu sa manjkom kiseonikovih atoma. Najvažniji gradivni elementi su slojevi sačinjeni od CuO_2 -ravni, između kojih su umetnuti slojevi koji sadrže druge elemente: Y, Ba, La, Sr,... koji imaju ulogu da stabilišu strukturu i dopiraju nosioce u bakar-oksidge slojeve [11, 12]. Ovakva kvazi-dvodimenzionalna struktura uzrokuje veliku anizotropiju u transportnim osobinama. Nedopirana („polazna”) jedinjenja su Motovi izolatori koji imaju dugodometno antiferomagnetno (AFM) uređenje na dovoljno niskim

temperaturama [12, 13]. Superprovodno stanje javlja se samo u dopiranim materijalima, nakon nestanka magnetnog uređenja. Sličnosti sa AFM stanjima polaznih materijala ukazuju da su elektron-elektron interakcije jače od elektron-fononskih, što superprovodnost čini nekonvencionalnom [14, 15]. Prema dosadašnjim saznanjima, kuprati imaju d -simetriju sparivanja [16].

Prvi superprovodnik na bazi gvožđa pronađen je 2006. godine - LaFePO, doduše sa vrlo niskom $T_c = 5$ K [17]. Ipak, otkriće superprovodnosti u LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$ sa $T_c = 26$ K, odnosno 43 K pri povišenom pritisku, razbilo je dotadašnje verovanje da samo kuprati spadaju u klasu nekonvencionalnih visokotemperaturnih superprovodnika [18]. Ovo otkriće dovelo je do formiranja nove klase, tzv. gvožđe-pniktida. U narednim godinama otkriveni su brojni materijali ovog tipa, koji se mogu podeliti u nekoliko grupa, prema kristalnoj strukturi: 1111-materijali (LaFePO, LaFeAsO, SmFeAsO $_{1-x}$ sa $T_c = 56$ K [19]), 122-jedinjenja (Ba $_{0.6}$ K $_{0.4}$ Fe $_2$ As $_2$, čija je $T_c = 38$ K [20]), 111-familija (LiFeAs, $T_c = 18$ K [21]) itd. Kristalna struktura ovih materijala prikazana je na Slici 1.2. Svi oni se sastoje od [FeAs]-slojeva sa različitim blokovima između njih koji služe da povećaju hemijski pritisak i kao izvor nosilaca naelektrisanja. Najveći broj pniktida ima strukturni fazni prelaz iz tetragonalne u ortorombičnu fazu, praćen magnetnim uređenjem na niskoj temperaturi, za koje se veruje da igra ulogu u formiranju superprovodnosti, slično kao kod kuprata [22]. Ipak, postoje i značajne razlike: ovi materijali su loši metali, a ne Motovi izolatori i imaju pet zona na Fermijevoj površi umesto jedne. Takođe, kod pniktida superprovodnost i AFM uređenje mogu koegzistirati [22, 23]. Sve ove osobine mogu se sagledati iz faznog dijagrama za monokristale Ba(Fe $_{1-x}$ Co $_x$) $_2$ As $_2$, datog na Slici 1.3. Neka istraživanja pokazuju da se T_c menja sa promenom ugla As-Fe-As veze i da se optimalna vrednost dobija pri uglu koji odgovara idealnom FeAs $_4$ tetraedru (109.47°) [24]. Simetrija talasne funkcije mogla bi biti s^\pm -tipa [25, 26], iako se o ovom pitanju još uvek vode intenzivne diskusije [27].

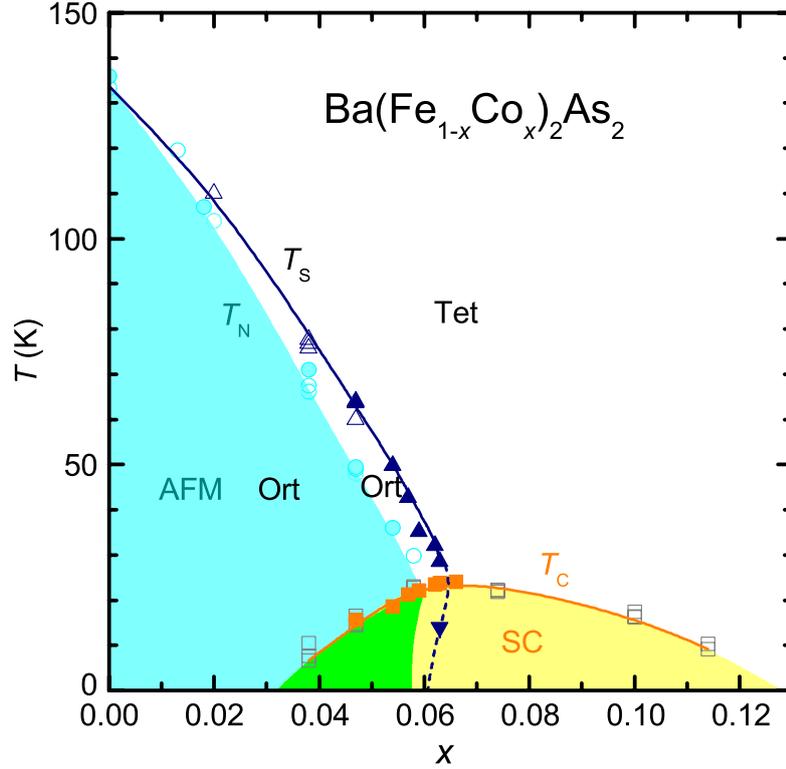
Monokristal FeSe je prvi otkriveni superprovodnik iz novije klase tzv. gvožđe-halkogenida. Ovaj materijal (kao i svi sa opštom formulom FeCh (Ch=Se, Te, S) - tzv. 11-materijali) ima najjednostavniju kristalnu strukturu među superprovodnicima na bazi gvožđa. Izgrađeni su samo od FeCh $_4$ tetraedara poredanih duž



Slika 1.2: Kristalna struktura reprezentativnih superprovodnika na bazi gvožđa. FeSe ili FeAs slojevi, koji prevashodno određuju osobine ovih materijala, su osenčeni. Slika preuzeta iz rada [28].

kristalografske c -ose (Slika 1.2). Na sobnoj temperaturi svi imaju tetragonalnu simetriju. FeSe na niskoj temperaturi (ispod ≈ 90 K) prelazi u ortorombičnu strukturu [29, 30, 31]. Monokristal FeSe ima ponašanje električne otpornosti do $T_c \approx 8$ K tipično za metale, gde prelazi u superprovodno stanje [32]. Takođe je uočena izuzetna osetljivost na pritisak i dopiranje na Ch-sajtu. Pri povećanju pritiska raste kritična temperatura, koja dostiže maksimum od 37 K na pritisku od 6.6 GPa. Pri daljem povećanju pritiska, T_c drastično opada [31]. Nedavna istraživanja pokazuju da FeSe filmovi na SrTiO₃-supstratu mogu imati T_c iznad 100 K [33]. Monokristal FeTe, iako izostrukturan sa FeSe na sobnoj temperaturi, ispod 70 K prelazi u monokličnu fazu i ne pokazuje superprovodnost do najnižih merenih temperatura [34, 35]. Kod njega je strukturalni prelaz praćen antiferomagnetnim uređenjem sa bikolinearnim rasporedom spinova ($T_N \approx 70$ K) i relativno velikim magnetnim momentima na Fe-jonima, $\approx 2\mu_B/\text{Fe}$ [36].

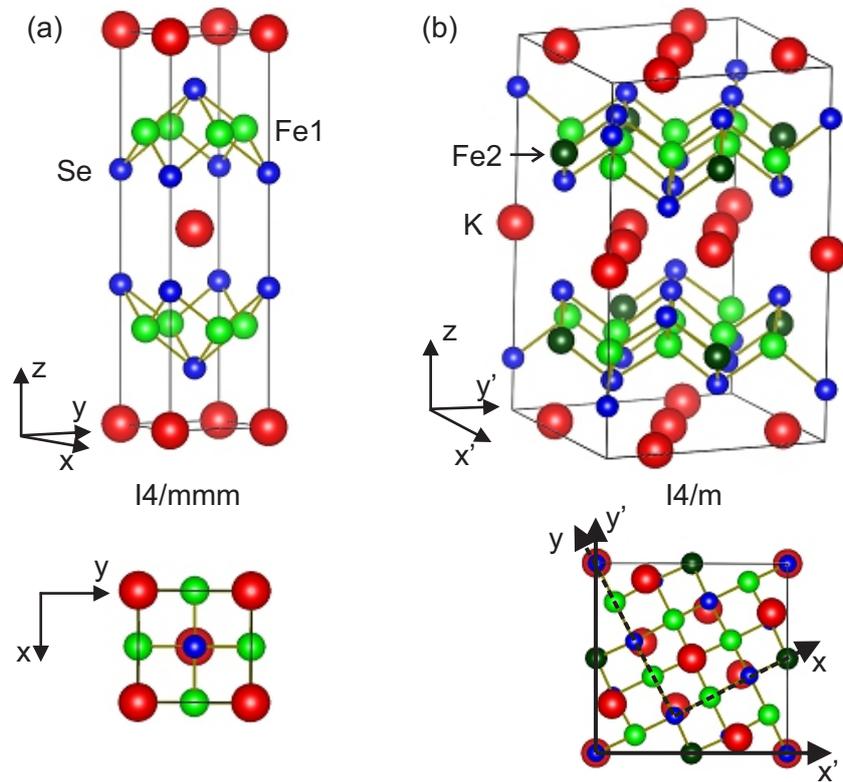
11-gvožđe-halkogenidi ne sadrže toksičan element As, imaju vrlo jednostavnu kristalnu strukturu ali i veoma nisku kritičnu temperaturu T_c . Neka istraživanja



Slika 1.3: Fazni dijagram monokristala $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Slika preuzeta iz rada [38].

su pokazala da se optimalna vrednost T_c postiže kada je FeCh sloj organizovan u obliku idealnog tetraedra [37]. Imajući u vidu i izneto zapažanje da primena spoljašnjeg pritiska dovodi do značajnog povećanja T_c , dalja istraživanja usmerena su na dobijanje materijala sa alkalnim metalima umetnutim u 11-strukturu. Time bi se povećao hemijski pritisak i lokalna struktura FeCh slojeva optimizovala u željenom smeru.

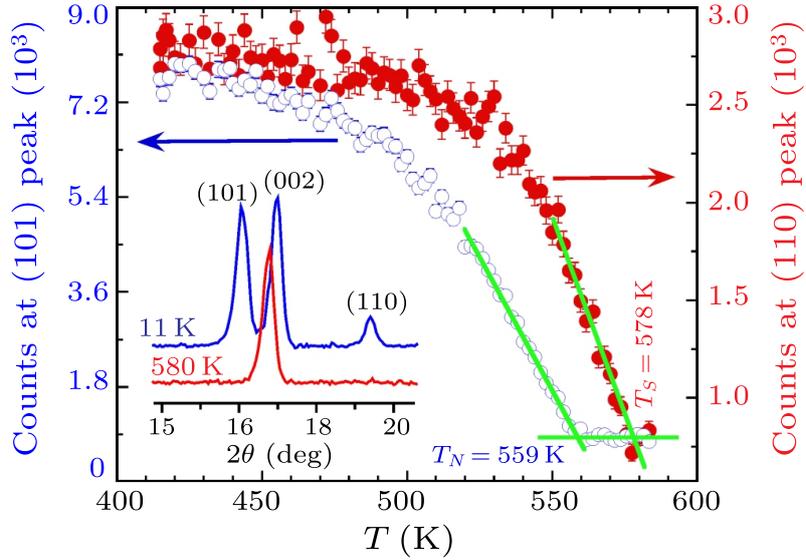
Prvi superprovodni materijal dobijen na ovaj način sintetisan je 2010, sa nominalnim sastavom $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [39]. On se sastoji od FeSe slojeva i atoma kalijuma naizmenično slaganih duž kristalografske c -ose, tj. poseduje tetragonalnu kristalnu strukturu ThCr_2Si_2 -tipa, prostorna grupa $I4/mmm$ (Slika 1.4 (a)). Umetanje K jona između FeSe slojeva dovodi do znatnog povećanja parametra rešetke c kao i Fe-Fe rastojanja između slojeva. FeSe slojevi služe kao provodni slojevi, dok su kalijumovi joni nosioci naelektrisanja. Postignuto je da je ugao pri vrhu FeSe_4



Slika 1.4: Jedinična ćelija monokristala $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: (a) $I4/mmm$ faza, (b) $I4/m$ faza. U donjem desnom delu slike zajedno su prikazane projekcije ovih faza na (001)-ravan (\mathbf{x}, \mathbf{y} označavaju kristalografske ose $I4/mmm$ faze, dok \mathbf{x}', \mathbf{y}' predstavljaju kristalografske ose $I4/m$ faze).

tetraedra vrlo blizak idealnom uglu od 109.47° [39]. Ipak, pojava dodatnih pikova u spektrima neutronske difrakcije (Slika 1.5) nedugo nakon toga je pokazala da dolazi do narušenja simetrije, odnosno pojave $I4/m$ faze, usled uređenja vakancija gvožđa u superrešetku tipa $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ [40]. Ova struktura prikazana je na Slici 1.4 (b), a njeno prisustvo je kasnije potvrđeno i drugim tehnikama [41, 42]. Vakancije gvožđa se zapravo uređuju počev od vrlo visoke temperature ($500 \text{ K} \leq T_s \leq 578 \text{ K}$, zavise od sastava uzorka [40, 43]), dok je iznad T_s prisutna samo visokosimetrična $I4/mmm$ faza. Prisustvo vakancija uslovalo je da se $K_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ i drugi materijali iste strukture označe kao 122*-materijali, da bi se napravila razlika u odnosu na ranije pominjane 122-pniktide kod kojih ne dolazi do pojave vakancija.

Primenom transmisionne elektronske mikroskopije pokazano je da u monokristal-



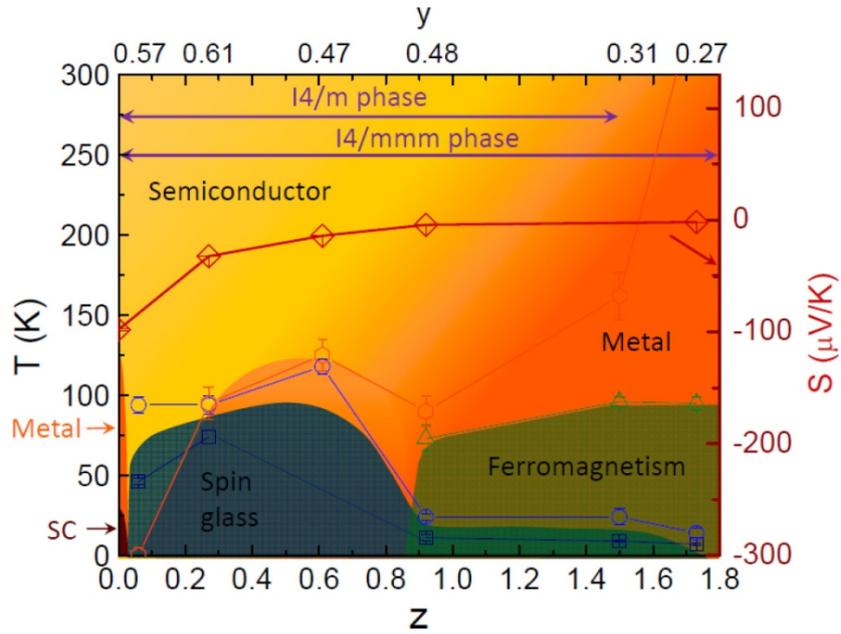
Slika 1.5: Magnetni Bragov pik (101) i strukturni pik (110) u funkciji temperature. Vidi se da sa hlađenjem prvo nastupa strukturni fazni prelaz na $T_S = 578$ K, a potom dolazi do magnetnog uređenja na $T_N = 559$ K. Umetnuti grafici u donjem levom delu slike prikazuju difraktograme na 11 K i 580 K. Pojava (110)-pika na nižim temperaturama ukazuje na delimično narušenje simetrije, tj. prisustvo $I4/m$ -faze. Slika preuzeta iz rada [40].

ima $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ postoji fazno razdvajanje na mezoskali između izolatorske faze sa $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ uređenjem vakancija i superprovodne/poluprovodne faze bez vakancija (tj. sastava KFe_2Se_2 , prostorna grupa $I4/mmm$) [44]. Ova pojava uočena je i na uzorcima $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ u obliku tankog sloja [45]. Prisustvo dve faze ($I4/m$ i $I4/mmm$) u kristalnim uzorcima potvrđeno je i merenjem difrakcije X-zraka i Ramanovog rasejanja [46]. Pri ovome, superprovodna faza zauzima 10-15% površine uzorka i ravnomerno je raspoređena po njemu u vidu tankih traka [47]. S druge strane, u radu [48] prijavljeno je prisustvo tri faze ($I4/m$, $I4/mmm$ i $Pmna$ - kojoj odgovara uređenje vakancija tipa $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) u kristalima $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ za $1.4 \leq 2 - y \leq 1.6$ i $x > 0.85$ između T_s i $T^* \approx 350$ K, dok ispod T^* preostaje samo $I4/m$ faza. Kod uzoraka sa $1.6 \leq 2 - y \leq 1.7$ nije uočena pojava tri faze, već samo $I4/m$ [48].

Pored faznog razdvajanja, monokristali $K_xFe_{2-y}Se_2$ poseduju još nekoliko veoma upečatljivih svojstava, koja ih razlikuju od drugih superprovodnika na bazi gvožđa. Najpre, eksperimentalno je utvrđeno da kod ovog materijala nema džepova šupljina na Fermijevom nivou [49], što suštinski menja dotadašnje pretpostavke o važnosti ugneždavanja između džepova elektrona i šupljina na Fermijevoj površi za razumevanje magnetizma i superprovodnosti. Pored toga, superprovodni procep iznosi oko 8-9 meV i skoro je izotropan [49].

Odmah ispod temperature uređenja vakancija T_s razvija se antiferomagnetno uređenje, pri $T_N \approx 560$ K, kao što se vidi na Slici 1.5. Četiri magnetna momenta sa susednih Fe atoma formiraju kvadratni blok sa FM uređenjem, a ovi blokovi sa svoje strane formiraju blok-AFM uređenje u obliku šahovske table. Pri tome se razvija veoma veliki magnetni moment od $3.31 \mu_B/Fe$ (mereno na 11 K). Postoje indicije da superprovodni prelaz utiče na magnetni parametar uređenja, što bi ukazivalo na interakciju između superprovodnosti i magnetizma [40], ali se o ovome još ne mogu doneti jasni zaključci. Nedavna istraživanja pokazuju da na superprovodnost u $K_xFe_{2-y}Se_2$ ključan uticaj ima povezanost između superprovodnih oblasti u uzorku i njihova blizina. Tako tri uzorka sa različitom mikrostrukturom imaju različite kritične temperature, iako skoro jednak udeo superprovodnih oblasti u površini uzorka i slične transportne i magnetne osobine [50]. Takođe, ispitivanjem dva monokristala sa opštom formulom $K_xFe_{2-y}Se_2$ od kojih je jedan superprovodan, nedavno je uočeno prisustvo faze sa neuređenim Fe vakancijama na granici $I4/m$ i $I4/mmm$ oblasti, i to samo u superprovodnom uzorku. Ovo je navelo na zaključak da je ta faza odgovorna za pojavu superprovodnosti [51].

Hemijsko dopiranje je podesan način za podešavanje i praćenje fizičkih svojstava materijala, pošto unosi promene u strukturi i gustini nosilaca. Kao i kod 11-materijala, te promene su značajne. Zamena Fe drugim prelaznim elementima (Cr, Co, Zn) uništava superprovodnost čak i pri vrlo malim koncentracijama dopanta [52]. Kod $K_xFe_{2-y-z}Ni_zSe_2$ superprovodnost nestaje već za $z = 0.06$ i materijal postaje izolator. Pri povećanju koncentracije nikla leguri se postepeno vraća metalni karakter. Takođe je pokazano da materijali iz ove serije imaju staklasto magnetno stanje u čitavom ispitivanom opsegu [53]. Čist $K_xNi_{2-y}Se_2$ ima met-



Slika 1.6: Magnetni i transportni fazni dijagram serije uzoraka $K_x\text{Fe}_{2-y-z}\text{Co}_z\text{Se}_2$. Kvadrati i kružići predstavljaju temperaturu prelaska u staklasto stanje T_f za pravce magnetnog polja $H \perp c$ i $H \parallel c$, respektivno. Troglovi označavaju temperaturu feromagnetnog prelaza T_C a rombovi termoelektričnu snagu S_T merenu na 180 K. Šestouglovi predstavljaju maksimume specifične otpornosti ρ_{\max} , na osnovu kojih se može pratiti prelaz iz poluprovodničkog u metalno stanje.

alni karakter električne otpornosti do sobne temperature, nema superprovodnost kao ni magnetno uređenje [54]. Fononski spektri pokazuju da kod ovog materijala nema faznog razdvajanja niti uređenja vakancija [55]. Uzorci $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ dopirani kobaltom ponašaju se slično onima sa niklom, osim što se kod uzoraka sa većom koncentracijom Co u odnosu na Fe javlja feromagnetno uređenje [56]. Magnetni i transportni fazni dijagram ove serije materijala prikazan je na Slici 1.6. Preliminarna ispitivanja monokristala $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ pokazuju odsustvo superprovodnosti i feromagnetno uređenje ispod $T_C = 74$ K [57].

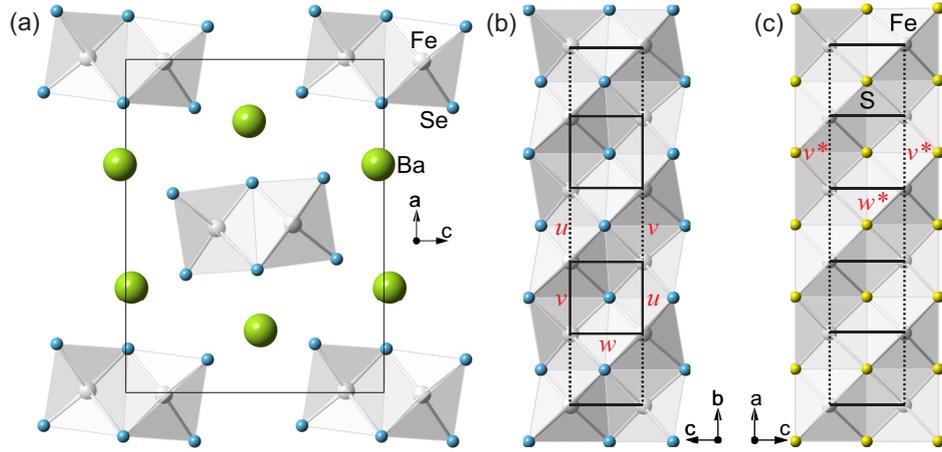
U potrazi za novim gvožđe-halkogenidima sa zanimljivim svojstvima, a imajući kao polaznu tačku materijale 11-strukture, otkrivena je nova klasa: gvožđe-selenidi sa magnetnim uređenjem u formi spinskih lestvica, čiji su tipični predstavnici $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ i BaFe_2X_3 ($X=\text{S}, \text{Se}$). Zapravo, materijali na bazi gvožđa mogu imati

ne samo superprovodna, već i niskodimenzionalna magnetna svojstva, u vidu spinskih lanaca, lestvica, dimera itd [58]. Za razliku od 122*-materijala, koji su dobijeni umetanjem jona alkalnih metala između FeSe-slojeva, osnovna gradivna jedinica ove klase dobija se presecanjem slojeva u FeSe₄ tetraedrima, tj. uklanjanjem svakog trećeg Fe atoma iz ovih slojeva.

Kristalna struktura monokristala BaFe₂(S,Se)₃ je ortorombična, kao što je prikazano na Slici 1.7. Oni se sastoje od jednodimenzionalnih [Fe₂(S,Se)₃]²⁻ dvostrukih lanaca i Ba²⁺ jona između njih. Kod BaFe₂S₃ pravac prostiranja lanaca je duž *a*-ose, dok se kod BaFe₂Se₃ lanac prostire duž *b*-ose. Strukturne razlike ogledaju se u činjenici što su kod BaFe₂S₃ Fe-Fe rastojanja duž pravca prostiranja lanca jednaka, dok kod BaFe₂(S,Se)₃ nisu; takođe, [Fe₂Se₃]²⁻ dvostruki lanci nagnuti su u odnosu na *bc*-ravan, dok kod BaFe₂S₃ ovakvog nagninjanja nema [59, 60]. Iako oba ova materijala imaju niskodimenzionalnu magnetnu strukturu na bazi spinskih lestvica, strukturne razlike dovode do različitih fizičkih osobina. Tako je BaFe₂Se₃ izolator sa dugodometnim AFM uređenjem ispod $T_N = 255$ K i kratkodometnim AFM uređenjem na višim temperaturama [59, 61, 62]. Sa druge strane, BaFe₂S₃ je poluprovodnik sa vrlo malom električnom otpornošću i negativnim magnetoopornim efektom [63, 64]. Nedavna istraživanja pokazala su da pri visokim pritiscima ovaj materijal postaje superprovodan sa $T_c = 14$ K [65].

BaFe₂Se₂O se sastoji od Fe-Se(O) slojeva i Ba²⁺ katjona, naizmenično poređanih duž *c*-ose, slično kao kod BaFe₂X₃ (X=S, Se). Dvostruki Fe-Se(O) lanci prostiru se duž *b*-ose, a povezani su atomima kiseonika u pravcu *a*-ose. Ipak, različite dužine Fe-Se i Fe-O veza uzrokuju da se Fe atomi nalaze u asimetričnim tetraedrima, čiji ugao značajno odstupa od idealne vrednosti [66]. U pogledu magnetne strukture ovo je dvodimenzionalan sistem sa AFM uređenjem u obliku dimera i nezanemarljivom interakcijom između dimera. Dugodometno magnetno uređenje razvija se ispod $T_N = 240$ K, a kratkodometno uređenje postoji do oko $2.6T_N$ [66, 58].

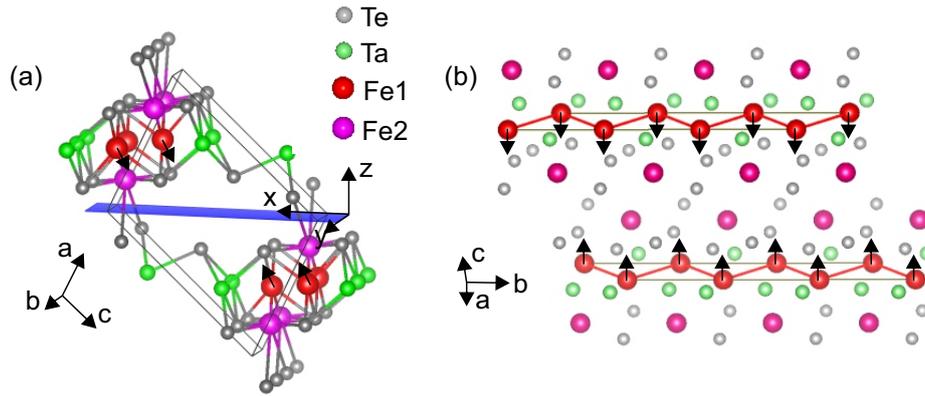
TaFe_{1+y}Te₃ je primer materijala sa niskodimenzionalnim magnetnim uređenjem na bazi spinskih lanaca. Njegova kristalna struktura je monoklinična i sastoji se od FeTe lanaca usmerenih duž kristalografske *b*-ose između kojih se nalazi Ta-Te mreža, kao što je prikazano na Slici 1.8. Postoje i dodatni Fe joni, označeni sa Fe2, koji



Slika 1.7: Kristalna struktura monokristala BaFe_2X_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$). (a) Projekcija kristalne strukture BaFe_2Se_3 na (ac) -ravan. (b) Dvostruki lanac Fe-Se tetraedara povezanih preko zajedničkih ivica duž b -ose. (c) Dvostruki lanac Fe-S u (010) -ravni. w, w^* predstavljaju Fe-Fe rastojanja duž kratkih pravaca, a u, v, v^* Fe-Fe rastojanja duž dugih pravaca. Slika preuzeta iz rada [67].

su raspoređeni između sajtova na slučajan način [68, 69, 70]. Električna otpornost pokazuje veliku anizotropiju, tako da ima metalni karakter u ravni cepanja (označena na Slici 1.8), a izolatorski u pravcu normalnom na FeTe slojeve. Prva istraživanja magnetne strukture ukazala su da se $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$ sastoji od dvostrukih spinskih lanaca u cik-cak rasporedu sa AFM uređenjem Fe1 spinova [69]. Novija merenja neutronske difrakcije pokazuju da je spinsko uređenje unutar lanaca feromagnetno, dok se sami lanci međusobno povezuju antiferomagnetski, kao što je naznačeno na Slici 1.8 (b) [70]. Ipak, tačan mehanizam i putanje magnetne interakcije još uvek nisu razjašnjeni.

Zanimljivo je uporediti svojstva monokristala $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$ i već pominjanog Fe_{1+y}Te . Oba materijala su loši metali sa antiferomagnetnim uređenjem koje nastupa ispod $T_N \approx 200$ K i 70 K, respektivno [70]. Takođe, oba imaju vrlo velike magnetne momente, oko $2 \mu_B/\text{Fe}$. Ipak, $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$ se uređuje, kao što je pomenuto, u feromagnetske cik-cak spinske lance koji se međusobno sprežu antiferomagnetski, a spinovi na atomima gvožđa kod Fe_{1+y}Te formiraju bikolnearnu AFM strukturu. Takođe, magnetni fazni prelaz kod Fe_{1+y}Te praćen je, kao što je već rečeno,



Slika 1.8: (a) Kristalna struktura monokristala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ zajedno sa ravni cepanja $[\bar{1}01]$. Ose $\mathbf{x} = 1/\sqrt{2}(\bar{1}0\bar{1})$ i $\mathbf{y} = (010)$ odgovaraju laboratorijskom koordinatnom sistemu. (b) Pogled na kristalnu strukturu $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ duž b -ose. Dva susedna lanca Fe1 spinova usmerena postavljena su paralelno, tako da formiraju feromagnetni cik-cak lanac, dok su spinovi susednih cik-cak lanaca uređeni antiferomagnetski. Treba napomenuti da su Fe2 atomi prisutni sa popunjenošću 0.25.

strukturnim prelazom iz tetragonalne u monokličnu simetriju. Sudeći po termodinamičkim i transportnim merenjima kod $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$ u pitanju je kontinualan prelaz bez naznaka strukturnih promena [69].

Zbog svojih specifičnih svojstava, materijali na bazi FeSe nameću se kao logičan izbor pri prelasku na novu, superprovodnu elektroniku. Pri tome, pored kritične temperature T_c , postoje još dva parametra od ključne važnosti za primenu superprovodnih materijala: kritična gustina struje i kritično magnetno polje. Razvoj superprovodne elektronike potreban je usled nemogućnosti daljeg povećanja frekvencije rada poluprovodničkih uređaja i poboljšanja njihovih performansi. Danas su $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ već u širokoj primeni u elektroenergetskim sistemima, a njihove osobine čine ih pogodnim za upotrebu kod MAGLEV vozila. U oblasti elektronike Džozefsonovi spojevi pružaju veliku perspektivu superprovodnim materijalima. Zbog svega toga, proučavanje materijala iz grupe superprovodnika na bazi gvožđa pruža naučnu osnovu na tom putu.

Ramanova spektroskopija se dokazala kao veoma pogodna tehnika pre svega za ispitivanje vibracija rešetke i magnetnih eksitacija kristala. Pored toga, ona

može pružiti vredne informacije o sprezanju fonona sa elektronima, talasima gustine naelektrisanja i magnetnim uređenjem, a može se koristiti i kao koristan alat za utvrđivanje simetrije kristala [71, 72, 73]. Postoji nekoliko ramanskih studija o vibracionim spektrima materijala na bazi gvožđa u blizini kritične temperature prelaza u superprovodno ili magnetno uređeno stanje [74, 75]. Kod materijala 1111-strukture nisu uočene anomalije u spektrima [76, 77], dok fononski spektri nekih 122- i 11-materijala na bazi gvožđa pokazuju uočljiva odstupanja od konvencionalne temperaturske zavisnosti [78, 79, 80]. Ove fononske renormalizacije pripisane su otvaranju superprovodnog ili procepa talasa spinske gustine. Fononski spektri monokristala Fe_{1+y}Te ispoljavaju neobično velike anomalije u blizini magnetnog faznog prelaza, u vidu naglih promena u temperaturskim zavisnostima energije i poluširine uočenih modova, usled modulacije magnetnih interakcija preko vibracija rešetke i strukturnog faznog prelaza [81, 82, 83]. Ove promene ukazuju da je u pitanju diskontinualan, odnosno fazni prelaz prvog reda. Značajno je pomenuti da je u radu [46] na osnovu ramanskih merenja, podržanih merenjima difrakcije X-zraka, utvrđeno prisustvo faznog razdvajanja kod monokristala $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, što je bio jedan od prvih eksperimentalnih dokaza ove pojave u naučnoj literaturi. Takođe, merenjem fononskih spektara monokristala $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y-z}\text{Ni}_z\text{Se}_2$ za različite nivoe dopiranja uspešno su praćene strukturne promene u ovim materijalima [53].

U okviru ovog istraživanja praćena je evolucija dveju kristalnih faza u monokristalima $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ dopiranim različitim koncentracijama kobalta, u zavisnosti od nivoa dopiranja. Analizom fononskih spektara čistog, superprovodnog $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ i dopiranog, nesuperprovodnog kristala prati se uticaj superprovodnosti na dinamiku rešetke. Pored toga, utvrđena je međusobna korelisanost magnetnog uređenja i elektronske strukture sa vibracionim svojstvima visokotemperaturnih superprovodnika na bazi gvožđa i niskodimenzionalnih magnetnih materijala. U svrhu postizanja ovih ciljeva, vršena su eksperimentalna merenja metodom Ramanove spektroskopije u širokom temperaturnom opsegu. Da bi se korektno tumačili dobijeni eksperimentalni rezultati i izveli odgovarajući zaključci, rezultati su modelovani teorijskim modelima temperaturske zavisnosti fononskih modova koji su poznati u naučnoj literaturi. Merenja su takođe podržana numeričkim simulacijama dinamike

rešetke.

Ostatak teksta podeljen je na sledeći način. U Glavi 2 dat je teorijski prikaz Ramanovog rasejanja na osnovu kvantne teorije u semiklasičnoj aproksimaciji. Na kraju teorijskog dela dat je detaljan prikaz teorijskih modela korišćenih za analizu temperaturske zavisnosti energija i poluširina vibracionih modova. Nakon toga detaljno je predstavljena eksperimentalna postavka na kojoj su vršena merenja. U Glavi 3 izloženi su originalni naučni rezultati dobijeni tokom istraživanja, podeljeni na odeljke koji odgovaraju publikovanim naučnim člancima. Prvi odeljak sadrži analizu vibracionih spektara monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$ u širokom opsegu temperatura, sa akcentom na ponašanje oko superprovodne kritične temperature T_c . U ovom odeljku izložen je i detaljan postupak asignacije fononskih modova. U narednom delu prikazani su rezultati ramanskih merenja na monokristalima $K_xFe_{2-y}Se_2$ dopiranim atomima kobalta u različitim koncentracijama, u cilju praćenja strukturnih promena sa dopiranjem. Treći odeljak posvećen je detaljnoj analizi vibracionih osobina krajnjeg člana ovog niza, $K_xCo_{2-y}Se_2$, sa naglaskom na uticaj magnetnog uređenja na fononske spektre. Najzad, poslednji odeljak glave 3 sadrži analizu fononskih spektara niskodimenzionalnog magnetnog materijala $TaFe_{1.25}Te_3$, sa posebnim osvrtom na sličnosti i razlike sa monokristalom $Fe_{1+y}Te$. Na kraju su dati Zaključak i Literatura.

Sva eksperimentalna merenja prikazana u ovom radu izvršena su u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu. Numeričke simulacije urađene su u Laboratoriji za primenu računara u nauci Instituta za fiziku u Beogradu, dok su uzorci sintetisani u Nacionalnoj Laboratoriji Brukhejven (SAD).

Glava 2

Teorija i eksperiment

2.1 Teorijske osnove Ramanovog rasejanja

Ramanovo rasejanje je neelastično rasejanje svetlosti na molekulu ili kristalu. Odvija se na vibracionim, magnetnim i električnim stepenima slobode (fononi, magnoni, plazmoni, polaroni, ekscitoni). Ipak, pod ovim pojmom obično se podrazumeva rasejanje na fononima - kvazičesticama koje predstavljaju kvante mehaničkih vibracija u materijalu, mada se kod magnetnih materijala često proučava rasejanje na magnonima - kolektivnim eksitacijama spinske strukture [2, 84]. Ramanovo rasejanje potiče od promene polarizabilnosti (kod molekula), odnosno promene susceptibilnosti (kod kristala).

Ramanovo rasejanje se u okviru kvantne teorije opisuje kao neelastičan sudar između fotona i kristala pri kome može doći do dva ishoda: u prvom, foton gubi jedan ili više kvanata vibracione energije (Stoksov proces), dok u drugom prima jedan ili više kvanata energije vibracija (anti-Stoksov proces). U oba slučaja, ako je u sudaru uključen samo jedan kvant vibracija - fonon, u pitanju je proces prvog reda, a ako u sudaru učestvuje više fonona, radi se o procesu višeg reda [85, 86]. Pri ovome, moraju važiti zakon održanja energije i zakon održanja kristalnog impulsa. Označimo sa (ω_L, \mathbf{k}_L) upadni foton, pri čemu je ω_L kružna učestanost upadne svetlosti, a \mathbf{k}_L njen talasni vektor, sa (ω_r, \mathbf{k}_r) rasejani foton, a sa (ω_j, \mathbf{q}) optički fonon koji učestvuje u rasejanju, gde su oznake analogne objašnjenim. Sa uvedenim oznakama, zakoni

održanja za jednofononski proces glase

$$\omega_L = \omega_r \pm \omega_j(\mathbf{q}), \quad (2.1)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_r \pm \mathbf{q}, \quad (2.2)$$

pri čemu se za Stoksov proces uzima znak „+” (stvara se fonon - kreacija), dok se za anti-Stoksov proces uzima znak „-” (nestaje fonon - anihilacija). Ova dva procesa prikazana su na Slici 2.1. Pošto je kružna učestanost upadne svetlosti mnogo veća od kružne učestanosti fonona, iz (2.1) sledi da je $\omega_L \approx \omega_r$.

Intenzitet talasnog vektora upadnog i rasejanog svetlosnog snopa povezan je sa talasnom dužinom na sledeći način:

$$k_L = 2\pi \frac{n(\omega_L)}{\lambda_L}, \quad (2.3)$$

$$k_r = 2\pi \frac{n(\omega_r)}{\lambda_r}. \quad (2.4)$$

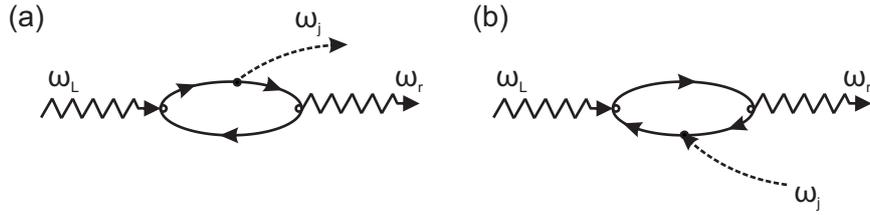
Koristeći poznate relacije $\lambda = c/\nu$ i $\omega = 2\pi\nu$, poslednje dve jednačine mogu se zapisati u obliku

$$k_L = n(\omega_L) \frac{\omega_L}{c}, \quad (2.5)$$

$$k_r = n(\omega_r) \frac{\omega_r}{c}. \quad (2.6)$$

Pošto je $\omega_L \approx \omega_r$, zaključujemo da je $k_L \approx k_r$. Pored toga, talasne dužine λ_L i λ_r , koje se nalaze u vidljivoj oblasti, mnogo su veće od parametra rešetke a_0 , pa su prema (2.3) i (2.4) k_L i k_r mnogo manji od intenziteta talasnog vektora fonona na ivici prve Brillueneve zone, π/a_0 . S obzirom da mora važiti zakon održanja (2.2), odavde zaključujemo da je $q \ll \pi/a_0$, što nam govori da u ramanskom eksperimentu prvog reda mogu biti uočeni samo fononi u blizini centra Brillueneve zone (Γ -tačka) [86].

Na Slici 2.2 dat je šematski prikaz elektronskih prelaza za slučaj Rejljevog rasejanja, kao i Stoksovog i anti-Stoksovog rasejanja prvog reda. Kod Rejljevog rasejanja nema promene energije: upadni i rasejani foton imaju istu energiju. Stoksov proces podrazumeva da molekul ili kristal apsorbuje energiju, te sistem nakon prelaska na virtuelni nivo pada u prvo pobuđeno vibraciono stanje, dok rasejani



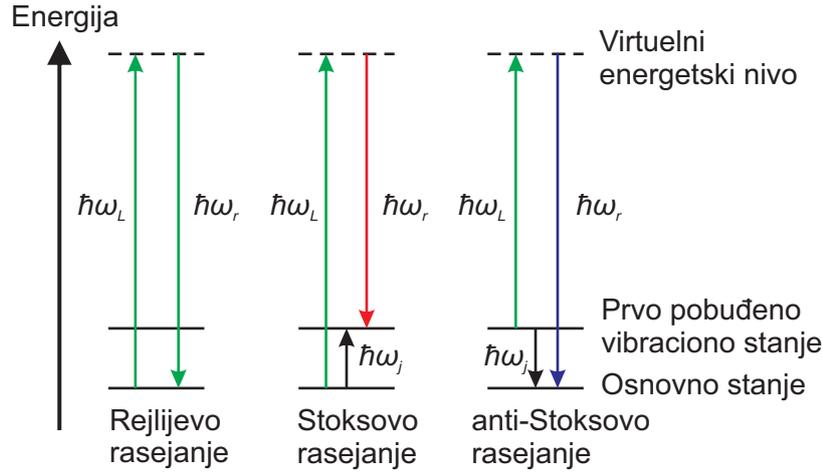
Slika 2.1: Fejnmanovi dijagrami (a) Stoksovog i (b) anti-Stoksovog procesa. Talasaste linije označavaju fotone, a isprekidane linije sa strelicama fonone. Elipse predstavljaju parove elektron-šupljina, a prazni i puni krugovi označavaju elektron-foton i elektron-fonon vertekse, respektivno.

foton ima manju energiju od upadnog. S druge strane, u anti-Stoksovom procesu materijal gubi energiju a rasejani foton ima veću energiju od upadnog [86]. Na osnovu ove analize može se zaključiti da je Stoksov proces verovatniji od anti-Stoksovog te je, u skladu s time, intenzitet Stoksovih komponenata veći od intenziteta anti-Stoksovih. Takođe, podrazumeva se da su „apsorpcija” i „emisija” fotona zapravo istovremeni događaji koji se ne mogu vremenski razdvojiti.

U proces rasejanja drugog reda mogu biti uključeni akustički ili optički fononi, ili njihova kombinacija. Ako su u pitanju dva optička fonona, radi se o Ramanovom rasejanju drugog reda. U procesu rasejanja drugog reda zakoni održanja se razlikuju od onih datih jednačinama (2.1) i (2.2) (treba da važi $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \approx 0$), pa doprinos ramanskom spektru potiče od čitave prve Brillouenove zone, a ne samo od fonona iz Γ -tačke [86].

S obzirom da je kvantna teorija Ramanovog rasejanja veoma kompleksna, vrlo često se pribegava pristupu preko tzv. kvazistatičke aproksimacije, koji je intuitivniji i fizički jasniji, te će ona biti izložena u nastavku teksta. Kvizistatička aproksimacija podrazumeva da su fononske učestanosti mnogo manje od tzv. karakterističnih frekvencija (obično su to učestanosti elektronskih prelaza) odgovornih za električnu susceptibilnost χ . Ako je ovaj uslov zadovoljen, $\chi(\omega_0)$ se može razviti u Tejlorov red po pomerajima fonona $u(t)$ [87]:

$$\chi(\omega_0, u(t)) = \chi(\omega_0) + \frac{\partial \chi}{\partial u} \cdot u(t) + \dots, \quad (2.7)$$



Slika 2.2: Šematski prikaz prelaza kod Rejljevog rasejanja i Ramanovog rasejanja prvog reda.

pri čemu je

$$u(t) = u_0 e^{\pm i\omega_n t}. \quad (2.8)$$

Pod dejstvom svetlosnog snopa čija je jačina električnog polja data sa $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega_0 t}$, ova susceptibilnost dovodi do polarizacije

$$\mathbf{P} = \chi(\omega_0) \mathbf{E}_0 e^{-i\omega_0 t} + \frac{\partial \chi(\omega_0)}{\partial u} \cdot \mathbf{E}_0 u_0 e^{-i(\omega_0 \mp \omega_n)t}. \quad (2.9)$$

Prvi član u ovoj jednačini odgovoran je za standardno linearno prostiranje laserskog snopa u kristalu (tzv. elastično ili Rejljevo rasejanje), dok drugi član predstavlja polarizaciju koja se sinusoidalno menja sa vremenom, na učestanostima $\omega_0 \pm \omega_n$. Ova polarizacija predstavlja oscilujući dipol koji će generisati zračenje na Stoksovoj ($\omega_S = \omega_0 - \omega_n$) i anti-Stoksovoj ($\omega_S = \omega_0 + \omega_n$) učestanosti. Snaga tog zračenja P srazmerna je sa [87]

$$P \propto \frac{\omega_S^4}{c^3} \left| \frac{\partial \chi}{\partial u} \right|_{\omega_L}^2 \langle u^2 \rangle_T E_0^2. \quad (2.10)$$

Za kvantnomehaničku srednju vrednost kvadrata pomeraja dobija se [87]

$$\langle u^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{4M\omega_n N} \begin{pmatrix} n_B + 1 \\ n_B \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

gde je N ukupan broj jediničnih ćelija u zapremini rasejanja, M redukovana masa a $n_B(\omega, T)$ Boze-Ajnštajnov faktor koji opisuje naseljenost vibracionih nivoa u zav-

isnosti od temperature:

$$n_B = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_n}{k_B T}} - 1}, \quad (2.12)$$

pri čemu član $n_B + 1$ odgovara Stoksovom, a n_B (koji je jednak nuli za $T \rightarrow 0$) anti-Stoksovom procesu. $\partial\chi/\partial u$ je, u opštem slučaju, tenzor drugog reda koji se uobičajeno naziva Ramanov tenzor i označava sa R . On zavisi od simetrije jedinične ćelije kristala. Da bi se dobila efikasnost rasejanja (koja predstavlja odnos snage rasejane i upadne svetlosti po jedinici dužine L i jediničnom prostornom uglu Ω i srazmerna je intenzitetu signala u Ramanovom spektru), on se mora obuhvatiti jediničnim vektorima \mathbf{e}_S i \mathbf{e}_L , usmerenim duž pravca upadnog, odnosno rasejanog električnog polja, tj. vektorima polarizacije. Takođe, u skladu sa definicijom efikasnosti rasejanja, jednačina (2.10) mora se podeliti sa E_0^2 . Tako se dobija [87]

$$\frac{\partial S}{L\partial\Omega} \propto \frac{\omega_S^4}{c^3} |\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|^2 \frac{\hbar}{4M\omega_n} \begin{pmatrix} n_B + 1 \\ n_B \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Ovim je dokazano da je intenzitet Ramanovog rasejanja srazmeran izrazu $|\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|^2$. Dakle, samo ako je izraz $|\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|$ različit od nule, u spektru je moguće uočiti pikove koji potiču od date vibracije, što zapravo određuje selekciona pravila za Ramanovo rasejanje. Radi uspostavljanja jedinstvenog načina označavanja eksperimentalnih konfiguracija za merenje Ramanovog rasejanja, uvedena je tzv. Porto notacija, o kojoj će biti više reči u odeljku 2.2.1.

Iz jednačine (2.13) takođe sledi da je moguće odrediti temperaturu uzorka merenjem odnosa intenziteta anti-Stoksovog (I_{AS}) i Stoksovog signala (I_S). Za ovaj odnos se dobija [87]

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = e^{-\frac{\hbar\omega_n}{k_B T}}, \quad (2.14)$$

što ujedno pokazuje da je Stoksova komponenta intenzivnija od anti-Stoksove.

Treba napomenuti da je širina spektralne linije obrnuto srazmerna tzv. vremenu života pobuđenog stanja.¹ Osnovni oblik linije koji predviđa kvantna teorija, uzimajući u obzir samo tzv. prirodno širenje usled konačnog vremena života fonona,

¹Ovo se može jednostavno objasniti na osnovu Hajzenbergovog principa neodređenosti. Naime, pošto je $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2\pi$, a sa druge strane $\Delta E = \hbar\Delta\nu$, možemo zaključiti da je $\Delta\nu = 1/2\pi\Delta t$, gde je ΔE neodređenost energije pobuđenog (vibracionog) stanja, a Δt vreme života.

jeste Lorencov profil, dat sa [88]

$$I_L(\omega, T) = \frac{2A}{\pi} \frac{\Gamma_L}{4(\omega - \omega_c)^2 + \Gamma_L^2} \begin{pmatrix} n_B(\omega, T) + 1 \\ n_B(\omega, T) \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

gde je A integralni intenzitet, Γ_L širina pika na polovini maksimalne visine (poluširina), a ω_c položaj maksimuma. $n_B(\omega, T)$ je Boze-Ajnštajnova popunjenost nivoa, data jednačinom (2.12).²

Realan oblik spektralnog pika predstavlja konvoluciju dve funkcije, naime stvarnog fizičkog oblika linije, datog izrazom (2.15) i instrumentalnog širenja, koje je opisano Gausovim profilom:

$$I_G(\omega) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Gamma_G} e^{-\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_G}(\omega - \omega_c)\right)^2}. \quad (2.16)$$

gde je Γ_G širina Gausovog pika koja obično predstavlja instrumentalnu rezoluciju. Ukupan oblik spektralne linije je konvolucija Lorencovog i Gausovog, tzv. Fogtov profil [88]:

$$I_V(\omega) = I_G(\omega) * I_L(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_G(u) I_L(\omega - u) du. \quad (2.17)$$

Ipak, u praksi je Γ_G najčešće vrlo malo, pa se ne pravi velika greška zanemarivanjem instrumentalne rezolucije, tj. fitovanjem Lorencovim profilom. Ovo zanemarivanje nije opravdano jedino u slučajevima veoma uskih modova, kada je doprinos instrumentalnog širenja u ukupnoj širini značajan.

Svi pomenuti profili su simetrični (Lorencov profil je oštrij blizu maksimuma, ali sporije opada od Gausovog). Ponekad, međutim, renormalizacija parametara fonona koji interaguju sa elektronskim kontinuumom dovodi do efekata interferencije, što rezultuje asimetričnim modovima u spektrima. Fano (ili BWF) profil linije dobija se u slučaju interakcije diskretnog fonona sa ravnim kontinuumom elektronskih ek-sitacija. Ovaj oblik linije opisan je sa [89, 90, 91]

$$I_F(\omega) = I_0 \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2}, \quad (2.18)$$

²Zanimljivo je da se do izraza za Lorencov profil (zanemarujući Boze-Ajnštajnov korekcionni faktor) može doći i na klasičan način, predstavljajući atom koji osciluje modelom prigušenog oscilatora i uzimajući Furijeovu transformaciju izraza za elongaciju.

gde je $\varepsilon = (\omega - \omega_c)/\Gamma$, a parametar asimetrije q opisan je sa

$$q = \frac{V(T_p/T_e) + V^2 R(\omega_n)}{\pi V^2 N_e(\omega_n)}, \quad (2.19)$$

pri čemu je V matrični element Hamiltonijana elektron-fonon interakcije, $T_p(T_e)$ je amplituda Ramanovog rasejanja na fononima (elektronskom kontinuumu), N_e je gustina elektronskih eksitacija, a $R(\omega_n) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_e(\omega)}{\omega_n - \omega} d\omega$, dok P označava glavnu vrednost integrala. Faktor $1/q$ je srazmeran jačini elektron-fonon interakcije [87].

Na kraju pregleda teorije Ramanovog rasejanja razmatramo zavisnost ramanskih modova od temperature i pritiska. Uopšteno govoreći, promena temperature dovodi do promene populacije fonona (utičući time na amplitudu vibracija), kao i promene međuatomskih rastojanja usled promene zapremine elementarne ćelije, što utiče na učestanost fononskih modova. Anharmonijski efekti, koji utiču i na učestanost (energiju) i na poluširinu modova, takođe su temperaturni zavisni. Promena pritiska, sa svoje strane, takođe dovodi do promene zapremine elementarne ćelije kristala V . Ukoliko je naprezanje, izazvano promenom pritiska, izotropno (jednako u svim pravcima), za opis promene učestanosti ramanskih modova ω koristi se tzv. Grinajzenov parametar, definisan sa [92]

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_T, \quad (2.20)$$

gde je β koeficijent stišljivosti. Ukoliko je naprezanje samo duž određenog pravca, može doći do ukidanja degeneracije ramanskih modova i u tom slučaju Grinajzenov parametar se ne može definisati, već je za analizu temperaturne zavisnosti potrebno poznavati kristalnu strukturu i oblik uzorka.

Promena učestanosti ramanskog moda u zavisnosti od pritiska može se pisati u obliku [92]

$$\frac{d\omega}{dP} = \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\beta \left(\frac{\partial \omega}{\partial (\ln V)} \right)_T. \quad (2.21)$$

Temperaturna zavisnost učestanosti ramanskog moda predstavlja se relacijom [92]

$$\frac{\partial \omega}{\partial T} = \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_V + \alpha \left(\frac{\partial \omega}{\partial (\ln V)} \right)_T, \quad (2.22)$$

gde je $\alpha = (\partial(\ln V)/\partial T)_P$ zapreminski koeficijent toplotnog širenja materijala. Ako iz (2.21) izrazimo $(\partial\omega/\partial(\ln V))_T$ i zamenimo u (2.22), dobijamo konačno

$$\frac{\partial\omega}{\partial T} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial\omega}{\partial P}. \quad (2.23)$$

Oдавде se vidi da temperaturska zavisnost energije fononskog moda potiče od dva člana: prvi se odnosi na fonon-fonon interakciju, tj. obuhvata anharmonijske efekte, dok drugi opisuje zapreminsku dilataciju elementarne ćelije kristala. Kod najvećeg broja materijala prvi član je negativan, dok su koeficijenti α, β , kao i $\partial\omega/\partial P$ pozitivni, što ukazuje da je uobičajeno očekivati da se energija ramanskog moda smanjuje pri povećanju temperature. U nastavku analiziramo detaljniji model temperaturske zavisnosti energije i poluširine.

Ponašanje fononskih modova sa temperaturom može se opisati preko sopstvene energije fonona [93]

$$\Sigma_i(T) = \Delta_i(T) + i\Gamma_i(T), \quad (2.24)$$

gde je $\Delta_i(T)$ promena energije ramanskog moda a Γ_i njegova širina, koja je, kao što smo videli, obrnuto srazmerna vremenu života fonona τ .

Prema tome, temperaturska zavisnost energije ramanskog moda opisuje se sa

$$\omega_i(T) = \omega_{0,i} + \Delta_i(T), \quad (2.25)$$

gde je $\omega_{0,i}$ harmonijska učestanost na 0 K, a $\Delta_i(T)$ se, kao što je već rečeno, sastoji od dva člana [93, 94]

$$\Delta_i(T) = \Delta_i^V + \Delta_i^A. \quad (2.26)$$

Prvi član u ovom izrazu potiče od termalnog širenja rešetke i kod većine materijala je $\Delta_i^V < 0$, što znači da sa povećanjem temperature dolazi do omekšavanja optičkih modova, tj. smanjenja energije. Ovaj član može se opisati izrazom [93]

$$\Delta_i^V = \omega_{0,i} \left(e^{-3\gamma_i \int_0^T \alpha(T') dT'} - 1 \right), \quad (2.27)$$

gde je γ_i Grinajzenov parametar datog moda a α koeficijent termalnog širenja materijala.

Drugi član potiče od anharmonijskih efekata. Naime, u prethodnom tekstu je pokazano da se oscilovanje atoma oko ravnotežnih položaja može opisati idealizovanim modelom harmonijskog oscilatora, koji podrazumeva linearnu vezu između

elastične sile i pomeraja (odnosno potencijal koji je funkcija kvadrata pomeraja). U tom slučaju fononi u harmonijskom kristalu međusobno ne interaguju i imaju veliko (teorijski beskonačno veliko) vreme života. Svako odstupanje od pomenute kvadratne zavisnosti potencijala (tj. uračunavanje članova trećeg, četvrtog i višeg reda) predstavlja anharmoničnost. U tom slučaju optički modovi razmenjuju energiju sa drugim modovima rešetke, tako da dolazi do raspada fonona na druge fonone niže energije ili do rasejanja na termalnim fononima. To su tzv. fonon-fonon interakcije [85]. Δ_i^A potiče uglavnom od fonon-fonon interakcija koje se mogu opisati članovima trećeg i četvrtog reda u razvoju međuatomskog potencijala, pa se shodno tome sastoji iz dva dela, Δ_3 i Δ_4 . Član Δ_3 prikazuje trofononske procese koji obuhvataju ili raspad fonona na druga dva fonona niže energije ili sudar dva termalna fonona pri čemu nastaje novi fonon. Analogno tome, član Δ_4 obuhvata četvorofononske procese. Za pomeraj energije usled trofononskih procesa dobija se sledeći opšti izraz [95, 96]:

$$\Delta_3(q, \omega) = -\frac{18}{\hbar^2} \sum_{q_1 q_2 j_1 j_2} \left| V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 \left\{ \frac{n_1 + n_2 + 1}{\omega_1 + \omega_2 + \omega} + \frac{n_1 + n_2 + 1}{\omega_1 + \omega_2 - \omega} + \frac{n_2 - n_1}{\omega_1 - \omega_2 + \omega} + \frac{n_2 - n_1}{\omega_1 - \omega_2 - \omega} \right\}. \quad (2.28)$$

Koeficijenti n_i u ovom izrazu predstavljaju Boze-Ajnštajnovе faktore za odgovarajuće modove, definisane relacijom (2.12), dok su koeficijenti $V(\dots)$ komplikovanije funkcije učestanosti i sopstvenih vektora i mogu se naći u [96]. Prva dva člana predstavljaju procese raspada fonona na dva fonona niže energije (ω_1 i ω_2), koji uvek imaju konačnu verovatnoću. Druga dva člana opisuju procese sudara termalnih fonona, čija verovatnoća opada sa snižavanjem temperature. Trofononski procesi uvek dovode do negativnog pomeraja energije. Članovi razvoja za četvorofononske procese imaju komplikovan oblik i mogu se naći u literaturi [95, 96]. Važno je naglasiti da oni mogu dovesti do pozitivnog ili negativnog pomeraja učestanosti. Kod većine materijala, kada je u pitanju anharmoničnost, dominantan uticaj imaju trofononski procesi, dok se četvorofononski mogu zanemariti, iako postoje i sistemi kod kojih četvorofononski procesi imaju znatan udeo u anharmoničnosti [97]. Radi lakše praktične primene izraza za anharmoničnost pri analizi temperaturnog ponašanja

ramanskih modova, Klemens je u svom radu uveo pretpostavku o raspadu optičkog fonona na dva akustička fonona jednakih učestanosti koji pripadaju istoj grani. Tada se izraz (2.28) znatno uprošćava i glasi [98]:

$$\Delta_i^A(T) = -C \left[1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_{0,i}/2k_B T} - 1} \right]. \quad (2.29)$$

Za razliku od energije, toplotno širenje kristala nema uticaja na širinu ramanskog moda, te je ona određena samo anharmonijskim procesima. Opšti izraz za širinu moda učestanosti ω i talasnog vektora q , uzimajući u obzir samo trofononske procese, glasi [95, 96]:

$$\begin{aligned} \Gamma(q, \omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{q_1 q_2 j_1 j_2} \left| V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 \\ \{ (n_1 + n_2 - 1) [\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2)] \\ + (n_1 - n_2) [\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2)] \}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Na osnovu navedene Klemensove pretpostavke dobija se pojednostavljen izraz [98]:

$$\Gamma_i(T) = \Gamma_{0,i} \left(1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_{0,i}/2k_B T} - 1} \right). \quad (2.31)$$

Treba napomenuti da se u okviru ovog uprošćenog modela parametri koji figurišu u jednačinama tretiraju kao nezavisni, što nije sasvim fizički korektno. Ipak, tačnu zavisnost između ovih parametara u opštem slučaju veoma je teško odrediti. Da bi se dobila veza između parametara, u radu [94] usvojen je model prigušenog oscilatora. Izraz za poluširinu ramanskog moda, modifikovan na osnovu tog modela, ima oblik:

$$\Gamma_i(T) = \Gamma_{0,i} \left(1 + \frac{2\lambda_{\text{ph-ph},i}}{e^{\hbar\omega_{0,i}/2k_B T} - 1} \right), \quad (2.32)$$

gde je $\lambda_{\text{ph-ph}}$ konstanta fonon-fonon interakcije koja u sebe uključuje nesimetrične procese raspada fonona [94]. Korigovan izraz za temperaturnu zavisnost energije fonona glasi [94]:

$$\Delta_i^A(T) = -C_i \left(1 + \frac{4\lambda_{\text{ph-ph},i}}{e^{\hbar\omega_{0,i}/2k_B T} - 1} \right), \quad (2.33)$$

a između parametara uspostavlja se sledeća veza [94]:

$$C_i = \frac{\Gamma_{0,i}^2}{2\omega_{0,i}}. \quad (2.34)$$

Pošto je Γ_0 obično mnogo manje od ω_0 , prema ovom modelu anharmonijski doprinos pomeraju učestanosti ramanskog moda znatno je manji od zapreminskog. Ukoliko je to slučaj, mehanizmi koji dominantno određuju promenu energije i širine optičkih modova sa temperaturom su različiti, što objašnjava vrlo čestu situaciju da se anomalije javljaju samo u ponašanju energije ili samo poluširine. Anharmonijski doprinos energiji modova, u okviru izloženog modela, značajan je samo kod veoma širokih modova ili onih koji leže na niskim učestanostima [94]. Parametri ω_0 i Γ_0 se određuju ekstrapolacijom odgovarajućih eksperimentalnih podataka do 0 K. Kada su oni poznati, može se analizirati širina fononskih modova, koristeći jednačinu (2.32), čime se dobija $\lambda_{\text{ph-ph}}$. Potom se odredi C pomoću jednačine (2.34) a nakon toga analizira energija moda, sa γ kao jedinim slobodnim parametrom.

Jednačine (2.31) i (2.32) opisuju poluširinu za fonon u kristalu čija je kristalna rešetka pravilna. Ipak, najveći broj kristala sadrži nesavršenosti kao što su primese, vakancije, dislokacije... . U tom slučaju u jednačinama se mora dodati temperaturski nezavisan član koji predstavlja rasejanje fonona na defektima:

$$\Gamma_i(T) = \Gamma_{0,i} \left(1 + \frac{2\lambda_{\text{ph-ph},i}}{e^{\hbar\omega_{0,i}/2k_B T} - 1} \right) + A_i, \quad (2.35)$$

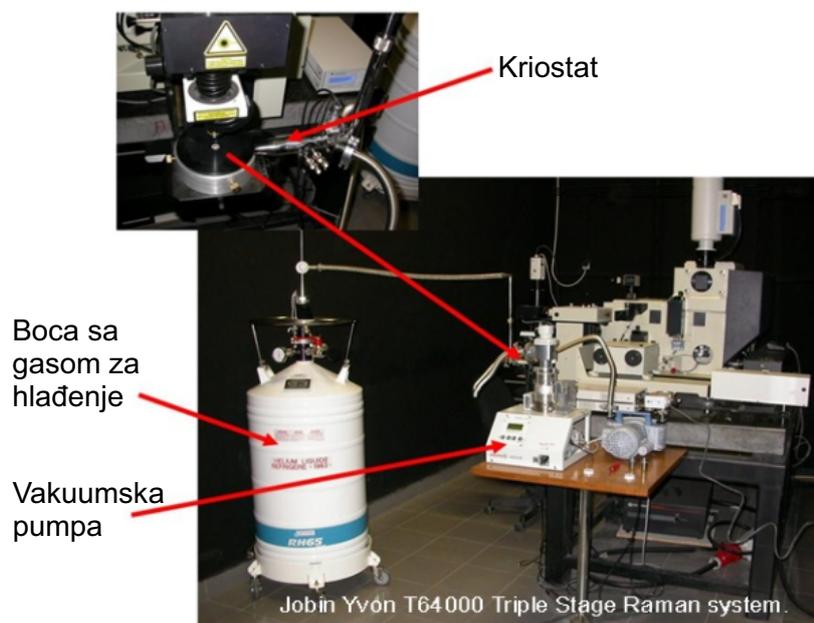
što se ponekad koristi za računanje temperaturske zavisnosti poluširine kao precizniji model.

2.2 Eksperiment

2.2.1 Eksperimentalna postavka

U ovoj disertaciji korišćena su dva uređaja za merenje Ramanovog rasejanja sa mikroskopom u konfiguraciji rasejanja unazad, TriVista 557 i Jobin Yvon T64000, na kojima su dobijeni svi ramanski spektri prikazani u disertaciji. Pošto uređaji rade na principijelno isti način, u ovom poglavlju dat je detaljan prikaz jednog od njih - ramanskog sistema Jobin Yvon T64000. Izgled ovog sistema, zajedno sa vakuumskom pumpom, kriostatom i bocom za hlađenje prikazan je na Slici 2.3, dok je šema sa tokom optičkog signala data na Slici 2.4.

Svaki sistem za merenje Ramanovog rasejanja sadrži četiri glavne komponente:

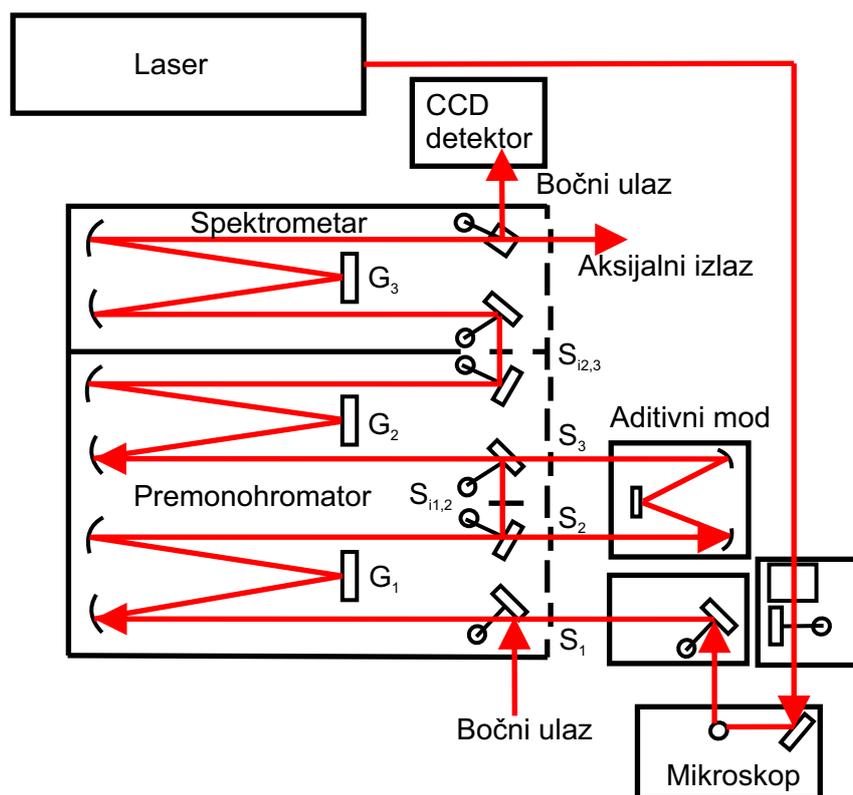


Slika 2.3: Sistem za merenje Ramanovog rasejanja u mikro-ramanskoj konfiguraciji Jobin Yvon T64000.

- 1) izvor svetlosti;
- 2) optički sistem za vođenje i oblikovanje snopa;
- 3) monohromator i
- 4) detektor.

Kao izvor svetlosti u eksperimentima Ramanovog rasejanja korišćeni su argon-kriptonski (Ar^+/Kr^+) gasni laser i čvrstotelni Nd:YAG laser. Oni obezbeđuju kontinualnu emisiju svetlosti, dobru kolimisanost snopa, veliku izlaznu snagu i dobro definisanu polarizaciju. Prvi laser poseduje deset linija iz vidljivog dela spektra, od 457.9 nm do 647.1 nm (premda nemaju sve istu maksimalnu snagu), dok drugi poseduje samo zelenu liniju na 532 nm. U praksi je potrebno raditi sa što manjim snagama lasera koje i dalje daju signal prihvatljive jačine, u cilju minimizacije lokalnog zagrevanja uzorka. Glavni nedostatak lasera u ramanskom eksperimentu je postojanje plazma-linija koje je neophodno ukloniti pre nego što svetlosni zrak dospe do mikroskopa.

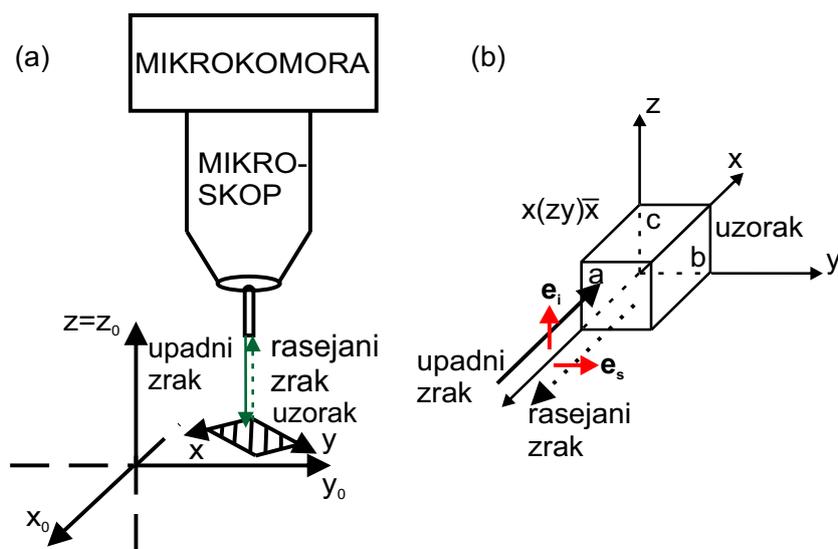
Osnovni zadatak sistema za vođenje i oblikovanje snopa jeste da se snop očisti od laserskih plazma linija i dovede na mikroskop. Eliminisanje plazma linija može



Slika 2.4: Dijagram toka optičkog signala u ramanskom sistemu Jobin Yvon T64000.

se vršiti filtrima ili monohromatorom sa prizmom. Prednost prvih je jednostavnost, dok je njihov nedostatak potreba da se za svaku (unapred poznatu) plazma liniju obezbedi zaseban filtar nepropusnik učestanosti. Monohromator sa prizmom zahteva pažljivo rukovanje i podešavanje, ali omogućava istovremenu eliminaciju više laserskih linija. Kombinacijom ogledala svetlosni snop dovodi se na mikroskop, koji služi za fokusiranje snopa i prikupljanje rasejane svetlosti. Konfokalni mikroskop omogućava rad sa vrlo malim uzorcima i dobru prostornu rezoluciju.

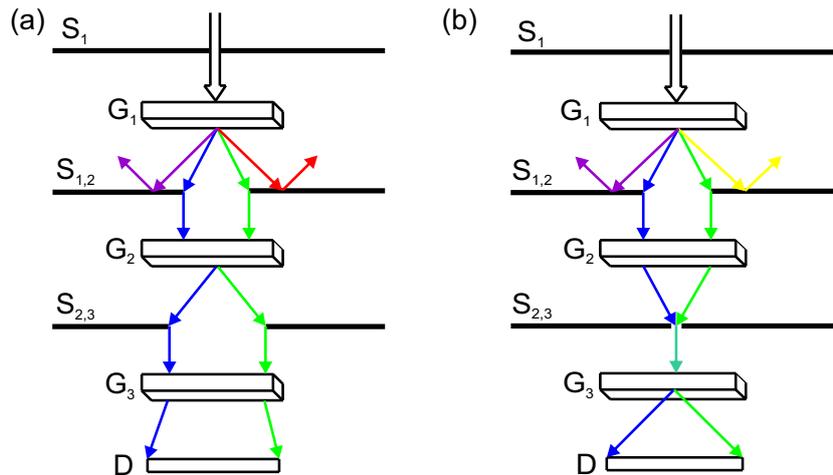
Na Slici 2.5 (a) šematski je prikazana konfiguracija rasejanja unazad. Svetlost fokusirana u mikroskopu pada normalno na uzorak; mikroskop prikuplja svetlost rasejanu u istom pravcu (pod uglom 180°), koja se potom vodi na monohromator. Na slici je predstavljen i laboratorijski koordinatni sistem $(x_0y_0z_0)$ zajedno sa koordinatnim sistemom vezanim za uzorak (xyz) , koji u opštem slučaju ne moraju da se poklapaju. Međusobni položaj ova dva sistema (tj. orijentacija uzorka u odnosu na laboratorijski sistem) utiče na selekciona pravila za Ramanovo rasejanje, kao što će



Slika 2.5: (a) Šematski prikaz konfiguracije rasejanja unazad. (b) Konfiguracija za merenje Ramanovog rasejanja koja se u Porto notaciji zapisuje kao $x(z\bar{y})\bar{x}$. U ovom slučaju važe identiteti $\mathbf{x} \equiv \mathbf{a}$, $\mathbf{y} \equiv \mathbf{b}$, $\mathbf{z} \equiv \mathbf{c}$. Crvene strelice označavaju pravac polarizacije upadnog, odnosno rasejanog snopa.

biti razmatrano u odeljku 3.1. Na Slici 2.5 (b) prikazan je primer tzv. Porto notacije, uvedene radi uspostavljanja jedinstvenog načina označavanja eksperimentalne konfiguracije za merenje Ramanovog rasejanja. U okviru ove notacije, slova van zgrade označavaju pravac prostiranja upadnog (levo) i rasejanog snopa (desno), dok se u okviru zgrade zapisuju pravci polarizacije upadnog, odnosno rasejanog snopa. U primeru na Slici 2.5 vidi se da se upadni snop prostire u pozitivnom smeru x -ose, i da je polarizovan duž z -ose, dok se rasejani snop prostire u negativnom smeru x -ose, polarizovan u pozitivnom smeru y -pravca. Prema tome, Porto notacija za ovaj primer je $x(z\bar{y})\bar{x}$.

Monohromator treba da iz rasejanog snopa eliminiše neželjeno elastično (Rejljevo) rasejanje i da omogući dobru rezoluciju dobijenog signala. Prvi cilj postiže se dvostepenim premonohromatorom, a drugi spektrometrom. Svaki od tri stepena monohromatora ima sličan izgled, kao što se može videti na Slici 2.4. Sastoji se od prednjeg i bočnog ulaznog i izlaznog proreza, dva pokretna i dva nepokretna ogledala i difrakcione rešetke (one su na slici označene sa G). Disperzioni element -



Slika 2.6: Šematski prikaz principa rada monohromatora u (a) sabirajućem modu i (b) oduzimajućem modu.

rešetka - je najvažniji deo monohromatora; ona prostorno razlaže svetlost po talasnim dužinama. Takođe treba naglasiti da je disperzija rešetke nelinearna funkcija talasne dužine i po pravilu raste sa njenim porastom.

Oba pomenuta ramanska sistema mogu raditi u dva moda: sabirajućem i oduzimajućem. Princip rada monohromatora u sabirajućem (aditivnom) modu skiciran je na Slici 2.6 (a). Polihromatska svetlost ulazi u prvi stepen monohromatora kroz ulazni prorez S_1 , čija je širina nekoliko desetina μm . Svetlost se potom razlaže na rešetki označenoj sa G_1 i pada na prorez između prvog i drugog stepena - $S_{1,2}$ - koji ima ulogu filtra propusnika opsega; on potiskuje Rejljevo rasejanje. Tako filtrirana svetlost dodatno se razlaže na drugoj rešetki (G_2), prolazi kroz prorez između drugog i trećeg stepena $S_{2,3}$, po treći put se razlaže na rešetki G_3 i pada na detektor (D). Prorezi $S_{1,2}$ i $S_{2,3}$ treba da budu širine ~ 5 , odnosno 10 mm, da bi se postigla visoka rezolucija. Disperziji u ovom modu, kao što je opisano, doprinose sve tri rešetke. Značajan nedostatak aditivnog moda predstavlja lošije potiskivanje neželjenih komponenti (elastičnog rasejanja i tzv. „zalutale svetlosti“, koja obuhvata kosmičko zračenje, svetlost koja potiče od višestrukog odbijanja od zidova monohromatora itd.) i zbog toga se on manje koristi od oduzimajućeg.

Princip rada monohromatora u oduzimajućem modu šematski je prikazan na Slici 2.6 (b). Prvi stepen funkcioniše na isti način kao u sabirajućem modu. Glavna

razlika sastoji se u tome što ovde rešetka G_2 radi suprotno od rešetke G_1 : sakuplja svetlost propuštenu kroz prorez $S_{1,2}$ u uzak snop. Ovo se principijelno radi ili tako što se rešetka G_2 okreće za isti ugao ali u suprotnom smeru u odnosu na rešetku G_1 (kod sistema Tri Vista 557) ili tako što se sistemom ogledala snop invertuje u prostoru pre nego što padne na rešetku G_2 (kod sistema Jobin Yvon T64000). Ovako rekombinovana svetlost prolazi kroz prorez $S_{2,3}$ koji sada može biti vrlo uzak (obično reda $20 \mu\text{m}$), čime se postiže skoro potpuno potiskivanje neželjenih komponenata i omogućava merenje vrlo blizu laserske linije. Potom se snop razlaže na trećoj rešetki i pada na detektor. Nedostatak oduzimajućeg moda je lošija rezolucija, usled poništavanja disperzija rešetki G_1 i G_2 .

Detektor transformiše ulazni optički signal u električni. Na oba korišćena mikro-ramanska uređaja detektor je uređaj sa spregnutim naelektrisanjima (charge-coupled device - CCD), koji se sastoji od dvodimenzione diodne mreže sa mikroprocesorima, što znači da se čitav ramanski spektar može detektovati tokom jedne akvizicije. Za dati položaj difrakcionih rešetki on snima određeni spektralni opseg, čija širina zavisi od konfiguracije rešetki i talasne dužine laserske svetlosti. Prosečna kvantna efikasnost ovakvog detektora je oko 40% i on ima relativno ravan spektralni odziv u širokom opsegu talasnih dužina (od 200 do 900 nm). Detektor je potrebno hladiti tečnim azotom u cilju održavanja radne temperature od 150 K, koja je potrebna radi eliminacije struje mraka - signala koji postoji na detektoru u odsustvu upadnog snopa.

KONTI CryoVac kriostat sa tečnim helijumskim sistemom hlađenja (prikazan na Slici 2.3) povezan je sa opisanim ramanskim sistemom i omogućava merenje spektara Ramanovog rasejanja u širokom temperaturskom opsegu, od 4 do 300 K.

Za niskotemperaturna merenja mora se ostvariti visoki vakuum, da ne bi došlo do zaleđivanja uzorka i kriostata. U te svrhe koristi se turbomolekularna pumpa (Slika 2.3) koja se povezuje na kriostat i omogućava pritiske reda $\sim 10^{-7}$ mbar.

2.2.2 Materijali

Svi uzorci korišćeni u ovoj tezi pripremljeni su u Brukhejven Nacionalnoj Laboratoriji u Aptonu, SAD, u grupi za fiziku čvrstog stanja i nauku o materijalima,

pod rukovodstvom prof. dr Čedomira Petrovića. Uzorci su dobijani metodom rasta monokristala iz gasne faze. Sintetisani uzorci su bili pločastog oblika i približnih dimenzija $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. Detalji o rastu kristala i sintezi mogu se naći u literaturi [54, 99, 100].

Glava 3

Rezultati i diskusija

3.1 Renormalizacija fononskih spektara monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ oko T_C

Osnovna strukturna jedinica svih materijala iz grupe gvožđe-selenida je FeSe sloj. FeSe kristal ima tetragonalnu kristalnu strukturu, prostorna grupa $P4/nmm$. Umetanjem kalijumovih jona između FeSe slojeva naslaganih duž z -ose kristala dobija se monokristal $K_xFe_{2-y}Se_2$. Kao što je objašnjeno u uvodu, ovaj materijal na visokim temperaturama kristališe u tetragonalnu strukturu ThCr₂Si₂-tipa, prostorna grupa $I4/mmm$. Međutim, kasnije je pokazano da hlađenjem ispod oko 530 K dolazi do uređivanja vakancija gvožđa i, shodno tome, delimičnog narušenja simetrije. Na nižim temperaturama ovaj kristal sastoji se od dve kristalne faze: (super)-provodne ($I4/mmm$) i izolatorske ($I4/m$). Poređenjem kristalografskih podataka za FeSe [101] i $K_xFe_{2-y}Se_2$ [39] može se videti da se Fe-Fe rastojanja unutar sloja i dužine Fe-Se veza veoma malo povećavaju umetanjem kalijumovih jona. S druge strane, značajno se povećavaju parametar rešetke c (što smanjuje dimenzionalnost sistema) i Fe-Fe rastojanja između jona.

Nekoliko istraživačkih grupa ispitivalo je fononske osobine monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ [102, 46, 103]. Prvu studiju uradili su Zhang i saradnici, koji su simetrijsku analizu sprovedli pod pretpostavkom postojanja samo $I4/m$ prostorne grupe simetrije [102]. Oni su izmerili i označili 11 od 18 ramanski aktivnih modova pred-

videnih za ovu prostornu grupu. Uočili su da mod na oko 180 cm^{-1} , nepoznatog porekla, ispoljava naglo otvrdnjavanje (pomeranje ka višim učestanostima) od oko 1 cm^{-1} , u blizini temperature superprovodnog prelaza. U radu [46] analizirana je dinamika rešetke $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ na sobnoj temperaturi, pretpostavljajući postojanje $I4/m$ i $I4/mmm$ kristalnih faza. Uočeno je i označeno 16 ramanskih modova iz $I4/m$, odnosno 2 fononska moda iz $I4/mmm$ prostorne grupe. Ovde je mod na 180 cm^{-1} označen kao A_{1g} fonon iz visokosimetrijske faze. Autori u radu [103] tvrde da se tri nova ramanska moda, na oko $165, 201$ i 211 cm^{-1} , javljaju ispod 250 K i pripisuju to strukturnom prelazu u $I4$ fazu. Da bi se utvrdio uticaj superprovodnosti na ramanske spektre gvožđe-selenida sa umetnutim jonima alkalnim metala, u okviru ove teze sprovedeno je proučavanje fononskih spektara čistog $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, koji je superprovodnik, i nesuperprovodnog $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$, u širokom temperaturskom opsegu, kao i detaljna temperaturska analiza energije i poluširine intenzivnih ramanskih modova [104]. S obzirom na to da je pomoću više eksperimentalnih tehnika utvrđeno postojanje faznog razdvajanja, u simetrijskoj analizi polazi se od pretpostavke postojanja obe kristalne faze.

Atomi K, Se i Fe u fazi koja se opisuje $I4/mmm$ prostornom grupom imaju D_{4h}, C_{4v} i D_{2d} pozicionu simetriju, redom. Doprinos svake od njih ukupnom broju fonona u Γ -tački, prema postupku opisanom u [105] je:

$$\begin{aligned}
 (D_{2h}) : \Gamma &= A_{2u} + E_u, \\
 (D_{2d}) : \Gamma &= A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u, \\
 (C_{4v}) : \Gamma &= A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Od ovih modova, ramanski aktivni su $A_{1g}(\alpha_{xx+yy}, \alpha_{zz}), B_{1g}(\alpha_{xx-yy})$ i $2E_g(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$, gde je u zagradama dat skraćeni zapis njihovih ramanskih tenzora. Međutim, merenjem sa (001)-ravni uzorka mogu se uočiti samo A_{1g} i B_{1g} modovi.

Jedinična ćelija $I4/m$ strukture data je na Slici 1.4 (b). U donjem delu slike prikazane su obe jedinične ćelije projektovane na (001)-ravan uzorka. Treba reći da su kristalografske ose $I4/m$ faze rotirane u odnosu na odgovarajuće ose $I4/mmm$ faze za ugao $\alpha \approx 26.6^\circ$, usled $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ uređenja Fe vakancija. Pozicione simetrije atoma K, Fe i Se u ovoj kristalnoj fazi su C_{4h} i C_S (K), S_4 i C_1 (Fe), odnosno C_1

(Se). Simetrijska analiza daje

$$\begin{aligned}
(C_{4h}) : \Gamma &= A_u + E_u, \\
(C_S) : \Gamma &= 2A_g + A_u + 2B_g + B_u + E_g + 2E_u, \\
(S_4) : \Gamma &= A_u + B_g + E_g + E_u, \\
(C_4) : \Gamma &= A_g + A_u + E_g + E_u, \\
(C_1) : \Gamma &= 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u + 3E_g + 3E_u.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

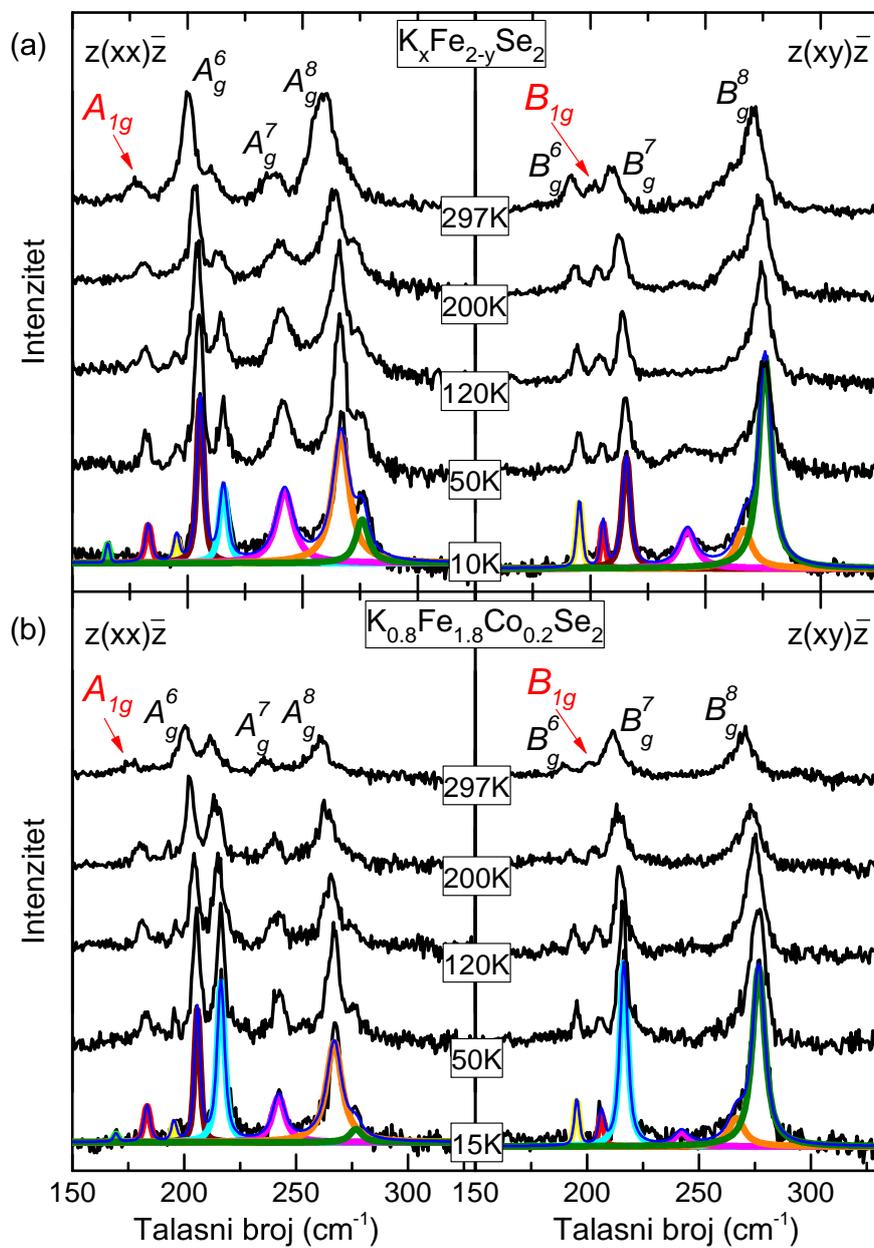
Ukupno ima 27 ramanski aktivnih modova koji potiču od ove faze, i to $9A_g(\alpha_{x'x'+y'y'}, \alpha_{zz})$, $9B_g(\alpha_{x'x'-y'y'}, \alpha_{x'y'})$ i $9E_g(\alpha_{x'z}, \alpha_{y'z})$. Merenjem sa (001)-ravni uzorka moguće je dobiti samo modove A_g i B_g simetrije.

Potpuni oblici Ramanovih tenzora za modove koji se mogu videti u spektru merenjem sa (001)-ravni uzorka su:

$$\begin{aligned}
R_{A_{1g}^{xyz}} &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, & R_{B_{1g}^{xyz}} &= \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
R_{A_g^{x'y'z}} &= \begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & a' & 0 \\ 0 & 0 & b' \end{pmatrix}, & R_{B_g^{x'y'z}} &= \begin{pmatrix} c' & d' & 0 \\ d' & -c' & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

U odeljku 2.1 je navedeno da intenzitet pojedinih modova zavisi od Ramanovog tenzora, orijentacije kristala u odnosu na laboratorijski koordinatni sistem i polarizacije upadnog i rasejanog snopa. U opštem slučaju je $I_S \propto |\mathbf{e}_S \cdot R^{x_0y_0z_0} \cdot \mathbf{e}_L|^2$, gde je $R^{x_0y_0z_0}$ Ramanov tenzor odgovarajućeg moda u odnosu na laboratorijski koordinatni sistem $\mathbf{x}_0\mathbf{y}_0\mathbf{z}_0$ (Slika 2.5). Prema tome, da bi se dobila selekciona pravila koja uzimaju u obzir i orijentaciju kristala, potrebno je odgovarajuće Ramanove tenzore prevesti u laboratorijski koordinatni sistem transformacijom $R^{x_0y_0z_0} = \Phi R^{xyz} \tilde{\Phi}$, gde je Φ matrica rotacije oko z -ose za ugao β :

$$\Phi = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta & 0 \\ -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.3}$$



Slika 3.1: Ramanski spektri monokristala (a) $K_xFe_{2-y}Se_2$ i (b) $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$ mereni na različitim temperaturama u paralelnoj (levi panel) i ukrštenoj polarizaciji (desni panel). Oznake osa date su na Slici 1.4. Fononski modovi koji potiču od visokosimetrijske $I4/mmm$ faze označeni su strelicama.

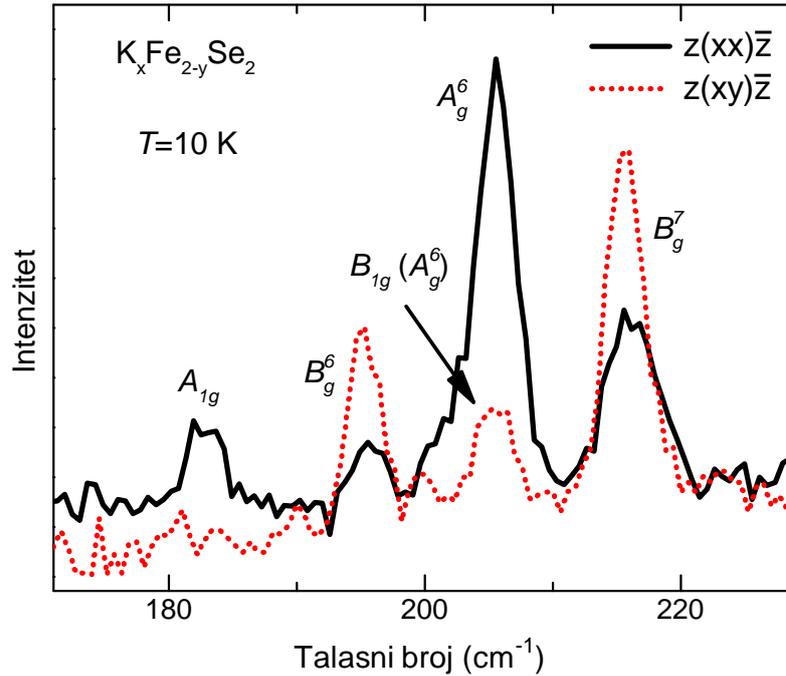
Ukoliko su vektori polarizacije upadne i rasejane svetlosti usmereni duž glavnih osa Ramanovog tenzora, ovi tenzori se mogu dati samo sa intenzitetima pojedinih komponentata, kao što je učinjeno. Kada to ne bi bio slučaj, na proces rasejanja uticala bi i relativna fazna razlika između elemenata tenzora. U našoj konfiguraciji rasejanja $\mathbf{x}_0 \parallel \mathbf{e}_s$; ako sa θ obeležimo ugao između \mathbf{e}_s i \mathbf{e}_L , dobijamo sledeće izraze za intenzitete pojedinih ramanskih modova:

$$\begin{aligned}
I_{A_g} &\sim |a|^2 \cos^2 \theta, \\
I_{A_{1g}} &\sim |a|^2 \cos^2 \theta, \\
I_{B_g} &\sim (|c| \cos[\theta + 2(\beta \pm \alpha)] + |d| \sin[\theta + 2(\beta \pm \alpha)])^2, \\
I_{B_{1g}} &\sim |c|^2 \cos^2(\theta + 2\beta).
\end{aligned} \tag{3.4}$$

(znak \pm u gornjim formulama javlja se zbog jednake verovatnoće pojave $I4/m$ domena koji se nalaze pod uglom α i $-\alpha$ u odnosu na $I4/mmm$ fazu). Asignacija modova iz $I4/m$ faze izvršena je u radu [46] detaljnom analizom intenziteta pojedinačnih modova u zavisnosti od ugla θ , prema izrazima (3.4), dok je za označavanje dva moda koja potiču od $I4/mmm$ prostorne grupe korišćeno i poređenje sa spektrima izostrukturnog materijala (Sr, K)Fe₂As₂ [106].

Na Slici 3.1 (a) prikazani su polarizovani ramanski spektri monokristala K_xFe_{2-y}Se₂ u opsegu od 150 do 325 cm⁻¹ mereni sa (001)-ravni uzorka na nekoliko temperatura. Asignacija je izvršena prema izloženim selekcionim pravilima i poređenjem dobijenih spektara sa onima prikazanim u [46]. Mod slabog intenziteta koji se javlja oko 206 cm⁻¹ u ukrštenoj polarizaciji (označen strelicom na Slici 3.2) mogao bi biti B_{1g} simetrije. Intenzivan A_g⁶ fonon u paralelnoj polarizaciji na približno istoj učestanosti onemogućava nedvosmisleno označavanje ovog moda, usled mogućeg curenja pomenutog intenzivnog pika iz paralelne polarizacije. Ipak, poređenjem ramanskih spektara K_xFe_{2-y}Se₂ [46, 102] sa spektrima materijala 11-strukture [83, 107] može se zaključiti da energija B_{1g} moda ne zavisi značajno od sabijanja duž z -ose, što navodi na zaključak da je u pitanju mod B_{1g} simetrije.

Polarizovani ramanski spektri monokristala K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se₂, mereni sa (001)-ravni uzorka na različitim temperaturama, dati su na Slici 3.1 (b). Ovi spektri kvalitativno su veoma slični onima za čist (nedopiran) uzorak sa Slike 3.1 (a), što



Slika 3.2: Ramanski spektri monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ mereni na 10 K u paralelnoj i ukrštenoj polarizaciji u užem frekvencijskom opsegu. Prisustvo intenzivnog A_g^6 moda na 206 cm^{-1} onemogućava nedvosmisleni asignaciju ramanskog moda malog intenziteta (označenog strelicom), koji se pojavljuje u ukrštenoj polarizaciji na istoj energiji.

ukazuje na činjenicu da dopiranje malom koncentracijom kobalta ne utiče značajno na uredjenje Fe vakancija.

Autori u radu [103] ukazuju da fononski mod na oko 203 cm^{-1} u $K_xFe_{2-y}Se_2$ (mereno na 3 K) nestaje iznad 250 K, zajedno sa druga dva moda koji se nalaze na oko 163 i 210 cm^{-1} , i za ove modove tvrde da pripadaju prostornoj grupi $I4$. Stoga zaključuju da na 250 K dolazi do strukturnog prelaza u $I4$ fazu. Međutim, na Slici 3.1 ovaj fonon (na 206 cm^{-1}) je prisutan u spektrima oba jedinjenja sve do sobne temperature i u [46] označen je kao B_{1g} mod. Takođe, ne javljaju se dodatni ramanski modovi ispod 250 K, pa nema znakova pomenutog strukturnog faznog prelaza.

Radi detaljnijeg uvida u vibraciona svojstva ispitivanih monokristala, proučavana je temperaturna zavisnost učestanosti (energije) i poluširine uočenih ramanskih modova u opsegu od 10 do 300 K. Uopšteno govoreći, kao što je napomenuto

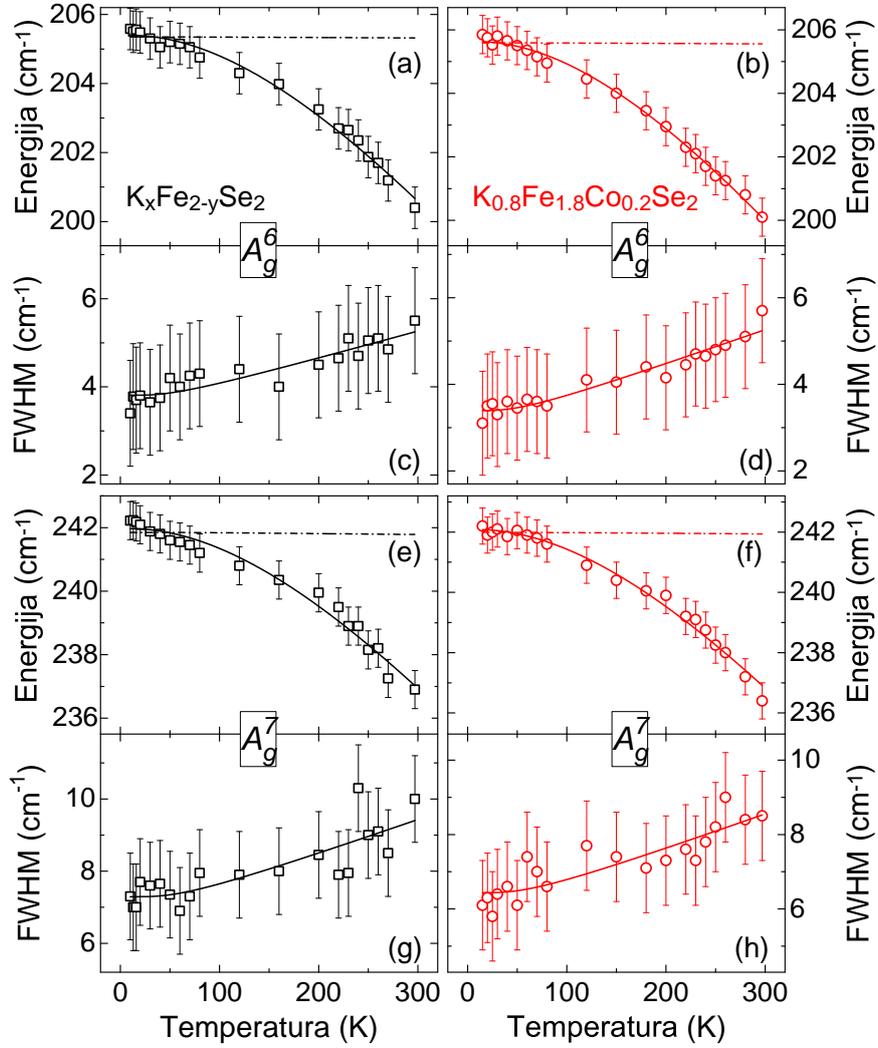
u odeljku 2.1, ova zavisnost dominantno je određena sa dva faktora: toplotnim širenjem rešetke (zapreminska dilatacija) i anharmonijskim efektima. S obzirom na činjenicu da je većina fononskih modova relativno uska, u analizi temperaturske zavisnosti poluširine korišćena je jednačina (2.32), dok je ponašanje energije opisivano standardnim jednačinama (2.27) i (2.33).

S obzirom da literaturno nije poznat koeficijent toplotnog širenja za $K_xFe_{2-y}Se_2$ potreban za računanje, u ovom istraživanju korišćeni su eksperimentalni podaci za FeSe[108], koji ima kristalnu strukturu tetragonalne simetrije i predstavlja osnovnu strukturnu jedinicu $I4/mmm$ faze monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$.

Temperaturska zavisnost energije i poluširine (FWHM) A_g^6 i A_g^7 modova monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$ prikazana je na Slici 3.3. Koristeći teorijski model opisan jednačinama (2.25)-(2.27) i (2.32)-(2.34), prema prikazanoj proceduri izvršena je analiza ovih zavisnosti, a parametri proračuna dati su u Tabeli 3.1. Može se videti da parametar C ima veoma male vrednosti, što ukazuje da u ovom slučaju doprinos energiji ramanskih modova od anharmonijskih efekata može da se zanemari (kao što se može videti i sa Slike 3.3). Iz tog razloga, promena energije analiziranih modova sa temperaturom može se opisati samo članom koji potiče od toplotnog širenja (pune linije na Slici 3.3).

Na Slici 3.4 dati su energija i poluširina B_g^6, B_g^7 i B_g^8 ramanskih modova monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$ u funkciji temperature. Analiza ovih temperaturskih zavisnosti sprovedena je na isti način kao kod razmatranih A_g modova i parametri proračuna navedeni su u Tabeli 3.1. Male vrednosti parametra C omogućavaju zanemarivanje anharmonijskog doprinosa promeni energije modova, što je opravdano dobrim slaganjem teorijskih krivih sa eksperimentalnim podacima. Pored toga, Grinajzenov parametar blizak je uobičajenoj vrednosti $\gamma \sim 2$ za sve analizirane ramanske modove.

Temperaturska zavisnost energije A_{1g} i B_{1g} ramanskih modova monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$, koji potiču od visokosimetrijske, superprovodne faze, prikazana je na Slici 3.5. Male vrednosti sopstvene poluširine (na osnovu spektara može se proceniti da je $\Gamma_0 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$) daju zanemarljive vrednosti anharmonijske konstante C . Stoga je promena energije oba moda pri promeni temperature anali-



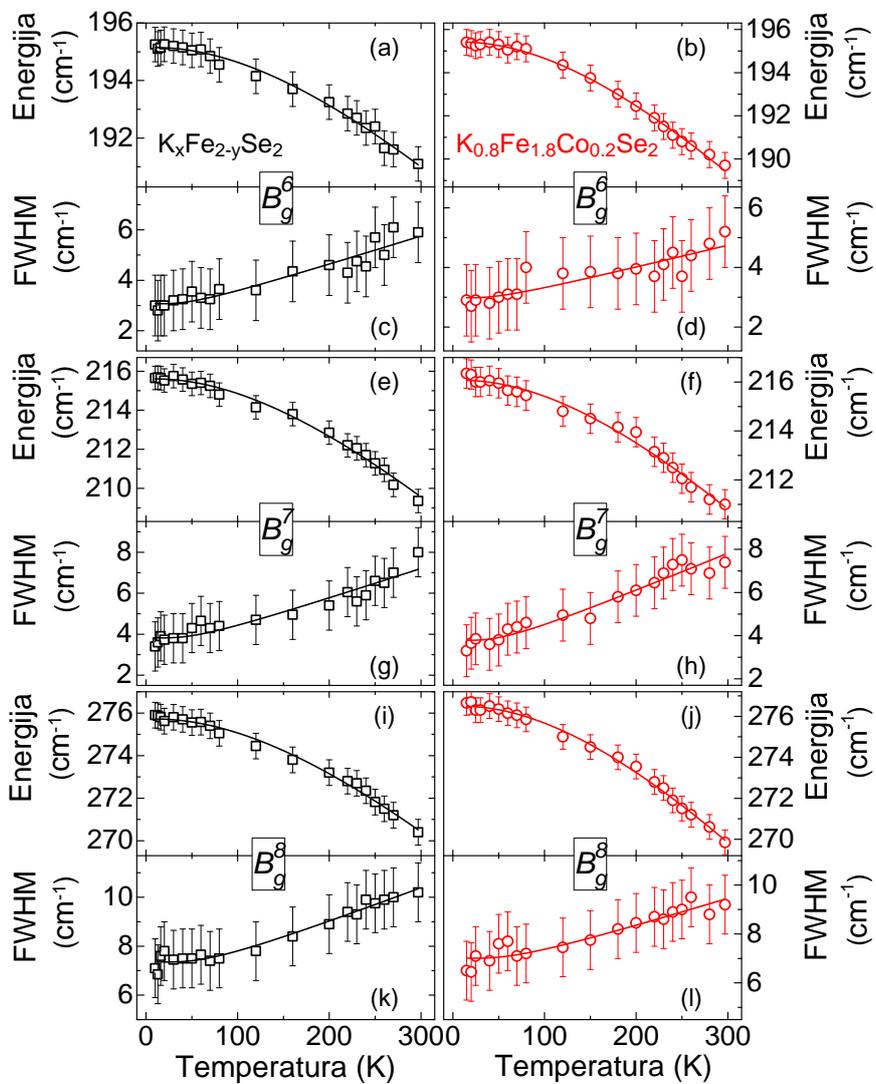
Slika 3.3: Energija i poluširina (a)-(d) A_g^6 (e)-(h) A_g^7 fononskog moda u monokristalu $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (levi paneli), odnosno $K_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$ (desni paneli) u funkciji temperature. Pune linije predstavljaju teorijske proračune prema jednačinama (2.27) i (2.32), sa zanemarenim Δ^A . Temperaturna zavisnost energije A_g^6 i A_g^7 modova sa uračunatim samo anharmonijskim doprinosom prikazana je isprekidanim linijama.

Tabela 3.1: Parametri fitovanja temperaturske zavisnosti energije i poluširine uočenih ramanskih modova iz $I4/m$ faze monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$.

$K_xFe_{2-y}Se_2$					
	A_g^6	A_g^7	B_g^6	B_g^7	B_g^8
ω_0 (cm ⁻¹)	205.43(6)	242.06(9)	195.15(5)	215.62(7)	275.79(6)
γ	1.74(5)	1.52(6)	1.57(4)	2.10(5)	1.42(4)
Γ_0 (cm ⁻¹)	2.8(1)	7.2(2)	1.9(1)	3.2(1)	6.31(6)
λ_{ph-ph}	0.29(3)	0.13(2)	0.42(5)	0.36(3)	0.25(2)
C (cm ⁻¹)	0.018(2)	0.106(4)	0.009(1)	0.023(2)	0.072(2)
$K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$					
	A_g^6	A_g^7	B_g^6	B_g^7	B_g^8
ω_0 (cm ⁻¹)	205.63(5)	242.16(7)	195.55(5)	216.08(7)	276.56(6)
γ	2.05(4)	1.61(5)	1.94(3)	1.81(5)	1.78(3)
Γ_0 (cm ⁻¹)	2.31(7)	6.3(2)	1.40(9)	3.1(1)	6.6(1)
λ_{ph-ph}	0.28(3)	0.15(3)	0.61(7)	0.44(4)	0.17(2)
C (cm ⁻¹)	0.0130(9)	0.083(4)	0.0052(7)	0.023(2)	0.080(3)

zirana uzimajući u obzir samo zapreminski doprinos. Energija $B_{1g}(A_g^6)$ moda kod oba materijala dobro se slaže sa opisanim modelom (što je prikazano punom linijom na Slici 3.5) u čitavom temperaturskom opsegu. Ipak, temperaturska zavisnost energije A_{1g} moda može se opisati jednačinama (2.25) i (2.27) samo u slučaju dopiranog (nesuperprovodnog) uzorka. Kod nedopiranog (superprovodnog) uzorka uočena je nagla promena energije A_{1g} moda oko kritične temperature T_C , što se najbolje vidi iz uvećanog prikaza datog na Slici 3.5 gore levo. Ovaj skok energije predstavlja jasno odstupanje od teorijske krive i analizira se u nastavku.

Dobro je poznato da pri ulasku u superprovodno stanje može doći do renormalizacije energije nekih fonona usled promena u elektronskoj strukturi materijala sa otvaranjem superprovodnog procepa, koje se preko elektron-fonon interakcije odražavaju na ponašanje fononskih modova. Na osnovu teorijskog modela razvijenog



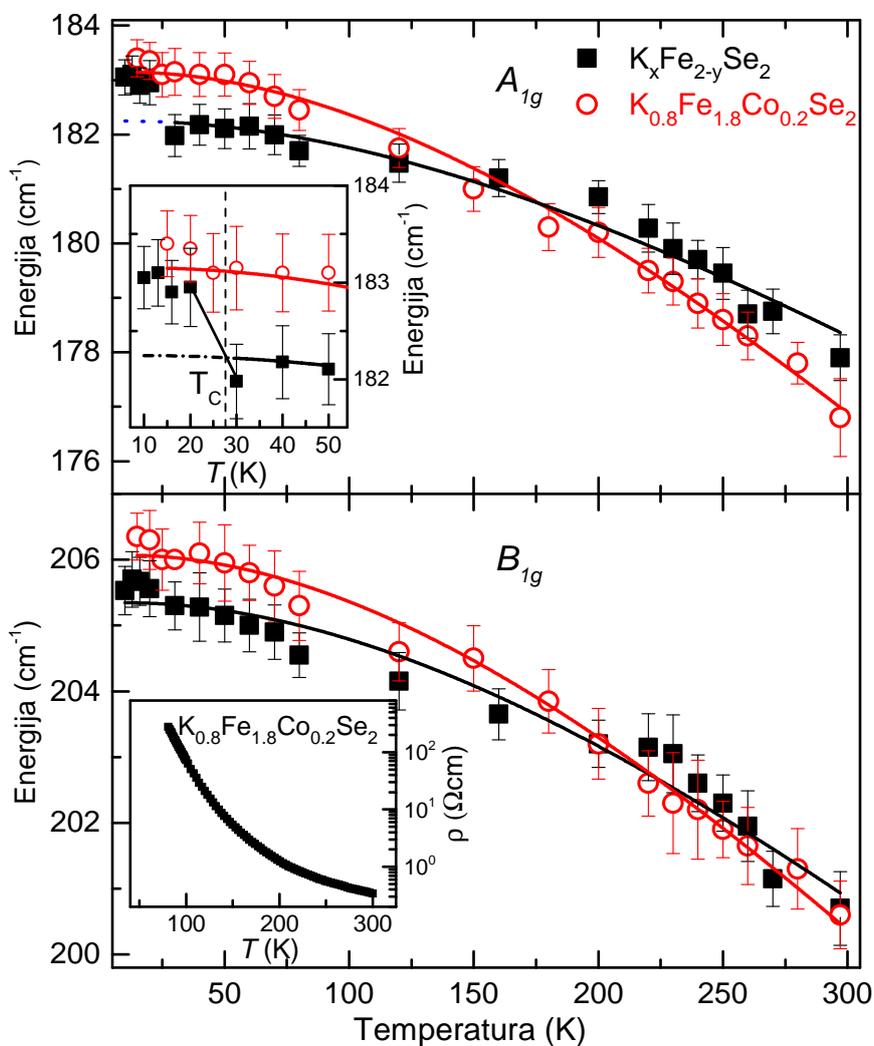
Slika 3.4: Temperaturna zavisnost energije i poluširine za (a)-(d) B_g^6 , (e)-(h) B_g^7 (i)-(l) B_g^8 fononske modove u monokristalu $K_xFe_{2-y}Se_2$ (levi paneli), odnosno $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$ (desni paneli). Pune linije nacrtane su prema jednačinama (2.25) (uzimajući u obzir samo doprinos od toplotnog širenja rešetke) i (2.32).

Tabela 3.2: Parametri fitovanja temperaturske zavisnosti energije i poluširine uočenih ramanskih modova iz I4/mmm faze monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ i $K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$.

$K_xFe_{2-y}Se_2$		
	A_{1g}	B_{1g}
ω_0 (cm ⁻¹)	182.2(2)	205.34 (9)
γ	1.6(1)	1.63(8)
$K_{0.8}Fe_{1.8}Co_{0.2}Se_2$		
	A_{1g}	B_{1g}
ω_0 (cm ⁻¹)	183.14(6)	206.06(7)
γ	2.7(6)	2.07 (6)

u literaturi [109, 110, 111], dolazi, između ostalog, do otvrdnjavanja onih fononskih modova čija je energija veća od dvostrukog procepa ($2\Delta_c$), odnosno omekšavanja modova sa energijom manjom od $2\Delta_c$. Pritom je ova renormalizacija veća što je fononska energija bliža vrednosti $2\Delta_c$. Iako kod najvećeg broja superprovodnika na bazi gvožđa nisu uočene promene fononskih energija i širina u blizini T_C , u skorije vreme ovaj efekat je prijavljen kod izvesnog broja gvožđe-arsenida [79, 112, 80]. Poznato je da je za $K_xFe_{2-y}Se_2$ vrednost superprovodnog procepa u Γ -tački oko 8 meV, što odgovara $2\Delta_c \sim 130$ cm⁻¹ [49]. Na osnovu prethodnog modela može se zaključiti da je otvrdnjavanje A_{1g} moda oko T_C uzrokovano promenom elektronske strukture pri ulasku u superprovodnu fazu. Ovo je podržano činjenicom da fononska renormalizacija postoji samo kod moda koji odgovara vibraciji u visokosimetrijskoj (superprovodnoj) fazi u superprovodnom uzorku. Renormalizacija B_{1g} moda nalazi se u okviru eksperimentalne greške, što je verovatno posledica značajnije razlike energije ovog moda i $2\Delta_c$.

Na osnovu uočene renormalizacije energije A_{1g} moda oko T_C može se dati okvirna procena jačine elektron-fonon sparivanja λ za $K_xFe_{2-y}Se_2$ u Γ -tački. Naime, koristeći formulu $\lambda = -\kappa R \left(\frac{\sin u}{u} \right)$ [79], gde je $\kappa = \frac{\omega^{SC}}{\omega^N} - 1 \approx 0.55\%$ konstanta renormalizacije indukovane superprovodnim prelazom (ω^{SC} i ω^N su fononske energije u



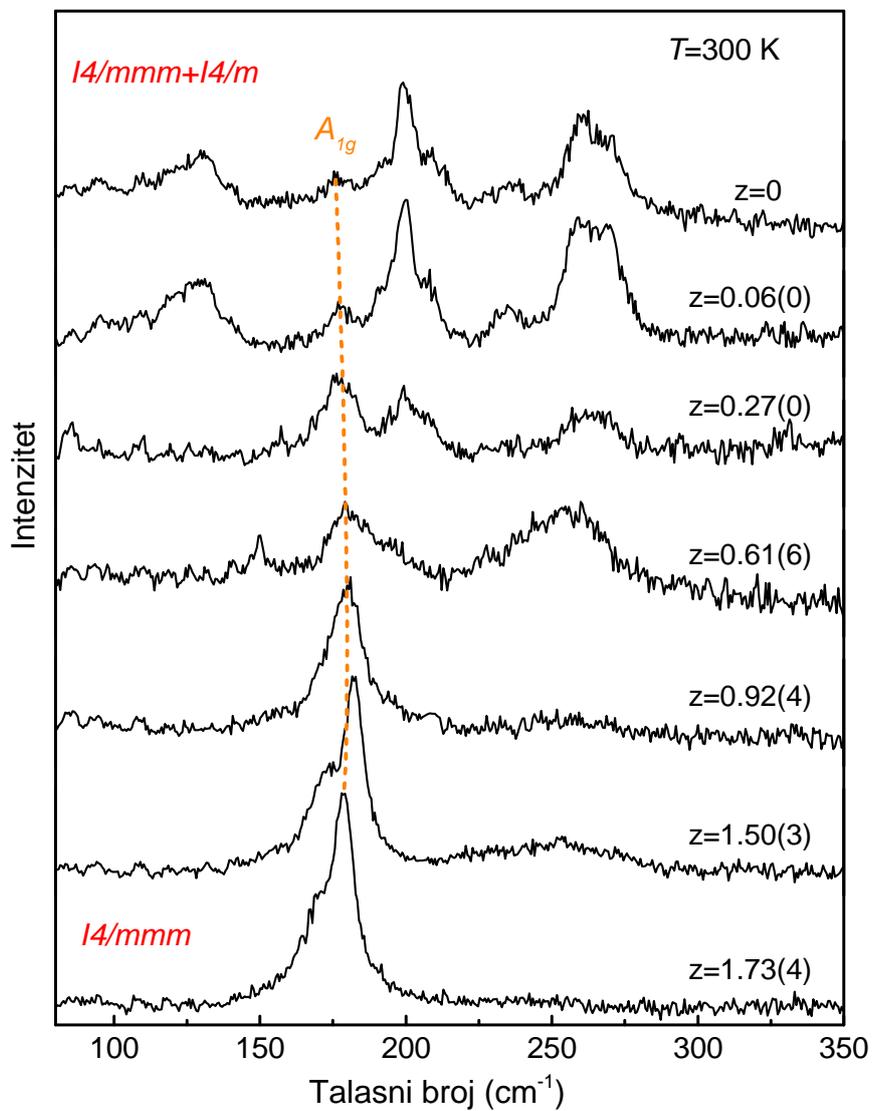
Slika 3.5: Temperaturna zavisnost energije A_{1g} i B_{1g} fononskih modova monokristala $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ i $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$. Slika gore levo: uvećan prikaz zavisnosti energije A_{1g} moda od temperature za oba monokristala u okolini T_C . Slika dole levo: temperaturna zavisnost specifične električne otpornosti monokristala $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$ pokazuje izolatorsku (nemetalnu) prirodu ovog materijala.

superprovodnom i normalnom stanju, respektivno), a $u = \pi + 2i \cosh^{-1} \left(\frac{\omega^N}{2\Delta} \right)$, dobija se $\lambda_{A_{1g}}^\Gamma \approx 0.002$, što ukazuje na slabu elektron-fonon interakciju.

3.2 Evolucija faznog razdvajanja na nanoskali u monokristalima $K_xFe_{2-y}Se_2$ pri dopiranju atomima Co

U prethodnom odeljku detaljno je diskutovano prisustvo dve faze u monokristalu $K_xFe_{2-y}Se_2$, što je i potvrđeno datim ramanskim spektrima. S druge strane, prema do sada poznatim podacima, monokristal $K_xCo_{2-y}Se_2$ nije pokazao fazno razdvajanje. U svetlu ovoga, zanimljivo je pratiti evoluciju faznog razdvajanja pri postepenom dopiranju monokristala $K_xFe_{2-y}Se_2$ kobaltom. U tom cilju, ispitivano je sedam monokristalnih uzoraka $K_xFe_{2-y-z}Co_zSe_2$ ($0.06 \leq z \leq 1.73$). Vršena su ramanska merenja na sveže cepanim uzorcima na sobnoj temperaturi i rezultati su prikazani na Slici 3.6.

Za male koncentracije kobalta (gornji deo slike, $z = 0$ i $z = 0.06$) u spektru je prisutan veliki broj fononskih modova koji potiču od obe kristalne faze, što je i očekivano. Asignacija ovih modova izvršena je u prethodnom odeljku. Povećanjem sadržaja Co, modovi koji potiču od niskosimetrijske faze postepeno nestaju, što ukazuje na nestanak uređenja vakancija. Umesto njih, na srednjim koncentracijama ($0.61(6) \leq z \leq 1.50(3)$) pojavljuje se široka asimetrična struktura pri oko 250 cm^{-1} , koja verovatno potiče od jakog kristalnog neuređenja u poluprovodnoj, niskosimetričnoj $I4/m$ fazi. Naime, poznato je da jako neuređenje može uzrokovati narušenje zakona održanja kristalnog impulsa tokom procesa rasejanja, što omogućava doprinos fonona sa konačnim talasnim vektorom (izvan Γ -tačke) ramanском spektru [113, 114]. Kod monokristala sa visokom koncentracijom kobalta (donji deo slike) asimetrična struktura nestaje i u spektrima preostaju samo dva moda, koji potiču od superprovodne $I4/mmm$ faze. Zapravo, B_{1g} mod se jasno vidi u uzorcima sa $z \geq 0.92(4)$, dok je A_{1g} mod prisutan u spektrima za sve koncentracije kobalta, što predstavlja jasan dokaz prisustva $I4/mmm$ faze u svim ispiti-



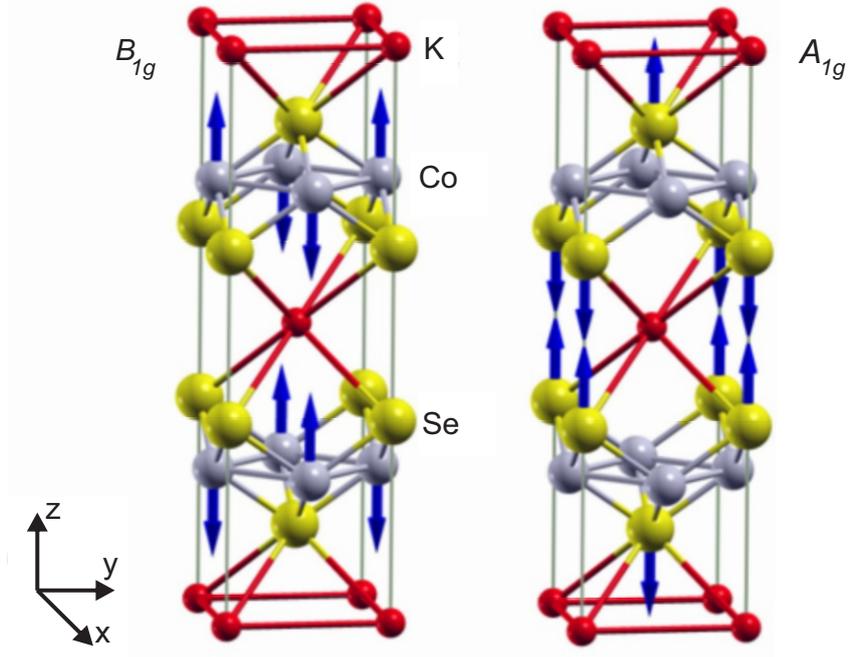
Slika 3.6: Spektri Ramanovog rasejanja za seriju monokristalnih uzoraka $K_xFe_{2-y-z}Co_zSe_2$, $[0 \leq z \leq 1.73]$ mereni na sobnoj temperaturi sa (001)-ravnih uzorka.

vanim uzorcima. S obzirom da A_{1g} mod predstavlja vibracije selena, za očekivati je da njegov položaj bude približno isti u svim materijalima, te je intenzivnom piku u spektru za $z = 1.73(4)$ koji se nalazi na oko 180 cm^{-1} pripisana A_{1g} simetrija, na osnovu poređenja sa spektrom za $z = 0$. Preostali, B_{1g} mod se u tom uzorku javlja na $\sim 169 \text{ cm}^{-1}$, ali se njegova učestanost menja sa dopiranjem, s obzirom da potiče od vibracija gvožđa/kobalta.

3.3 Fononski spektri $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ u okolini magnetnog faznog prelaza

Prilikom proučavanja vibracionih svojstava monokristala $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ dopiranih različitim koncentracijama kobalta u prethodnom odeljku, uočeno je da pri niskim koncentracijama gvožđa, odnosno kod monokristala gde su atomi kobalta skoro u potpunosti zamenili atome gvožđa, u spektrima postoje samo dva ramanska moda, koja potiču od visokosimetrične $I4/mmm$ faze. Takođe je predložena asignacija ovih modova koristeći činjenicu da A_{1g} mod predstavlja vibracije selena koji postoji u svim ispitivanim monokristalima. U nastavku istraživanja detaljno su ispitivana fononska svojstva krajnjeg člana ovog niza, tj. čistog $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$, koja prema našim saznanjima do sada nisu proučavana u literaturi. U sklopu ovih ispitivanja izvršena su merenja Ramanovog rasejanja na monokristalu $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ u različitim polarizacionim konfiguracijama, u cilju definitivnog određivanja simetrije uočenih fononskih modova. Pored toga, s obzirom da ovaj materijal ulazi u feromagnetno uređenje ispod 74 K , merenja su vršena u širokom temperaturnom opsegu, sa posebnim naglaskom na analizu energije i poluširine oko kritične temperature, da bi se ispitao uticaj magnetnog uređenja na vibraciona svojstva. Ramanska merenja podržana su teorijskim proračunima dinamike rešetke u okviru programskog paketa QUANTUM ESPRESSO [115]. U okviru perturbacione teorije funkcionala gustine (DFPT) određene su vrednosti fononskih energija u feromagnetnoj (FM) i paramagnetnoj (PM) fazi.

Monokristal $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ kristališe u tetragonalnu kristalnu strukturu ThCr_2Si_2 -tipa, sa prostornom grupom $I4/mmm$, koja je prikazana na Slici 3.7. Ova struk-



Slika 3.7: Jedinična ćelija monokristala KCo_2Se_2 , zajedno sa vibracijama koje predstavljaju ramanske modove A_{1g} i B_{1g} simetrije.

tura odgovara visokosimetričnoj fazi monokristala $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Eksperimentalne vrednosti parametara jedinične ćelije su $a = 3.864(2) \text{ \AA}$, $c = 13.698(2) \text{ \AA}$ [116]. Atomi kalijuma nalaze se na $2a : (0, 0, 0)$, kobalta na $4d : (0, 1/2, 1/4)$ a selen na $4e : (0, 0, z)$ Vajkofovim (Wyckoff) pozicijama, sa eksperimentalnom vrednošću $z = 0.347$.

Sa Slike 3.7 može se videti da se kristal $\text{K}_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ sastoji od naizmenično ređanih CoSe provodnih slojeva i kalijumovih jona, koji služe kao nosioci naelektrisanja, duž c -ose. Kao i u slučaju $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, pozicione simetrije su D_{4h} (K), C_{4v} (Se) i D_{2d} (Co). Primenom simetrijske analize dobija se

$$\begin{aligned}
 (D_{2h}) : \Gamma &= A_{2u} + E_u, \\
 (D_{2d}) : \Gamma &= A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u, \\
 (C_{4v}) : \Gamma &= A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Selekciona pravila daju:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Raman}} &= A_{1g}(\alpha_{xx+yy}, \alpha_{zz}) + B_{1g}(\alpha_{xx-yy}) + 2E_g(\alpha_{xz}, \alpha_{yz}), \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 2A_{2u}(\mathbf{E}||\mathbf{z}) + 2E_u(\mathbf{E}||\mathbf{x}, \mathbf{E}||\mathbf{y}), \\ \Gamma_{\text{acoustic}} &= A_{2u} + E_u.\end{aligned}\tag{3.6}$$

Kao i kod $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, merenjem sa (001)-ravni uzorka nije moguće uočiti E_g modove. Ramanski tenzori za A_{1g} i B_{1g} modove dati su u odeljku 3.1. Normalne koordinate ovih modova takođe su date na Slici 3.7. E_g modovi uključuju vibracije jona kobalta i selena unutar (001)-ravni.

U cilju nedvosmislene asignacije ramanskih modova, mereni su ramanski spektri monokristala $\text{K}_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ pri različitim orijentacijama uzorka, na sobnoj temperaturi. Rezultati su prikazani na Slici 3.8. Uočavaju se samo dva fononska moda, na oko 187 i 198 cm^{-1} , što je u skladu sa prethodno izloženim selekcionim pravilima. Za razliku od slučaja $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, opisanog u poglavlju 3.1, kao i $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ [117], gde usled uređenja vakancija i posledičnog narušenja simetrije dolazi do pojave dodatnih ramanski aktivnih modova, ovde to nije slučaj. Odsustvo dodatnih modova na Slici 3.8 ukazuje da u ispitivanom monokristalu ne dolazi do uređenja vakancija.

Na osnovu selekcionih pravila može se zaključiti da A_{1g} mod postoji u spektru nezavisno od orijentacije uzorka ako je vektor polarizacije upadne svetlosti \mathbf{e}_i paralelan vektoru polarizacije rasejane svetlosti \mathbf{e}_s . Ako su ovi vektori međusobno normalni, u spektrima se ne očekuje prisustvo A_{1g} moda. Sa druge strane, intenzitet B_{1g} moda zavisi i od orijentacije uzorka. Na osnovu izraza za intenzitet (3.4), može se zaključiti da je u paralelnoj polarizaciji ($\theta = 0^\circ$), intenzitet B_{1g} moda maksimalan kada je uzorak orijentisan tako da je $\mathbf{e}_i||\mathbf{x}$, postepeno opada sa porastom β ($\beta = \angle(\mathbf{e}_i, \mathbf{x})$) i konačno se anulira za $\beta = 45^\circ$. U ukrštenoj polarizaciji ($\theta = 90^\circ$), intenzitet B_{1g} moda opada sa maksimalne vrednosti koja se ima za $\beta = 45^\circ$ na nulu, pri $\beta = 0^\circ$. Na osnovu Slike 3.8 može se zaključiti da se intenzitet ramanskog moda koji se javlja oko 187 cm^{-1} poklapa sa ponašanjem koje se predviđa za B_{1g} mod; stoga je ovaj fononski mod tako i označen. Drugi fononski mod, na oko 198 cm^{-1} prisutan je u spektrima samo u paralelnoj polarizaciji, a intenzitet mu ne zavisi od orijentacije uzorka. Prema tome, njemu je pripisana A_{1g} simetrija. Na ovaj način

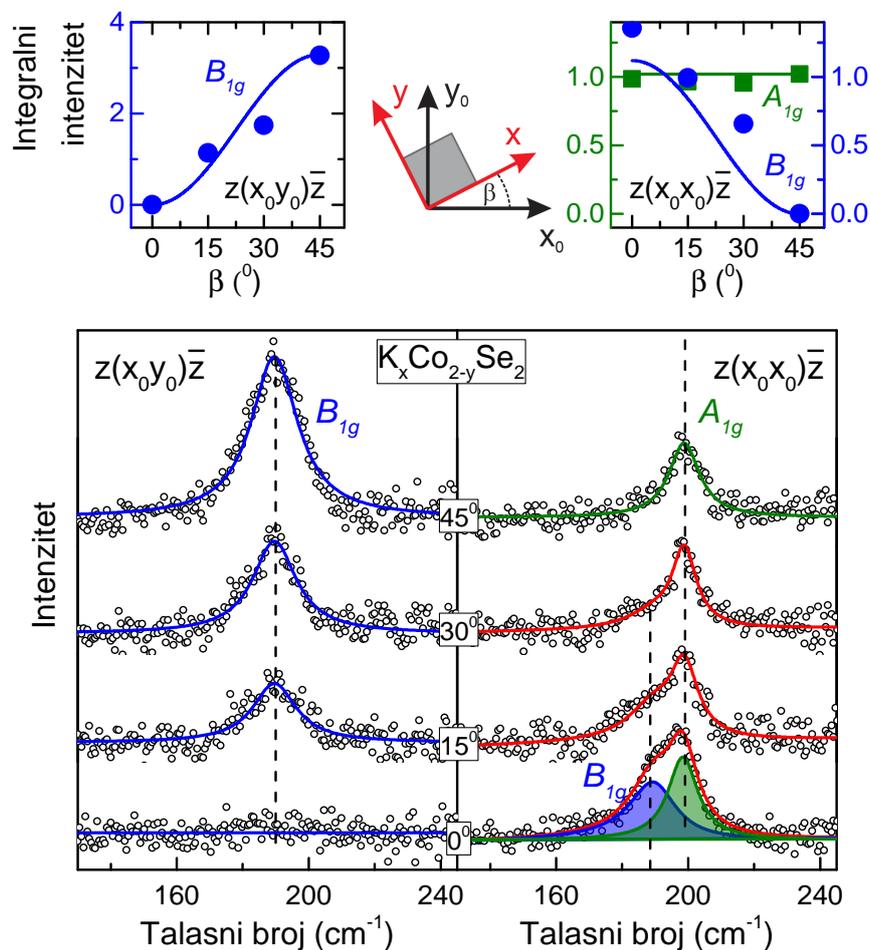
Tabela 3.3: Optimizovane konstante rešetke i koordinata z_{Se} u FM i PM fazi.

	a (Å)	c (Å)	z_{Se}
FM ^{rel}	3.893	13.269	0.350
PM ^{rel}	3.766	13.851	0.368
FM ^{fixed}	3.864	13.698	0.3486
PM ^{fixed}	3.864	13.698	0.3496
Eksp.	3.864	13.698	0.347

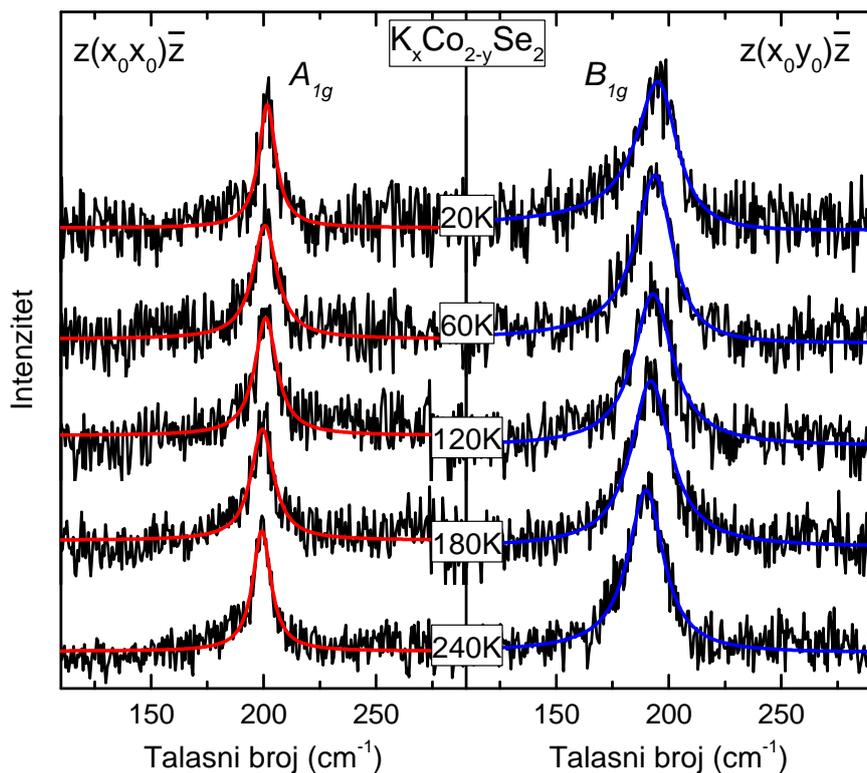
potvrđena je asignacija predložena u prethodnom odeljku.

Radi dodatne provere, eksperimentalno određene učestanosti upoređene su sa numeričkim vrednostima. Eksperimentalne vrednosti konstanti rešetke prikazane su u Tabeli 3.3 [116], zajedno sa vrednostima dobijenim iz DFT proračuna koje relaksiraju ili drže konstantnom veličinu jedinične ćelije. Fononske učestanosti dobijene na osnovu DFPT korišćenjem relaksiranih atomskih koordinata u FM i PM fazi date su u Tabeli 3.4, a u odgovarajućim zagradama prikazane su vrednosti dobijene sa fiksiranom veličinom jedinične ćelije. Dobijene vrednosti fononskih energija veoma dobro se slažu sa eksperimentalnim podacima, kao i sa publikovanim rezultatima proračuna [118]. Treba imati u vidu da se ove vrednosti mogu koristiti za potvrdu asignacije modova, ali ne mogu pratiti male promene fononskih energija u okolini magnetnog prelaza. Ova odstupanja su očekivana za metalne materijale sa magnetnim uređenjem pošto proračun ne uzima u obzir spinske fluktuacije. Značajna razlika u izračunatim energijama u dve faze potiče od relativno velike promene veličine jedinične ćelije, koja je u proračunu sa zanemarenim spinskim fluktuacijama prenaplašena.

Na Slici 3.9 prikazani su polarizovani ramanski spektri monokristala $\text{K}_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ mereni na različitim temperaturama sa ravni cepanja uzorka (001). Odabrana je orijentacija uzorka u kojoj su modovi razdvojeni tako da se u svakoj polarizacionoj konfiguraciji javlja po jedan fonon. Značajno je primetiti da su oba pika veoma široka, što je posebno slučaj za B_{1g} mod, koji pored toga ispoljava i jasnu asimetriju.



Slika 3.8: Gornji panel: integralni intenzitet izmerenih ramanskih modova u zavisnosti od orijentacije kristala u odnosu na ose laboratorijskog sistema \mathbf{x}_0 i \mathbf{y}_0 . U cilju procene intenziteta modova, fonon na 198 cm^{-1} modeliran je Lorencovim profilom, dok je asimetričan mod na 187 cm^{-1} modeliran Fano profilom. Donji panel: ramanski spektri monokristala $K_x \text{Co}_{2-y} \text{Se}_2$ mereni na sobnoj temperaturi u dve polarizacije i različitim orijentacijama kristala.



Slika 3.9: Ramanski spektri monokristala $K_xCo_{2-y}Se_2$ u paralelnoj (levi panel) i ukrštenoj (desni panel) polarizacionoj konfiguraciji mereni na razlicitim temperaturama. Oznake osa date su na Slici 3.8. Pune linije predstavljaju rezultate modeliranja merenih spektara Lorencovim profilom (A_{1g} mod) i Fano profilom (B_{1g} mod).

Ove osobine B_{1g} moda mogli bi se objasniti spinskim fluktuacijama, s obzirom na to da B_{1g} mod potiče od vibracija koje modulišu rastojanja između jona kobalta, koji nose magnetni moment. Pored toga, spinske fluktuacije imaju znatan uticaj i na temperatursku zavisnost energije i poluširine ovog moda, što će u daljem tekstu biti detaljno razmatrano.

Na fononsku energiju i poluširinu, kao i njihove promene pri magnetnom faznom prelazu, mogu uticati brojni faktori. U opštem slučaju, kao što je već analizirano, najvažniji doprinosi promeni energije ramanskog moda sa temperaturom su zapreminski i anharmonijski. Međutim, mogu se ispoljiti i uticaju magnetostrikcije, elektron-fonon i spin-fonon interakcije, što je opisano sledećom jednačinom

Tabela 3.4: Eksperimentalne fononske učestanosti merene na 20 K u FM fazi i vrednosti ovih učestanosti iz PM faze ekstrapolirane do 0 K. Računate učestanosti u Γ -tački prikazane su sa relaksiranim atomskim pozicijama, dok su vrednosti dobijene samo pri relaksiranoj koordinati z_{Se} date u zagradama.

Simetrija	Aktivnost	Eksp.	Eksp.	Proračun	Proračun	Glavni atomski pomeraji
		FM	PM	FM	PM	
A_{1g}	Raman	201.9	201.3	199.5 (193.2)	212.6 (193.1)	Se(z)
B_{1g}	Raman	195.3	194.2	171.2 (172.7)	176.6 (168.1)	Co(z)
E_g^1	Raman			93.1 (100.7)	92.7 (99.0)	Co(xy), Se(xy)
E_g^2	Raman			237.9 (237.6)	257.2 (235.6)	Co(xy), Se(xy)
A_{2u}^1	IR			115.1 (99.0)	113.7 (102.9)	K(z), Se(-z)
A_{2u}^2	IR			246.7 (241.4)	250.9 (241.4)	Co(z), K(-z)
E_u^1	IR			97.9 (95.0)	100.1 (95.0)	K(xy)
E_u^2	IR			239.0 (229.7)	231.0 (229.9)	Co(xy), Se(-xy)

[119, 120]:

$$\begin{aligned} \omega_i(T) - \omega_i(T_0) = \Delta\omega_i(T) = & (\Delta\omega_i)_{\text{lat}} + (\Delta\omega_i)_{\text{anh}} \\ & + (\Delta\omega_i)_{\text{el-ph}} + (\Delta\omega_i)_{\text{sp-ph}}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Prvi član u ovoj jednačini predstavlja frekvencijski pomeraj usled promene veličine jedinične ćelije uzrokovane termalnim efektima i magnetostrikcijom. Drugi član je uobičajeni anharmonijski pomeraj. $(\Delta\omega_i)_{\text{el-ph}}$ potiče od promene elektronskog spektra blizu Fermijevog nivoa, a $(\Delta\omega_i)_{\text{sp-ph}}$ je doprinos od modulacija magnetne izmenske interakcije vibracijama rešetke.

U slučaju monokristala $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$, iznad T_c energija modova opada a poluširina raste sa porastom temperature za oba uočena ramanska moda, što je uobičajeno ponašanje kod većine materijala, kao što je objašnjeno u odeljku 2.1. Ipak, ispod kritične temperature prisutno je neobično ponašanje kod oba moda (Slika 3.10), što se razmatra u daljem tekstu.

Najpre treba primetiti da se energije oba fonona malo menjaju (manje od 2%) u

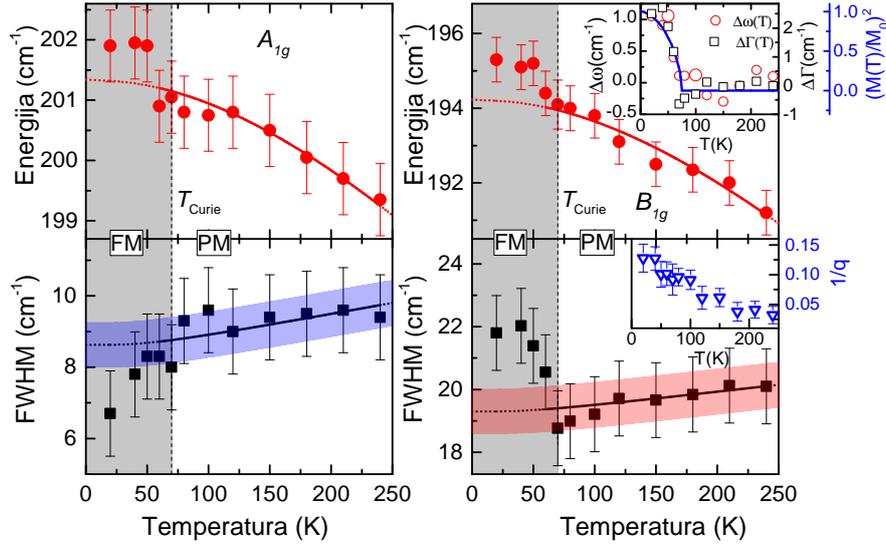
analiziranom temperaturskom opsegu. Pone crvene linije na Slici 3.10 predstavljaju proračune temperaturske zavisnosti fononskih energija, prateći ponašanje ovih modova u visokotemperaturskoj paramagnetnoj fazi. Tačkasta linija je ekstrapolacija ove zavisnosti do $T = 0$. Za $T > T_c$ temperaturska zavisnost energije ima uobičajeno ponašanje kod oba moda: frekvencija opada sa porastom temperature, kao što predviđaju jednačine (2.27) i (2.33). Na osnovu relacije (2.34) i izlaganja koje sledi iza nje, zaključeno je da je anharmonijski doprinos energiji vrlo mali, odnosno da je $\omega(T)$ dominantno određeno toplotnim širenjem. S obzirom da koeficijent toplotnog širenja $\alpha(T)$ za $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ nije poznat u literaturi, prilikom proračuna korišćen je koeficijent za FeSe [108]. Na osnovu toga dobijene su vrednosti $\omega_0 = 201.3 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1.23$ za A_{1g} mod, odnosno $\omega_0 = 194.2 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1.7$ za B_{1g} mod.

Pri smanjenju temperature ispod kritične javlja se porast učestanosti kod oba moda od oko 1 cm^{-1} . Ovaj pomeraj energije ne pokazuje oštar diskontinuitet (što važi i za poluširinu), ukazujući na kontinualnu prirodu magnetnog faznog prelaza. Osim toga, s obzirom da se ne javljaju dodatni pikovi u spektru, može se zaključiti da prilikom prelaza ne dolazi do strukturnih promena. Postoji nekoliko mogućih razloga za ovakvu promenu frekvencije modova sa ulaskom u magnetno uređenu fazu. Ona se može menjati usled magnetostrikcije, promena izmenske interakcije preko vibracija rešetke (spin-fononska interakcija) i zbog promena elektron-fonon interakcije uzrokovane izmenama u elektronskom spektru.

Uticao spin-fonon interakcija uzrokovanih modulacijama izmenske interakcije preko vibracija rešetke, može se kvantitativno predstaviti u okviru pristupa koji je razvijen u radu [119] za izolatorske magnete, a potom uspešno primenjen na neke delokalizovane feromagnete [121, 122, 123, 124]. U ovom modelu, pomeraj energije ramanskog moda uzrokovan spin-fonon interakcijom proporcionalan je spin-spin korelacionoj funkciji $\langle S_i | S_j \rangle$ između najbližih magnetnih jona. Ona treba da ima istu temperatursku zavisnost kao $(M(T)/M_0)^2$, gde je $M(T)$ magnetizacija po magnetnom jonu na datoj temperaturi T a M_0 je saturaciona magnetizacija. Dakle:

$$\Delta\omega(T) = \omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{fit}} \propto \pm \left(\frac{M(T)}{M_0} \right)^2, \quad (3.8)$$

gde je $\omega_{\text{fit}}(T)$ ekstrapolacija fita (na osnovu jednačine (2.26)) iz PM faze. Ovaj



Slika 3.10: Temperaturna zavisnost energije i poluširine za A_{1g} (a), (b) i B_{1g} (c), (d) ramanske modove monokristala $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$. Pune linije predstavljaju teorijske krive prema jednačinama (2.26) i (2.35), a tačkaste linije su ekstrapolacija u feromagnetnoj fazi. Slika gore desno: temperaturna zavisnost odstupanja energije i poluširine B_{1g} moda od teorijske krive, zajedno sa $(M(T)/M(0))^2$ krivom. Slika dole desno: mera jačine elektron-fonon interakcije ($1/q$) B_{1g} moda u funkciji temperature.

model ne predviđa znak frekvencijskog pomeraja, tj. da li je u pitanju omekšavanje ili otvrdnjavanje moda. Sa Slike 3.10 gore levo može se videti da se renormalizacija frekvencije B_{1g} moda kvalitativno ponaša isto kao $(M(T)/M_0)^2$ kriva, što u okviru izloženog modela potvrđuje doprinos spin-fonon interakcija. Ipak, samo na osnovu toga ne može se isključiti uticaj magnetostricije na energijski pomeraaj, posebno pošto se slična promena energije oko T_c javlja i kod A_{1g} moda, koji predstavlja vibracije nemagnetnih jona selena.

Određena saznanja o ponašanju fononskih energija i poluširina pri faznom prelazu možemo dobiti iz DFT proračuna, ali treba imati u vidu i njihova ograničenja. DFT proračuni predviđaju vrlo veliku magnetostriciju (Tabela 3.3) tj. veliku promenu dimenzija jedinične ćelije prilikom ulaska u FM fazu. Ovo posledično dovodi do velikih promena fononskih frekvencija, što se može videti iz Tabele 3.4. Čak su računane energije manje u niskotemperaturnskoj FM fazi, suprotno eksperimentalnim rezultatima. Osim toga, računati magnetni moment $m = 0.947\mu_B$ mnogo

je veći od eksperimentalne vrednosti $m \approx 0.72\mu_B$ [57], iako je ispravno predviđeno FM osnovno stanje. Ovo pokazuje važnost korelacija i spinskih fluktuacija koje su zanemarene u okviru standardnog DFT proračuna. Sveobuhvatniji proračuni mogu se naći u literaturi [125, 126] i svakako su izvan okvira ovog istraživanja.

S obzirom na to da su efekti magnetostrikcije prenaplašeni u DFT proračunima sa relaksiranim parametrima jedinične ćelije, oni su ponovljeni koristeći eksperimentalne vrednosti parametara rešetke i relaksirajući samo poziciju Se atoma u okviru jedinične ćelije (z_{Se}). Ovako dobijene vrednosti fononskih frekvencija (date u zagradama u Tabeli 3.3) bolje se slažu sa eksperimentalnim rezultatima, a razlike između vrednosti za PM i FM fazu su male.

Kada je u pitanju poluširina ispitivanih modova, ona je skoro konstantna u PM fazi, dok u niskotemperaturskoj FM fazi modovi pokazuju suprotno ponašanje: A_{1g} mod se sužava, dok se B_{1g} mod značajno širi sa smanjenjem temperature (Slika 3.10). Takođe se uočava da su oba moda veoma široka ($\Gamma_{A_{1g}} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{B_{1g}} \sim 20 \text{ cm}^{-1}$). Na širinu fononskih modova u opštem slučaju mogu uticati elektron-fonon interakcija, spinske fluktuacije, neuređenje i anharmoničnost. Od nabrojanih efekata jedino anharmoničnost značajno zavisi od temperature. Uzimajući u obzir iznete činjenice, za analizu poluširine potrebno je koristiti jednačinu (2.35), gde, kao što je ranije rečeno, slobodan član obuhvata doprinose od drugih kanala rasejanja, tj. strukturnog neuređenja i sprezanja fonona sa drugim elementarnim eksitacijama. Iako su ovi doprinosi u najvećoj meri temperaturski nezavisni, oni mogu postati važni u blizini faznog prelaza. Parametri fita su $\lambda_{\text{ph-ph},i} = 0.2$ za oba moda, $A_{A_{1g}} = 6.6 \text{ cm}^{-1}$ i $A_{B_{1g}} = 17.3 \text{ cm}^{-1}$. Pošto se prilikom fitovanja poluširine javlja preveliki broj slobodnih parametara, usvojena je vrednost $\Gamma_{0,i} = 2 \text{ cm}^{-1}$ koja odgovara širini modova kod $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (vidi prethodni odeljak), gde su bili dominantni anharmonijski efekti. Sa slike 3.10 se vidi da jednačina (2.35) opisuje ponašanje poluširine samo u PM fazi, ali ne prati značajne promene do kojih dolazi nakon ulaska u magnetno uređeno stanje. Male i često neuobičajene (u smislu predloženog modela) promene poluširine uočene su i kod drugih materijala u čijim se ramanskim spektrima ogleda uticaj spinskih fluktuacija [127, 78]. Prema tome, može se zaključiti da prosto razdvajanje $\Gamma_i(T)$ na anharmonijski i temperaturski nezavisan član (kao što je učinjeno

u jednačini (2.35)) ne može da opiše temperatursku zavisnost poluširine kod delokalizovanih magnetnih sistema kao što je $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$. Takođe, vrlo je verovatno da spinske fluktuacije i elektron-fonon sparivanje utiču na poluširinu i iznad T_c .

Jačina elektron-fonon interakcije proporcionalna je gustini stanja na Fermijevom nivou, $N(E_F)$. Računata vrednost gustine stanja (DOS) u FM fazi je $N(E_F) = 3.69 \text{ eV}^{-1}$, dok u PM fazi iznosi 5.96 eV^{-1} . Ovi rezultati u skladu su sa onima publikovanim u [128], iako treba napomenuti da se stvarna vrednost DOS može razlikovati od one koju daje DFT proračun usled efekata spinskih fluktuacija i neuređenja. Prema tome, razmatrajući elektron-fonon interakciju očekuje se da fononski modovi budu uži u FM nego u PM fazi. Ovo je zaista slučaj kod A_{1g} moda, pa se može zaključiti da je sužavanje ovog pika ispod T_c uzrokovano slabijom elektron-fonon interakcijom u feromagnetnoj fazi. Međutim, s obzirom na suprotno ponašanje B_{1g} moda, objašnjenje za to treba tražiti u drugim efektima.

U pokušaju razumevanja ponašanja B_{1g} moda, zanimljivo je primetiti njegovu izraženu asimetriju, kao i veliku širinu. Upravo ovakva svojstva uočena su u raman-skom spektru kvazi-jednodimenzionalnog superprovodnika $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$ [127]. Naime, kod ovog materijala vibracioni mod koji moduliše rastojanje između jona hroma - nosilaca magnetnog momenta - ispoljava veliku asimetriju i širinu. U slučaju $\text{K}_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$, rastojanja između magnetnih jona kobalta modulišu se vibracijama koje čine B_{1g} mod, vidi Sliku 3.7. Ovo navodi na zaključak da su navedene neuobičajene osobine B_{1g} moda dominantno uzrokovane spinskim fluktuacijama. Treba napomenuti da su slična svojstva B_{1g} moda eksperimentalno uočena u raman-skom spektru visokotemperaturnog superprovodnika iz grupe kuprata $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [129, 130]. To je protumačeno kao posledica prirode vibracija ovog moda, tokom kojih se menja rastojanje između magnetnih jona, a koje se sprežu sa fluktuacijama naelektrisanja u CuO_2 ravnima [131]. Ipak, u slučaju superprovodnika na bazi gvožđa i sličnih materijala, atomi halkogena i magnetnog jona (Fe, Co, Ni) nisu u istoj ravni i fononski modovi A_{1g} simetrije takođe se mogu direktno sparivati sa elektronima, kao što je slučaj u Ref. [132]. Stoga nije moguće doneti nesumnjiv zaključak o poreklu navedenih svojstava B_{1g} moda bez dubljih teorijskih razmatranja o tipu i putanji magnetne interakcije.

Asimetričan oblik B_{1g} spektralne linije može se formalno opisati Fano profilom, koji je definisan jednačinom (2.18). U odeljku 2.1 pomenuto je da $1/q$ predstavlja meru jačine elektron-fonon interakcije: porast $|1/q|$ ukazuje na povećanje elektron-fonon interakcije. Sa Slike 3.10 dole desno vidi se da $|1/q|$ raste sa opadanjem temperature i ima najveću vrednost u okolini T_c , gde su spinske fluktuacije najjače. Takođe se uočava kvalitativna sličnost sa zavisnošću poluširine od temperature. Formalno posmatrano, spinske fluktuacije (kao i kristalno neuređenje) doprinose imaginarnoj komponenti sopstvene energije elektrona, što preko elektron-fonon interakcije dovodi do porasta imaginarnog dela fononske sopstvene energije, tj. poluširine [133]. Ovo navodi na zaključak da spinske fluktuacije znatno pojačavaju elektron-fonon interakciju kod vibracionog moda B_{1g} simetrije, utičući kako na poluširinu tako i na energiju, kao što je ranije razmatrano.

Zanimljivo je primetiti da, iako su odstupanja poluširine od teorijskog fita na niskim temperaturama značajna, što se vidi sa Slike 3.10, u relativnom smislu ona nisu velika. Razlog tome je neuobičajeno velika širina oba fononska moda i to na svim temperaturama. S obzirom na činjenicu da su anharmonijski efekti mali (što se vidi kroz slabu temperatursku zavisnost poluširine u PM fazi), i da su uticaji elektron-fonon i spin-fonon interakcija relativno slabi (do 10%) u odnosu na ukupnu širinu, ona je verovatno u velikoj meri uzrokovana kristalnim neuređenjem.¹

¹Ako se pretpostavi da je širina linije uglavnom uzrokovana elektron-fonon interakcijom, za proračun poluširine u literaturi se često koristi Alenova formula, $\Gamma_{\mathbf{q},i} = \pi N(E_F) \lambda_{\mathbf{q},i} \omega_{\mathbf{q},i}^2$, gde je $\lambda_{\mathbf{q},i}$ konstanta elektron-fonon interakcije a $\omega_{\mathbf{q},i}$ je frekvencija fonona i sa talasnim vektorom \mathbf{q} [134]. Ipak, direktna primena ove formule u limitu $\mathbf{q} \rightarrow 0$ (Γ -tačka) koji odgovara ramanskom procesu nije opravdana, kao što je detaljno diskutovano u [133, 135]. Pored toga, zanemaruje se uticaj kristalnog neuređenja. Iz tih razloga, standardan DFT proračun konstante elektron-fonon interakcije λ usrednjene po Brillouinovoj zoni dovodi (primenom Alenove formule) do vrednosti poluširine koje su mnogo manje u odnosu na eksperimentalne [78, 133, 136]. Ispravna procena poluširine može se dobiti samo uzimanjem u obzir kristalnog neuređenja i elektronskog rasejanja, što je izvan okvira ovog istraživanja [133, 136].

3.4 Uticaj magnetnog uredenja na vibraciona svojstva $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$

Do sada prikazani rezultati odnose se na vibraciona svojstva materijala iz grupe superprovodnika na bazi gvožđa. U poslednjem delu istraživanja pažnja je usmerena na niskodimenzionalan magnetni materijal - $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$. To je sistem sa slojevitom kristalnom strukturom koji se uređuje antiferomagnetski na $T_N \approx 200$ K, čija vibraciona svojstva do sada nisu bila literaturna poznata. Ramanski spektri ovog materijala mereni su u različitim polarizacijama u cilju određivanja simetrije uočenih fononskih modova. Pri analizi temperaturske zavisnosti posebna pažnja usmerena je na magnetni fazni prelaz oko T_N , odnosno ispitivanje njegovog uticaja na fononske spektre. Rezultati se porede sa široko proučavanim materijalom Fe_{1+y}Te , čije su sličnosti sa ispitivanim kristalom diskutovane u uvodnom poglavlju. U cilju asigurnosti izmerenih ramanskih modova sproveden je i DFT proračun dinamike rešetke i elektronske strukture za stehiometrijski kristal TaFeTe_3 .

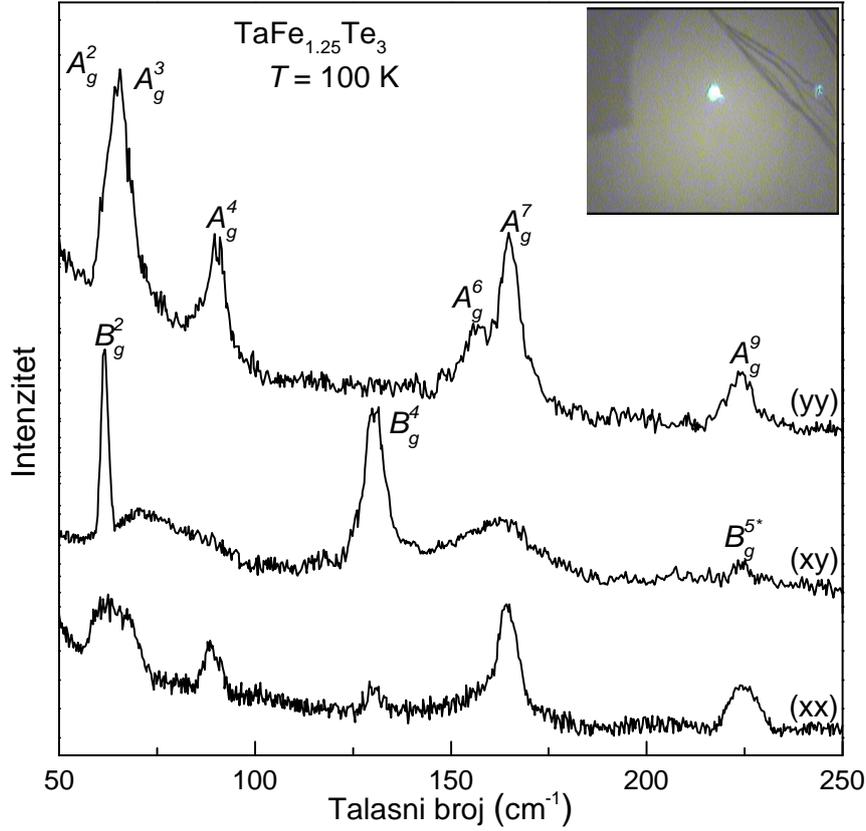
$\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ kristališe u monokliničnu kristalnu strukturu šematski prikazanu na Slici 1.8, gde se takođe vidi i magnetna struktura predložena na osnovu merenja neutronske difrakcije [70]. Prostorna grupa simetrije je $P2_1/m$, $Z = 2$ [137, 138]. Eksperimentalne vrednosti parametara jedinične ćelije su $a = 7.436$ Å, $b = 3.638$ Å, $c = 10.008$ Å, $\beta = 109.17^\circ$. Atomi se nalaze na $2e$ Vajkofovskim pozicijama, a njihove relativne koordinate navedene su u Tabeli 3.5.

Svi atomi imaju pozicionu simetriju C_S . Simetrijska analiza daje:

$$(C_S) : \Gamma = 2A_g + A_u + B_g + 2B_u. \quad (3.9)$$

Prema tome, ukupno postoji 10 A_g , 10 B_u i po 5 A_u i B_g modova. Primenom selekcionih pravila dobija se:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= 10A_g + 5B_g, \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 4A_u + 8B_u, \\ \Gamma_{\text{acoustic}} &= A_u + 2B_u. \end{aligned} \quad (3.10)$$



Slika 3.11: Polarizovani spektri Ramanovog rasejanja na monokristalu $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ mereni na 100 K u tri različite polarizacione konfiguracije. Notacija u zagradama označava pravce polarizacije upadne i rasejane svetlosti, u skladu sa Slikom 1.8 (a). Slika gore desno: površina ispitivanog monokristala.

Ramanski tenzori su oblika

$$R_{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}, \quad R_{B_g} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Sa Slike 1.8 vidi se da je prirodna ravan cepanja $(\bar{1}01)$ -ravan. Uz oznake osa kao na slici i imajući u vidu date tenzore, može se zaključiti da se A_g modovi javljaju u spektrima merenim u paralelnim konfiguracijama ((xx) i (yy)), a B_g modovi se očekuju u ukrštenoj - (xy) polarizacionoj konfiguraciji.

Ramanski spektri monokristala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ mereni su u različitim polarizacionim konfiguracijama na 100 K, i prikazani su na Slici 3.11. Prema izloženim selekcionim pravilima, modovima koji se javljaju u (xx) i (yy) polarizaciji pripisujemo

Tabela 3.5: Eksperimentalne relativne koordinate $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ na osnovu [137]. U zagradama su date izračunate vrednosti za TaFeTe_3 .

Atom	x	y	z
Ta	0.8340 (0.8331)	0.25	0.3007 (0.2987)
Fe1	0.6147 (0.6223)	-0.25	0.0890 (0.0988)
Fe2	0.7686	0.25	-0.0047
Te1	0.4392 (0.4326)	0.25	0.1860 (0.1637)
Ta2	0.9835 (0.9842)	-0.25	0.1589 (0.1584)
Te3	0.2179 (0.2192)	0.25	0.4970 (0.5028)

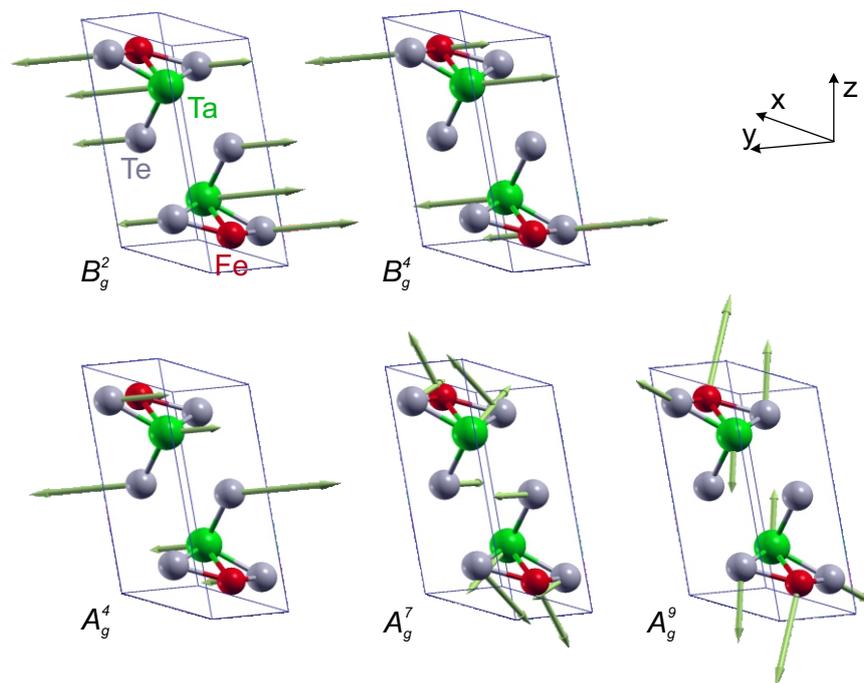
A_g simetriju. Ovaj zaključak podržan je rezultatima proračuna dinamike rešetke. U Tabeli 3.6 dati su rezultati proračuna zajedno sa eksperimentalnim vrednostima. Poredeći računete vrednosti energija A_g modova sa spektrima sa Slike 3.11 nedvosmisleno su označena četiri fononska moda, A_g^4, A_g^6, A_g^7 i A_g^9 . Široka struktura na oko 65 cm^{-1} u paralelnim polarizacijama verovatno se sastoji od A_g^2 i A_g^3 moda, iako postoji mogućnost doprinosa i A_g^1 moda (čija je računata energija 42.7 cm^{-1}). Pikovi na oko 61 cm^{-1} i 130 cm^{-1} koji se javljaju samo u (xy) polarizaciji, shodno selekcionim pravilima i rezultatima DFT proračuna, označeni su kao B_g^2 i B_g^4 modovi, respektivno. Mod slabog intenziteta oko 220 cm^{-1} označen je na slici kao B_g^5 fonon, iako postoji mogućnost da potiče od curenja intenzivnijeg A_g^9 moda iz paralelne polarizacije koji se nalazi na skoro istoj frekvenciji. Poreklo dve veoma široke strukture u (xy) -spektru, na oko 70 cm^{-1} i 160 cm^{-1} , nije sasvim jasno. Osim što obezbeđuju dodatno naelektrisanje, Fe2 atomi mogu dovesti do narušenja zakona održanja kristalnog impulsa i posledičnog doprinosa ramanskom procesu od tačaka izvan centra Brillouinove zone. Ovo je teorijski objašnjeno [113, 114] i eksperimentalno uočeno npr. u [139], kao i u istraživanjima prikazanim u odeljku 3.2. Iako se ne može sasvim isključiti mogućnost doprinosa od višefononskih procesa, ovo nije verovatno usled prirode procesa i činjenice da oni više doprinose A -kanalu rasejanja (za proizvoljnu ireducibilnu simetriju μ C_{2h} grupe važi $\mu \otimes \mu \ni A$). Opisanim utica-

Tabela 3.6: Računate (za TaFeTe₃) i eksperimentalno dobijene fononske energije na 100 K (za TaFe_{1.25}Te₃).

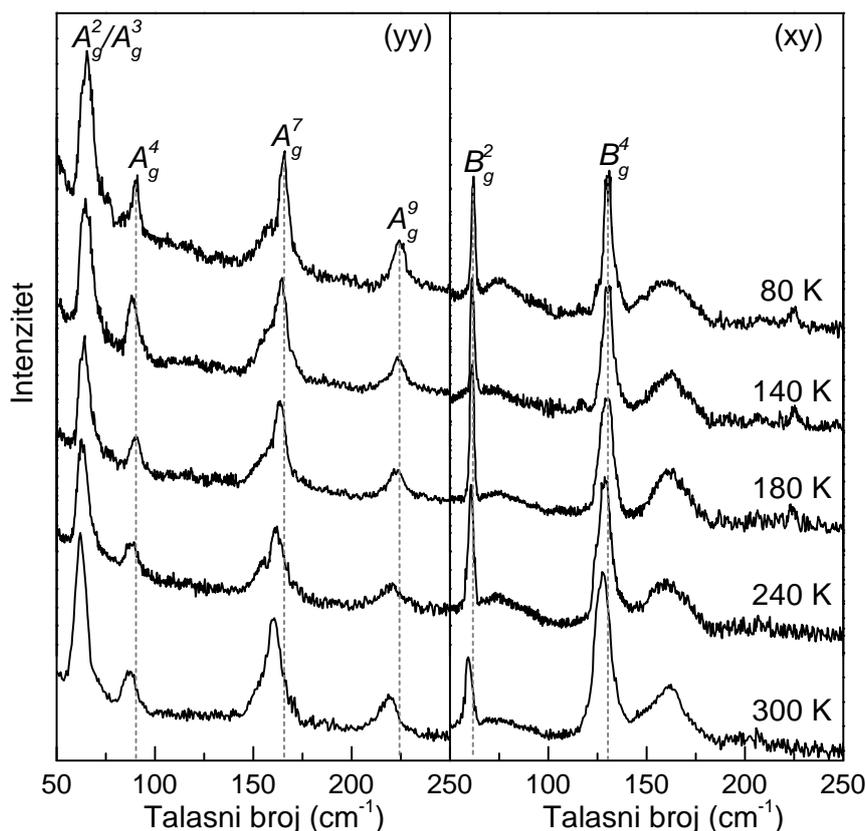
Ramanski aktivni			Infracrveno aktivni		
Simetrija	Rač. (cm ⁻¹)	Eksp. (cm ⁻¹)	Simetrija	Rač. (cm ⁻¹)	Eksp. (cm ⁻¹)
A_{1g}	36.2	-	A_{1u}	42.8	-
B_{1g}	43.8	-	B_{1u}	54.9	-
B_g^2	57.9	61.6	B_2^u	94.4	-
A_g^2	63.8	62.3	A_u^2	101.4	-
A_g^3	75.3	68.5	B_u^3	111.3	-
A_g^4	104.4	90	A_u^3	131.1	-
B_g^3	105.1	-	B_u^4	143.2	-
A_g^5	124.6	-	B_u^5	160.4	-
B_g^4	127.2	130.4	B_u^6	188.6	-
A_g^6	149.8	155	B_u^7	227.9	-
A_g^7	164.9	165	A_u^4	231.1	-
A_g^8	191	-	B_u^8	289.4	-
B_g^5	217.1	222.3			
A_g^9	241.9	223.9			
A_g^{10}	276.22	-			

jem Fe2 atoma mogao bi se objasniti i kvazielastični kontinuum, prisutan na niskim frekvencijama manje ili više u svim konfiguracijama rasejanja.

Normalni modovi odabranih A_g i B_g vibracija, dobijeni na osnovu proračuna dinamike rešetke, prikazani su na Slici 3.12. Može se videti da se niskofrekvencijski B_g^2 mod sastoji od vibracija Te i Ta atoma koje teže da izduže (Ta, Fe)Te tetraedre u xy -ravni. B_g^4 mod uglavnom predstavlja vibracije Ta i Te atoma u međusobno suprotnim smerovima, dok A_g^4 mod potiče pretežno od vibracija drugog Te atoma u xy -ravni. A_g^7 i A_g^9 fononi sastoje se od vibracija Fe i Te atoma koje teže da rotiraju pomenute tetraedre oko x -ose.



Slika 3.12: Jedinična ćelija monokristala TaFeTe₃ sa vibracijama koje predstavljaju pojedine A_g i B_g ramanske modove. Dužine strelica srazmerne su kvadratnom korenu jačine amplitude vibracija.



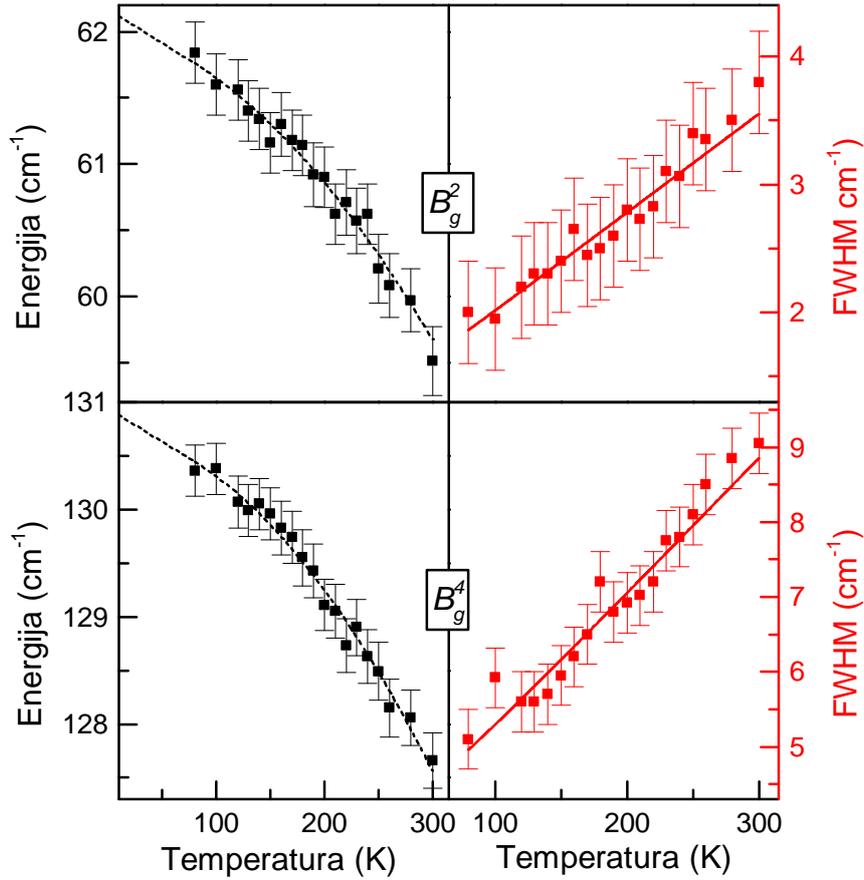
Slika 3.13: Ramanski spektri monokristala TaFe_{1.25}Te₃ u (yy) (levi panel) i (xy) polarizaciji (desni panel) mereni na različitim temperaturama.

Rezultati DFT proračuna dobro se slažu sa eksperimentom, što se može videti iz Tabele 3.6. Ovo je posebno značajno imajući u vidu jačinu elektronskih korelacija u jedinjenjima na bazi gvožđa i prisustvo dodatnih Fe atoma u merenom uzorku, a što nije uzeto u obzir u kalkulacijama. U okviru ovog istraživanja vršen je DFT proračun bez uračunavanja magnetnog uređenja. Razlog tome je činjenica da male promene fononskih energija sa ulaskom u magnetno uređeno stanje ne mogu da se obuhvate odgovarajućim proračunom, kao što je objašnjeno u prethodnom odeljku. Rezultati proračuna elektronske zonske strukture u skladu su sa onima iz rada [140]. Računate elektronske disperzije dobro se slažu sa rezultatima ARPES eksperimenata [140], što sugerise da je glavni efekat Fe²⁺ jona (u višku) obezbeđivanje dodatnog naelektrisanja i posledični pomeraj Fermijevog nivoa. Ovaj zaključak dodatno je podržan činjenicom da se relaksirane i eksperimentalne relativne koordinate pojedinih atoma malo razlikuju (vidi Tabelu 3.5).

Da bi se detaljnije pratile promene u ramanskim spektrima blizu AFM faznog prelaza oko $T_N \approx 200$ K, izvršena su merenja Ramanovog rasejanja u opsegu od 80 K do 300 K. Fononski spektri monokristala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ mereni na različitim temperaturama u (yy) i (xy) konfiguracijama rasejanja prikazani su na Slici 3.13. Merenja nisu vršena u xx polarizacionoj konfiguraciji s obzirom da ona ne donosi kvalitativno nove informacije u odnosu na (yy) . U nastavku je prikazana detaljna temperaturska analiza energije i poluširine za najuočljivije modove.

Temperaturska zavisnost energije ramanskih modova u opštem slučaju opisuje se jednačinama (2.25)-(2.27) i (2.33). Kao što je ranije diskutovano, da bi se primenio dati model potrebno je poznavati koeficijent toplotnog širenja materijala, dok se kao parametri proračuna javljaju anharmonijska konstanta C_i i Grinajzenov parametar datog moda γ_i . Takođe, zapreminski i anharmonijski doprinos promeni energije pri promeni temperature imaju kvalitativno istu temperatursku zavisnost (iako njihov udeo može znatno da se razlikuje od materijala do materijala). S obzirom na to da trenutno u literaturi nema podataka o temperaturskoj zavisnosti parametara kristalne rešetke za $\text{TaFe}_{1+y}\text{Te}_3$, nije pokušavan proračun frekvencije ramanskih modova prema modelu; stoga crne isprekidane linije na Slikama 3.14 i 3.15 služe samo kao prikaz trenda u ponašanju energija modova i nemaju fizičko značenje. Sa slika se vidi da date krive prate uobičajenu [55, 80, 78] temperatursku zavisnost energije: pri porastu temperature ona kontinualno opada, uz nešto značajniji skok na T_N (oko 0.5 cm^{-1}) samo kod A_g^4 moda.

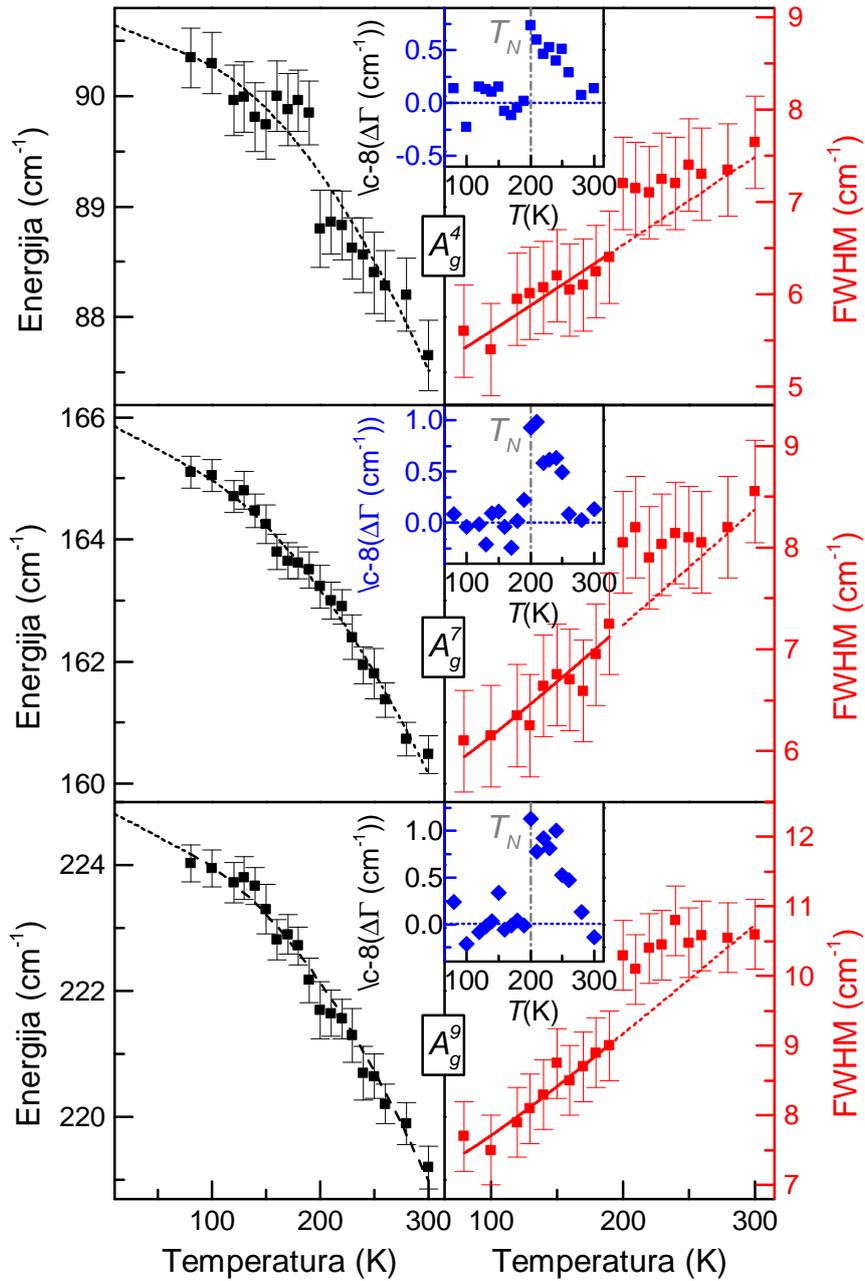
Temperaturska zavisnost poluširine pet odabranih B_g i A_g modova prikazana je na desnim delovima Slika 3.14 i 3.15, respektivno. Za modelovanje je korišćena jednačina (2.35), slično kao kod $\text{K}_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ i rezultati su prikazani crvenim linijama. Može se uočiti da dva analizirana moda B_g simetrije imaju „standardno” temperatursko ponašanje poluširine (povećanje širine sa porastom temperature) bez značajnijih odstupanja od modela. Ipak, modovi označeni kao A_g^4, A_g^7 i A_g^9 imaju dodatno širenje u maloj oblasti temperatura neposredno iznad T_N , što se može videti preko odstupanja od teorijskog modela koja su prikazana u gornjim desnim uglovima panela na Slici 3.15. Ova odstupanja A_g modova verovatno potiču od spinskih fluktuacija koje su najizraženije oko temperature faznog prelaza [141].



Slika 3.14: Temperaturna zavisnost energije i poluširine za B_g^2 i B_g^4 ramanske modove monokristala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$. Pune crvene linije predstavljaju teorijsku zavisnost, prema jednačini (2.35), dok su crne linije ucrtane samo u cilju praćenja temperaturne zavisnosti energije modova i nemaju fizičko značenje.

Osim pomenutih malih anomalija u fononskim spektrima, ograničenih samo na oblast temperatura oko faznog prelaza, nema naglih i skokovitih promena energije i poluširine ispitivanih ramanskih modova, što, u skladu sa termodinamičkim i transportnim merenjima[69], navodi na zaključak da je fazni prelaz kontinualan. Rezultati nedavnih ARPES merenja pokazali su da su promene Fermijeve površi pri ulasku u magnetno uređenu fazu vrlo male, što znači da magnetni prelaz nije vođen nestabilnošću ove površi [140]. Na osnovu analize fononskih spektara može se zaključiti da se elektron-fonon interakcija proučavanih modova ne menja značajno pri promeni temperature, što je na tragu ovih rezultata.

ARPES eksperimenti pokazuju da gustina stanja (DOS) na Fermijevoj površi



Slika 3.15: Energija i poluširina A_g^4 , A_g^7 i A_g^9 fononskih modova monokristala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ u zavisnosti od temperature. Pune crvene linije predstavljaju teorijske krive prema jednačini (2.35), a crne linije služe samo za praćenje trenda promene energije sa temperaturom i nemaju fizičko značenje. Tačkaste linije označavaju ekstrapolaciju ka višim temperaturama (iznad 190 K). Umetnute slike predstavljaju odstupanja poluširine odgovarajućih modova od anharmonijskog ponašanja.

nije velika (samo tri zone presecaju Fermijev nivo, i to sa velikom disperzijom, dok su ostale daleko ispod) [140]. DFT proračuni takođe daju nevelike vrednosti DOS, $N(E_F) \approx 1$ eV po formulskoj jedinki nakon pomeranja Fermi nivoa usled prisustva Fe2 atoma. Pošto je jačina elektron-fonon interakcije direktno proporcionalna $N(E_F)$, može se zaključiti da, osim što se ne menja značajno sa temperaturom, elektron-fonon interakcija u $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ ni u apsolutnom iznosu nije jaka.

Kao što je napomenuto u uvodu, $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ ima sličan magnetni moment kao Fe_{1+y}Te , $\approx 2\mu_B/\text{Fe}$. Ipak, razlike u magnetnom uređenju i kristalnoj strukturi dovode do drugačijeg sprezanja sa fononima, tj. različitih fononskih osobina u ova dva monokristala. Naime, fononski modovi u Fe_{1+y}Te veoma su široki i imaju izražene anomalije u temperaturnoj zavisnosti frekvencije i poluširine u blizini faznog prelaza prvog reda [81, 83]. Mala odstupanja od modela u ramanskim spektrima $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$, posebno u poređenju sa Fe_{1+y}Te , mogu se stoga tumačiti kao znak da je magnetni fazni prelaz kontinualan, tj. drugog reda. Ona su takođe posledica i slabije elektron-fonon interakcije. Osim toga, monoklinični ugao β u kristalnoj strukturi $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ znatno se razlikuje od 90° , što uzrokuje drugačiji oblik normalnih koordinata vibracionih modova.

Glava 4

Zaključak

U ovom radu izloženi su rezultati proučavanja vibracionih svojstava monokristala iz grupe superprovodnika na bazi gvožđa i niskodimenzionalnih magnetnih materijala. Ispitivana su fononska svojstva materijala, ali i njihova veza sa strukturnim, elektronskim i magnetnim osobinama, sa posebnim naglaskom na proučavanje fononskih spektara u blizini kritičnih temperatura faznih prelaza. Svi rezultati dobijeni su korišćenjem Ramanove spektroskopije, a podržani su numeričkim proračunima dinamike rešetke razmatranih materijala.

U cilju proučavanja evolucije faznog razdvajanja u monokristalima $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ sa dopiranjem, mereni su ramanski spektri ovog materijala, čistog i dopiranog različitim koncentracijama kobalta. U spektrima materijala sa visokim sadržajem gvožđa prisutan je veliki broj modova, koji potiču od obe kristalne faze. Kako se koncentracija kobalta povećava, najpre dolazi do pojave široke asimetrične strukture, koja verovatno potiče od kristalnog neuređenja u $I4/m$ fazi. Istovremeno iščezavaju fononi koji pripadaju ovoj fazi, što ukazuje na odsustvo uređenih vakancija. Najzad, kada koncentracija kobalta postane visoka, u spektru preostaju samo dva moda iz visokosimetrične $I4/mmm$ faze. Detaljno je proučavana temperaturna zavisnost ramanskih spektara kod krajnjih članova ovog niza. Kada je u pitanju monokristal $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, promena poluširine analiziranih modova pri promeni temperature u skladu je sa anharmonijskim modelom. Temperaturna zavisnost energije fonona dominantno je određena zapreminskim doprinosom, tj. toplotnim širenjem rešetke. Utvrđena je nagla promena energije A_{1g} moda oko kritične temperature T_c

samo u superprovodnom uzorku, što je protumačeno kao posledica promena elektronske strukture usled otvaranja superprovodnog procepa. Na osnovu ove renormalizacije fononske energije procenjeno je da konstanta elektron-fonon sparivanja u centru Brillouinove zone ima vrlo malu vrednost. Merenjem ramanskih spektara monokristala $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ sa feromagnetnim uređenjem oko $T_C \approx 74$ K u različitim polarizacijama i proračuna dinamike rešetke izvršena je asignacija dva uočena moda A_{1g} i B_{1g} simetrije, koji odgovaraju vibracijama jona selena, odnosno kobalta, redom. Odsustvo dodatnih modova ukazuje da u ovom materijalu nema uređenih vakancija. Iznad T_C energija i poluširina oba fonona ispoljavaju konvencionalnu temperaturnu zavisnost. Međutim, ispod kritične temperature javljaju se značajne anomalije: oba moda imaju skok energije, A_{1g} mod se sužava, dok se fonon B_{1g} simetrije značajno širi. Utvrđeno je da je renormalizacija energije B_{1g} moda u skladu sa krivom magnetizacije, pa je ona protumačena uticajem spin-fonon interakcija. Ipak, doprinos magnetostrikcije ne može se zanemariti, posebno imajući u vidu da i A_{1g} fonon ima slično otvrdnjavanje. Sužavanje A_{1g} fonona može se objasniti manjom gustinom elektronskih stanja na Fermijevoj površi u feromagnetnoj fazi, tj. slabijom elektron-fonon interakcijom. Asimetričan oblik B_{1g} moda, kao i njegova velika širina objašnjeni su kao posledica uticaja spinskih fluktuacija, po analogiji sa sličnim ponašanjem ramanskog moda kod $K_2\text{Cr}_3\text{As}_3$. Primećeno je da jačina elektron-fonon interakcije ima sličnu temperaturnu zavisnost kao poluširina B_{1g} moda, što je, uz prethodno, navelo na zaključak da spinske fluktuacije dovode do pojačanja elektron-fonon interakcije kod B_{1g} moda.

U poslednjem delu istraživanja ispitivana su fononska svojstva monokristala $\text{TaFe}_{1.25}\text{Te}_3$ sa niskodimenzionalnim magnetnim uređenjem na bazi spinskih lanaca, koje se uspostavlja ispod $T_N \approx 200$ K. Analizom ramanskih spektara u tri polarizacione konfiguracije i korišćenjem DFT proračuna uočeno je i označeno devet ramanski aktivnih modova. Na osnovu vrlo bliskih eksperimentalnih i teorijskih vrednosti (računatih za stehiometrijski kristal) fononskih frekvencija, zaključeno je da je uticaj viška atoma gvožđa na energije fonona slab. Ovi atomi, ipak, dovode do doprinosa fonona izvan Γ -tačke ramanskom procesu, što se vidi kroz pojavu širokih struktura u spektrima i kvazielastičnog kontinua. Temperaturna zavis-

nost energije i poluširine za pet analiziranih modova uglavnom je dobro opisana anharmonijskim efektima. Odsustvo velikih skokova u ovim zavisnostima ukazuje da je u pitanju fazni prelaz drugog reda i da jačina elektron-fonon sparivanja gotovo ne zavisi od temperature. U blizini T_N uočeno je određeno širenje tri fononska moda A_g simetrije, što je pripisano uticaju spinskih fluktuacija.

Originalni eksperimentalni rezultati, podržani numeričkim simulacijama, prikazani u ovom radu predstavljaju značajan korak u proučavanju optičkih osobina novih monokristalnih materijala. Prikazani spektri i njihova interpretacija jasno pokazuju da je Ramanova spektroskopija veoma moćna tehnika za ispitivanje dinamike rešetke kristalnih sistema. Štaviše, skoro svi strukturni i magnetni prelazi ostavljaju jasan trag u vibracionim spektrima proučavanih materijala, kroz pojavu novih fononskih modova ili naglu promenu sopstvene energije fonona.

Budući rad na ovom polju mogao bi biti usmeren na ramanska istraživanja pri visokom pritisku, kao i na proučavanje novih materijala koji bi se dobili dopiranjem postojećih sa ciljem kontrolisane promene njihovih osobina. Rezultati ovog istraživanja navode na zaključak da Ramanova spektroskopija značajno doprinosi formiranju šire slike o fundamentalnim osobinama superprovodnika na bazi gvožđa i niskodimenzionalnih magnetnih materijala.

Literatura

- [1] H. K. Onnes *Proc. K. Ned. Akad. Wet.*, vol. 13, p. 1274, 1911.
- [2] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [3] Ž. A. Spasojević and Z. V. Popović, *Elektrotehnički i elektronski materijali*. Beograd: Naučna knjiga, 1979.
- [4] V. Šips, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*. Zagreb: Školska knjiga, 2003.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer *Phys. Rev.*, vol. 108, pp. 1175–1204, Dec 1957.
- [6] P. J. Ray, *Master thesis: Structural investigation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ - Following staging as a function of temperature*. Copenhagen, Denmark: Niels Bohr Institute, Faculty of Science, University of Copenhagen, 2015.
- [7] A. Sleight, J. Gillson, and P. Bierstedt *Solid State Communications*, vol. 17, no. 1, pp. 27 – 28, 1975.
- [8] J. G. Bednorz and K. A. Müller *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, pp. 189–193, Jun 1986.
- [9] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 908–910, Mar 1987.
- [10] A. Schilling, C. M. J. D. Guo, and H. Ott *Nature*, vol. 363, p. 56, 1993.

- [11] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, pp. 897–928, Jul 1998.
- [12] E. Dagotto *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, pp. 763–840, Jul 1994.
- [13] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 17–85, Jan 2006.
- [14] P. Monthoux, A. V. Balatsky, and D. Pines *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 3448–3451, Dec 1991.
- [15] D. Scalapino *Physics Reports*, vol. 250, no. 6, pp. 329 – 365, 1995.
- [16] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, and M. B. Ketchen *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 593–596, Jul 1994.
- [17] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 31, pp. 10012–10013, 2006. PMID: 16881620.
- [18] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, pp. 3296–3297, 2008. PMID: 18293989.
- [19] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 83, no. 1, p. 17002, 2008.
- [20] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 107006, Sep 2008.
- [21] X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, and C. Jin *Solid State Communications*, vol. 148, no. 11, pp. 538 – 540, 2008.
- [22] D. C. Johnston *Advances in Physics*, vol. 59, no. 6, pp. 803–1061, 2010.
- [23] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 85, no. 1, p. 17006, 2009.

- [24] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, no. 8, p. 083704, 2008.
- [25] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 057003, Jul 2008.
- [26] S. Maiti and A. V. Chubukov *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 214515, Dec 2010.
- [27] G. R. Stewart *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, pp. 1589–1652, Dec 2011.
- [28] J. Paglione and R. Greene *Nat. Phys.*, vol. 6, p. 645, 2010.
- [29] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 057002, Jul 2009.
- [30] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, and K. Prassides *Chem. Commun.*, pp. 5607–5609, 2008.
- [31] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, and K. Prassides *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 064506, Aug 2009.
- [32] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 38, pp. 14262–14264, 2008.
- [33] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia *Nature Materials*, vol. 14, p. 285, 2014.
- [34] A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M. R. Cimberle, T. D. Nguyen, M. Affronte, and C. Ritter *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 094115, Mar 2010.
- [35] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 78, no. 7, p. 074712, 2009.

- [36] S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, J. Hu, Y.-L. Huang, F.-C. Hsu, K.-W. Yeh, M.-K. Wu, and P. Dai *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 054503, Feb 2009.
- [37] Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. M. Simmons, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 257002, Dec 2008.
- [38] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 057006, Feb 2010.
- [39] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 180520, Nov 2010.
- [40] W. Bao, Q.-Z. Huang, G.-F. Chen, M. A. Green, D.-M. Wang, J.-B. He, and Y.-M. Qiu *Chinese Physics Letters*, vol. 28, no. 8, p. 086104, 2011.
- [41] P. Zavalij, W. Bao, X. F. Wang, J. J. Ying, X. H. Chen, D. M. Wang, J. B. He, X. Q. Wang, G. F. Chen, P.-Y. Hsieh, Q. Huang, and M. A. Green *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 132509, Apr 2011.
- [42] Z. Wang, Y. J. Song, H. L. Shi, Z. W. Wang, Z. Chen, H. F. Tian, G. F. Chen, J. G. Guo, H. X. Yang, and J. Q. Li *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 140505, Apr 2011.
- [43] F. Ye, S. Chi, W. Bao, X. F. Wang, J. J. Ying, X. H. Chen, H. D. Wang, C. H. Dong, and M. Fang *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 137003, Sep 2011.
- [44] F. Chen, M. Xu, Q. Q. Ge, Y. Zhang, Z. R. Ye, L. X. Yang, J. Jiang, B. P. Xie, R. C. Che, M. Zhang, A. F. Wang, X. H. Chen, D. W. Shen, J. P. Hu, and D. L. Feng *Phys. Rev. X*, vol. 1, p. 021020, Dec 2011.
- [45] W. Li, H. Ding, P. Deng, K. Chang, C. Song, K. He, L. Wang, X. Ma, J.-P. Hu, X. Chen, and Q.-K. Xue *Nat. Phys.*, vol. 8.

- [46] N. Lazarević, M. Abeykoon, P. W. Stephens, H. Lei, E. S. Bozin, C. Petrovic, and Z. V. Popović *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 054503, Aug 2012.
- [47] Z. Shermadini, H. Luetkens, R. Khasanov, A. Krzton-Maziopa, K. Conder, E. Pomjakushina, H.-H. Klauss, and A. Amato *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 100501, Mar 2012.
- [48] B. Wei, L. Guan-Nan, H. Qing-Zhen, C. Gen-Fu, H. Jun-Bao, W. Du-Ming, M. A. Green, Q. Yi-Ming, L. Jian-Lin, and W. Mei-Mei *Chinese Physics Letters*, vol. 30, no. 2, p. 027402, 2013.
- [49] M. Xu, Q. Q. Ge, R. Peng, Z. R. Ye, J. Jiang, F. Chen, X. P. Shen, B. P. Xie, Y. Zhang, A. F. Wang, X. F. Wang, X. H. Chen, and D. L. Feng *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 220504, Jun 2012.
- [50] S.-M. Huang, C.-Y. Mou, and T.-K. Lee *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 174510, Nov 2013.
- [51] C. Duan, J. Yang, Y. Ren, and D. Louca *arXiv*, Jun 2017.
- [52] D. Tan, C. Zhang, C. Xi, L. Ling, L. Zhang, W. Tong, Y. Yu, G. Feng, H. Yu, L. Pi, Z. Yang, S. Tan, and Y. Zhang *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 014502, Jul 2011.
- [53] H. Ryu, M. Abeykoon, K. Wang, H. Lei, N. Lazarevic, J. B. Warren, E. S. Bozin, Z. V. Popovic, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 184503, May 2015.
- [54] H. Lei, M. Abeykoon, K. Wang, E. S. Bozin, H. Ryu, D. Graf, J. B. Warren, and C. Petrovic *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 1, p. 015701, 2014.
- [55] N. Lazarević, M. Radonjić, M. Šćepanović, H. Lei, D. Tanasković, C. Petrovic, and Z. V. Popović *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 144305, Apr 2013.
- [56] H. Ryu, K. Wang, M. Opacic, N. Lazarevic, J. B. Warren, Z. V. Popovic, E. S. Bozin, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 174522, Nov 2015.

- [57] J. Yang, B. Chen, H. Wang, Q. Mao, M. Imai, K. Yoshimura, and M. Fang *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 064406, Aug 2013.
- [58] Z. V. Popović, M. Šćepanović, N. Lazarević, M. M. Radonjić, D. Tanasković, H. Lei, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 014301, Jan 2014.
- [59] H. Lei, H. Ryu, A. I. Frenkel, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 214511, Dec 2011.
- [60] H. Hong and H. Steinfink *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 93 – 104, 1972.
- [61] B. Saparov, S. Calder, B. Sipos, H. Cao, S. Chi, D. J. Singh, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, and A. S. Sefat *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 245132, Dec 2011.
- [62] J. M. Caron, J. R. Neilson, D. C. Miller, A. Llobet, and T. M. McQueen *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 180409, Nov 2011.
- [63] W. Reiff, I. Grey, A. Fan, Z. Eliezer, and H. Steinfink *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 32 – 40, 1975.
- [64] Z. S. Gnen, P. Fournier, V. Smolyaninova, R. Greene, F. M. Araujo-Moreira, and B. Eichhorn *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 11, pp. 3331–3336, 2000.
- [65] H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu, T. Yamauchi, Y. Hirata, T. Kawakami, M. Avdeev, K. Matsubayashi, F. Du, C. Kawashima, H. Soeda, S. Nakano, Y. Uwatoko, Y. Ueda, T. J. Sato, and K. Ohgushi *Nat. Mater.*, vol. 14, p. 1008, 2015.
- [66] H. Lei, H. Ryu, V. Ivanovski, J. B. Warren, A. I. Frenkel, B. Cekic, W.-G. Yin, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 195133, Nov 2012.
- [67] Z. V. Popović, M. Šćepanović, N. Lazarević, M. Opačić, M. M. Radonjić, D. Tanasković, H. Lei, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 064303, Feb 2015.

- [68] C. Prez Vicente, M. Womes, J. C. Jumas, L. Snchez, and J. L. Tirado *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 44, pp. 8712–8718, 1998.
- [69] R. H. Liu, M. Zhang, P. Cheng, Y. J. Yan, Z. J. Xiang, J. J. Ying, X. F. Wang, A. F. Wang, G. J. Ye, X. G. Luo, and X. H. Chen *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 184432, Nov 2011.
- [70] X. Ke, B. Qian, H. Cao, J. Hu, G. C. Wang, and Z. Q. Mao *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 214404, Jun 2012.
- [71] N. Lazarević, E. S. Bozin, M. Šćepanović, M. Opačić, H. Lei, C. Petrovic, and Z. V. Popović *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 224301, Jun 2014.
- [72] N. Lazarević, Z. V. Popović, R. Hu, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 024302, Jan 2011.
- [73] N. Lazarević, Z. V. Popović, R. Hu, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 144302, Apr 2010.
- [74] M. Opačić and N. Lazarević *Journ. of Serb. Chem. Soc.*, vol. 82, pp. 957–983, 2017.
- [75] A.-M. Zhang and Q.-M. Zhang *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 8, p. 087103, 2013.
- [76] L. Zhang, T. Fujita, F. Chen, D. L. Feng, S. Maekawa, and M. W. Chen *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 052507, Feb 2009.
- [77] Y. Gallais, A. Sacuto, M. Cazayous, P. Cheng, L. Fang, and H. H. Wen *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 132509, Oct 2008.
- [78] M. Rahlenbeck, G. L. Sun, D. L. Sun, C. T. Lin, B. Keimer, and C. Ulrich *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 064509, Aug 2009.
- [79] K.-Y. Choi, P. Lemmens, I. Eremin, G. Zwicknagl, H. Berger, G. L. Sun, D. L. Sun, and C. T. Lin *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 11, p. 115802, 2010.

- [80] A. P. Litvinchuk, B. Lv, and C. W. Chu *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 092504, Sep 2011.
- [81] V. Gnezdilov, Y. Pashkevich, P. Lemmens, A. Gusev, K. Lamonova, T. Shevtsova, I. Vitebskiy, O. Afanasiev, S. Gnatchenko, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, and A. Loidl *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 245127, Jun 2011.
- [82] Y. J. Um, A. Subedi, P. Toulemonde, A. Y. Ganin, L. Boeri, M. Rahlenbeck, Y. Liu, C. T. Lin, S. J. E. Carlsson, A. Sulpice, M. J. Rosseinsky, B. Keimer, and M. Le Tacon *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 064519, Feb 2012.
- [83] Z. V. Popović, N. Lazarević, S. Bogdanović, M. M. Radonjić, D. Tanasković, R. Hu, H. Lei, and C. Petrovic *Solid State Communications*, vol. 193, pp. 51 – 55, 2014.
- [84] A. Singha, P. Dhar, and A. Roy *American Journal of Physics*, vol. 73, no. 3, pp. 224–233, 2005.
- [85] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, and Z. V. Popović, *Optička svojstva nanomaterijala*. Beograd: Institut za fiziku, Akademska misao, 2011.
- [86] P. Brüesch, *Phonons: Theory and experiments II*. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- [87] M. Cardona, *Phonons, Electrons, and Electron-Phonon Interaction: Semiconductors and High-Tc Superconductors*, pp. 257–293. Boston, MA: Springer US, 2002.
- [88] M. Cardona, *Light scattering in solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1975.
- [89] M. Chandrasekhar, J. B. Renucci, and M. Cardona *Phys. Rev. B*, vol. 17, pp. 1623–1633, Feb 1978.
- [90] A.-M. Zhang and Q.-M. Zhang *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 8, p. 087103, 2013.

- [91] M. N. Iliev, S. Jandl, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, J. Cmaidalka, R. L. Meng, and J. Meen *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 214305, Jun 2005.
- [92] R. Zallen and M. L. Slade *Phys. Rev. B*, vol. 18, pp. 5775–5798, Nov 1978.
- [93] J. Menéndez and M. Cardona *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 2051–2059, Feb 1984.
- [94] H.-M. Eiter, P. Jaschke, R. Hackl, A. Bauer, M. Gangl, and C. Pfleiderer *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 024411, Jul 2014.
- [95] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 1928–1934, Aug 1983.
- [96] P. Brüesch, *Phonons: Theory and experiments I*. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [97] K. Gao *Physica B: Condensed Matter*, vol. 398, no. 1, pp. 33 – 37, 2007.
- [98] P. G. Klemens *Phys. Rev.*, vol. 148, pp. 845–848, Aug 1966.
- [99] H. Lei and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 212502, Dec 2011.
- [100] H. Lei, H. Ryu, V. Ivanovski, J. B. Warren, A. I. Frenkel, B. Cekic, W.-G. Yin, and C. Petrovic *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 195133, Nov 2012.
- [101] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, and K. Prassides *Chem. Commun.*, pp. 5607–5609, 2008.
- [102] A. M. Zhang, K. Liu, J. H. Xiao, J. B. He, D. M. Wang, G. F. Chen, B. Normand, and Q. M. Zhang *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 024518, Jan 2012.
- [103] A. Ignatov, A. Kumar, P. Lubik, R. H. Yuan, W. T. Guo, N. L. Wang, K. Rabe, and G. Blumberg *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 134107, Oct 2012.
- [104] M. Opačić, N. Lazarević, M. Šćepanović, H. Ryu, H. Lei, C. Petrovic, and Z. V. Popović *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 48, 2015.

- [105] D. Rousseau, R. Bauman, and S. Porto, “Normal mode determination in crystals,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 10, 1981.
- [106] A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, B. Lv, A. M. Guloy, and C. W. Chu *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 060503, Aug 2008.
- [107] V. Gnezdilov, Y. G. Pashkevich, P. Lemmens, D. Wulferding, T. Shevtsova, A. Gusev, D. Chareev, and A. Vasiliev *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 144508, Apr 2013.
- [108] A. E. Böhrer, F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelman, P. Schweiss, T. Wolf, and C. Meingast *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 180505, May 2013.
- [109] R. Zeyher and G. Zwirgagl *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 78, pp. 175–190, Jun 1990.
- [110] B. Friedl, C. Thomsen, and M. Cardona *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 915–918, Aug 1990.
- [111] T. P. Devereaux *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 10287–10293, Oct 1994.
- [112] Y. J. Um, Y. Bang, B. H. Min, Y. S. Kwon, and M. Le Tacon *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 184510, May 2014.
- [113] R. Shuker and R. W. Gammon *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, pp. 222–225, Jul 1970.
- [114] P. Benassi, O. Pilla, V. Mazzacurati, M. Montagna, G. Ruocco, and G. Signorelli *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 11734–11742, Dec 1991.
- [115] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.

- [116] G. Huan and M. Greenblatt *Journal of the Less Common Metals*, vol. 156, no. 1, pp. 247 – 257, 1989.
- [117] N. Lazarević, H. Lei, C. Petrovic, and Z. V. Popović *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 214305, Dec 2011.
- [118] U. D. Wdowik, G. Jago, and P. Piekarczyk *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 41, p. 415403, 2015.
- [119] E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sánchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 11879–11882, Nov 1999.
- [120] R. Gupta, A. K. Sood, P. Metcalf, and J. M. Honig *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 104430, Feb 2002.
- [121] A. Kumar, S. Chaudhary, D. K. Pandya, and S. K. Sharma *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 024302, Jul 2014.
- [122] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, H. Guo, and A. Gupta *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 104118, Mar 2007.
- [123] J. Laverdière, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. G. Ivanov, and M. N. Iliev *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 214301, Jun 2006.
- [124] D. Kumar, S. Kumar, and V. G. Sathe *Solid State Communications*, vol. 194, no. Supplement C, pp. 59 – 64, 2014.
- [125] Z. P. Yin, A. Kutepov, and G. Kotliar *Phys. Rev. X*, vol. 3, p. 021011, May 2013.
- [126] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 226402, Jun 2008.
- [127] W.-L. Zhang, H. Li, D. Xia, H. W. Liu, Y.-G. Shi, J. L. Luo, J. Hu, P. Richard, and H. Ding *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 060502, Aug 2015.

- [128] V. Bannikov, I. Shein, and A. Ivanovskii *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, no. 2, pp. 271 – 275, 2012.
- [129] T. Ruf, C. Thomsen, R. Liu, and M. Cardona *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 11985–11987, Dec 1988.
- [130] R. Macfarlane, H. Rosen, and H. Seki *Solid State Communications*, vol. 63, no. 9, pp. 831 – 834, 1987.
- [131] T. P. Devereaux, A. Virosztek, and A. Zawadowski *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 505–514, Jan 1995.
- [132] N. A. García-Martínez, B. Valenzuela, S. Ciuchi, E. Cappelluti, M. J. Calderón, and E. Bascones *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 165106, Oct 2013.
- [133] E. Cappelluti *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 140505, Apr 2006.
- [134] P. B. Allen *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 2577–2579, Oct 1972.
- [135] M. Calandra and F. Mauri *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 064501, Feb 2005.
- [136] V. L. Aksenov and V. V. Kabanov *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 608–612, Jan 1998.
- [137] M. Badding, J. Li, F. DiSalvo, W. Zhou, and P. Edwards *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 100, no. 2, pp. 313 – 324, 1992.
- [138] J. Neuhausen, E. Potthoff, W. Tremel, J. Ensling, P. Gütlich, and R. Kremer *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 48, pp. 797–811, 1993.
- [139] B.-B. Zhang, N. Zhang, S.-T. Dong, Y. Lv, Y. B. Chen, S. Yao, S.-T. Zhang, Z.-B. Gu, J. Zhou, I. Guedes, D. Yu, and Y.-F. Chen *AIP Advances*, vol. 5, no. 8, p. 087111, 2015.
- [140] X. Min, W. Li-Min, P. Rui, G. Qing-Qin, C. Fei, Y. Zi-Rong, Z. Yan, C. Su-Di, X. Miao, L. Rong-Hua, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Matsunami, S. Kimura, S. Ming, C. Xian-Hui, Y. Wei-Guo, K. Wei, X. Bin-Ping, and F. Dong-Lai *Chinese Physics Letters*, vol. 32, no. 2, p. 027401, 2015.

- [141] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, H.-G. Lee, C. W. Chu, A. Barry, and J. M. D. Coey *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 33–36, Jul 1999.

Spisak objavljenih radova

- [1] N. Lazarević, E. S. Božin, M. Šćepanović, M. Opačić, Hechang Lei, C. Petrovic and Z. V. Popović, "Probing IrTe₂ crystal symmetry by polarized Raman scattering", *Phys. Rev. B* **89**, 224301, 2014.
- [2] Z. V. Popović, M. Šćepanović, N. Lazarević, M. Opačić, M. M. Radonjić, D. Tanasković, H. Lei and C. Petrovic, "Lattice dynamics of BaFe₂X₃ (X=S; Se) compounds", *Phys. Rev. B* **91**, 064303, 2015.
- [3] M. Opačić, N. Lazarević, M. Šćepanović, H. Ryu, H. Lei, C. Petrovic and Z. V. Popović, "Evidence of superconductivity-induced phonon spectra renormalization in alkali-doped iron selenides", *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 485701, 2015.
- [4] H. Ryu, K. Wang, M. Opačić, N. Lazarević, J. B. Warren, Z. V. Popović, E. S. Božin and C. Petrovic, "Sustained phase separation and spin glass in Co-doped K_xFe_{2-y}Se₂ single crystals", *Phys. Rev. B* **92**, 174522, 2015.
- [5] M. Opačić, N. Lazarević, M. M. Radonjić, M. Šćepanović, H. Ryu, A. Wang, D. Tanasković, C. Petrovic and Z. V. Popović, "Raman spectroscopy of K_xCo_{2-y}Se₂ single crystals near the ferromagnet-paramagnet transition", *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 485401, 2016.
- [6] M. Opačić and N. Lazarević, "Lattice dynamics of iron chalcogenides: Raman scattering study", *Journal of the Serbian Chemical Society* **82** (9), 957-983, 2017.
- [7] M. Opačić, N. Lazarević, D. Tanasković, M. M. Radonjić, A. Milosavljević, Yongchang Ma, C. Petrovic and Z. V. Popović, "Small influence of magnetic ordering on lattice dynamics in TaFe_{1.25}Te₃", *Phys. Rev. B* **96**, 174303, 2017.

Biografija

Marko Opačić je rođen 30.06.1988. u Beogradu, gde je 2007. godine završio Petu beogradsku gimnaziju. Nakon toga upisao je osnovne studije na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je na smeru Signali i sistemi septembra 2011. godine sa prosečnom ocenom 9.44. Master studije završio je septembra 2012. godine na istom fakultetu, smer Signali i sistemi, sa prosečnom ocenom 10.00. Oktobra iste godine započeo je doktorske studije na modulu Nanoelektronika i fonika na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Marko Opačić je započeo naučnoistraživački rad u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku oktobra 2012. godine, gde je zaposlen kao istraživač-pripravnik od 01.11.2012. Angažovan je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije br. III45018 "Nanostrukturni multifunkcionalni materijali i nanokompoziti". U zvanje istraživač-saradnik izabran je septembra 2014. godine. Bio je angažovan na više međunarodnih projekata. Do sada je učestvovao na nekoliko međunarodnih konferencija. Objavio je 6 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima i jedan pregledni rad u međunarodnom časopisu. Rad M. Opačić, N. Lazarević, M. M. Radonjić, M. Šćepanović, H. Ryu, A. Wang, D. Tanasković, C. Petrović and Z. V. Popović, "Raman spectroscopy of $K_x\text{Co}_{2-y}\text{Se}_2$ single crystals near the ferromagnet-paramagnet transition", *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 485401 (2016) odabran je od strane uredništva časopisa kao jedan od najistaknutijih radova objavljenih u 2016. godini.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора МАРКО ОПАЧИЋ
Број индекса 5022/2012
Студијски програм НАНОЕЛЕКТРОНИКА И ФОТНИКА
Наслов рада РАЗВАЗАЊЕ ФАЗА НА НАНОСКАЛИ У СУПЕРПРОВОДНИЦИМА НА БАЗИ
ГВОЏА КОРИШЋЕЊЕМ РАМАНОВЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ НА БАЗИ
Ментор АКАДЕМИК ЗОРАН В. ПОГОВИЋ, ПРОФ. ДР МИЛАН ТАДИЋ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 22.02.2018.

Марко Опачић

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора МАРКО ОПАЧИЋ
Број индекса 5022/2012

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

РАЗДВАЈАЊЕ ФАЗА НА НАНОСКАЛИ У СУПЕРПРОВОДНИЦИМА
НА БАЗИ ГВОЖЂА КОРИШЋЕЊЕМ РАМАНОВЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 22.02.2018.

Марко Опачић

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

РАЗЛИКАЈУЋЕ ФАЗА НА НАНОСКАЛИ У СУПЕРПРОВОДНИЦИМА
НА БАЗИ ГВОЖЂА КОРИШЋЕЊЕМ РАМАНОВЕ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 22.02.2018

Потпис аутора

Марко Овчар

1. **Ауторство.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.