

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Ana N. Milosavljević

**Elektron-fonon i spin-fonon interakcija u
superprovodnicima na bazi gvožđa i kvazi-2D
materijalima izučavana metodom Ramanove
spektroskopije**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Ana N. Milosavljević

**Electron-phonon and spin-phonon interaction
in iron-based superconductors and quasi-2D
materials studied by Raman spectroscopy**

doctoral dissertation

Belgrade, 2021

Članovi komisije:

Mentor:

Dr Nenad Lazarević
Viši naučni saradnik
Institut za fiziku Beograd
Univerzitet u Beogradu

Akademik Zoran V. Popović
Naučni savetnik
Institut za fiziku Beograd
Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Đorđe Spasojević
Redovni profesor
Fizički fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Božidar Nikolić
Vanredni profesor
Fizički fakultet
Univerzitet u Beogradu

Dr Zorica Popović
Docent
Fizički fakultet
Univerzitet u Beogradu

Mojim roditeljima

Zahvalnica

Ova disertacija rezultat je rada u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku, Beograd, Univerziteta u Beogradu. Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja u okviru projekata III45018 i Fonda za nauku Republike Srbije u okviru projekta StrainedFeSC, broj 6062656.

Na prvom mestu, želim da se zahvalim svom mentoru dr Nenadu Lazareviću na pruženoj podršci i pomoći, podjednako kao studentu i kao prijatelju. Zahvalila bih se na prenesenom znanju, strpljenju, uloženom trudu i optimizmu.

Akademiku Zoranu V. Popoviću se zahvaljujem najpre na ukazanoj prilici za rad u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, i na savetima, sugestijama i pruženoj pomoći.

Kolegama iz Centra, dr Maji Šćepanović, dr Mirjani Grujić-Brojčin, dr Marku Opačiću i dr Bojani Višić se zahvaljujem na podršci i pomoći tokom mog rada u Centru i tokom izvođenja eksperimenta i na korisnim savetima i sugestijama .

Prof. dr Čedomiru Petroviću i njegovim saradnicima, dr Aifeng Wang-u i dr Yu Liu-u, se zahvaljujem na sintezi proučavanih uzoraka u okviru ove disertacije, eksperimentima, diskusijama i savetima.

Posebnu zahvalnost želim da izrazim prof. dr Rudi Hackl-u i dr Andreas Baum-u iz Valter Majsner instituta u Minhenu na izuzetnoj saradnji, eksperimentima, diskusijama, savetima i prenesenom znanju.

dr Milošu Radonjiću se zahvaljujem na teorijskim proračunima dinamike rešetke FeS sistema; dr Jeleni Pešić i Andrijani Šolajic na izvršenim proračunima za kvazi-dvodimenzione magnetne materijale; dr Božidaru Nikoliću na određivanju selekcionih pravila za dvo-fononske procese.

Zahvalila bih se i svom mentoru na master studijama dr Edibu Dobardžiću na pomoći i podršci tokom svih ovih godina.

dr Jasmini Lazarević zahvaljujem se na stalnoj podršci i drugarstvu tokom lepih i onih manje lepih trenutaka.

Koleginici Sanji Đurđić Mijin se zahvaljujem na više nego korektnoj saradnji i izdvojenom vremenu da ovu disertaciju pročita i da svoje sugestije.

Svom najboljem drugu Ivanu Despiću zahvaljujem se na svakoj vrsti podrške tokom izrade ove disertacije. Slavici Mastilović, Nataliji Resimić, Duši Vuković i Marjani Majsotorović, mojim najdivnijim drugaricama, zahvalna sam na strpljenju, ljubavi, podršci i ohrabrenju tokom svih ovih godina. Svojoj drugarici iz pandemijom izazvanog karantina, Dubravki Bunčić bih se zahvalila na uvek lepim i punim podrške rečima, i pozitivnom stavu.

Na kraju želim da se zahvalim svojoj porodici na beskonačnoj podršci i ljubavi.

Rezime

U okviru ove disertacije predstavljani su rezultati proučavanja dinamike rešetke dva tipa materijala sa jakim elektronskim korelacijama metodom Ramanove spektroskopije. Prvoj grupi materijala pripada klasa 11-halkogenida superprovodnika na bazi gvožđa, odnosno FeS i $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), dok drugu čine kvazi-dvodimenzioni materijali magnetnih karakteristika, $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ i $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$. Predstavljani rezultati daju uvid i u složenu međupovezanost različitih stepeni slobode; vibracionih, elektronskih i spinskih.

Superprovodnike na bazi gvožđa karakteriše veliki broj različitih ali međusobno bliskih faza; narušenje kristalne simetrije, superprovodno stanje, nematična faza i magnetno uređenje. Zagonetnost sprege ovih faza i njihove koegzistencije već decenijama podstiče brojna istraživanja u ovoj oblasti. Kompleksnost faznih dijagrama izostrkturnih i izoelektronskih gvožđe halkogenida (FeSe, FeTe i FeS) izazvala je poslednjih godina veliko interesovanje naučne zajednice i dovela do intenzivnog proučavanja kako čistih uzoraka tako i materijala dobijenih mešanjem različitih vrsta atoma halkogena.

U prvom delu ove disertacije najpre su predstavljani rezultati Ramanove spektroskopije na čistom FeS uzorku, a zatim je ispitivan uticaj dopiranja FeSe uzorka atomima sumpora na vibracione karakteristike ovog materijala. Dva od četiri simetrijom predviđena Raman aktivna moda A_{1g} i B_{1g} , su označena u polarizovanim ramanskim spektrima tetragonalnog FeS. Pored simetrijom predviđenih modova, u spektrima su identifikovana dva dodatna moda, od kojih prvi A_{1g} simetrije, dok se drugi mod javlja i u A_{1g} i u B_{1g} kanalu rasejanja. Na osnovu teorijski izračunatih fononskih disperzionih relacija i fononske gustine stanja, zaključeno je da se dodatni mod A_{1g} simetrije nalazi u procepu fononske gustine stanja i da je posledica dvofononskog procesa rasejanja. Za razliku od prethodnog, mod koji se javlja i u A_{1g} i u B_{1g} kanalu rasejanja ne nalazi se u procepu fononske gustine stanja, pa se može objasniti i kao rezultat procesa defektom indukovano rasejanja. Temperaturna zavisnost ($20 \leq T \leq 300 \text{ K}$) fononskih energija uglavnom je određena kontrakcijama rešetke. Dodatno, skokovite promene ispod 20 K mogu biti posledica kratkodometnog magnetnog uređenja. DFT proračuni i simetrijska analiza dvofononskih procesa u saglasnosti su sa eksperimentom. Dvofononska ekscitacija prisutna u spektrima ovog materijala koja se nalazi u procepu fononske gustine stanja posledica je pojačane elektron-fonon interakcije u ovom materijalu. U spektrima serije uzoraka $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) merenim u A_{1g} kanalu rasejanja već pri najmanjim koncentracijama atoma sumpora ($x = 0.05$) dolazi do pojave dodatnih modova. Ovi rezultati ukazuju da prisustvo atoma sumpora utiče na elektron-fonon interakciju posredstvom koje se odvijaju dvofononski procesi koji rezultuju pojavom dodatnih pikova A_{1g} simetrije. S druge strane, prisutno je širenje modova shodno koncentraciji defekata, a recipročna vrednost poluširine B_{1g} moda prati trend kritične temperature merenih uzoraka u zavisnosti od x .

Drugi deo istraživanja posvećen je izučavanju dinamike rešetke kvazi-dvodimenzionih magnetnih materijala, tritelurida $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ i ditelurida $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$. Iako različite prirode provodnosti, pomenuti materijali predstavnici su nove klase feromagnetnih materijala slojevite strukture. Slabe van der Valsove sile među slojevima omogućavaju jednostavnu eksfolijaciju zapreminskih kristala na mono- i poli-slojeve. U Ramanovim spektrima poluprovodnika CrSiTe_3 identifikovana su četiri moda, A_g i tri E_g , čije su energije u veoma dobrom slaganju sa teorijskim proračunima. Temperaturna zavisnost analiziranih fononskih linija ukazuje na nekonvencionalno ponašanje na temperaturama ispod 180 K, znatno iznad temperature magnetnog prelaza. Pored toga, na istim temperaturama jedan od E_g modova pokazuje asimetriju ka nižim energijama. Ovakvo ponašanje konzistentno je sa prethodno predloženim kratkodometnim magnetnim uređenjem i pojačanom spin-fonon interakcijom. Uticaj dopiranja i vakancija na dinamiku rešetke ispitivan je na uzorku sastava $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$. Usled prisustva vakancija, primećen je pad temperature magnetnog prelaza u odnosu na CrSiTe_3 . U ovom slučaju, u ramskim spektrima identifikovano je ukupno sedam simetrijom predviđenih modova i dodatni mod A_g simetrije. Ovaj mod javlja se usled „cepanja” jednog od simetrijom predviđenih A_g modova. Cepanje ovog moda posledica je prisustva vakancija u uzorku na pozicijama Si/Ge atoma i njihove nehomogene raspodele na nano-skali. Nekonvencionalno ponašanje energija i poluširina svih analiziranih modova do temperature 210 K ukazuje na prisustvo pojačane spin-fonon interakcije u prisustvu vakancija i atoma germanijuma.

$\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ je metal sa relativno visokom temperaturom magnetnog faznog prelaza, koja pak zavisi od koncentracije vakancija u uzorku, x i može iznositi od 150 do 230 K. Četiri od osam simetrijom predviđenih Raman aktivnih modova je označeno i analizirano. Eksperimentalni rezultati u saglasnosti su sa teorijskim proračunima. Energije i poluširine analiziranih modova odstupaju od konvencionalnog modela na temperaturama 150 i 220 K. Ovo ponašanje fononskih linija praćeno je nemonotonom evolucijom elektronskog kontinuuma na istim temperaturama. Dok anomalija na temperaturi od 150 K odgovara magnetnom faznom prelazu, ona na oko 220 K za sada ostaje nerazjašnjena i eventualno se može dovesti u vezu sa kratkodometnim magnetnim uređenjem ili formiranjem Kondo rešetke.

Ključne reči: Ramanova spektroskopija, superprovodnici na bazi gvožđa, van der Valsovi materijali

Naučna oblast: Fizika

Oblast istraživanja: Fizika kondenzovanog stanja materije

UDK broj: 538.9

Abstract

In this thesis the Raman scattering study results of two types of strongly correlated materials are presented. First, the 11-chalcogenides from iron-based superconductors, FeS and FeSe_{1-x}S_x ($0 \leq x \leq 1$), whereas the second type refers to the quasi-two dimensional magnetic materials Cr(Si:Ge)Te₃ and Fe_{3-x}GeTe₂. In addition, the presented results give insight into the complex correlation of different degrees of freedom; vibrational, electronic, and magnetic.

Iron-based superconductors are materials characterized by a large number of different closely interrelated phases; crystal symmetry breaking, superconducting state, nematic phase, and magnetic order. The correlation and coexistence of these phases have been studied for decades in order to clarify the physical mechanisms in these compounds. The complexity of phase diagrams of isostructural and isoelectronic iron-chalcogenides (FeSe, FeTe, and FeS), brought a lot of attention in the past few years. The pure compounds as well as those obtained by mixing the different types of chalcogen atoms are intensively theoretically and experimentally studied.

In the first part of this thesis, the results of Raman spectroscopy study on pure tetragonal FeS compound are presented, as well as the influence of sulfur atoms doping on the vibrational properties of FeSe. Two out of four modes predicted by symmetry, A_{1g} and B_{1g} , are assigned in polarized Raman spectra of tetragonal FeS. In addition to the symmetry predicted modes, two more are also detected. First one is the mode of A_{1g} symmetry, while the second one is observed in A_{1g} as well as in B_{1g} scattering channel. Based on calculated phonon dispersion relations and phonon density of states, the mode of pure A_{1g} symmetry is located in the gap of phonon density of states and represents a result of two-phonon scattering process. Unlike former, the additional mode detected in A_{1g} and B_{1g} scattering channels is not located in the gap of phonon density of states and could be explained as a consequence of defect-induced scattering process. Temperature dependence ($20 \leq T \leq 300$ K) of observed modes' energy is mostly governed by lattice contraction, while anomalies below 20 K indicate the presence of short-range magnetic order. DFT calculations and symmetry analysis for two-phonon processes are in a good agreement with experiment. Presence of two-phonon excitation in the gap of phonon density of states is most likely a consequence of enhanced electron-phonon interaction in this material in comparison to the other members of a class. In polarized Raman spectra of FeSe_{1-x}S_x ($0 \leq x \leq 1$), the additional A_{1g} symmetry modes are detected, even for the very low concentrations of sulfur atoms ($x = 0.05$). This result indicate that the presence of sulfur atoms in the sample affects the electron-phonon interaction responsible for two-phonon processes and the presence of two-phonon modes in A_{1g} scattering channel. In addition, broadening of phonon lines is present due to disorder, as x is increased, while the inverse of the B_{1g} mode line width follows the trend of $T_c(x)$.

In the second part of the research the lattice dynamics of quasi-two-dimensional magnetic

materials, tritellurides $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ and ditelluride $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ was studied. Although of a different conducting nature, these materials represent the new class of ferromagnetic layered compounds. Weak van der Waals forces between the layers enable simple exfoliation of bulk crystals to mono and few-layers. In Raman spectra of a semiconductor CrSiTe_3 four modes are identified, A_g and three E_g , with energies in a very good agreement with theoretical calculations. Temperature dependence of all analyzed modes exhibit unconventional behaviour at temperatures below 180 K, well above magnetic transition temperature. In addition, at the same temperatures one of E_g modes shows clear asymmetry in the lower energy part. These results can be explained by the presence of short-range magnetic order and the strong spin-phonon coupling previously reported in this material. Influence of vacancies and doping on a lattice dynamics was studied using the $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ sample. Due to the presence of vacancies, the shifting of magnetic transition temperature to the lower values in comparison to CrSiTe_3 was found. In this case, seven symmetry predicted modes are detected in Raman spectra, and additional mode of A_g symmetry. This additional mode appears due to "splitting" of one of the symmetry predicted A_g modes. The cause of mode splitting could be found in the presence of vacancies in the sample and their inhomogeneous distribution on Si/Ge atomic site at nano-scale. Strong spin-phonon coupling in the presence of vacancies and Ge atoms up to temperature of 210 K is indicated by deviations from conventional temperature dependence of phonon energies and line widths of all analyzed modes.

$\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ is a metal with a relatively high magnetic transition temperature, which strongly depends on vacancies concentration x in the sample, and takes values between 150 and 230 K. Four out of eight symmetry predicted Raman active modes are assigned and analyzed. The experimental results are in agreement with numerical calculations. At temperatures around 150 and 220 K, energies and line widths of the observed modes deviate from conventional model. The nonmonotonic evolution of the Raman continuum follows the modes' behaviour at the same temperatures. Whereas the anomaly at 150 K corresponds to the magnetic transition, the latter one, at 220 K, could be related to the localization or Kondo lattice behaviour, but still remains an open question.

Keywords: Raman spectroscopy, Iron-based superconductors, van der Waals Materials

Scientific field: Physics

Research area: Condensed Matter Physics

UDC number: 538.9

Akronimi

DFT - Density Functional Theory

DFPT - Density Functional Perturbation Theory

SEM - Scanning Electron Microscopy

EDS - Electron Dispersive Spectroscopy

ARPES - Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy

CVT - Chemical Vapor Transport

NCP - Nematic Critical Point

SDW - Spin Density Wave

ZFC - Zero Field Cooling

FC - Field Cooling

MGPT - Modified Group Projector Technique

Sadržaj

Sadržaj	ix
1 Uvod	1
2 Ramanovo rasejanje	5
2.1 Teorija Ramanovog rasejanja	5
2.1.1 Klasična teorija Ramanovog rasejanja	6
2.1.2 Kvantna teorija Ramanovog rasejanja	9
2.1.3 Uticaj temperature na Raman aktivne fonone	12
2.2 Oblici spektralnih linija	13
2.3 Eksperiment	15
2.4 Simetrijska analiza	18
3 Materijali	19
3.1 Superprovodnici na bazi gvožđa	19
3.1.1 Kristalna struktura i fazni prelazi	19
3.1.2 11 - halkogenidi	20
3.2 Kvazi-2D magnetni materijali	22
3.2.1 Feromagnetni poluprovodnici $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$	23
3.2.2 Metalični feromagnet $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$	24
4 Ramanova spektroskopija superprovodnika na bazi gvožđa	27
4.1 Ekseprimentalni detalji i teorija	27
4.2 Dinamika rešetke FeS	28
4.2.1 Temperaturska zavisnost	31
4.2.2 Analiza modova P1 i P2	33
4.3 Uticaj supstitucije na dinamiku rešetke $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	38
5 Ramanova spektroskopija kvazi-2D materijala	41
5.1 Ramanova spektroskopija $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$	41
5.1.1 Eksperimentalni detalji i teorija	41
5.1.2 Dinamika rešetke CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$)	41
5.1.2.1 Temperaturska zavisnost: spin-fonon interakcija	44

5.1.3	Dinamika rešetke $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$	47
5.1.3.1	Magnetna susceptibilnost	51
5.1.3.2	Temperaturska zavisnost: spin-fonon interakcija	51
5.2	Ramanova spektroskopija $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$	55
5.2.1	Eksperimentalni detalji i teorija	55
5.2.2	Dinamika rešetke $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$	55
5.2.2.1	Temperaturska zavisnost: fazni prelazi	57
6	Zaključak	63
	Dodatak	65
A.1	MGPT metod - Selekciona pravila u dvofononskim procesima	65
	Literatura	67
	*	

Glava 1 Uvod

Ramanova spektroskopija predstavlja optičku metodu za karakterizaciju materijala. Ova metoda zasnovana je na efektu neelastičnog rasejanja svetlosti vidljivog dela spektra na materijalu (Ramanov efekat). Fotoni upadnog snopa svetlosti mogu se rasejati neelastično na različitim vrstama (kvazi)čestica, fononima, magnonima, elektronima, zbog čega je ova tehnika veoma pogodna za ispitivanje različitih vrsta ekscitacija i njihovih interakcija u materijalima sa jakim elektronskim korelacijama [1, 2, 3]. Svakoj vrsti ekscitacije odgovara određen oblik linije u Ramanovom spektru; fononi se javljaju kao uža pikovi na tačno određenim energijama, dvomagnonske ekscitacije kao široke strukture na višim energijama, dok su obe vrste ekscitacije superponirane na elektronski kontinuum [2].

U ovoj disertaciji predstavljeni su rezultati Ramanove spektroskopije na dvema različitim klasama materijala - superprovodnicima na bazi gvožđa ($\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$, $0 \leq x \leq 1$) i kvazidvodimenzionim magnetnim materijalima ($\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ i $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$).

Iako otkrivena pre više od jednog veka, superprovodnost i dalje uživa veliku naučnu pažnju i nastavlja da bude jedna je od najistraživanijih oblasti fizike kondenzovanog stanja materije. Sve do otkrića visokotemperaturske superprovodnosti u kupratima ovaj efekat uspešno je objašnjavala BSC (Bardin - Kuper - Šifer) teorija. Prema ovoj teoriji do formiranja Kuperovih parova, odnosno privlačne interakcije među elektronima, dolazi posredstvom fonona. Kako na višim temperaturama dolazi do termalnih ekscitacija elektrona i raskidanja Kuperovih parova, efekat visokotemperaturske superprovodnosti se nije mogao objasniti postojećim teorijama. Ovime je otvorena potpuno nova oblast fizike kondenzovanog stanja materije - fizika nekonvencionalnih superprovodnika.

Nakon otkrića superprovodnosti u LaOFeP [4], odnosno $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [5], pored kuprata otkrivena je još čitava jedna klasa superprovodnika na bazi gvožđa, specifična po veoma bogatim i kompleksim faznim dijagramima. Čisti uzorci ove klase materijala obično se karakterišu normalnim (nesuperprovodnim) stanjem. Narušenje kristalne simetrije koje se javlja usled snižavanja temperature, praćeno je formiranjem dugodometnog magnetnog uređenja. Situacija postaje značajno zanimljivija pri supstituciji atoma matičnih jedinjenja. Pri određenoj koncentraciji magnetno uređenje biva potisnuto i javlja se superprovodna faza [6]. Takođe, kod nekih superprovodnika na bazi gvožđa dolazi do tzv. nematične faze, stanja koje karaktriše elektronska anizotropija i narušenje rotacione simetrije [7, 8, 9, 10]. Proučavanje ovih faza i njihovog međusobnog uticaja ključno je u razjašnjavanju fenomena nekonvencionalne superprovodnosti.

S tim ciljem se poslednjih godina proučavaju članovi klase 11-halkogenida (FeSe , FeTe i

FeS). Ova izostrukturalna i izoelektronska jedinjenja pogodna su za proučavanje međusobnog uticaja kristalne strukture, magnetnog uređenja, nematične i superprovodne faze. Zavisno od tipa atoma halkogena svaki predstavnik ove klase odlikuje se različitim fizičkim osobinama. Kod prvog sintetisanog superprovodnika ove klase, FeSe, na temperaturi od oko 90 K dolazi do narušenja simetrije, iz tetragonalne u ortorombičnu [11, 12], odnosno do nematičnog uređenja [13]. Ispod temperature strukturnog faznog prelaza javljaju se spinske fluktuacije i frustrirano magnetno uređenje [14] dok se superprovodna faza javlja na 9 K [15]. Za razliku od FeSe, FeTe nije superprovodan [16] ali ga karakteriše antiferomagnetno uređenje i narušenje simetrije iz tetragonalne u monokliničnu na temperaturi od 67 K [16, 17, 18]. Do strukturnog faznog prelaza u FeS sistemu ne dolazi ni na najnižim temperaturama, ali ispod 5 K ulazi u superprovodnu fazu [19, 20]. Iako nematično uređenje nije uočeno u ovom materijalu, ispostavilo se da dopiranjem FeSe atomima sumpora, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), nematična faza opstaje do nematične kritične tačke $x \approx 0.2$ [21, 22]. U okolini ove tačke kritična temperatura dostiže svoj maksimum. Ovakav rezultat ukazuje na uticaj nematičnih fluktuacija pri formiranju superprovodnog stanja [22]. Iako je kritična temperatura FeS i FeSe superprovodnika niska, očigledno je da su fizičke osobine kao i mehanizmi koji se odvijaju u ovim materijalima različiti. Kako bi se došlo do saznanja zašto i na koji način se ovi procesi odvijaju, i kako jedni na druge utiču, neophodno je doći do novih rezultata koji bi upotpunili postojeću sliku.

U svemu gore navedenom pronađena je motivacija za predstavljeno istraživanje u okviru kog su primenom Ramanove spektroskopije ispitivani monokristalni uzorci FeS i $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Ramanski sprektri čistog FeS uzorka pored modova predviđenih simetrijskom analizom, A_{1g} i B_{1g} simetrije, otkrivaju i dva dodatna moda, od kojih jedan A_{1g} simetrije, i drugi koji se javlja i u A_{1g} i u B_{1g} kanalu rasejanja. Ovakav rezultat stvorio je potrebu za dodatnim analizama. DFT proračunima utvrđeno je da se dodatni mod A_{1g} simetrije nalazi u procepu fononske gustine stanja. Na osnovu selekcionih pravila za dvofononske procese izračunatih MGPT metodom za prostornu grupu simetrije ovog sistema ($P4/nmm$), određeni su pravci visoke simetrije u blizini kojih se nalaze stanja koja ovom procesu doprinose. Mod koji se javlja u A_{1g} i B_{1g} kanalima rasejanja ne nalazi se u procepu fononske gustine stanja pa može biti rezultat dvofononskog procesa ali i defektom indukovano rasejanje. Temperaturska zavisnost energija i poluširina ispod 20 K indikacija je kratkodomentnog magnetnog uređenja u ovom materijalu. U polarizovanim ramanskim spektrima serije uzoraka $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), pored simetrijom predviđenih modova (nedopiranih uzoraka) u A_{1g} kanalu rasejanja čak i minimalno dopiranih uzoraka, javljaju se dodatni modovi. Vodeći se analogijom dodatnog A_{1g} moda detektovanog u spektrima FeS uzorka, vrlo je moguće da su dodatni modovi u A_{1g} kanalu rasejanja rezultat dvofononskih procesa. Ovi dvofononski procesi najverovatnije su posledica promena u elektron-fonon interakciji u prisustvu atoma sumpora. S druge strane, temperaturska zavisnost poluširine B_{1g} moda obrnuto je srazmerna trendu kritične temperature merenih uzoraka. Doprinos predstavljenog istraživanja dosadašnjim saznanjima o ovoj relativno novoj klasi superprovodnih materijala je dvojak. Prikazani su posredni dokazi o elektron-fonon in-

terakciji kako u FeS tako moguće i u dopiranom FeSe počevši od malih koncentracija atoma sumpora.

Poslednjih godina u fokusu istraživanja je i klasa van der Valsovih magnetnih materijala. Ova klasa uključuje metale ($\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$) [23] i poluprovodnike CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) i CrX_3 ($X = \text{Cl}, \text{I}$) [24, 25, 26, 27, 28]. Karakteristična je po tome što smanjivanjem dimenzionalnosti zapreminskih kristala materijali zadržavaju svoja magnetna svojstva. Ova osobina omogućuje njihovu tehnološku primenu, ali ujedno stvara i potrebu za njihovim intenzivnim istraživanjem.

CrSiTe_3 i CrGeTe_3 su poluprovodnici čija je veličina energijskog procepa 0.4 eV i 0.7 eV, a Kirijeva temperatura 32 K, odnosno 61 K [29, 30]. U Ramanovim spektrima CrSiTe_3 (CrGeTe_3) detektovano je četiri (pet) modova, $A_g + 3E_g$ ($2A_g + 3E_g$). Pored nekonvencionalnog ponašanja energija i poluširina modova najvećeg intenziteta CrSiTe_3 uzorka ispod temperature od 180 K, jedan od modova E_g simetrije pokazuje asimetriju ka nižim energijama. S obzirom na utvrđeno prisustvo magnetnih korelacija do 150 K, ovakvo ponašanje modova može se pripisati pojačanoj spin-fonon interakciji. S druge strane, menjanje koncentracije nosilaca u poluprovodnicima može da dovede do promena u određenim fizičkim osobinama, od strukturnih promena do značajnog skoka temperature faznog prelaza. SEM analizom ustanovljeno je da se u uzorku dopiranom atomima Ge nalazi 10% vakancija i isto toliko atoma Ge, odnosno da je sastava $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$. Usled prisustva vakancija, merenjem magnetne susceptibilnosti utvrđen je pad Kirijeve temperature u ovom uzorku. U Ramanovim spektrima identifikovana su tri moda A_g i četiri moda E_g simetrije. Pored simetrijom predviđenih modova u spektrima je detektovan dodatni mod A_g simetrije. Ovaj mod se najverovatnije javlja kao posledica vakancija i njihove nehomogene raspodele na pozicijama Si/Ge atoma. Temperaturska zavisnost energija i poluširina analiziranih modova odstupaju od anharmonijskog modela ispod 210 K, i time ukazuje na prisustvo pojačane spin-fonon interakcije.

Za razliku od CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$), $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ ima višu temperaturu magnetnog prelaza (220 - 230 K). Parametri rešetke kao i temperatura magnetnog prelaza značajno variraju od koncentracije vakancija u uzorku, koja pak zavisi i od načina sinteze [31, 32, 33]. Uzorci sintetisani CVT metodom imaju manju koncentraciju vakancija i višu Kirijevu temperaturu (220-230 K) [31], dok obratno važi za one sintetisane fluks metodom i njihova temperatura prelaza je oko 150 K [34]. Četiri od ukupno osam Raman aktivnih modova detektovano je u Ramanovim spektrima, dva A_{1g} i dva E_{2g} simetrije. Vrednosti eksperimentalno dobijenih fononskih energija konzistentne su sa teorijski izračunatim vrednostima. Na temperaturi od oko 150 K primećena je nemonotona temperaturska zavisnost energija i poluširina analiziranih modova. Ovakva temperaturska zavisnost može se dovesti u vezu sa feromagnetnim faznim prelazom [34]. Dodatno, na oko 220 K, ponovo dolazi do nekonvencionalnog ponašanja fononskih karakteristika. U oba slučaja, anomalno ponašanje energija i poluširina praćeno je skokovitim promenama u elektronskom kontinuumu.

Ova doktorska disertacija podeljena je u šest poglavlja. Nakon uvoda u prvom, u drugom poglavlju opisane su teorijske osnove Ramanovog rasejanja i eksperimentalne postavke za

merenje neelastičnog rasejanja svetlosti. U trećem poglavlju opisane su fizičke osobine proučavanih materijala. Četvrto poglavlje posvećeno je dinamici rešetke FeS superprovodnika i uticaju atoma sumpora na fonone u $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). U petom poglavlju prikazani su rezultati Ramanove spektroskopije na kvazi-dvodimenzionim magnetnim materijalima, i analiziran je uticaj magnetnih fluktuacija i faznih prelaza na njihove vibracione karakteristike. Glavni zaključci istraživanja sumirani su u šestom poglavlju. Nakon ovog poglavlja nalazi se dodatak u kome je opisan MGPT metod. Disertacija se završava pregledom korišćene literature.

Glava 2 Ramanovo rasejanje

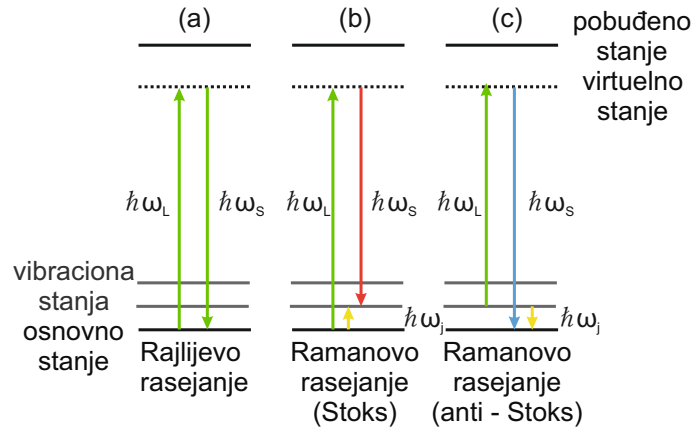
Efekat neelastičnog rasejanja svetlosti eskperimentalno je proučavan istovremeno na različitim stranama sveta. Zvaničnu potvrdu dobio je 1928. godine od strane Indijskih naučnika Ramana i Krišnana koji su pokušavali da uoče Komptonov efekat primenom svetlosti vidljivog dela spektra, očekujući vrlo slične rezultate. U eksperimentu je kao izvor korišćena sunčeva svetlost, a monohromatičnost je postignuta primenom filtera [35]. Eksperiment je dao nepredviđene rezultate u vidu pomeraja u odnosu na talasnu dužinu upadnog snopa, što je dovelo do otkrića potpuno novog efekata [36, 37, 38]. Predikciju ovog efekta prvobitno je dao Austrijski teoretičar Smekal pet godina ranije [39].

Istovremeno, u nekadašnjem Sovjetskom Savezu, Mandeljštam i Landsberg ciljano su ispitivali rasejanje svetlosti živine lampe na kristalu kvarca. Nerasejanu svetlost koja je onemogućavala detektovanje rasejane eliminisali su propuštanjem snopa kroz živinu paru [35, 40]. Rezultati Mandeljštama i Landsberga publikovani su samo tri meseca nakon rezultata indijskih naučnika, zbog čega je ovaj efekat nazvan - *Ramanov efekat*. Raman je za ovo otkriće dobio Nobelovu nagradu, 1930. godine. Treba pomenuti da postoje indicije nastale uvidom u beleške indijske i sovjetske grupe načnika da su Mandeljštam i Landsberg, svega nekoliko dana pre Ramana dobili prve rezultate. Iz tog razloga, u Rusiji se i dan danas ovaj efekat naziva *kombinacionim* rasejanjem [35].

2.1 Teorija Ramanovog rasejanja

Do Ramanovog rasejanja dolazi usled promene polarizabilnosti molekula α , odnosno susceptibilnosti kristala χ [1]. Prilikom ekscitacije uzorka snopom monohromatske svetlosti učestanosti ω_L može doći do elastičnog (*Rejljevog*) rasejanja, pri čemu je učestanost rasejane svetlosti jednaka učestanosti upadne, $\omega_L = \omega_S$. Sa manjom verovatnoćom dolazi do neelastičnog (*Ramanovog*) rasejanja jer se samo mali deo, oko 10^{-8} - 10^{-12} , fotona neelastično raseje. Ukoliko je učestanost rasejanog fotona veća od učestanosti upadnog, $\omega_S = \omega_L + \omega_j$, govorimo o *anti-Stoksovom* procesu odnosno anihilaciji fonona. U suprotnom, kada je $\omega_S = \omega_L - \omega_j$ u pitanju je *Stoksov* proces, u kome dolazi do kreacije fonona [1, 41]. Šematski prikaz procesa rasejanja dat je na Slici 2.1.

Za Ramanovo rasejanje odgovorne su elektronske ekscitacije. Upadni foton kreira par elektron-šupljina, pri čemu se fonon rasejava na ekscitovanom elektronu (ili šupljini). Proces rekombinacije elektrona i šupljine, praćen je emisijom rasejanog fonona. U ovom procesu



Slika 2.1: Šematski prikaz (a) Rejljevog i Ramanovog rasejanja u slučaju (b) Stoksovog i (c) anti-Stoksovog procesa.

zakoni održanja energije i kristalnog impulsa moraju važiti, pri čemu se zakon održanja energije odnosi samo na inicijalna i finalna stanja. Na osnovu zakona održanja kristalnog impulsa, zbog velikog intenziteta talasnog vektora fonona na ivici Brillouene zone (π/a , gde je a parametar rešetke) u odnosu na fotone vidljivog dela spektra ($k_L \approx k_S$), samo su ekscitacije iz centra Brillouene zone, odnosno Γ tačke ($q \approx 0$) opservabilne u Ramanovom eksperimentu [1, 41]. Ovo naravno važi u slučaju translaciono invarijantnih sistema kao što su kristali.

2.1.1 Klasična teorija Ramanovog rasejanja

Klasična teorija Ramanovog rasejanja zasnovana je na ideji da elektromagnetno polje upadnog snopa svetlosti, indukuje vremeski zavistan dipolni moment sistema $\mathbf{M}(t) = \sum e_i \mathbf{r}_i(t)$ [41]. Neka je $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t$ vektor električnog polja upadnog elektromagnetnog talasa. Zadržavajući se na linearnom članu, izraz za indukovani električni dipolni moment je

$$\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.1)$$

gde je α polarizabilnost molekula. U opštem slučaju pravac vektora \mathbf{M} ne poklapa se sa pravcem vektora električnog polja \mathbf{E} , i α predstavlja tenzor drugog ranga. Jednostavnosti radi, pretpostavimo da se pravac vektora \mathbf{E} poklapa sa nekim od pravaca visoke simetrije sistema, odnosno da je paralelan vektoru \mathbf{M} .

Kako polarizabilnost α , zavisi od raspodele gustine naelektrisanja ρ , $\alpha = \alpha(\rho)$, vibracijom molekula dolazi do promene ρ , a time i polarizabilnosti α . Za dovoljno male pomeraje atoma u odnosu na njihove ravnotežne položaje, α će imati linearnu zavisnost od normalne koordinate $Q = \sqrt{\mu}(u_2 - u_1)$, gde je μ redukovana masa. Ako je α_0 polarizabilnost molekula u ravnotežnom

položaju, razvojem α u Tejlorov red za male pomeraje oko ravnotežnih položaja dobija se:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (2.2)$$

Red procesa rasejanja određen je članom uz odgovarajući stepen po normalnoj koordinati Q , pa je tako proces rasejanja u prvom redu određen članom linearnim po Q , u drugom redu kvadratnim, itd [41].

Ako molekul vibrira učestanošću ω_j i $Q = Q_0 \cos \omega_j t$, polarizabilnost je:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos \omega_j t \quad (2.3)$$

Zamenom izraza za polarizabilnost (2.3) u izraz za dipolni moment (2.1) a zatim i trigonometrijskom transformacijom dobijenog izraza dipolni moment postaje:

$$\mathbf{M}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_j t \cos \omega_L \quad (2.4)$$

$$\mathbf{M}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 [\cos(\omega_L - \omega_j)t + \cos(\omega_L + \omega_j)t] \quad (2.5)$$

Na osnovu izraza (2.5) može se zaključiti da pored toga što indukovani dipolni moment vibrira učestanošću ω_L , vibrira i učestanošću $\omega_L \pm \omega_j$, usled toga što vibracije atoma modulišu polarizabilnost α [41].

Prema klasičnoj teoriji, intenzitet zračenja koje emituje dipolni moment $\mathbf{M}(t)$ u prostorni ugao $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$

$$dI(t) = \frac{d\Omega}{4\pi c^3} \sin^2 \theta |\ddot{\mathbf{M}}(t)|^2 \quad (2.6)$$

po jediničnom prostornom uglu $d\Omega$ je:

$$I(t) = \frac{1}{4\pi c^3} \sin^2 \theta |\ddot{\mathbf{M}}(t)|^2 = A |\ddot{\mathbf{M}}(t)|^2 \quad (2.7)$$

Integracijom izraza (2.7) po θ i ϕ , intenzitet zračenja koje se emituje u prostorni ugao 4π je:

$$\hat{I}(t) = \frac{2}{3c^3} |\ddot{\mathbf{M}}(t)|^2. \quad (2.8)$$

Dalje je, koristeći (2.5), (2.6) i (2.8), intenzitet rasejane svetlosti po jediničnom prostornom uglu:

$$I(t) = AE_0^2 [k_0^2 \cos^2 \omega_L t + k_1^2 \cos^2(\omega_L - \omega_j)t + k_2^2 \cos^2(\omega_L + \omega_j)t] \quad (2.9)$$

gde je:

$$k_0^2 = \alpha_0^2 \omega_L^4 \quad (2.10a)$$

$$k_1^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 (\omega_L - \omega_j)^4 \quad (2.10b)$$

$$k_1^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 Q_0^2 (\omega_L + \omega_j)^4 \quad (2.10c)$$

Mešoviti članovi u izrazu (2.9) su izostavljeni s obzirom na to da se snaga zračenja u srednjem anulira u dovoljno dugim vremenskim intervalima, odnosno:

$$I = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau I(t) dt = \frac{1}{2} A E_0^2 (k_0^2 + k_1^2 + k_2^2) \quad (2.11)$$

Na osnovu izraza za intenzitet rasejane svetlosti (2.9) vidi se da će rasejana svetlost oscilovati učestanošću ω_L i $\omega_L \pm \omega_S$ [41]. Furije transformacijom dipolnog momenta $\mathbf{M}(t)$, uz korišćenje izraza (2.7), definisana je snaga zračenja:

$$P(\omega) = A \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{2}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} |\ddot{\mathbf{M}}(t) e^{-i\omega t} dt|^2 \quad (2.12a)$$

$$P(\omega) = \pi A E_0^2 (k_0^2 \delta(\omega - \omega_L) + k_1^2 \delta(\omega - (\omega_L - \omega_j)) + k_2^2 \delta(\omega - (\omega_L + \omega_j))) \quad (2.12b)$$

Na osnovu ovog izraza, intenzitet rasejanja (2.11) postaje:

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty P(\omega) d\omega \quad (2.13)$$

Prvi član u izrazu (2.12b) predstavlja izraz za elastično odnosno *Rejljevo* rasejanje, dok drugi i treći člana odgovaraju neelastičnom *Ramanovom* procesu, *Stoksovom* i *anti-Stoksovom*, respektivno [41].

Klasična teorija na dobar način predviđa pojavu Stoksove i anti-Stoksove linije u Ramanovim spektrima, ali ne i njihov odnos intenziteta [41]. Naime, eksperimentalno je utvrđeno da Stoksova linija ima jači intenzitet od anti-Stoksove, dok se na osnovu izraza (2.10) i (2.11) dobija da je taj odnos manji od jedinice, odnosno, da je anti-Stoksova linija jačeg intenziteta:

$$\frac{I_{Stoks}}{I_{anti-Stoks}} = \frac{(\omega_L - \omega_j)^4}{(\omega_L + \omega_j)^4} \quad (2.14)$$

Ova nekonzistentnost klasične teorije i eksperimentalnih rezultata razjašnjena je kvantnim pristupom teoriji Ramanovog rasejanja.

U kristalima atomi neprekidno vibriraju oko svojih ravnotežnih položaja, a u zavisnosti od broja i vrste atoma u elementarnoj ćeliji i simetrije njihovih položaja, javljaju se različite kombinacije pomeraja u kristalnoj rešetki koje se nazivaju normalne koordinate vibracija ili normalni modovi [1]. U kristalima postoji $3N - 3$ normalnih koordinata u zavisnosti od broja atoma N u elementarnoj ćeliji. Ukoliko dolazi do promene dielektrične propustljivosti ma-

terijala, normalni mod je infracrveno aktivan, dok se usled promene susceptibilnosti kristala javljaju Raman aktivni modovi. Zavisno od simetrije elementarne ćelije kristala, normalni modovi mogu biti i istovremeno infracrveno i Raman aktivni, u slučaju sistema koji nemaju centar inverzije, a mogu biti i optički neaktivni [1]. Dakle, umesto polarizabilnosti, kod kristala se razmatra tenzor susceptibilnosti χ . Razvoj ovog tenzora po normalnim koordinatama Q_k je oblika [1, 41]:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^{(0)} + \sum_k \chi_{ij,k} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k',k''} \chi_{ij,k',k''} Q_{k'} Q_{k''} + \dots \quad (2.15)$$

Promena komponente tenzora susceptibilnosti za normalnu koordinatu Q_k definiše se kao:

$$\Delta\chi_{ij,k} = \chi_{ij,k} Q_k = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (2.16)$$

a u matičnom obliku:

$$R = \delta\chi^{(k)} = \begin{pmatrix} \chi_{xx,k} & \chi_{xy,k} & \chi_{xz,k} \\ \chi_{yx,k} & \chi_{yy,k} & \chi_{yz,k} \\ \chi_{zx,k} & \chi_{zy,k} & \chi_{zz,k} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

gde je R Ramanov tenzor drugog reda. Intenzitet rasejane svetlosti I proporcionalan je:

$$I \propto |\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|^2, \quad (2.18)$$

gde su \mathbf{e}_S i \mathbf{e}_L jedinični vektori polarizacije rasejane i upadne svetlosti. Relacija

$$|\mathbf{e}_S \cdot R \cdot \mathbf{e}_L|^2 \neq 0 \quad (2.19)$$

predstavlja selekciona pravila za Ramanovo rasejanje [1]. Dakle u zavisnosti od geometrije rasejanja i od toga da li je neka od komponenti Ramanovog tenzora različita od nule, normalni mod je Raman aktivan.

2.1.2 Kvantna teorija Ramanovog rasejanja

U terminima teorije čestica, Rejljevo rasejanje odgovara elastičnom sudaru fotona i kristala, dok Ramanovo rasejanje odogovara neelastičnom, pri čemu foton ili gubi (Stoksov proces) ili dobija (anti-Stoksov proces) jedan ili više kvanata vibracione energije. Proces rasejanja prvog reda uključuje samo jedan fonon i opisan je linearnim članom po normalnim koordinatama Q_k u izrazu (2.15). U procesu rasejanja drugog reda učestvuju dva fonona, i opisan je članom uz $Q_{k'} Q_{k''}$ u relaciji (2.15) [41].

Neka (ω_L, \mathbf{k}_L) određuje upadni foton, učestanosti ω_L i talasnog vektora \mathbf{k}_L , (ω_S, \mathbf{k}_S) rasejani foton i (ω_j, \mathbf{q}) fonon u procesu prvog reda. Na osnovu zakona održanja energije i kristalnog

impulsa u inicijalnom i finalnom stanju za Rejljevo rasejanje važi:

$$\omega_L = \omega_S \quad (2.20a)$$

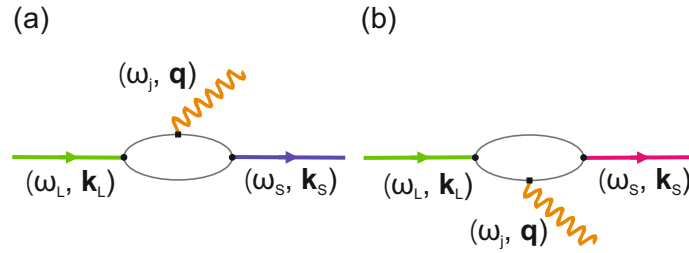
$$k_L = k_S, \quad (2.20b)$$

dok za Ramanovo rasejanje važi:

$$\omega_L = \omega_S \pm \omega_j(\mathbf{q}) \quad (2.21a)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S \pm \mathbf{q} \quad (2.21b)$$

gde znak "+" odgovara Stoksovom procesu prilikom kog dolazi do kreacije fonona, dok znak "-" odgovara anti-Stoksovom procesu, odnosno procesu anihilacije fonona [41]. Fajnmanovi dijagrami ovih procesa prikazani su na Slici 2.2.



Slika 2.2: Fajnmanov diagram (a) Stoksovog i (b) anti-Stoksovog procesa.

Kako je $\omega_L \gg \omega_j(\mathbf{q})$, na osnovu zakona održanja energije (2.21a) $\omega_L \approx \omega_S$. Na osnovu talasnih dužina upadne i rasejane svetlosti $\lambda_{L,S} = \lambda_0/n(\omega_{L,S})$, gde je $\lambda_0 = c/\nu$ talasna dužina u vakuumu a n indeks prelamanja, za talasne vektore upadne i rasejane svetlosti u kristalu $k_{L,S} = 2\pi/\lambda_{L,S}$ dobijamo $k_{L,S} = n(\omega_{L,S})\omega_{L,S}/c$. Uzevši u obzir da je $\omega_L \approx \omega_S$, za talasne vektore upadne i rasejane svetlosti važi $k_L \approx k_S$ [1].

Dalje je $\lambda_{L,S} \gg a$, gde je a parametar rešetke, pa je intenzitet talasnih vektora upadne i rasejane svetlosti mnogo manji od onog sa ivice zone, tj. $k_{L,S} \ll \pi/a$. Sada se na osnovu zakona održanja kristalnog impulsa može zaključiti da je $q_j \ll \pi/a$, tj. da su u Ramanovom procesu prvog reda opservabilni samo fononi za koje je $q \approx 0$, odnosno iz Γ tačke Brillouene zone [1, 41].

Kvantna teorija Ramanovog rasejanja objašnjava nekonzistentnosti eksperimenta i teorijske predikcije odnosa intenziteta Stoksove i anti-Stoksove linije. Naime, u Stoksovom procesu sistem apsorbuje energiju, i nakon prelaska na virtuelni nivo prelazi u prvo pobuđeno vibraciono stanje. Energija rasejanog fotona je u ovom procesu manja od energije upadnog. Obratno važi za anti-Stoksov proces, sistem gubi energiju i energija rasejanog fotona veća je od energije upadnog.

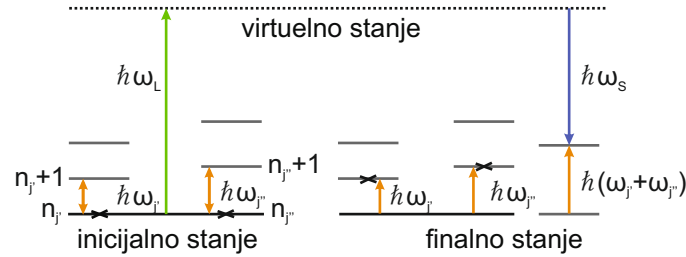
Na osnovu Boze-Ajnštajnovne statistike za popunjenost nivoa, odnos intenziteta Stoksove i anti-Stoksove linije proporcionalan je izrazu (2.22) koji je znatno veći od jedinice:

$$\frac{I_{Stoks}}{I_{anti-Stoks}} \propto \left(\frac{\omega_L - \omega_j}{\omega_L + \omega_j} \right)^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \right) \quad (2.22)$$

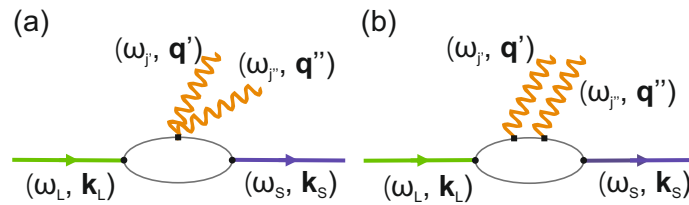
U procesu rasejanja drugog reda upadni foton (ω_L, \mathbf{k}_L) ekscituje sistem iz inicijalnog vibracionog i elektronskog stanja u virtuelno. Sistem tada emituje foton (ω_S, \mathbf{k}_S) pri čemu dolazi do prelaza iz virtuelnog u finalno elektronsko i vibraciono stanje koje se od inicijalnog razlikuje za dva kvanta vibracione energije. Ukoliko su u pitanju optički fononi govorimo o Ramanovom rasejanju drugog reda. U ovom procesu mogu učestvovati fononi u različitim kvantnim stanjima, i tada govorimo o *kombinaciji*, ili fononi u istom kvantnom stanju, odnosno *overtonovi*. U slučaju kombinacije, učestanosti $\omega_{j'} \pm \omega_{j''}$ između inicijalnog i finalnog stanja vibracioni kvantni brojevi menjaju se kao $n_{j'} \rightarrow n_{j'} \pm 1$ i $n_{j''} \rightarrow n_{j''} \pm 1$, a u slučaju overtona učestanosti $2\omega_j$ kao $n_j \rightarrow n_j \pm 2$. Šematski prikaz prelaza Stoksovog procesa prikazan je na Slici 2.3. Zakon održanja energije i kristalnog impulsa sada su oblika [41]:

$$\omega_L = \omega_S \pm \omega_{j'}(\mathbf{q}') \pm \omega_{j''}(\mathbf{q}'') \quad (2.23a)$$

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S \pm \mathbf{q}_{j'} \pm \mathbf{q}_{j''} \quad (2.23b)$$



Slika 2.3: Šematski prikaz prelaza u dvofononskom Stoksovom procesu [41].



Slika 2.4: Fejnmanovi diagrami (a) direktnog i (b) indirektnog procesa rasejanja drugog reda.

Kao i u slučaju rasejanja prvog reda je $k_L \approx k_S \ll \pi/a$. U Stoksovom procesu drugog reda ($\omega_S < \omega_L$) dolazi do kreacije dva fonona, $(\omega_{j'}, \mathbf{q}')$ i $(\omega_{j''}, \mathbf{q}'')$, ili kreacije jednog fonona

i anihilacije fonona niže energije. U anti-Stoksovom procesu drugog reda ($\omega_S > \omega_L$), može doći do anihilacije dva fonona ili anihilacije jednog fonona i kreacije fonona niže energije. Na osnovu (2.23b) zaključuje se da u Ramanovom procesu drugog reda učestvuju samo fononi iz prve Brillueneve zone. Do rasejanja drugog reda može doći na direktan ili indirektan način. U prvom slučaju, svetlost se direktno rasejava na $Q_{k'}$ i $Q_{k''}$, pri čemu dolazi do promene u polarizabilnosti drugog reda, opisane trećim članom u izrazu (2.15). Kada je u pitanju indirektan proces, dolazi do anharmonijskog sprežanja u prvom redu Raman aktivnih fonona koji u stvari predstavljaju međustanja u ovakvoj vrsti procesa. Fajnmanovi diagrami obe vrste procesa drugog reda prikazani su na Slici 2.4 [41].

2.1.3 Uticaj temperature na Raman aktivne fonone

U realnom kristalu, za razliku od izotropnih harmonijskih sistema, u kojima fononi međusobno ne interaguju i mogu dugo živeti, optički fononi razmenjuju energiju među sobom i sa drugim ekscitacijama. Usled fonon-fonon interakcija dolazi do neravnotežne populacije i raspada fonona na fonone niže energije ili rasejanja na termalnim fononima pri čemu se javljaju modovi na različitim energijama [1]. Ove interakcije opisuju se svojsvenom energijom fonona, kompleksnom veličinom koja se može zapisati u obliku [1]:

$$\Sigma = \Delta(\omega) - i\Gamma(\omega), \quad (2.24)$$

gde je $\Delta(\omega)$ promena fononske učestanosti a Γ širina, obrnuto proporcionalna vremenu života fonona ($\Gamma \sim 1/\tau$) [1, 42]. Temperaturska zavisnost učestanosti Raman aktivnog moda može se predstaviti kao:

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta(T), \quad (2.25)$$

gde ω_0 predstavlja učestanost moda na apsolutnoj nuli, dok promena učestanosti Δ potiče od dva doprinosa čisto zapreminskog, koji se manifestuje kroz termalno širenje i čisto temperaturskog, koji potiče od anharmonijskog efekta. Doprinos ovih mehanizama promeni učestanosti dat je izrazom:

$$\Delta(T) = \Delta^V + \Delta^A, \quad (2.26)$$

Prvi član u jednačini (2.26) dat je izrazom (2.27a), u kom γ i α označavaju Grunajzenov parametar moda i koeficijent toplotnog širenja. Grunajzenov parametar γ opisuje promenu učestanosti ramanskog moda prilikom izotropnog naprežanja u kristalu, $\gamma = -(\partial \ln \nu / \partial \ln V)_T$, gde je ν učestanost a V zapremina kristala. Efekat termalnog širenja dovodi samo do promene učestanosti datog moda, ne i njegove širine. S tim razlogom se član (2.27a) naziva i kvazi-harmonijski doprinos, odnosno čisto zapreminski doprinos. Kod većine materijala ovaj član je negativan jer efekat termalnog širenja dovodi do širenja kristalne rešetke i omekšavanja modova,

odnosno pomeraja ka nižim energijama [1].

Anharmonijski član Δ^A potiče od fonon-fonon interakcija, odnosno trofononskih i četvorofononskih procesa. U trofononskim procesima dolazi do raspada fonona ili sudara termalnih fonona pri čemu nastaju novi fononi. Analogno, četvorofononski procesi dovode do raspada fonona na tri fonona niže energije ili opet, sudara termalnih fonona i nastanka novih. Zadržavajući se na trofononskim procesima, ovaj član dat je izrazom (2.27b) koji je uvek negativan jer ovi procesi dovode do negativnog pomeraja učestanosti. ω_0 , Γ_0 i λ_{ph-ph} u izrazima (2.27b) i (2.27a) oznaka su za učestanost, konstantu anharmoničnosti, tj. širinu datog moda na $T = 0$ K i parametar fonon-fonon interakcije [1].

$$\Delta^V = \omega_0 \left[e^{(-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT')} - 1 \right] \quad (2.27a)$$

$$\Delta^A = -\frac{\Gamma_0^2}{2\omega_0} \left(1 + \frac{4\lambda_{ph-ph}}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1} \right) \quad (2.27b)$$

Temperaturska zavisnost širine datog moda zavisi samo od anharmoničnosti i data je izrazom:

$$\Gamma = \Gamma_0 \left(1 + \frac{2\lambda_{ph-ph}}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1} \right) \quad (2.28)$$

2.2 Oblici spektralnih linija

Rekombinacijom pri prelasku elektrona iz pobuđenog u osnovno stanje dolazi do zračenja, pri čemu ekscitacija ima određeno vreme života i događa se sa određenom verovatnoćom. Formalno, spektralna svetlost može se smatrati zračenjem prigušenog harmonijskog oscilatora. U klasičnoj teoriji prigušeni harmonijski oscilator emituje električno polje dato vremenski zavisnom diferencijalnom jednačinom:

$$\ddot{E} + \Gamma \dot{E} + \omega_0^2 E = 0, \quad (2.29)$$

čije su svojstvene vrednosti:

$$\alpha_{1,2} = -\frac{\Gamma}{2} \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (2.30)$$

tako da je njeno opšte kompleksno rešenje linearna kombinacija $e^{\alpha_1 t}$ i $e^{\alpha_2 t}$, sa kompleksnim koeficijentima [43]. Kako se polje opisuje realnim delom ove funkcije, imamo da je:

$$E = C_1 e^{-\Gamma t/2} \cos \omega t + C_2 e^{-\Gamma t/2} \sin \omega t, \quad (2.31)$$

gde je $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2/4}$. Da bi oscilovanje bilo prigušeno, mora važiti $\Gamma/2 < \omega_0$, pri čemu se koeficijenti $C_{1,2}$ iz jednačine (2.31) određuju na osnovu graničnih uslova. U slučaju električnog

polja koje dostiže svoj maksimum i čiji je izvod jednak nuli u početnom trenutku, $t = 0$, rešenje je oblika [43]:

$$E = E_0 e^{-\Gamma t/2} \left[\cos \omega t + \frac{\Gamma}{2\omega} \sin \omega t \right]. \quad (2.32)$$

Restrikcijom uslova na $E = 0$, za $t < 0$, ova jednačina postaje:

$$E = E_0 e^{-\Gamma t/2} \cos \omega t. \quad (2.33)$$

Treba napomenuti da funkcija (2.33) nije rešenje (2.29) ali je matematički pogodnija za opisivanje energetskog spektra prigušenih oscilacija. Spektar bilo koje vremenski zavisne funkcije dobija se njenom Furije transformacijom. S obzirom na to da funkcija (2.33) trpi skok u tački $t = 0$, njen spektar je dosta komplikovan pa se za opis prigušenih oscilacija koristi kompleksan oblik (i dalje uz restrikciju $E = 0$ za $t < 0$)[43]:

$$E = E_0 e^{-\Gamma t/2} e^{i\omega t}. \quad (2.34)$$

Označavanjem učestanosti prigušenih oscilacija ω sa ω_0 jednostavnosti radi, Furije transformacijom (2.34), spektar je oblika [43]:

$$E(f) = \int_0^\infty E_0 e^{-\Gamma t/2} e^{i\omega_0 t} e^{-i2\pi f t} dt = \frac{E_0}{\Gamma/2 + i2\pi(f - f_0)}. \quad (2.35)$$

Eksperimentalno, raspodela učestanosti dobija se na osnovu intenziteta zračenja $S(f)$, koji se definiše kao kvadrat opsega učestanosti. U terminima ugaonih učestanosti, intenzitet zračenja koje emituje prigušeni oscilator je:

$$S(\omega) = E(\omega)E^*(\omega) = \frac{E_0^2}{(\Gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.36)$$

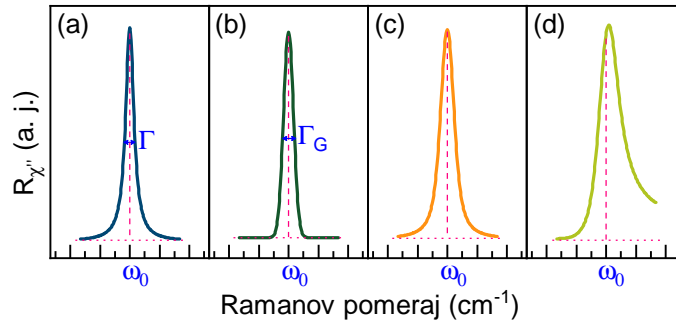
Ovaj profil spektralne linije naziva se Lorencov ili još i prirodni (Slika 2.5 (a)) [43]. Širina Lorencove linije određena je parametrom $\Gamma = 2\pi/\tau$, koji predstavlja meru neodređenosti učestanosti ω , gde je τ vreme života oscilacije. Normiran na jedinicu intenzitet zračenja može se zapisati kao [43]:

$$I_L(\omega - \omega_0) = \frac{\Gamma/2\pi}{(\Gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (2.37)$$

Pored Lorencovog profila, u spektroskopskim tehnikama koriste se i drugi oblici spektralnih linija. Kada je raspodela energija koju emituje oscilator statistički raspodeljena dolazi do širenja spektralne linije i u tom slučaju koristi se Gausova raspodela [43]. Gausov profil spektralne linije je oblika:

$$I_G(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}}, \text{ gde je } \sigma = \frac{\Gamma_G^2}{8 \ln 2} \quad (2.38)$$

U izrazu (2.38), Γ_G ponovo predstavlja poluširinu, dok je σ^2 varijansa, odnosno disperzija Gausove raspodele (Slika 2.5 (b)). Pored ovih oblika spektralnih linija koristi se još i Voitov profil [43]. Voitov profil linije (Slika 2.5 (c)) predstavlja konvoluciju linija Gausovog i Lorencovog profila. U eksperimentima rasejanja, često linija izvora koji se koristi za pobudu sistema ima sopstvenu širinu, koja doprinosi širini linije koja potiče od rasejanja na sistemu, odnosno javlja se instrumentalno širenje. Instrumentalnom širenju odgovara Gausov profil linije. Dekonvolucijom Voitove linije dobija se prava poluširina linije koja potiče od sistema.



Slika 2.5: (a) Lorencov, (b) Gausov, (c) Voitov i (d) Fano profil spektralne linije.

Fano profil (Slika 2.5 (d)) koristi se kada se u ramanskim spektrima javljaju linije asimetričnog oblika. Da bi se primenila u analizi neophodna je interakcija između kontinualnih (elektronskih) i diskretnih (fononskih) ekscitacija [43, 44, 45]. Najjednostavniji oblik ove linije je:

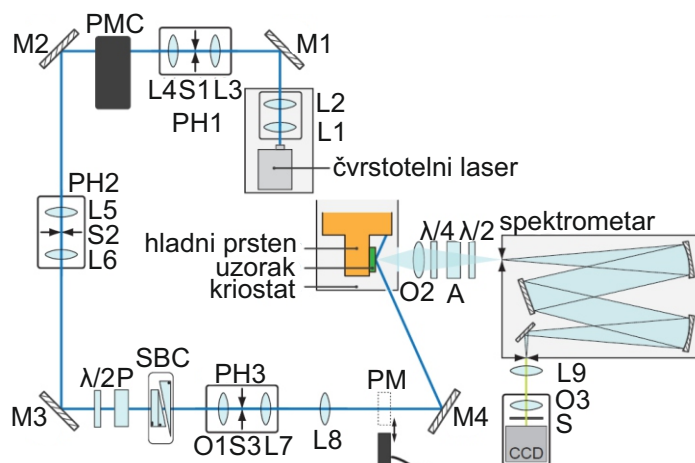
$$I_F(\omega - \omega_0) = C \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon}, \text{ gde je } \varepsilon = \frac{\omega - \omega_0}{\Gamma} \quad (2.39)$$

U ovom izrazu ω_0 predstavlja čistu fononsku učestanost, Γ poluširinu, dok je q parametar asimetrije.

2.3 Eksperiment

U ovom poglavlju ukratko će biti opisane komponente i ramanski spektrometri korišćeni u eksperimentima na osnovu kojih su dobijeni rezultati predstavljeni u narednim poglavljima. Kao ekscitacioni izvori korišćeni su čvrstotelni laseri Coherent Verdi G i Coherent GENESIS, koji emituju zelenu liniju talasne dužine 532 nm i žutu liniju talasne dužine 575 nm.

Emitovana svetlost se optičkim putem usmerava na uzorak. Optički put se može sastojati iz velikog broja komponenti, sa ciljem da se iz emitovanog laserskog snopa eliminišu divergentne komponente i potisnu plazma linije. Primer optičkog puta prikazan je na Slici 2.6. Emitovana svetlost filtrira se najpre kroz filter PH1. Monohromator sa prizmom (PMC) otklanja ostatak plazma linija i razlaže svetlost. Razložena svetlost se zatim projektuje na otvor kroz koji prolazi samo svetlost određene talasne dužine. Filter PH2 oblikuje snop i uklanja divergentne komponente snopa. Prepolarisani snop kontroliše se pomoću $\lambda/2$ pločice u odnosu na polarizaciju određenu Glen-Tompson polarizatorom (P). Polarizacija upadne svetlosti ima

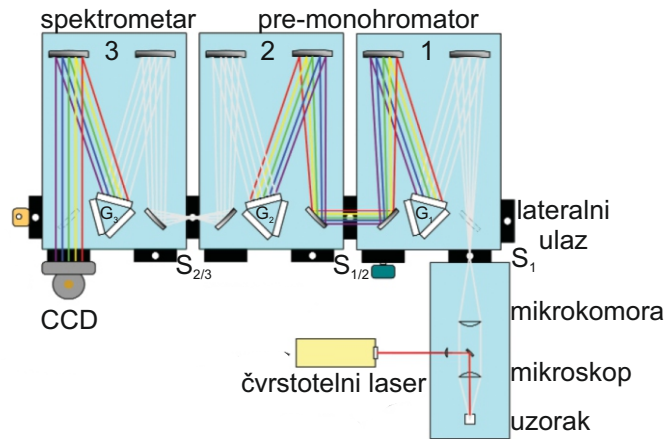


Slika 2.6: Šematski prikaz optičkog puta u eksperimentalnoj postavci za Ramanovo rasejanje koja se nalazi na Valter Majsner institutu u Minhenu. Korišćenjem ove eksperimentalne postavke ispitivan je tetragonalni FeS. Preuzeto iz [46].

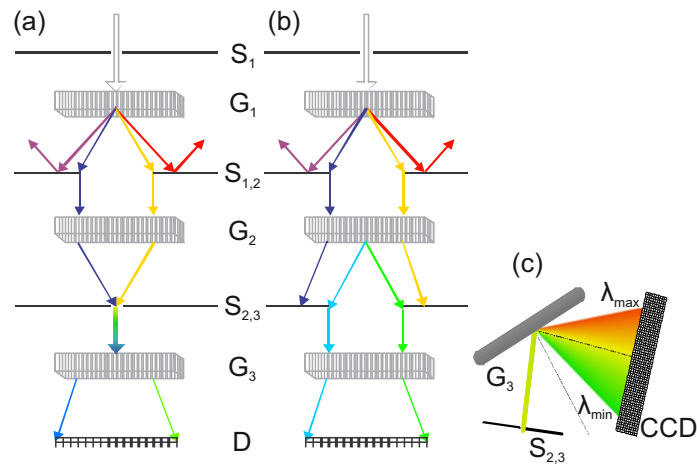
veliku ulogu u ovom tipu eksperimenta i određuje se kombinovanjem Glen-Tompson polarizatora i Soleil-Babinet kompenzatora (SBC). Prostorni filter PH3 obezbeđuje otklanjanje efekata interferencije polarizatora i Gausov profil laserske linije. Polarizovana "pročišćena" svetlost usmerena je na uzorak pod uglom od 66° , odakle se neelastično rasjena svetlost pomoću sočiva sakuplja i odvodi u spektrometar [46].

Laserski snop se može usmeravati na uzorak i uz pomoć konfokalnog mikroskopa, čime se omogućava fokusiranje laserskog snopa na uzorku od nekoliko μm a time i rad sa veoma malim uzorcima. Neelastično rasejana svetlost se istim mikroskopom sakuplja i odvodi u spektrometar. Ovakva eksperimentalna konfiguracija naziva se konfiguracija rasejanja unazad (backscattering) i takođe je korišćena tokom izrade ove disertacije. Eksperimentalna konfiguracija, uključujući polarizaciju upadnog i rasejanog snopa, kao i orijentaciju samog uzorka igra veliku ulogu u eksperimentima Ramanovog rasejanja i utiče na selekciona pravila. S obzirom na prirodu uzoraka, eksperimenti su rađeni u kriogenoj sredini sa helijumskim sistemom hlađenja, čime su omogućena merenja na temperaturama od 2 do 300 K, i u visokom vakuumu od 10^{-5} do 10^{-6} mbar.

Pri izradi ove disertacije, korišćeni su Jobin Yvon T64000, Tri Vista 557 trostepeni raman-ski sistemi i dvostepeni monohromator Jobin Yvon U1000. Trostepeni sistemi sastoje se iz dvostepenog pre-monohromatora i spektrometra (Slika 2.7) i mogu da rade u oduzimajućem i sabirajućem režimu. U oduzimajućem režimu (Slika 2.8 (a)), polihromatska svetlost ulazi u prvi stepen monohromatora kroz otvor S_1 , i razlaže se po talasnim dužinama na rešetki G_1 , odakle se sistemom ogledala usmerava na otvor $S_{1/2}$ i ulazi u drugi stepen pre-monohromatora. Uloga otvora $S_{1/2}$ je da selektuje određeni opseg talasnih dužina koji će propustiti u drugi stepen premonohromatora, i time eliminiše elastično rasejanu svetlost. Rešetka G_2 rekombinuje neelastično rasjanu svetlost ponovo u polihromatsku, koja kroz $S_{2/3}$ prolazi u spektrometar gde se uz pomoć rešetke G_3 razlaže i sistemom ogledala usmerava na lateralni izlaz. Ovde se nee-



Slika 2.7: Šematski prikaz trostepenog Raman sistema TriVista 557 koji se nalazi u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu. Na ovom sistemu dobijen je deo rezultata vezan za FeS, seriju uzoraka $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), kao i rezultati Ramanovog rasejanja na van der Valsovim magnetnim materijalima. Preuzeto iz [47].



Slika 2.8: Šematski prikaz (a) oduzimajućeg i (b) sabirajućeg režima rada spektrometra. (c) Razlaganje svetlosti rešetkom G3. Preuzeto iz [47].

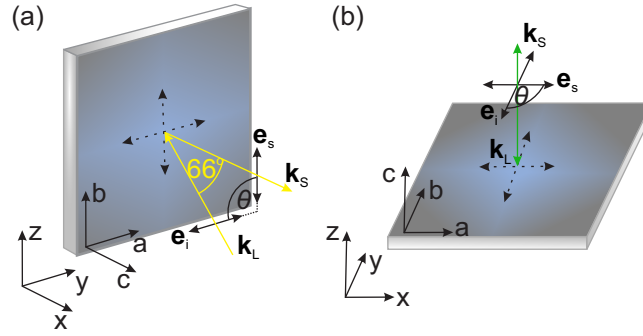
lastično rasejana svetlost detektuje uz pomoć CCD detektora (Slika 2.8 (c)), koji optički signal pretvara u električni. Kod TriVista 557 sistema, oduzimajući režim postiže se tako što rešetka G2 rotira za isti ugao ali u suprotnom smeru u odnosu na rešetku G1, dok se kod sistema Jobin Yvon T64000 propušteni snop sistemom ogledala invertuje pre nego što padne na rešetku G2.

U sabirajućem režimu (Slika 2.8 (b)) rešetka G2 razlaže već razloženu svetlost propuštenu kroz prvi stepen pre-monohromatora. Glavna karakteristika sabirajućeg režima je visoka spektralna rezolucija. S druge strane oduzimajući režim omogućava detekciju niskoenergetskih ekscitacija i potiskivanje „zalutale svetlosti” zbog čega se i više koristi.

Dvostepeni sistem Jobin Yvon U1000 funkcioniše u sabirajućem režimu na analogan način kao i pre-monohromator trostepenih sistema.

2.4 Simetrijska analiza

Kao što je već rečeno u Poglavlju 2.1.1 i 2.3, opservabilnost Raman aktivnih modova u visokosimetričnim sistemima kao što su kristali jako zavisi od geometrije rasejanja. Detekcija i ponašanje modova zavisi od orijentacije kristala u odnosu na laboratorijski koordinatni sistem, kao i ugla između vektora polarizacije upadne i rasejane svetlosti jednoznačno definiše simetriju vibracije i njenu asignaciju.



Slika 2.9: Šematski prikaz geometrije rasejanja (a) pod pseudo-Brusterovim uglom i (b) unazad ($\phi = 0$). Ugao između vektora polarizacije upadne i rasejane svetlosti označen je sa $\theta = \angle(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_S)$.

Na osnovu prostorne grupe simetrije kristala i pozicione simetrije atoma u elementarnoj ćeliji moguće je utvrditi Raman aktivne modove i njima odgovarajuće tenzore. Relaciju (2.18) moguće je veoma jednostavno proširiti u terminima ugla rotacije kristala u odnosu na laboratorijski koordinatni sistem. Ako sa R_ϕ označimo matricu rotacije oko glavne kristalografske c ose, relacija (2.18) postaje:

$$I \propto |\mathbf{e}_S \cdot (R_\phi^T \cdot R \cdot R_\phi) \cdot \mathbf{e}_L|^2 \quad (2.40)$$

Analogno izrazu (2.18), da bi mod bio opservabilan, desna strana relacije (2.40) mora biti različita od nule.

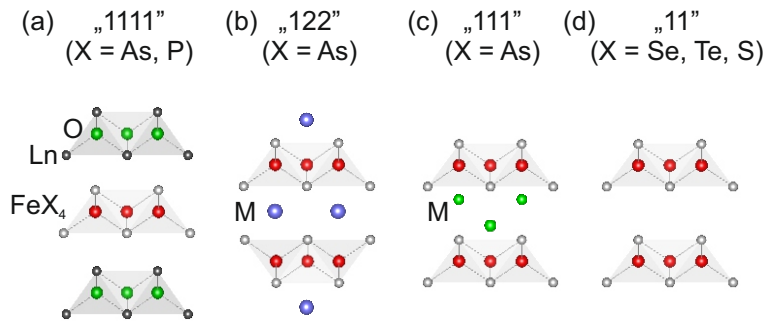
Na Slici 2.9 prikazane su geometrije rasejanja (a) pod pseudo-Brusterovim uglom i (b) unazad, u ukštenoj polarizaciji ($\theta = \angle(\mathbf{e}_L, \mathbf{e}_S) = 90^\circ$) kada se ose kristala i laboratorijskog sistema poklapaju ($\phi = 0$). U prvom slučaju generalno je moguće detektovati više fonona nego u geometriji rasejanja u nazad. Naime, kada je ravan na koju se usmeravaju fotoni ab kristalografska ravan, fononi čiji Ramanov tenzor sadrži samo z komponente u geometriji rasejanja unazad ne mogu biti detektovani. Takođe, ukoliko Ramanov tenzor sadrži samo dijagonalne komponente, opservabilan je isključivo u paralelnoj polarizaciji ($\theta = 0^\circ$). Naravno, detekcija fonona čak i u slučaju kada su selekcionih pravila ispunjena, značajno zavisi od samog uzorka, svetlosnog izvora, kalibracije i rezolucije instrumenta.

Glava 3 Materijali

3.1 Superprovodnici na bazi gvožđa

Otkriće superprovodnosti u prvom superprovodniku na bazi gvožđa LaFePO na kritičnoj temperaturi $T_c = 5$ K [4] iznenadilo je naučnu javnost i dovelo do ekspanzije u sintezi i karakterizaciji ovih materijala. Sinteza izostrukturnog materijala LaFeAsO imala je veliki uticaj na razvoj ove oblasti fizike kondenzovanog stanja materije. Naime, dopiranjem ovog materijala atomima fluora kritična temperatura na kojoj dolazi do superprovodne faze bila je znatno viša u odnosu na LaFePO (26 K) [5]. Ovo je bio začetak klase „1111” superprovodnika na bazi gvožđa koji je podstakao dalja istraživanja i sintezu superprovodnika sve viših kritičnih temperatura. Nakon toga slede klase pniktida (FePn), „122” ($\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$) [48] i „111” [49], zatim halkogenida (FeCh) „11” [50], „21311” klasa ($\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{FePn}$) [51] i „122*” ($\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ gde je $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$) [6].

3.1.1 Kristalna strutura i fazni prelazi



Slika 3.1: Kristalna struktura klase (a) „1111” (Ln = La, Pr, Ce, Nd, Sm, Gd, Sr, Ca), (b) „122” (M = Ba, Sr, Ca, Eu), (c) „111” (M = Li, Na) i (d) „11” superprovodnika na bazi gvožđa.

Generalno, svaku klasu superprovodnika na bazi gvožđa karakteriše tetragonalna kristalna struktura u normalnoj fazi. Kristalna rešetka sastoji se od FeX_4 (X = Pn, Ch) tetraedarskih ravni između odgovarajućih slojeva metala i/ili oksida zavisno od klase. Kristalna struktura prve četiri klase prikazana je na Slici 3.1. Klase „1111”, „111”, „11” i „21311” opisuju se istom prostornom grupom simetrije $P4/nmm$, dok klasama „122” i „122*” odgovaraju $I4/nmm$, odnosno $I4/m$ [6]. Kod velikog broja superprovodnika na bazi gvožđa obično na tempera-

turama višim od T_c dolazi do narušenja simetrije koje, u nekim slučajevima, koegzistira sa dugodometnim magnetnim uređenjem. Ispostavilo se i da dopiranje ovih materijala elektronima ili šupljinama ima velikog uticaja na porast kritične temperature T_c .

Kod nedopiranih članova klase „1111” najpre dolazi do narušenja tetragonalne simetrije u ortorombičnu. Na temperaturama nižim od temperature strukturnog faznog prelaza javlja se magnetno uređenje (spinske gustine talasa - SDW) ($T_S > T_{SDW}$). Izuzetak je GdFeAsO kod kog se ne javlja SDW stanje [6]. Dopiranjem elektronima najčešće dolazi do porasta kritične temperature, za šta je primer pomenut na početku ovog poglavlja LaFeAsO_{0.88}F_{0.12} ($T_c = 26$ K).

Za razliku od „1111” klase, strukturni i magnetni fazni prelaz se javljaju na istim temperaturama u nedopiranim MFe₂As₂ (M = Ba, Sr, Ca, Eu) iz „122” klase. Dopiranjem na mestu metala ili pniktogena ovi prelazi se razdvajaju. Dopiranjem elektronima (Fe), šupljinama (M), ili izoelektronskim dopiranjem (As) dolazi do drastičnog porasta kritične temperature [6].

Prisustvo vakancija u Li_{1-y}FeAs („111” klasa) uzrokuje opadanje kritične temperature, kao i dopiranje elektronima polikristala LiFe_{1-x}(Co, Ni)_xAs za oko 10 K za $x = 0.1$ [52]. Ovo je potvrđeno i eksperimentima na monokristalu LiFe_{0.95}Co_{0.05}As sa izmerenom $T_c = 11$ K [6, 53].

Materijali „11” klase, proučavani su u okviru ove distertacije, pa će njihovim karakteristikama biti posebno posvećeno sledeće poglavlje.

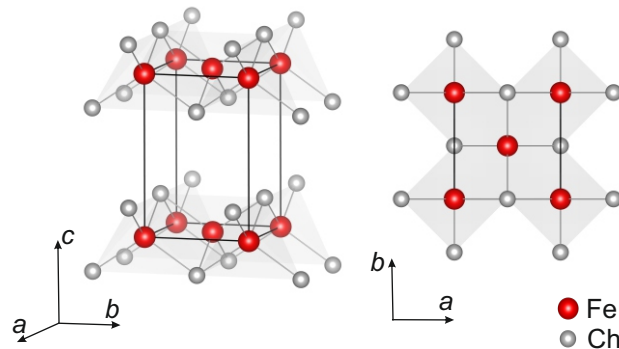
Kod velikog broja superprovodnika na bazi gvožđa dolazi do pojave tzv. nematične faze [7, 8, 9, 10]. Ovo stanje karakteriše velika anizotropija u elektronskim osobinama dok je anizotropija rešetke skoro zanemarljiva [46]. Postavlja se pitanje kakvu i koliku ulogu pri narušenju kristalne simetrije imaju elektronski stepeni slobode. Kako do narušenja simetrije u elektronskoj strukturi može doći na temperaturama znatno višim u odnosu na temperauru regularnog strukturnog faznog prelaza [54, 55] ispostavlja se da strukturni fazni prelaz može biti posledica promena u elektronskoj strukturi [46]. S druge strane, ako je nematična faza posledica elektronske anizotropije još uvek nije u potpunosti jasno da li do nje dolazi posredstvom spinskih [55, 56] ili orbitalnih [57] stepeni slobode [46].

Kompleksni fazni dijagrami svake od klasa superprovodnika na bazi gvožđa, od strukturnog prelaza, preko magnetnog, nematičnog i superprovodnog stanja, njihove koegzistencije, i uticaj supstitucije atoma na svako od ovih svojstava u potpunosti opravdava njihovo višedecenijsko proučavanje. S druge strane, mehanizmi usled kojih se ove faze javljaju još uvek nisu u potpunosti jasni.

3.1.2 11 - halkogenidi

Na osnovu prethodnog poglavlja može se reći da su u superprovodnicima na bazi gvožđa, kristalna struktura, magnetno uređenje, nematična i superprovodna faza međusobno spregnute osobine. 11 - halkogenidi (FeCh) predstavljaju klasu superprovodnika na bazi gvožđa najjednostavnije kristalne strukture, čije predstavnike karakterišu neka od ovih svojstava. Članovi ove klase (FeSe, FeS i FeTe) kristališu u tetragonalnu kristalnu strukturu, opisanu prostornom

grupom simetrije $P4/nmm$. Kristalna struktura se sastoji od FeCh_4 tetraedara, transliranih duž glavne kristalografske ose (Slika 3.2). Interesantno je da su ovi materijali, pored toga što su izostrukturni i izoelektronski, veoma različiti po gore navedenim osobinama.



Slika 3.2: Kristalna struktura gvožđe halkogenida. Sivom linijom predstavljena je jedinična ćelija.

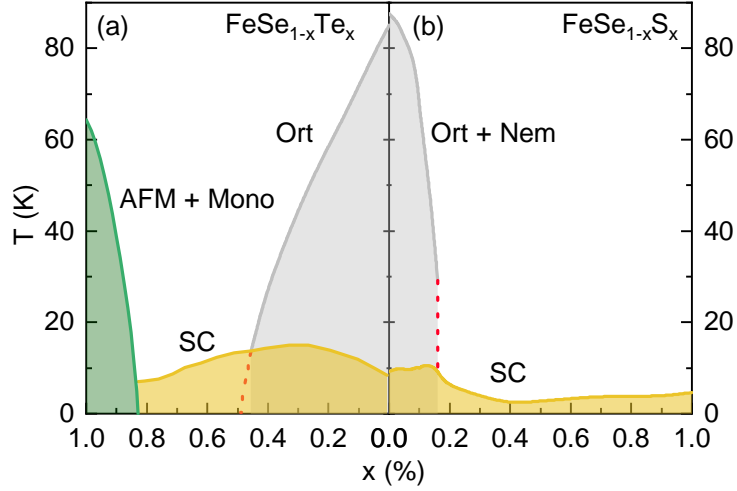
Prvi otkriveni superprovodnik iz ove klase je FeSe. U ovom materijalu na temperaturi od oko 90 K dolazi do narušenja simetrije iz tetragonalne u ortorombičnu pri čemu materijal ulazi u nematičnu fazu [11, 12, 13]. Još jedno otvoreno pitanje je i magnetno uređenje u prvom iz klase 11 - halkogenida. Skorija studija elektronskog Ramanovog rasejanja FeSe ukazuje na postojanje spinskih fluktuacija i frustriranog magnetnog uređenja [14]. Snižavanjem temperature ispod 9 K, FeSe ulazi u superprovodnu fazu [15]. Ono što je pokrenulo sve veće interesovanje za ovaj materijal jeste visokotemperaturna superprovodna faza FeSe monoslojeva. Naime, monosloj FeSe na SrTiO_3 supstratu dostiže kritičnu temperaturu od oko 77 K [58, 59].

S druge strane, dopiranjem ovog materijala atomima telura ($x = 0.5$), dolazi do porasta kritične temperature na 14 K pri atmosferskom pritisku [16]. Najviša kritična temperatura od 23 K izmerena je na uzorku sastava $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ pri pritisku od 3.1 GPa [60].

Potpuna supstitucija atoma selena atomima telura rezultuje nesuperprovodnim FeTe [16, 61]. U ovom materijalu istovremeno na temperaturi od 67 K dolazi do strukturnog faznog prelaza (narušenja simetrije iz tetragonalne u monokličnu) i antiferomagnetnog uređenja [16, 17, 18].

Fazni dijagram $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) sistema prikazan je na Slici 3.3 (a). Ovaj fazni dijagram može se podeliti u nekoliko oblasti. Prvu u kojoj dominira dugodometno antiferomagnetno uređenje (AFM) praćeno narušenjem simetrije iz tetragonalne u monokličnu (Mono). U drugoj oblasti se sa opadanjem koncentracije atoma telura gubi AFM uređenje i javlja se superprovodna faza. Superprovodna faza je prisutna do kraja serije, odnosno čistog FeSe. Paralelno sa superprovodnom fazom za $x \leq 0.5$ (treća oblast) dolazi do narušenja simetrije iz tetragonalne u ortorombičnu.

Poslednji u nizu materijala iz ove klase, FeS, za razliku od svojih prethodnika ne ispoljava strukturni fazni prelaz, čak ni na najnižim temperaturama [19]. U superprovodno stanje prelazi na temperaturama ispod 5 K [20]. Do sada nema konkretnih informacija o magnetnom uređenju



Slika 3.3: Fazni dijagram u funkciji koncentracije atoma (a) Te i (b) S u FeSe sistemu . Superprovodno, antiferomagnetno, i nematično stanje označeni su sa SC, AFM, odnosno Nem. Monoklinična, odnosno ortorombična faza označene su sa Mono i Orto. Podaci za $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ i $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ preuzeti su iz Ref. [62], odnosno Ref. [22]

u ovom materijalu, mada određene studije ukazuju na kratkodometno magnetno uređenje koje potiče od magnetnih momenata atoma gvožđa [63].

Kako atom sumpora ima manji jonski radijus od atoma selena, njegovom supstitucijom u FeSe, dolazi do pozitivnog hemijskog pritiska i promena u FeSe elektronskoj strukturi kao i suzbijanja nematične faze. Naime, što je koncentracija atoma sumpora veća, to je temperatura na kojoj dolazi do nematičnog uređenja niža (Slika 3.3 (b)) [22]. Ova faza javlja se do koncentracije od oko $x \approx 0.2$, pa se iz tog razloga ova tačka naziva nematičnom kritičnom tačkom (NCP). Kritična temperatura FeSe uzorka od 9.3 K supstitucijom atoma sumpora raste i dostiže maksimum u sistemu $\text{FeSe}_{0.89}\text{S}_{0.11}$ ($T_c = 10.6$ K). Nakon ove koncentracije naglo opada i za $x = 0.4$ njena minimalna vrednost iznosi 2.1 K. Daljim povećavanjem koncentracije atoma sumpora T_c raste i za FeS sistem uzima vrednost 4.6 K (Slika 3.3). Takođe, zanimljivo je da se blag porast u kritičnoj temperaturi dešava istovremeno sa opadanjem temperature nematične faze, i da je maksimalna vrednost T_c u blizini tačke skoka T_S [22].

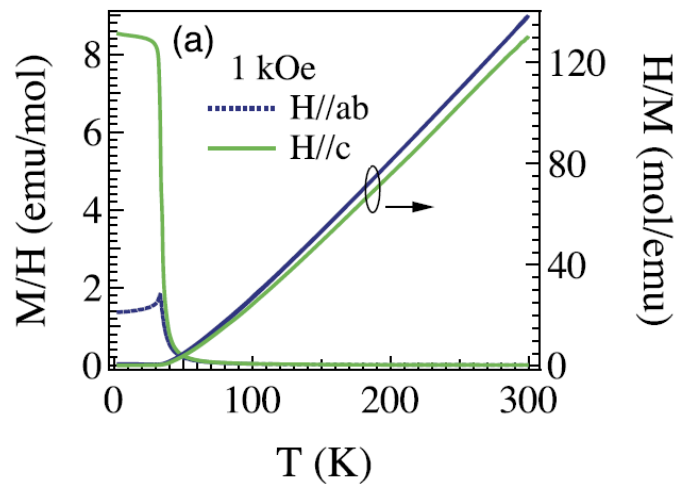
3.2 Kvazi-2D magnetni materijali

Poslednjih godina intenzivno se teorijski i eksperimentalno pručava klasa materijala koja, pored dugodometnog magnetnog uređenja, ima za osobinu da su strukturne komponente u 2D ravni vezane jakim kovalentnim vezama, dok je interakcija između samih ravni slaba van der Valsova. Slaba interakcija omogućava jednostavnu eksfolijaciju ovih materijala na monoslojeve, koji zadržavaju magnetne karakteristike i time otvaraju mogućnost primene ove vrste materijala u dizajniranju uređaja nove generacije. Ova klasa materijala je veoma široka, i može se podeliti na nekoliko podklasa [64], poluprovodnike ($\text{Cr}(\text{Si}, \text{Ge})\text{Te}_3$, MSe_2 ($M = \text{V}, \text{Mn}$), CrX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)) [24, 25, 26, 27, 28] i metale (Fe_3GeTe_2) [23] feromagnetnog uređenja i antiferomag-

netne izolatore ($MP(S, Se)_3$, $M =$ prelazi metal) [65]. U okviru ove disertacije proučavani su poluprovodnici $Cr(Si:Ge)Te_3$ i metal $Fe_{3-x}GeTe_2$.

3.2.1 Feromagnetni poluprovodnici $Cr(Si:Ge)Te_3$

Triteluridi $CrSiTe_3$ i $CrGeTe_3$ su poluprovodni materijali sa feromagnetnim uređenjem. Na osnovu apsorpcionog spektra $CrSiTe_3$ dobijen je energetski procep od 0.4 eV [29]. U istoj studiji, temperaturna zavisnost odnosa magnetne susceptibilnosti ($\chi = M(T)/H$, $H = 1$ kOe), u ab ravni i duž c -ose ukazuje da do feromagnetnog prelaza dolazi na temperaturi $T_{Curie} = 33$ K i uređenja magnetnih momenata duž c -ose. S druge strane, odnos $H/M(T)$ na temperaturama nižim od 150 K odstupa od linearnog modela, što ukazuje na postojanje kratkodometnih magnetnih korelacija, drastično iznad temperature magnetnog prelaza (Slika 3.4).



Slika 3.4: Temperaturna zavisnost magnetizacije $CrSiTe_3$ u polju jačine 1 kOe i $H/M(T)$. Preuzeto iz [29].

S druge strane, na osnovu transmisionog spektra $CrGeTe_3$ na sobnoj temperaturi određen je procep između provodne i valentne zone od 0.7 eV [30]. Slično, $CrSiTe_3$, na osnovu magnetnih merenja određena je temperatura magnetnog prelaza $T_{Curie} = 61$ K i uređenje magnetnih momenata duž c -ose [30].

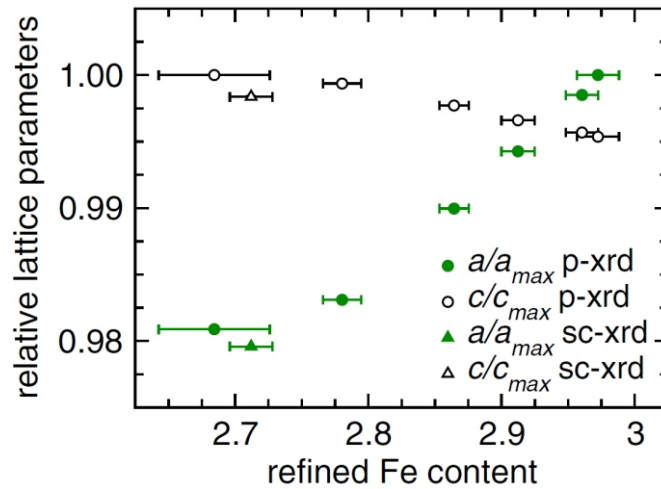
Prisustvo spinskih talasa u $CrSiTe_3$, do temperature čak deset puta iznad T_{Curie} u ab ravni i odsustvo trodimenzionih magnetnih korelacija iznad T_{Curie} proučavano je metodom (ne)elastičnog rasejanja na neutronima [24]. Metodom eksfolijacije izolovani su mono i polislojevi $CrSiTe_3$ na Si/SiO_2 supstratu. Zavisno od broja slojeva, dolazi do promene otpornosti u opsegu temperatura od 80 K do 120 K, konzistentno teorijskim predikcijama o značajnom porastu Kirijeve temperature sa opadanjem dimenzionalnosti [66].

Ugaono razloženom fotoemisionom spektroskopijom visoke rezolucije (ARPES) određena je elektronska struktura $CrSiTe_3$ u blizini Fermi nivoa. Zbog spin-orbit interakcije, ovaj materijal klasifikovan je kao Motov feromagnetni izolator [67]. Istom metodom analizirana je i elektronska struktura $CrGeTe_3$, u kojoj su niske valentne zone centrirane oko Γ tačke [68].

3.2.2 Metalični feromagnet $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$

Za razliku od poluprovodnih CrXTe_3 ($X = \text{I, Ge, Sn}$) i CrX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) sa relativno niskim temperaturama magnetnog prelaza, čak i u slučaju monoslojeva [66], $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ u feromagnetno stanje prelazi na višim temperaturama. Kirijeva temperatura $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$, T_{Curie} , može dostizati 220 - 230 K čak i u formi zapreminskog kristala [31, 32].

Zavisno od metode rasta kristala u ovom materijalu se javljaju vakancije na poziciji Fe2 atoma. Pokazano je da fizičke osobine kao što su parametri rešetke, Kirijeva temperatura i magnetizacija zavise od koncentracije vakancija u uzorku [33]. Naime, uzorci u kojima je prisutna veća koncentracija vakancija imaju veći parametar rešetke c i manji parametar a u odnosu na uzorke sa manjom koncentracijom vakancija.

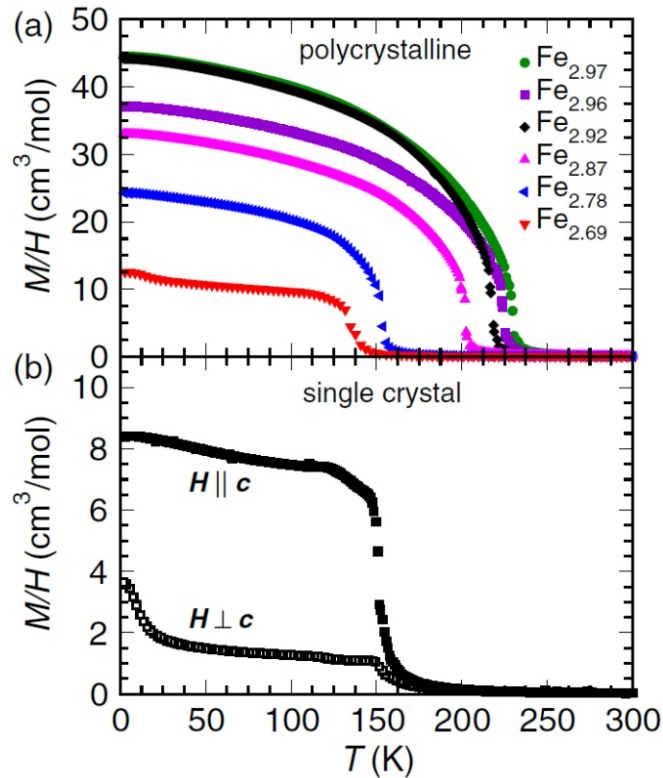


Slika 3.5: Normirani parametri rešetke u funkciji koncentracije Fe atoma u $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ polikristalnim uzorcima (p-xrd) na sobnoj temperaturi. Prikazana se i vrednosti dobijene za monokristalni uzorak (sc-xrd) na 173 K; $a_{\text{max}} = 4.0244(1)\text{\AA}$ i $c_{\text{max}} = 16.405(1)\text{\AA}$. Preuzeto iz [33].

Na Slici 3.5 prikazane su vrednosti normiranih parametara rešetke u zavisnosti od koncentracije atoma gvožđa u uzorcima sintetisanim metodom rasta iz fluksa. Parametri rešetke monokristala (sc-xrd) takođe su prikazani na ovom grafiku i potvrđuju širenje rešetke duž a pravca i skupljanje duž c , sa porastom koncentracije Fe atoma. Takođe je primećeno da je širenje rešetke u ab ravni znatno veće u odnosu na promene duž c pravca [33]. Nehomogena promena u vrednostima parametara rešetke fizički znači da se usled širenja rešetke u ab ravni popunjavanjem vakancija atomima na Fe2 poziciji, rastojanje između ravni atoma telura i Fe_3Ge ravni smanjuje. Kada se atomi telura pomere ka Fe_3Ge ravni, dolazi do skupljanja rešetke duž c pravca, kako bi se održala van der Valsova struktura [33].

Temperaturska zavisnost magnetne susceptibilnosti ispitivana je pri različitim koncentracijama vakancija u $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ polikristalima ($0.03 \leq x \leq 0.31$) i u monokristalu $\text{Fe}_{0.76}\text{GeTe}_2$ [33]. Primećeno je da povećavanje koncentracije vakancija utiče na opadanje T_{Curie} (Slika 3.6).

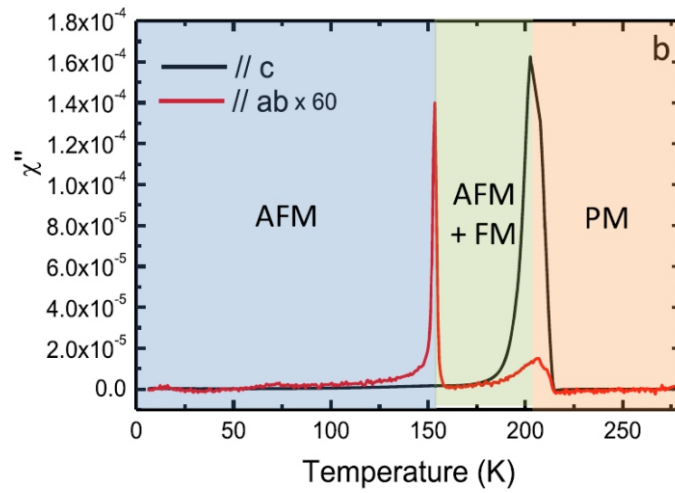
Naime, nedostatak atoma na pojedinim Fe2 pozicijama, odnosno neuređenost sistema, remeti magnetne korelacije i dovodi do opadanja temperature magnetnog faznog prelaza. Prisustvo vakancija utiče na strukturne parametre i širenje rešetke duž c pravca. To znači da se međuatomska rastojanje Fe1 - Fe1 povećava i Fe1 - Fe2 smanjuje. Kako su feromagnetne interakcije uspostavljene između atoma gvožđa strukturne promene utiču na magnetne karakteristike sistema [33].



Slika 3.6: Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti $\chi = M/H$ ($H = 100$ Oe) polikristala $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ u zavisnosti od koncentracije vakancija i monokristala ($x = 0.24$). Preuzeto iz [33].

Uzorci stehiometrijskog sastava uglavnom su sintetisani CVT metodom i imaju visoku temperaturu feromagnetnog prelaza [31, 32]. Pored ovog tipa magnetnog prelaza na $T_{Curie} = 214$ K u dvodimenzionim slojevima ispod 152 K uočeno je prisustvo antiferomagnetnog uređenja [69]. Imaginarni deo ac susceptibilnosti Fe_3GeTe_2 prikazan je na Slici 3.7. Prema ovim rezultatima prisutna je konkurentnost 3D - feromagnetne i 2D - antiferomagnetne faze u temperaturskom opsegu od 152 do 214 K [69].

Prema jednom od istraživanja, u blizini temperature feromagnetnog faznog prelaza u Fe_3GeTe_2 (230 K) postoji indikacija formiranja Kondo rešetke. Naime na $T_K = 190 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$, koja je u saglasnosti sa teorijskom predikcijom od 222 K, dolazi do interakcije provodnih elektrona i periodično lokalizovanih spinova [70]. Teorijski proračuni predviđaju dinamičku stabilnost $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ slojeva i magnetnu anizotropiju koja potiče od jake spin-orbit interakcije [71]. Na osnovu anomalnog Holovog efekta $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ nanoljuspica ustanovljena je jaka ortogonalna



Slika 3.7: Imaginarni deo ac susceptibilnosti $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$. Kriva $H//ab$ uvećana je 60 puta. Preuzeto iz [69].

magnetna anizotropija, uz T_{Curie} od oko 200 K [72].

Glava 4 Ramanova spektroskopija superprovodnika na bazi gvožđa

Ramanova spektroskopija pokazala se kao veoma korisna, neinvanzivna i neizostavna eksperimentalna metoda za ispitivanje ekscitacija i njihovih interakcija u materijalima sa jakim elektronskim korelacijama. Ovom tehnikom su uspešno proučavane sve do sada poznate klase superprovodnika na bazi gvožđa [73, 74, 75, 76, 77]. Primarna uloga Ramanove spektroskopije bila je proćavanje fononskih ekscitacija. Usavršavanjem metoda za sintezu kvalitet kristala znaćajno je poboljšan, te se za ispitivanje superprovodnika na bazi gvožđa godinama intenzivno koristi elektronsko Ramanovo rasejanje [3]. Ovom metodom uspešno su ispitivane dvomagnonske ekscitacije, spinske i nematićne fluktuacije, SDW stanje, superprovodni procep [3].

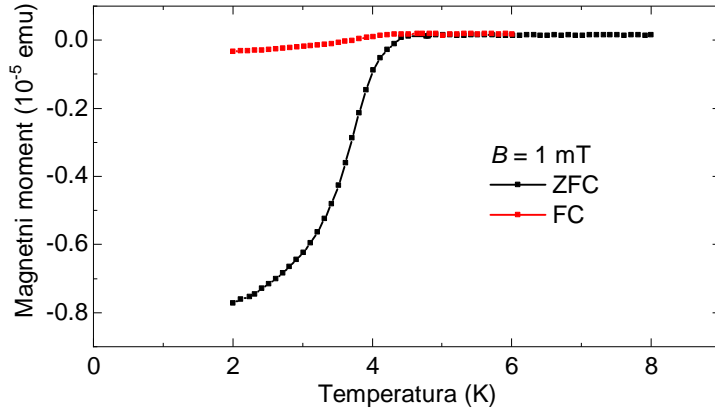
U ovom poglavlju prikazani su rezultati Ramanove spektroskopije FeS i $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Najpre je detaljno analizirana dinamika rešetke čistog FeS. Nakon toga ispitivan je uticaj defekata na vibracioni spektar dopiranih uzoraka.

4.1 Ekseperimentalni detalji i teorija

U zavisnosti od koncentracije atoma sumpora uzorci monokristala $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ispitivani u ovom istraživanju sintetisani su CVT metodom za vrednosti $0 \leq x \leq 0.24$, odnosno hidrotermalno za vrednosti $0.4 \leq x \leq 1$ [22, 78]. Za eksperiment neelastićnog rasejanja svetlosti korišćene su eksperimentalne postavke opisane u Poglavlju 2.3. Konkretno, vibracioni spektri tetragonalnog FeS mereni su upotrebom eksperimentalne postavke za Ramanovo rasejanje Valter Majsner instituta u Minhenu (Poglavlje 2.3, Slika 2.6). Fononske ekscitacije FeS i $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) ispitivane su primenom eksperimentalne postavke u Centru za fiziku ćvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu (Poglavlje 2.3, Slika 2.7).

Za uzorke koji sadrže atom halkogena karakteriştirno je vezivanje kiseonika iz vazduha. Da bi neelastićno rasejana svetlost sa sigurnošću poticala od sistema koji se analizira potrebno je obezbediti ćistu površinu na koju će laserski snop biti usmeren. Eliminisanje nećistoća postiže se cepanjem kristala neposredno pre stavljanja u vakuum ($\sim 10^{-6}$ mbar).

Za potrebe magnetnih merenja korišćen je Quantum Design MPMS XL-7 SQUID magnetometar. Temperatura na FeS uzorku snižavana je do 2 K sa korakom 0.1 K/min. Snižavanjem temperature, bez prisustva spoljašnjeg polja (Slika 4.1, ZFC), superprovodno stanje analiziranog uzorka javlja se na $T_c = 4.5$ K. Primećeno je da u prisustvu spoljašnjeg polja (FC) prilikom



Slika 4.1: Temperaturna zavisnost magnetnog momenta FeS sistema u spoljašnjem polju $B = 1$ mT.

snižavanje temperature magnetizacija u superprovodnom stanju sporije opada.

Elektronska struktura i fononske disperzije tetragonalnog FeS određene su korišćenjem teorije gustine funkcionala (DFT), odnosno perturbacione teorije gustine funkcionala (DFPT) [79] u okviru QUANTUM ESPRESSO paketa [80].

Prilikom izračunavanja elektronske strukture i fononskih disperzija korišćeni su eksperimentalni parametri elementarne ćelije, $a = 3.6735$ Å, $c = 5.0328$ Å, i $z = 0.2602$, gde je z visina na kojoj se nalaze atomi sumpora u odnosu na Fe ravan [81]. U proračunima su primenjeni Vanderbilt ultra-mekani pseudopotencijali sa Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) izmensko-korelacionim funkcionalom i s i p stanjima uključenim u valencu gvožđa. Elektronska talasna funkcija i gustina energije ograničene su na 70, odnosno 500 Ry, sa ciljem stabilne konvergencije fononskih modova. Brilluonova zona uzorkovana je pomoću $16 \times 16 \times 16$ Monkhorst-Pack mreže u impulsnom prostoru sa Gausovim širenjem od 0.01 Ry. Dobijeni rezultati elektronske i fononske strukture konzistentni su sa prethodno objavljenim [82, 83].

Fononske disperzije i gustina stanja računata su na $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst-Pack mreži, uz interpolaciju disperzija duž određenog pravca. Rezultujuće fononske disperzije dobijene pomoću optimizovanih i eksperimentalnih parametara se kvalitativno poklapaju, sličnog su oblika i sadrže procep.

Selekciona pravila za dvofononske procese određena su metodom modifikovanih grupnih projektora (MGPT) [84] koji je opisan u Dodatku A.1.

4.2 Dinamika rešetke FeS

FeS kristališe u tetragonalnu kristalnu strukturu opisanu prostornom grupom simetrije $P4/nmm$ (D_{4h}^7). Poziciona simetrija atoma, ireducibilne reprezentacije i odgovarajući Ramanovi tenzori prikazani su u Tabeli 4.1. Na osnovu simetrijske analize u Ramanovim spektrima mogu se očekivati četiri moda; A_{1g} , B_{1g} i dva E_g moda. Na osnovu oblika Ramanovog tenzora moguće je jednoznačno odrediti u kojim geometrijama rasejanja će određeni mod biti

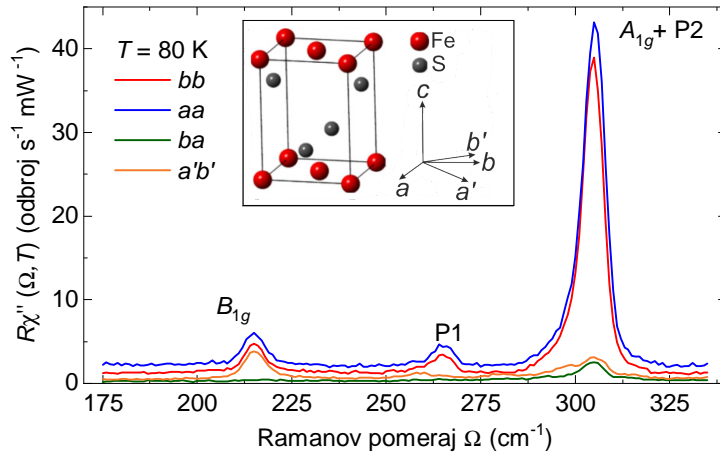
Tabela 4.1: Za prostornu grupu simetrije FeS, $P4/nmm$ (D_{4h}^7), date su pozicione simetrije atoma, ireducibilne reprezentacije Raman aktivnih modova i odgovarajući Ramanov tenzor.

FeS	Prostorna grupa $P4/nmm$ (D_{4h}^7)		
Fe ($2a$)	$B_{1g} + E_g$		
S ($2c$)	$A_{1g} + E_g$		
Ramanovi tenzori			
$A_{1g} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}$	$B_{1g} = \begin{pmatrix} C & 0 & 0 \\ 0 & -C & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	${}^1E_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E \\ 0 & E & 0 \end{pmatrix}$	${}^2E_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -E \\ 0 & 0 & 0 \\ -E & 0 & 0 \end{pmatrix}$

opservabilan.

U zavisnosti od orijentacije uzorka i odnosa vektora polarizacije upadne i rasejane svetlosti moguće je uočiti ekscitacije koje se javljaju u svim kanalima rasejanja D_{4h} prostorne grupe, A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} i B_{2g} . Ako su fotoni polarizovani duž b - ose usmereni na uzorak pod dovoljno velikim uglom, projekcija na c - osu će biti konačna. Ovo znači da je u ovakvoj polarizacionoj konfiguraciji moguće detektovati ekscitacije E_g simetrije.

Četiri glavne geometrije rasejanja u kojima su izvršena merenja FeS monokristala prikazane su na umetku Slike 4.2. Sa a , b ($|a| = |b|$) i c označene glavne kristalografske ose tetragonalnog FeS, pri čemu je c - osa paralelna optičkoj osi. Rotacijom uzorka oko c - ose za ugao od 45° , ose a i b preslikavaju se u a' i b' . Ugao pod kojim je upadni snop svetlosti usmeravan na bc ravan u ovom eksperimentu je 66° (Poglavlje 2.4, Slika 2.9 (a)). Na osnovu oblika Ramanovog tenzora utvrđeno je da se A_{1g} mod se može uočiti samo u paralelnim polarizacionim konfiguracijama dok B_{1g} mod nije opservabilan u ba konfiguraciji. Kao što je već rečeno, da bi se uočili modovi E_g simetrije potrebna je konačna projekcija fotona polarizovanih duž b - ose na c - osu.



Slika 4.2: Ramanov spektar FeS na $T = 80$ K u četiri polarizacione konfiguracije. Umetak: FeS kristalna struktura i pravci polarizacije u odnosu na orijentaciju kristala.

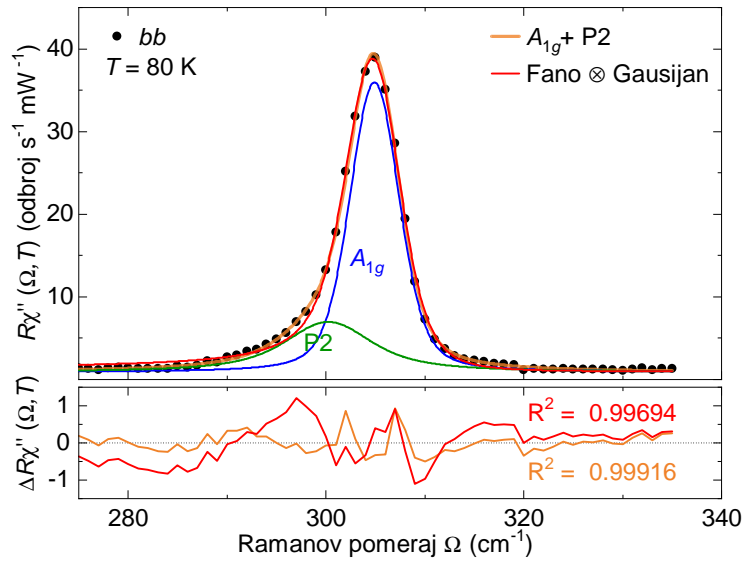
Na Slici 4.2 prikazani su Ramanovi spektri na 80 K mereni u četiri glavne linearne polariza-

Tabela 4.2: Raman aktivni modovi u tetragonalnom FeS. Prikazane su simetrije, izračunate vrednosti energije na $T = 0$ K, i atomi koji doprinose svakoj od vibracija. Eksperimentalne vrednosti energija u trećoj koloni dobijene su ekstrapolacijom do $T = 0$ K na osnovu eksperimentalnih vrednosti između 20 K i 50 K.

Simetrija	Energija fonona (cm^{-1})		Tip atoma
	Teorija	Eksperiment	
A_{1g}	316.1	305.3	S
B_{1g}	220.4	215.8	Fe
E_g	231.6		Fe, S
E_g	324.8		Fe, S

cione konfiguracije. Uočena su tri pika na energijama 215, 265 i 305 cm^{-1} . Pik uočen na najnižoj energiji (215 cm^{-1}) prisutan je u spektrima aa , bb i $a'b'$ ali iščezava u spektrima ab polarizacione konfiguracije. Na osnovu simetrijske analize i selekcionih pravila zaključeno je da je njegova simetrija B_{1g} . Ovaj mod opisuje vibracije atoma gvožđa duž c - ose. Mod najvećeg intenziteta javlja se na energiji od oko 305 cm^{-1} . Iako na ovoj energiji postoje doprinosi u ba i $a'b'$ konfiguracijama rasejanja, njegov dominantan doprinos prisutan je u A_{1g} kanalu rasejanja. Doprinos ovog moda u ba i $a'b'$ konfiguracijama može biti posledica curenja ili defektom-indukovanog rasejanja. Dodatno, A_{1g} mod pokazuje asimetriju ramanske linije ka nižim energijama. Asimetrija ramanske linije obično se javlja kao posledica interakcije fonona i elektronskih stepeni slobode. U tom slučaju pik se modeluje Fano oblikom spektralne linije (Poglavlje 2.2). Na Slici 4.3 prikazan je rezultat modelovanja ovog pika konvolucijom linija Gausovog i Fano profila. Zbog odstupanja od eksperimentalnih tačaka upravo na asimetričnoj strani, pik je modelovan dvema simetričnim spektralnim linijama. Ovaj metod dao je mnogo bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Zaključeno je da je na prvi pogled pik najvećeg intenziteta u stvari sastavljen od dva moda; jednog A_{1g} simetrije koji odgovara vibracijama atoma sumpora duž c ose i drugog označenog sa P2. Dodatni pik P2 javlja se u spektrima paralelne polarizacije, nestaje u ab , ali njegov doprinos postoji u $a'b'$ konfiguraciji. Ovo sugeriše da je P2 pik niže simetrije koji se javlja u A_{1g} i B_{1g} kanalima rasejanja. Pik označen sa P1 na energiji od 265 cm^{-1} uočen je isključivo u spektrima paralelne polarizacione konfiguracije, na osnovu čega je zaključeno da je ova ekscitacija A_{1g} simetrije.

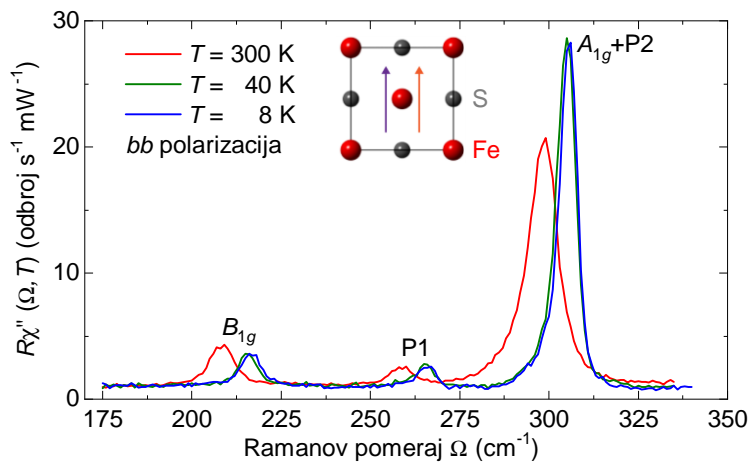
Imajući u vidu da se u eksperimentalnim rezultatima pored simetrijom predviđenih modova nalaze dva dodatna pika, s ciljem verifikacije eksperimentalnih rezultata, izvršeni su DFT proračuni tetragonalnog FeS. Dobijene vrednosti energija sumirane su zajedno sa eksperimentalnim u Tabeli 4.2. Poređenjem ovih vrednosti dobija se odstupanje manje od 4%, odnosno modovi A_{1g} i B_{1g} su korektno označeni.



Slika 4.3: Dekompozicija asimetričnog pika na energiji 305 cm^{-1} . Crnom bojom označeni su eksperimentalni rezultati, narandžastom suma dve linije Voitovog profila (zelena i plava linija). Crvenom linijom označena je konvolucija Gausijana i Fano profila. Ova linija odstupa od eksperimentalnih vrednosti na asimetričnoj strani pika.

4.2.1 Temperaturna zavisnost

Nakon adekvatne simetrijske analize i označavanja modova kvantitativno su analizirane detektovane ekscitacije. S obzirom na to da je oblik ramanske linije svih modova simetričan i $\Gamma_L \ll \omega(T)$, gde je Γ_L Lorencova poluširina i $\omega(T)$ energija moda, odgovara im Lorencov profil spektralne linije. Međutim, u obzir treba uzeti i instrumentalno širenje koje se opisuje Gausovim profilom (Poglavlje 2.2). Za poluširinu Gausijana (Γ_G) i spektralnu rezoluciju (σ) važi $\Gamma_G \equiv \sigma$. S tim u vezi, da bi se izvršila analiza uočenih modova potrebno je koristiti Voitov profil linije odnosno, konvoluciju Gausijana i Lorencovog profila.



Slika 4.4: Ramanov spektar FeS u *bb* polarizacionoj konfiguraciji koja projektuje A_{1g} , B_{1g} i E_g simetriju. Prikazani spektri mereni su na temperaturama 8, 40 i 300 K. Umetak: polarizacija svetlosti u odnosu na orijentaciju kristala.

Tabela 4.3: Simetrija, Grunajzenov parametar γ , i parametar fonon-fonon interakcije λ_{ph-ph} sva četiri moda.

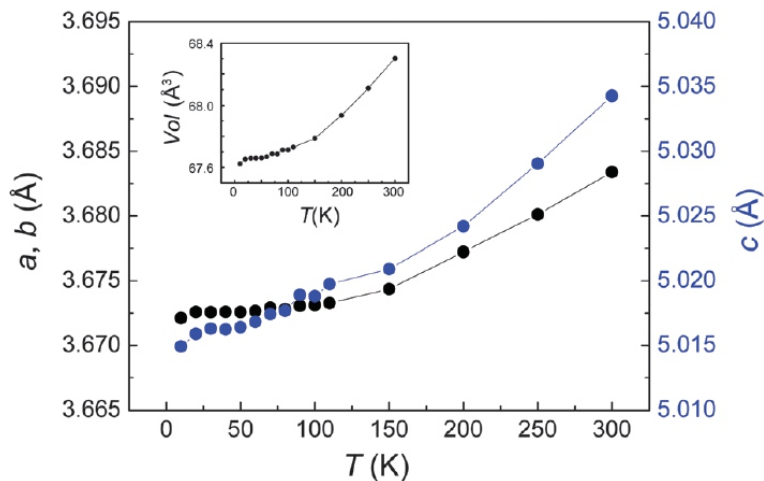
Mod	Simetrija	γ	λ_{ph-ph}
S	A_{1g}	2.2	1.68
Fe	B_{1g}	3.4	0.31
P1	A_{1g}	2.4	0.25
P2	$A_{1g} + B_{1g}$	2.2	0.31

Temperaturska merenja izvršena su u opsegu temperatura između 300 i 4 K. Na Slici 4.4 prikazani su Ramanovi spektri u bb polarizacionoj konfiguraciji na temperaturama 300, 40 i 8 K. Jasno se može se uočiti da pri snižavanju temperature energije svih modova monotono rastu a poluširine opadaju. Na Slici 4.6 prikazana je temperaturska zavisnost energija i poluširina u merenom temperaturskom opsegu. Na temperaturama ispod 20 K prisutan je blagi skok u energiji svih modova. Dodatno, skokovite promene u fononskim energijama prisutne su i na oko 50 K. Zanimajući tačke u kojima se javljaju devijacije u energijama i poluširinama analizirano je ponašanje ovih fononskih osobina u terminima zapreminskog i anharmonijskog doprinosa (Poglavlje 2.1.3) u temperaturskom opsegu $20 \leq T < 50$ K. Temperaturska zavisnost Lorencove poluširine, Γ_L , data je izrazom (2.28). Na osnovu ovog izraza dobijene su vrednosti parametra fonon-fonon interakcije, λ_{ph-ph} , koji u njemu figurise. Za svaki mod vrednosti λ_{ph-ph} su prikazane u poslednjoj koloni Tabele 4.3. Interesantno je da je vrednost ovog parametra A_{1g} moda skoro šest puta veća u odnosu na ostale analizirane modove. Uz modifikaciju zapreminskog dela (2.27a) u jednačini (2.26) izraz za energiju datog moda može se zapisati kao

$$\omega(T) = \omega_0 \left[1 - \gamma \frac{V(T) - V_0}{V_0} - \left(\frac{\Gamma_{L,0}}{\sqrt{2}\omega_0} \right)^2 \left(1 + \frac{4\lambda_{ph-ph}}{\exp(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}) - 1} \right) \right], \quad (4.1)$$

gde su $V(T)$ i V_0 zapremina elementarne ćelije na temperaturi T i $T \rightarrow 0$. Na Slici 4.5 prikazane su vrednosti parametara rešetke i zapremine elementarne ćelije tetragonalnog FeS u zavisnosti od temperature koje su korišćene u ovoj analizi [19]. Koristeći izvedene vrednosti parametra fonon-fonon interakcije iz izraza (2.28), jedini preostali slobodni parametar u izrazu (4.1) je Grunajzenov parametar, γ . Vrednosti ovog parametra prikazane su u pretposlednjoj koloni Tabele 4.3. Iz ovih rezultata se može videti da parametar γ za A_{1g} , P1 i P2 uzima svoju standardnu vrednost ~ 2 , za razliku od njegove vrednosti za B_{1g} mod ($\gamma(B_{1g}) = 3.4$). Krive temperaturske zavisnosti energija ω i poluširina Γ_L , prikazane su na Slici 4.6 punom i isprekidanom crvenom linijom.

Vratimo se sada devijacijama u fononskim energijama na temperaturama ispod 20 K i oko 50 K. Na temperaturi $T \approx 50$ K energije svih modova odstupaju od inače monotone temperaturske zavisnosti. Ovo ponašanje je izraženije kod A_{1g} moda i P2, u odnosu na B_{1g} mod i P1. Za razliku od energija, nije uočeno nemonotono ponašanje fononskih poluširina. Na ovoj



Slika 4.5: Temperaturna zavisnost parametara rešetke i zapremine elementarne ćelije (umetak) FeS [19].

temperaturi ne dolazi do skokovitih promena parametara rešetke (Slika 4.5) [19], kao ni do faznih prelaza, pa uzrok ovakvog ponašanja za sada ostaje nerazjašnjen.

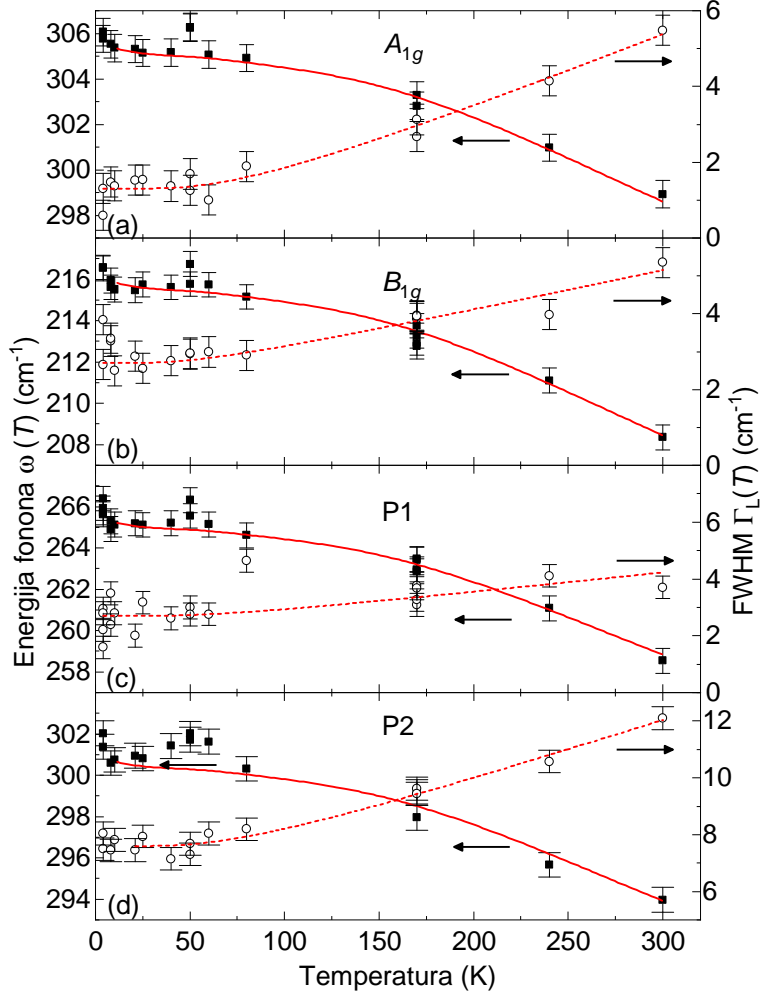
Pri snižavanju temperature između 20 i 4 K javlja se skokovita promena u energiji sva četiri moda (Slika 4.6). Dok promene u poluširini nisu najuočljivije kod modova P1 i P2, poluširina A_{1g} moda opada, dok poluširina B_{1g} moda raste. Skokovite promene u fononskim energijama i poluširinama tipično su indikator faznih prelaza. Međutim, na ovim temperaturama za sada nije potvrđeno prisustvo faznog prelaza. S druge strane, devijacije ispod 20 K mogu se dovesti u vezu sa rezultatima dve μ SR studije [63, 85] u kojima je uočeno kratkodometno magnetno uređenje. Dodatno, zapremina elementarne ćelije smanjuje se nešto značajnije između 20 i 10 K u odnosu na zapreminu na višim temperaturama (Slika 4.5 [19]). Redukovanje zapremine elementarne ćelije moglo bi uticati na skokovite promene fononskih energija.

Kada je u pitanju dugodometno magnetno uređenje u FeS, rezultati neutronske difrakcije ukazuju da se ono javlja na temperaturi $T_N = 116$ K [86]. Imajući ovo na umu, ispitivana je detaljna temperaturna zavisnost A_{1g} i B_{1g} modova između 100 i 300 K sa korakom 10 K. U Ramanovim spektrima nije uočeno nikakvo odstupanje od monotnog trenda fononskih energija i poluširina na temperaturama oko 120 K (Slika 4.7). U XRD rezultatima [19] je na oko 100 K (Slika 4.5) primećena mala skokovita promena u c parametru rešetke koja bi se mogla dovesti u vezu sa rezultatima neutronske difrakcije, ali koja nema značajnog uticaja na fononske ekscitacije.

4.2.2 Analiza modova P1 i P2

Neočekivani eksperimentalni rezultati u kojima su jasno uočeni dodatni pikovi zahtevali su detaljniju analizu. Trebalo je utvrditi da li možda P1 i P2 odgovaraju očekivanim E_g modovima; da li su ove ekscitacije fononskog porekla; i koji je njihov uzrok.

Ekscitacije označene sa P1 i P2 uočene su u spektrima aa polarizacije u kojima električno

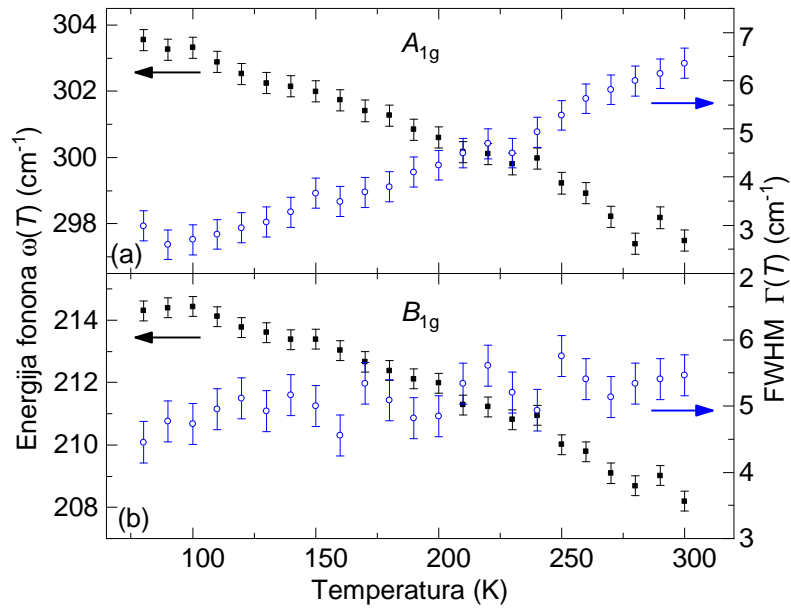


Slika 4.6: Temperaturna zavisnost energija i poluširina sva četiri moda. Kvadratima su označene energije ω , krugovima poluširine Γ_L . Crvenom isprekidanom i punom linijom označena je temperaturna zavisnost poluširina i energija na osnovu (2.28) i (4.1).

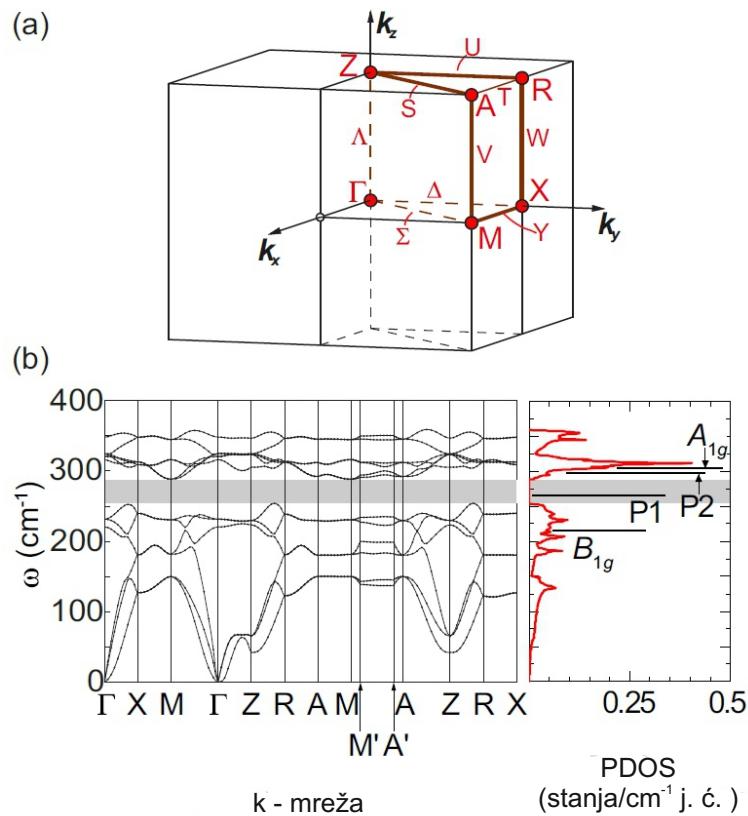
polje nema projekciju na c -osu. Kako se modovi E_g simetrije mogu javiti samo u ca i cb polarizacionim konfiguracijama (Tabela 4.1), zaključeno je da P1 i P2 ne odgovaraju E_g modovima. Dodatno, teorijske vrednosti energija E_g modova (Tabela 4.2) značajno odstupaju od eksperimentalnih vrednosti energija pikova P1 i P2, što se ne može reći za A_{1g} i B_{1g} mod. Ovime je eliminisana moguća veza između P1 i P2, i fonona E_g simetrije.

Prilikom analize temperaturne zavisnosti energije i poluširine P1 i P2 dobijene su njima odgovarajuće vrednosti Grunajzenovog parametra i parametra fonon-fonon interakcije. Grunajzenov parametar uzima svoju standardnu vrednost $\gamma \sim 2$ [87]; parametar fonon-fonon interakcije $\lambda_{ph-ph} \sim 0.3$ - uporedivu sa vrednošću ovog parametra za B_{1g} mod. Dodatno, $(\Gamma_{L,0}/\sqrt{2}\omega_0)^2 = \mathcal{O}(10^{-3})$ pa je dorinos fonon-fonon interakcije temperaturnoj zavisnosti $\omega(T)$ zanemarljiv. Na osnovu ovih razmatranja izveden je zaključak da su fononske energije suštinski određene kontrakcijama rešetke i da su ekscitacije P1 i P2 fononske prirode.

Definisanjem prirode ekscitacija P1 i P2 pojavila se potreba za određivanjem mehanizma koji stoji iza njihove pojave. Upotrebom DFT i DFPT metoda izračunate su fononske disperzije



Slika 4.7: Temperaturna zavisnost A_{1g} i B_{1g} modova u opsegu temperatura od 80 K do 300 K. Crnom bojom označene su fononske energije; plavom bojom poluširine.



Slika 4.8: (a) Brillouinova zona tetragonalnog FeS sistema. (b) Fononske disperzije duž obeleženih pravaca i fononska gustina stanja (PDOS). Sivom bojom označen je procep u fononskim disperzionim relacijama i PDOS-u.

relacije i fononska gustina stanja (PDOS) (Slika 4.8). Nezavisno od toga da li su u proračunima korišćeni optimizovani ili eksperimentalni parametri, pik P1 se nalazi u procepu fononske gustine

stanja. Ovo znači da P1 ne može biti rezultat defektom indukovano g rasejanja prvog reda. Na osnovu zakona održanja kristalnog impulsa ($q \approx 0$) pik P1, odnosno njegova energija $\omega_{P1} = 265\text{cm}^{-1}$ i talasni vektor moraju odgovarati zbiru fononskih energija $\omega_{P1'}(\mathbf{k}) + \omega_{P1''}(-\mathbf{k})$ i talasnih vektora $\pm\mathbf{k}$.

Generalno, do rasejanja drugog reda može doći usled prisustva defekata [88]. U tom slučaju rasejanje prvog reda proporcionalno je fononskoj gustini stanja. Direktnim poređenjem eksperimentalnih rezultata (Slika 4.2) i fononske gustine stanja (Slika 4.8 (b)), može se utvrditi da P1 nije rezultat defektom indukovano g rasejanja drugog reda. S duge strane, do rasejanja drugog reda može doći i usled pojačane elektron-fonon interakcije [89]. Iako se u opštem slučaju dvofononske ekscitacije mogu videti u svim kanalima rasejanja [90], činjenica da je P1 uočen u A_{1g} kanalu ukazuje da se može povezati sa fononima van Γ tačke čiji talasni vektori odgovaraju pravcima visoke simetrije odnosno njihove neposredne okoline.

Selekciona pravila za procese rasejanja drugog reda za prostornu grupu $P4/nmm$ određena su metodom modifikovanih grupnih projektora (Dodatak A.1). Ova selekciona pravila prikazana su u Tabeli 4.4. Piku P1 odgovaraju A_{1g} selekciona pravila pa se iz razmatranja mogu isključiti sve nesimetrične kombinacije (desna kolona u Tabeli 4.4). U levoj koloni Tabele 4.4 prikazane su sve simetrične kombinacije. Među njima je potrebno naći one sa isključivo A_{1g} selekcionim pravilima. Zatim treba odrediti tačke i pravce visoke simetrije Brillouene zone za koje oko energije $\omega_{P1}/2$ postoji nenulta fononska gustina stanja.

Postoji samo nekoliko tačaka, odnosno pravaca visoke simetrije sa isključivo A_{1g} selekcionim pravilima. Doprinos stanja iz tačaka visoke simetrije Γ , M i/ili A dolazi sa veoma malom verovatnoćom. Favorizovani su pravci visoke simetrije $S = A - Z$, $\Sigma = \Gamma - M$ i $V = A - M$ sa ravnim fononskim disperzijama. Disperzije duž pravaca S i Σ daju mali doprinos fononskoj gustini stanja. Duž pravca V dvostruko degenerisana grana sa ravnom disperzijom značajno doprinosi gustini stanja, ali se njena energija (150 cm^{-1}) za oko 13% razlikuje od očekivane vrednosti (132.5 cm^{-1}). Međutim, u neposrednoj okolini pravca V na energijama između 130 i 140 cm^{-1} , duž pravca $M' - A'$, nalazi se najveća fononska gustina stanja (Slika 4.8).

Ekvivalentno piku P1, P2 se ne može dovesti u vezu sa E_g modovima, ali se za razliku od njega ne nalazi u procepu fononske gustine stanja. Stoga P2 može biti posledica defektom indukovano g rasejanja prvog reda ili, slično P1 rasejanja drugog reda. Ukoliko govorimo o procesu rasejanja drugog reda, analognim razmatranjem moguće je odrediti pravce visoke simetrije kojima odgovaraju A_{1g} i B_{1g} , isključujući E_g selekciona pravila. U ovom slučaju doprinos može doći iz pravaca $\Delta = \Gamma - X$ i $U = Z - R$. Duž ovih pravaca je prisutna mala fononska gustina stanja, pa se mogućnost defektom indukovano g rasejanja prvog reda ne može u potpunosti isključiti. Maksimum fononske gustine stanja se prema teorijskim proračunima nalazi na oko 300 cm^{-1} . Ova vrednost odgovara eksperimentalno određenoj energiji pika P2. Dodatno, velika gustina stanja u opsegu energija od $300 - 325\text{ cm}^{-1}$ mogla bi biti uzrok doprinosa A_{1g} moda u spektrima ukrštene polarizacije.

Analizom temperaturske zavisnosti energija i poluširina (Poglavlje 4.2.1) dobijena je skoro

Tabela 4.4: Selekciona pravila za dvofononske procese u FeS sistemu opisanom prostornom grupom $P4/nmm$. Za proizvode ireducibilnih reprezentacija (IR) u levoj koloni, dekompozicija na Raman aktivne modove (RM) nalazi se u desnoj. Raman aktivni modovi FeS sistema su Γ_1^+ (A_{1g}), Γ_2^+ (B_{1g}) i dva dvostruko degenerisana Γ_5^+ (E_g) moda. Γ_1^+ potiče od vibracija S atoma, Γ_2^+ od Fe, dok oba tipa atoma doprinose svakom paru Γ_5^+ modova. Za kompleksne reprezentacije ($V_{1,2,3,4}$ i sve W) dvostruki indeks označava korišćenje realne reprezentacije, na primer: $V_{13} = V_1 \oplus V_1^* = V_1 \oplus V_3$. Korišćene su ireducibilne reprezentacije iz Ref. [91]

Overtonovi		Kombinacije	
IR	RM	IR	RM
$[(\Gamma_i^\pm)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$\Gamma_1^h \otimes \Gamma_2^h, \Gamma_3^h \otimes \Gamma_4^h, (h = \pm)$	B_{1g}
$[(\Gamma_5^\pm)^2]$	A_{1g}, B_{1g}	$\Gamma_i^h \otimes \Gamma_5^h, (i = 1, 2, 3, 4, h = \pm)$	E_g
$[(X_i)^2], (i = 1, 2)$	A_{1g}, B_{1g}, E_g	$X_1 \otimes X_2$	E_g
$[(M_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$M_1 \otimes M_2, M_3 \otimes M_4$	B_{1g}
$[(\Sigma_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$M_1 \otimes M_3, M_1 \otimes M_4, M_2 \otimes M_3, M_2 \otimes M_4$	E_g
$[(\Delta_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}, B_{1g}	$\Sigma_1 \otimes \Sigma_2, \Sigma_3 \otimes \Sigma_4$	B_{1g}
$[(V_{13})^2], [(V_{24})^2], [(V_5)^2]$	A_{1g}	$\Sigma_1 \otimes \Sigma_3, \Sigma_1 \otimes \Sigma_4, \Sigma_2 \otimes \Sigma_3, \Sigma_2 \otimes \Sigma_4$	E_g
$[(W_{13})^2], [(W_{24})^2],$	A_{1g}, B_{1g}, E_g	$\Delta_1 \otimes \Delta_2, \Delta_1 \otimes \Delta_3, \Delta_2 \otimes \Delta_4, \Delta_3 \otimes \Delta_4$	E_g
$[(Y_1)^2]$	A_{1g}, B_{1g}, E_g	$V_{13} \otimes V_{24}$	B_{1g}
$[(Z_i^\pm)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$V_{13} \otimes V_5, V_{24} \otimes V_5$	E_g
$[(Z_5^\pm)^2]$	A_{1g}, B_{1g}	$W_{13} \otimes W_{24}$	E_g
$[(A_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$Z_1^h \otimes Z_2^h, Z_3^h \otimes Z_4^h, (h = \pm)$	B_{1g}
$[(R_i)^2], (i = 1, 2)$	A_{1g}, B_{1g}, E_g	$Z_i^h \otimes Z_5^h, (i = 1, 2, 3, 4, h = \pm)$	E_g
$[(S_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$A_1 \otimes A_2, A_3 \otimes A_4$	B_{1g}
$[(U_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}, B_{1g}	$A_1 \otimes A_3, A_1 \otimes A_4, A_2 \otimes A_3, A_2 \otimes A_4$	E_g
$[(\Lambda_i)^2], (i = 1, 2, 3, 4)$	A_{1g}	$R_1 \otimes R_2$	E_g
$[(\Lambda_5)^2]$	A_{1g}, B_{1g}	$S_1 \otimes S_2, S_3 \otimes S_4$	B_{1g}
$[(T_1)^2]$	A_{1g}, B_{1g}, E_g	$S_1 \otimes S_3, S_1 \otimes S_4, S_2 \otimes S_3, S_2 \otimes S_4$	E_g
		$U_1 \otimes U_2, U_1 \otimes U_3, U_2 \otimes U_4, U_3 \otimes U_4$	E_g
		$\Lambda_1 \otimes \Lambda_2, \Lambda_3 \otimes \Lambda_4$	B_{1g}
		$\Lambda_i \otimes \Lambda_5, (i = 1, 2, 3, 4)$	E_g

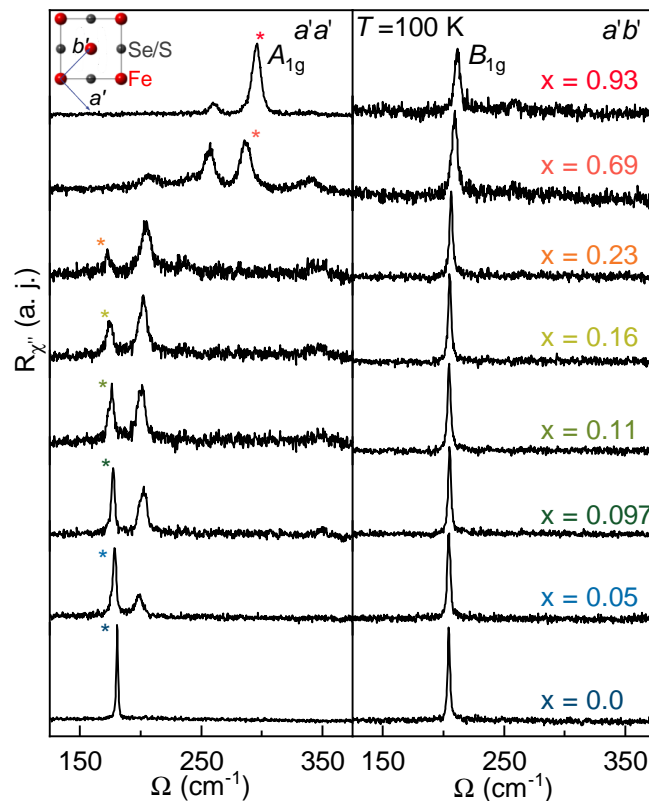
šest puta veća vrednost parametra fonon-fonon interakcije A_{1g} moda u odnosu na ostale uočene i analizirane modove (Tabela 4.3). Vrednosti energija ukazuju na raspad A_{1g} fonona na fonone čije su energije bliske onima koji učestvuju u procesu rasejanja drugog reda koji rezultuje pikom P1. U ovim procesima fonon-fonon interakcija je od suštinskog značaja. Fonon-fonon interakcija meri se parametrom λ_{ph-ph} i njegova vrednost za A_{1g} mod je jako velika (~ 1.7). Do fonon-fonon interakcije dolazi u svim materijalima i javlja se kao posledica anharmoničnosti.

U prisustvu defekata ovaj efekat je pojačan [88]. Uzimajući u obzir činjenicu da je FeS metal, fonon-fonon interakcija se mora barem delimično odvijati posredstvom elektronskih stanja. Parametar λ_{ph-ph} proporcionalan je kvadratu parametra elektron-fonon interakcije (λ_{el-ph}^2), pa velika vrednost $\lambda_{ph-ph}^{A_{1g}}$ takođe može biti indikator pojačane elektron-fonon interakcije u ovom materijalu.

4.3 Uticaj supstitucije na dinamiku rešetke $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

Dosadašnja istraživanja superprovodnika FeSe i FeS ukazuju na različite faze i interakcije koje utiču na formiranje superprovodnog stanja. Narušenje kristalne simetrije, nematična faza i frustrirano magnetno uređenje u FeSe prisutni su iznad T_c . Ovi efekti nisu uočeni u izostruktturnom i izoelektronskom FeS, u kom do formiranja superprovodnog stanja dolazi iz tetragonalne kristalne faze. Očigledno, mehanizmi koji utiču na supeprovodnost su u ovim materijalima različiti. Zbog toga je važno ispitati na koji način evoluiraju određene osobine između FeS i FeSe.

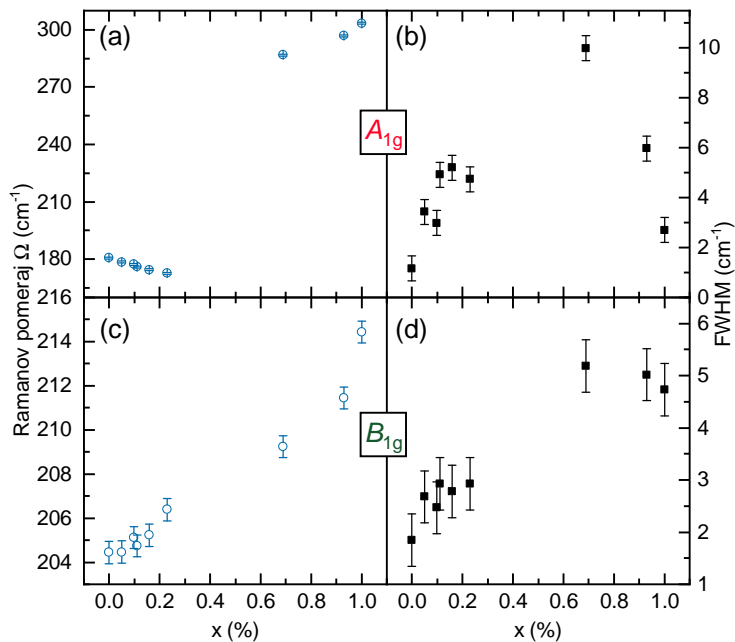
U ovom poglavlju predstavljeni su eksperimentalni rezultati neelastičnog rasejanja svetlosti na seriji uzoraka $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Ovi rezultati deo su trenutno aktuelnog istraživanja, pa iako preliminarni, prikazani rezultati daju uvid u evoluciju vibracione strukture.



Slika 4.9: Ramanovi spektri $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 0.93$) na $T = 100$ K u $a'a'$ i $a'b'$ polarizacionoj konfiguraciji. Zvezdicom je oznčena evolucija A_{1g} moda sa x . Umetak: pravci polarizacije u odnosu na orijentaciju kristala.

Na Slici 4.9 prikazani su Ramanovi spektri $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$, ($0 \leq x \leq 0.93$) u $a'a'$ i $a'b'$ polarizacionim konfiguracijama. Generalno, u translaciono invarijantnim sistemima u $a'a'$ i $a'b'$ konfiguracijama moguće je detektovati isključivo ekscitacije A_{1g} , odnosno B_{1g} simetrije. Uzevši u obzir koncentraciju defekata merenih uzoraka narušenje selekcionih pravila i projekcija fononske gustine stanja potpuno su očekivani u ramanskim spektrima. Međutim, pored simetrijom predviđenih modova u spektrima dopiranih uzoraka u A_{1g} kanalu rasejanja uočeni su dodatni modovi. U Poglavlju 4.2.2 je bilo reči o posledicama defektom indukovano g rasejanja prvog reda i rasejanja drugog reda. Kada bi dodatni modovi bili posledica defektom indukovano g rasejanja prvog reda, došlo bi do narušenja selekcionih pravila i ovi modovi bi bili prisutni u svim kanalima rasejanja, uključujući i B_{1g} . Poređenjem spektara na Slici 4.9 to definitivno nije slučaj. U $a'b'$ polarizacionoj konfiguraciji prisutan je samo mod B_{1g} simetrije.

Evolucija ramanskih spektara u A_{1g} kanalu rasejanja u zavisnosti od koncentracije atoma sumpora u uzorku (x) pokazuje da se prvi dodatni mod javlja već pri malim koncentracijama ($x = 0.05$). U čistom FeSe uzorku nisu uočeni dodatni modovi. Ovaj rezultat konzistentan je sa rezultatima Ramanovog rasejanja na $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$, ($0 \leq x \leq 0.2$), u kojima je dodatni mod A_{1g} simetrije uočen pri koncentraciji atoma sumpora $x = 0.04$ [92]. Na Slici 4.9 se može videti da kako koncentracija atoma sumpora raste, intenzitet simetrijom predviđenog A_{1g} moda opada dostižući svoj minimum za $x = 0.23$. Suprotno, intenzitet dodatnog moda raste sa porastom x .

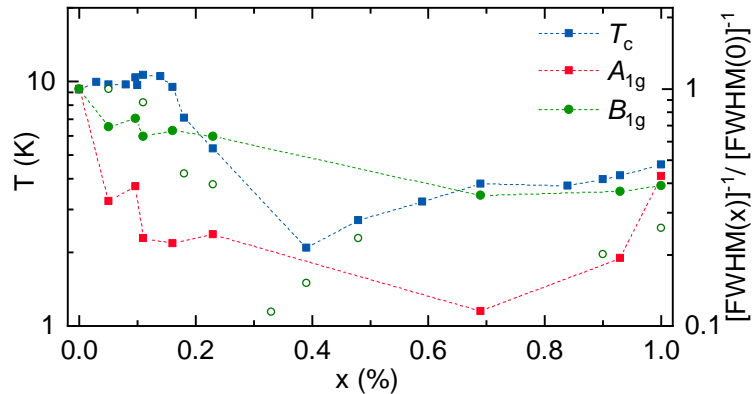


Slika 4.10: Zavisnost energije i poluširine ((a) i (b)) A_{1g} i ((c) i (d)) B_{1g} modova od koncentracije atoma sumpora u $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

Dodatni pik u A_{1g} kanalu rasejanja u prisustvu atoma sumpora sugeriše sličan scenario kao u FeS. Prethodno je utvrđeno da ovaj mod ne može poticati od defektom indukovano g rasejanja prvog reda. Analogno FeS, na osnovu selekcionih pravila i promene u elektronskoj strukturi u prisustvu atoma sumpora u dopiranim uzorcima dolazi do pojačane elektron-fonon

interakcije. Kao posledica pojačane elektron-fonon interakcije javljaju se dvofononski procesi koji rezultuju pojavom dodatnih pikova u A_{1g} kanalu rasejanja. Dodatno, pri koncentraciji $x \approx 0.2$ (NCP) odnos intenziteta A_{1g} i dodatnog moda se drastično menja u odnosu na $\text{FeSe}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ i $\text{FeSe}_{0.07}\text{S}_{0.93}$ (odnosno FeS). U okolini ove tačke nematična faza iščezava (Slika 3.3, Poglavlje 3.1.2) i najverovatnije elektron-fonon interakcija postaje dominantna.

Zavisnost energije i poluširine A_{1g} i B_{1g} modova od koncentracije atoma sumpora u $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ prikazana je na Slici 4.10. Uzevši u obzir simetričnost ekscitacija, prikazani rezultati dobijeni su korišćenjem Voitovog profila spektralne linije. Energija A_{1g} moda (Slika 4.10 (a)) do NCP tačke monotono opada, da bi pri većim koncentracijama ($x \geq 0.69$) nastavila monotoni rast. Poluširina ovog moda (Slika 4.10 (b)) ponaša se u skladu sa koncentracijom defekata u uzorku. U krajnjim tačkama (ili u njihovoj blizini) poluširina fononske linije manja je u odnosu na ostatak serije, zbog manje koncentracije defekata. S druge strane energija B_{1g} moda monotono raste (Slika 4.10 (c)) duž čitave $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) serije. Poluširina (Slika 4.10 (d)) raste sa povećanjem koncentracije defekata, analogno A_{1g} modu.



Slika 4.11: Kritična temperatura (T_c) [22] i invertovane normirane poluširine A_{1g} i B_{1g} fononskih modova u $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Punim simbolima predstavljene su poluširine modova dobijene na Institutu za fiziku u Beogradu, a otvorenim simbolima poluširine dobijene na Valter Majsner Institutu u Minhenu.

Nematične fluktuacije u FeSe javljaju se u B_{1g} kanalu rasejanja [14, 93] pa bi se njihov uticaj na B_{1g} mod mogao očekivati. Na Slici 4.11 prikazane su poluširine Raman aktivnih modova A_{1g} i B_{1g} simetrije u zavisnosti od x . Poluširine normirane su na odgovarajuće poluširine modova FeSe uzorka ($x = 0$) ($[\text{FWHM}(x)]^{-1}/[\text{FWHM}(0)]^{-1}$). Na grafiku je ujedno prikazana i kritična temperatura ispitivanih uzoraka [22]. Može se uočiti da invertovana normirana poluširina B_{1g} moda prati trend kritične temperature za razliku od moda A_{1g} simetrije. Ovo bi značilo da se prisustvo nematičnih fluktuacija reflektuje na vibracioni spektar ovih materijala kroz B_{1g} mod.

Glava 5 Ramanova spektroskopija kvazi-2D materijala

5.1 Ramanova spektroskopija $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$

5.1.1 Eksperimentalni detalji i teorija

Monokristali $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ ispitivani u ovoj disertaciji sintetisani su metodom rasta iz fluksa [94, 95]. Za eksperimente Ramanovog rasejanja korišćena je eksperimentalna postavka rasejanja unazad koja se nalazi u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale, Instituta za fiziku u Beogradu. Ova eksperimentalna postavka je detaljno opisana u Poglavlju 2.3 i prikazana na Slici 2.7. S ciljem postizanja visoke spektralne rezolucije, u trostepenom TriVista 557 sistemu podešena je kombinacija rešetki 1800/2400/2400 zarez/mm. Kako bi se obezbedila čista površina na uzorku, neposredno pre stavjanja u visok vakuum (10^{-6} mbar) uzorci su cepani. Pravac upadne, odnosno rasejane svetlosti u ovoj eksperimentalnoj konfiguraciji poklapa se sa pravcem kristalografske c - ose.

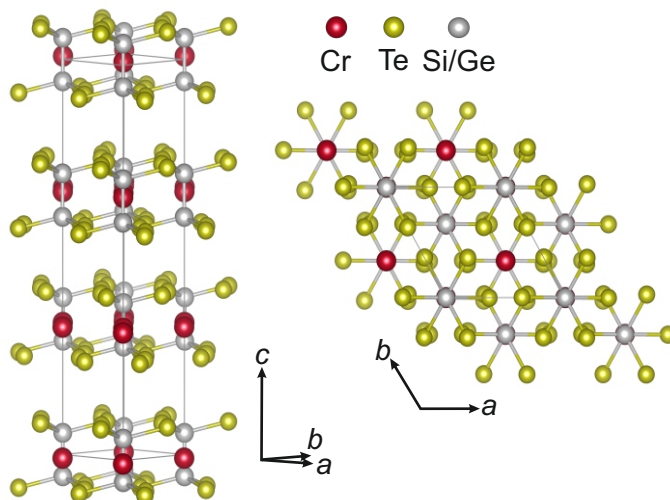
Energije fonona u Γ tački dobijene su korišćenjem teorije gustine funkcionala u okviru QUANTUM ESPRESSO paketa [80], uz PBE izmensko-korelacioni funkcional i PAW pseudopotencijale. Energije talasne funkcije i gustina naelektrisanja ograničene su na 85, odnosno 425 Ry. Brilluena zona uzorkovana je $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack mrežom. Parametri rešetke i položaji atoma optimizovani su do minimizacije međuatomskih sila od 10^{-6} Ry/Å. Da bi se dobile što preciznije vrednosti parametara uključena je van der Valsova interakcija korišćenjem Grimme-D2 popravke. Fononske energije u Γ tački izračunate su metodom linearnog odziva.

Magnetna svojstva merena su pomoću Quantum Design MPMS-XL5 sistema. SEM i EDS merenja izvršena su na FEI Helios Nanolab 650 sistemu.

5.1.2 Dinamika rešetke CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$)

Monokristali CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) kristališu u romboedarsku kristalnu strukturu opisanu prostornom grupom simetrije $R\bar{3}$ (C_{3i}^2) [96]. Kristalna struktura prikazana je na Slici 5.1. U Tabeli 5.1 su date teorijske i eksperimentalne vrednosti parametara rešetke ($|a| = |b|$, $\angle(a, b) = 120^\circ$), kao i dužine veza među atomima, rastojanje između slojeva (d) i van der Valsov procep (vdW gap) za oba jedinjenja.

Poziciona simetrija atoma, ireducibilne reprezentacije i odgovarajući Ramanovi tenzori prikazani su u Tabeli 5.2. Broj molekulsih jedinica po elementarnoj ćeliji u ovim jedinjenjima



Slika 5.1: Kristalna rešetka CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) sistema. Sivom linijom predstavljena je jedinična ćelija CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) kristalne strukture.

Tabela 5.1: Teorijske i eksperimentalne vrednosti parametara rešetke CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) ($|a| = |b|$), dužina veze, rastojanje između slojeva (d) i van der Valsov procep (vdW gap). Sve vrednosti date su u Å.

	X = Si		X = Ge	
	Teorija	Eksperiment [97]	Teorija	Eksperiment [97]
a	6.87	6.76	6.91	6.83
c	19.81	20.67	21.82	20.56
X – X	2.27	2.27	2.40	2.43
X – Te	2.52	2.51	2.61	2.55
Cr – Te	2.77	2.78	2.79	2.77
d	6.86	6.91	7.27	6.85
vdW gap	3.42	3.42	3.81	3.35

je $Z = 2$ pa se na osnovu faktor-grupa analize dobija raspodela fononskih modova za sistem opisan prostornom grupom simetrije $R\bar{3}$:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\text{Raman}} &= 5A_g + 5E_g, \\
\Gamma_{\text{IR}} &= 4A_u + 4E_u, \\
\Gamma_{\text{Acoustic}} &= A_u + E_u.
\end{aligned} \tag{5.1}$$

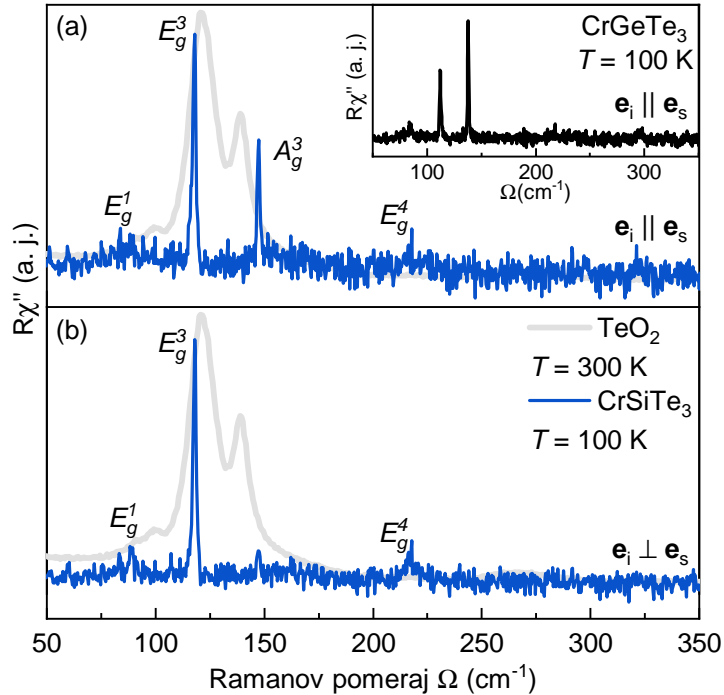
Imajući u vidu da je ravan cepanja ab (001) kristalografska ravan, na osnovu selekcionih pravila, odnosno oblika Ramanovih tenzora (Tabela 5.2), u ovoj eksperimentalnoj konfiguraciji moguće je uočiti svih deset Raman aktivnih modova. Nezavisno od orijentacije kristala, modovi A_g simetrije mogu se javiti samo u spektrima paralelne polarizacione konfiguracije, dok se dvostruko degenerisani E_g modovi mogu uočiti i u spektrima paralelne i u spektrima ukrštene

Tabela 5.2: Atom i poziciona simetrija atoma, ireducibilne reprezentacije i odgovarajući Ramanov tenzor za prostornu grupu $R\bar{3}$.

Prostorna grupa $R\bar{3} (C_{3i}^2)$	
Atomi (Poziciona simetrija)	Ireducibilne reprezentacije
Cr, X (6c)	$A_g + E_g + A_u + E_u$
Te (18f)	$3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$
Ramanovi tenzori	
$A_g = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \quad {}^1E_g = \begin{pmatrix} C & D & E \\ D & -C & F \\ E & F & 0 \end{pmatrix} \quad {}^2E_g = \begin{pmatrix} D & -C & -F \\ -C & -D & E \\ -F & E & 0 \end{pmatrix}$	

polarizacije konfiguracije.

Ramanovi spektri CrSiTe_3 u paralelnoj i ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji prikazani su na Slici 5.2. U spektrima su uočena četiri pika na energijama 88.9, 118.2, 147.4 i 217.2 cm^{-1} . U spektru merenom u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji (Slika 5.2 (b)) nije uočen jedino pik na energiji 147.4 cm^{-1} . Na osnovu selekcionih pravila zaključeno je da je ovaj pik A_g simetrije. Ostali uočeni modovi javljaju se u obe polarizacione konfiguracije, te s toga ispunjavaju E_g selekciona pravila.



Slika 5.2: Ramanov spektar CrSiTe_3 kristala na $T = 100 \text{ K}$ u (a) paralelnoj i (b) ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji. Spektar TeO_2 na $T = 300 \text{ K}$ prikazan je sivom linijom. Umetak: Ramanov spektar CrGeTe_3 u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji na temperaturi $T = 100 \text{ K}$.

S obzirom na to da su atomi telura skloni građenju oksidnih jedinjenja sa kiseonikom iz

vazduha, da bi se sa sigurnošću utvrdilo da uočeni modovi ne potiču od vibracija TeO_2 [25, 98], njegov spektar takođe je prikazan na Slici 5.2. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da u spektrima CrSiTe_3 nema doprinosa TeO_2 .

U Ramanovom spektru izostrukturnog jedinjenja CrGeTe_3 u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji (umetak na Slici 5.2) uočeno je pet modova, dva A_g simetrije na energijama 137.9 i 296.6 cm^{-1} i tri E_g moda na energijama 83.5, 112.2 i 217.5 cm^{-1} . Ovi rezultati u saglasnosti su sa prethodno objavljenom Ramanovom studijom na ovom materijalu [25, 99]. Razlika u energijama uočenih modova CrSiTe_3 i CrGeTe_3 jedinjenja javlja se kao posledica efekta mase i razlike u parametrima rešetke.

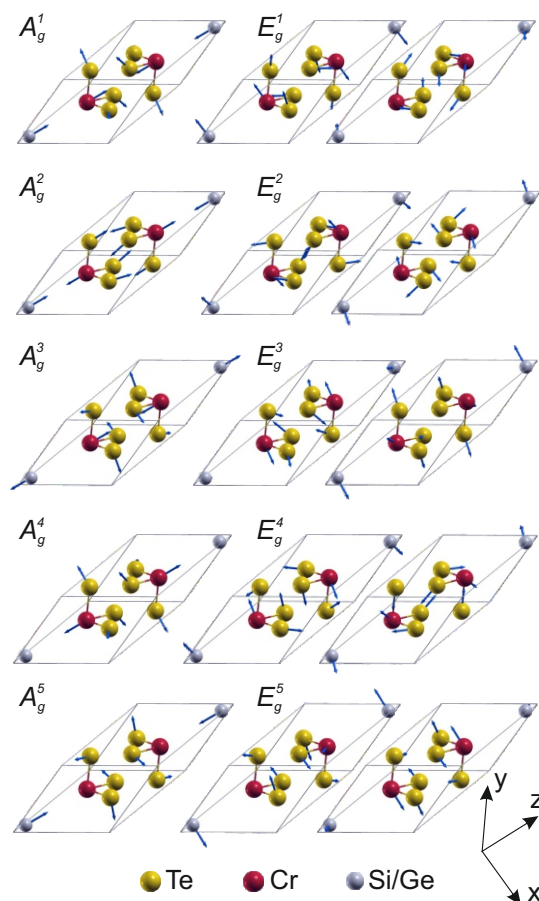
Kako bi eksperimentalni rezultati bili potvrđeni izvršeni su DFT prorčuni i dobijene su energije fonona ($T = 0$). Ove vrednosti su zajedno sa eksperimentalnim objedinjene u Tabeli 5.3 i pokazuju veoma dobro slaganje. Dodatno, atomski pomeraji A_g i E_g vibracionih modova, prikazani su na Slici 5.3.

Tabela 5.3: Simetrija fonona, izračunate ($T = 0$ K) i eksperimentalne ($T = 100$ K) fononske energije Raman aktivnih modova CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$). Eksperimentalne vrednosti za Raman aktivne fonone $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ prikazane su u poslednjoj koloni. Sve vrednosti date su u cm^{-1} .

Simetrija	Raman aktivni modovi				
	Teorija		Eksperiment		
	X = Si	X = Ge	X = Si	X = Ge	$\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$
A_g^1	88.2	84.2	-	-	80.2
E_g^1	93.5	82.0	88.9	83.5	84.5
E_g^2	96.9	90.8	-	-	88.3
E_g^3	118.3	114.2	118.2	112.2	117.2
A_g^2	122.0	105.9	-	-	116.4
A_g^3	148.0	134.8	147.4	137.9	146.7
A_g^4	208.7	200.3	-	-	-
E_g^4	219.5	209.6	217.2	217.5	215.0
E_g^5	357.4	229.8	-	-	-
A_g^5	508.9	290.7	-	296.6	-

5.1.2.1 Temperaturska zavisnost: spin-fonon interakcija

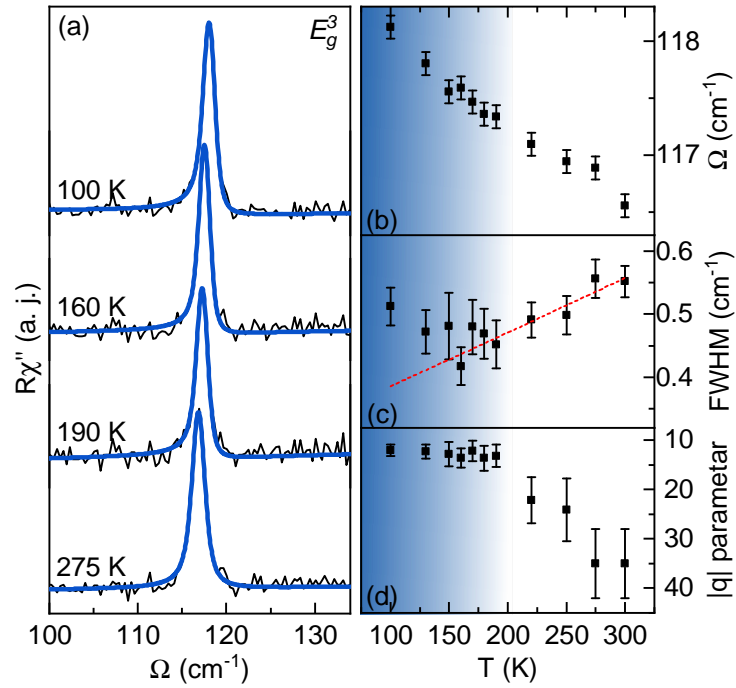
Nakon simetrijske analize i označavanja modova, izvršena je temperaturska analiza fononskih energija i poluširina. Uzorci CrSiTe_3 monokristala mereni su u temperaturskom opsegu od 300 do 100 K. Detaljno su analizirani modovi najvećeg intenziteta, E_g^3 i A_g^3 . Na Slici 5.4 (a) prikazan je Ramanov spektar u opsegu energija dvostruko degenerisanog E_g^3 moda (118.2 cm^{-1}) meren na različitim temperaturama. Na temperaturi $T = 100$ K ramanska linija E_g^3 moda pokazuje asimetriju ka nižim energijama. Prisustvo defekata može biti uzrok asimetričnog oblika fononske



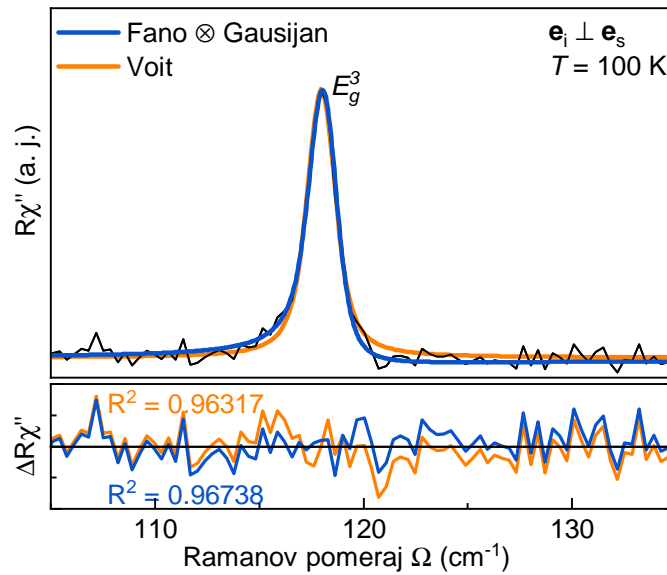
Slika 5.3: Elementarna ćelija CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) (siva linija) i atomski pomeraji A_g i E_g modova. Dužine strelica proporcionalne su kvadratnom korenu međuatomskih sila.

linije. U slučaju rasejanja na defektima narušena je translaciona simetrija sistema i u spektrima se mogu javiti ekscitacije sa ivica Brillouene zone [100]. Dodatno, prisustvo defekata utiče na širenje ramanskih linija. Međutim, osim simetrijom predviđenih modova u ramanskim spektrima nisu prisutne dodatne strukture. Takođe, relativno mala poluširina fononskih linija indikacija je visoke kristaličnosti uzoraka. Asimetrija ramanske linije može se javiti kao posledica interakcije fononskih i elektronskih/spinskih ekscitacija [101]. Zbog feromagnetne prirode ovog materijala spin-fonon interakcija mogla bi biti uzrok ovakvog ponašanja E_g^3 moda. Uzimajući u obzir instrumentalno širenje, ovaj pik modelovan je konvolucijom spektralne linije Fano profila i Gausijana (Poglavlje 2.2). Rezultat je prikazan na Slici 5.5. Takođe, na Slici 5.5 prikazan je i rezultat modelovanja E_g^3 pika simetričnim (Voitovim) profilom spektralne linije. U ovom slučaju javlja se odstupanje od eksperimentalnih vrednosti upravo na asimetričnoj strani pika.

Snižavanjem temperature od 300 do 180 K energija E_g^3 moda raste. Na temperaturi oko 180 K dolazi do malog skoka u energiji ovog moda i daljim hlađenjem uzorka energija nastavlja monotono da raste (Slika 5.4 (b)). Poluširina E_g^3 do 180 K monotono opada saglasno anharmonijskom modelu (Poglavlje 2.1.3). Između 300 i 180 K temperaturna zavisnost data je izrazom (2.28) i prikazana je crvenom linijom na Slici 5.4 (c). Daljim snižavanjem temperature poluši-



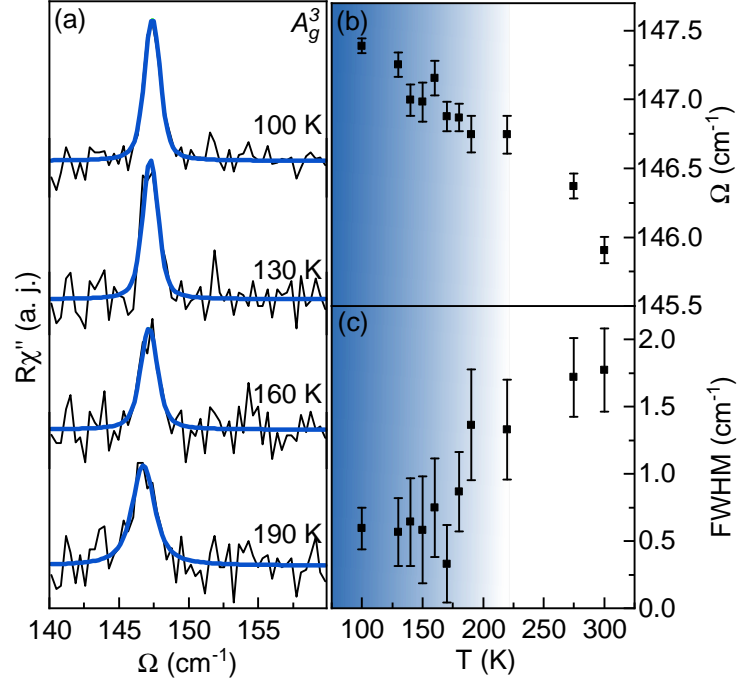
Slika 5.4: (a) Ramanov spektar u opsegu energija E_g^3 moda na različitim temperaturama u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji. Plava linija predstavlja konvoluciju linije Fano profila i Gausijana. Temperaturna zavisnost (b) energije, (c) poluširine i (d) parametra asimetrije q , E_g^3 moda. Isprekidanom crvenom linijom predstavljen je anharmonijski model.



Slika 5.5: Analiza simetričnosti E_g^3 moda. Crnom linijom predstavljeni su eksperimentalni podaci, plavom - konvolucija Fano profila i Gausijana, narandžastom - Voitov profil.

rina E_g^3 moda raste, odstupajući od ovog modela. Ovakovo ponašanje indicirano je prisustvom dodatnih mehanizama rasejanja, odnosno, spin-fonon interakcije. Na Slici 5.4 (d) prikazana je temperaturna evolucija Fano parametra asimetrije, $|q|$. Ispod 180 K ovaj parametar neznatno kontinualno raste, dok na višim temperaturama dolazi do naglog pada, i mod dobija simetrični oblik. Ovakvo ponašanje E_g^3 moda indicirano je kratkodometnog magnetnog uređenja u ovom

materijalu, koje je u literaturi [29] potvrđeno do oko 150 K, i pojačanom spin-fonon interakcijom. Slično ponašanje energija i poluširina, koje odstupa od standardnog anharmonijskog modela, kao i asimetrija E_g moda u α -RuCl₃, takođe je pripisano spin-fonon interakciji [102].



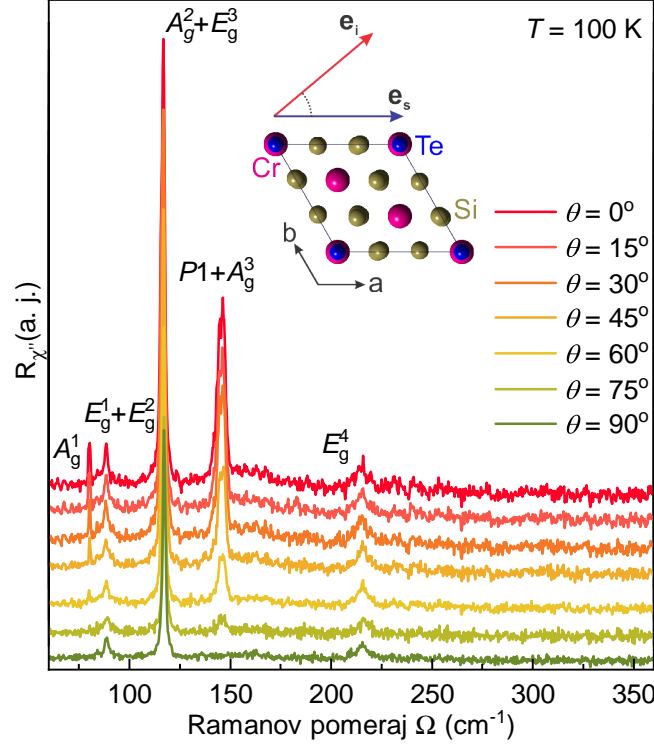
Slika 5.6: (a) Ramanov spektar u opsegu energija A_g^3 moda na različitim temperaturama u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. Plava linija predstavlja Voitov profil spektralne linije kojom su modelovani eksperimentalni podaci. Temperaturna zavisnost (b) energije i (c) poluširine A_g^3 moda.

Za razliku od E_g^3 , ramanska linija A_g^3 moda ne pokazuje asimetriju ni na najnižim temperaturama (Slika 5.6 (a)). Na Slici (Slika 5.6 (b) i (c)) prikazana je temperaturna zavisnost energije i poluširina A_g^3 moda. Može se uočiti sličan trend ovih fononskih osobina u okolini tačke 180 K kao kod E_g^3 moda.

Asimetrija ramanske linije dvostruko degenerisanog E_g moda, nemonotono ponašanje analiziranih fononskih energija i poluširina na temperaturi od oko 180 K indiciraju su pojačane spin-fonon interakcije u ovom materijalu. Dodatno, ovi rezultati ukazuju na prisustvo kratkodometnog magnetnog uređenja na temperaturama znatno iznad temperature magnetnog faznog prelaza ($T_{Curie} = 33$ K [29]).

5.1.3 Dinamika rešetke CrSi_{0.8}Ge_{0.1}Te₃

O eksperimentalnoj postavci Ramanovog rasejanja korišćenoj za proučavanje ovih materijala i selekcionim pravilima nedopiranih uzoraka CrXTe₃ (X = Si, Ge) bilo je reči u Poglavlju 5.1.1, odnosno Poglavlju 5.1.2. Od ukupno deset Raman aktivnih modova CrXTe₃ (X = Si, Ge) pet je A_g , i isto toliko E_g simetrije.

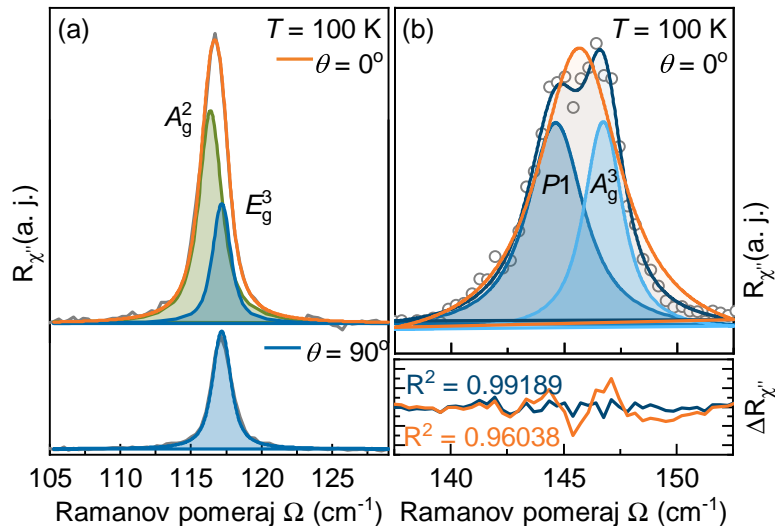


Slika 5.7: Ramanovi spektri $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ monokristala, na temperaturi 100 K u funkciji ugla θ , između vektora polarizacije upadne i rasejane svetlosti. Umetak: Vektori polarizacije upadne i rasejane svetlosti u odnosu na orijentaciju kristala.

Ramanovi spektri $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ monokristala mereni na temperaturi $T = 100$ K prikazani su na Slici 5.7. Detaljnijim uvidom u spektre paralelne ($\theta = 0^\circ$) i ukrštene ($\theta = 90^\circ$) polarizacione konfiguracije, može se uočiti da niskoenergetski deo ekscitacije na oko 117 cm^{-1} iščezava u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji, dok deo na višoj energiji opstaje. Uvećan prikaz Ramanovog spektra u opsegu energija oko 117 cm^{-1} u ove dve polarizacije dat je na Slici 5.8 (a). Dodatno, detaljnijim uvidom u ramanske spektre paralelne polarizacione konfiguracije u spektralnom opsegu oko 145.5 cm^{-1} mogu se uočiti dva moda na veoma bliskim energijama (Slika 5.8 (b)). Imajući u vidu da modovi A_g simetrije nisu opservabilni u ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji, i da sa kontinualnom promenom ugla θ ka paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji intenzitet A_g modova raste dostižući svoj maksimum za $\theta = 0^\circ$, izvršena su merenja u funkciji ugla θ . Intenzitet modova E_g simetrije ne zavisi od ugla između vektora polarizacije upadne i rasejane svetlosti, te na njih promena ugla θ nema uticaja. Dodatno, intenzitet A_g i E_g modova ne zavisi od orijentacije kristala. Zbog toga nije bilo potrebno ispitivati zavisnost od ovog parametra. Ovakvim postupkom moguće je tačno odrediti simetrije svih modova koji se u spektru javljaju. Stoga je ispitivana samo zavisnost fononskih ekscitacija u zavisnosti od ugla $\theta = \angle(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)$ ($0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$) (Slika 5.7).

Povećavajući ugao, počevši od $\theta = 0^\circ$, intenzitet pikova na energijama 80.2 i 145.5 cm^{-1} kontinualno opada. Za vrednost $\theta = 90^\circ$ ovi modovi potpuno nestaju, pa im na osnovu selekcionih pravila (Tabela 5.2) odgovara A_g simetrija. S druge strane, promena ugla polarizacije

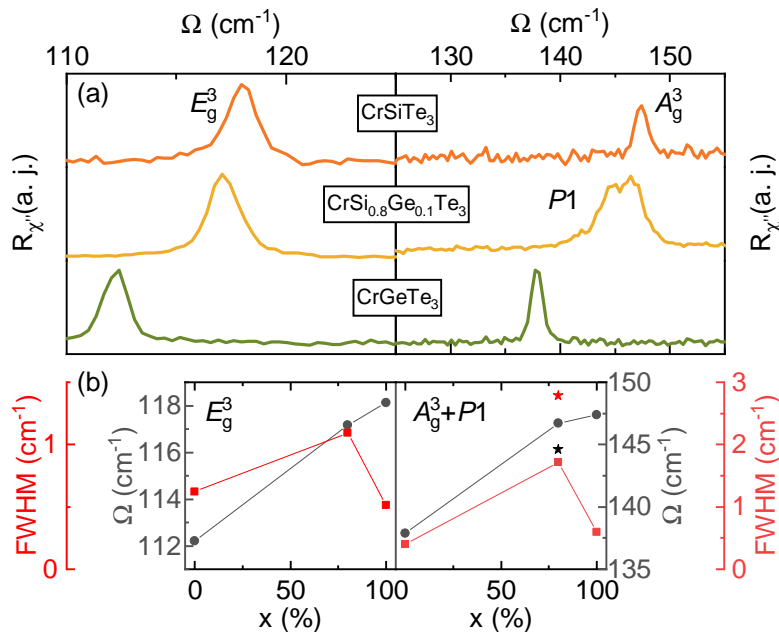
ne utiče na intenzitet modova na energijama 84.5, 88.3, i 215.0 cm^{-1} . Na osnovu selekcionih pravila može se zaključiti da su ovi modovi E_g simetrije. Dodatno je potrebno izanalizirati modove na oko 117 i 145.5 cm^{-1} . Kontinualnom promenom ugla θ deo strukture na oko 117 cm^{-1} na nižim energijama gubi intenzitet i potpuno nestaje u ukrštenoj polarizaciji, dok na deo na višim energijama promena ugla nema uticaja. Simultanim modelovanjem spektara u paralelnoj i ukrštenoj polarizaciji dobija se dekompozicija ove ramanske linije na fonone enrgija 116.4 cm^{-1} i 117.2 cm^{-1} . Prema selekcionim pravilima, na nižoj energiji nalazi se mod A_g^2 a na višoj mod E_g^3 . Ovo je detaljnije prikazano na Slici 5.8 (a). Osim toga, detaljnijom analizom pika A_g simetrije na energiji oko 145.5 cm^{-1} ispostavlja se da je i ovaj pik u stvari superpozicija dve ramanske linije. Modelovanjem ove strukture pomoću dve linije Voitovog profila dobijaju se fononske energije 144.6 cm^{-1} ($P1$) i 146.7 cm^{-1} (A_g^3) (Slika 5.8 (b)). Kako bi se proverila verodostojnost ovog rezultata, struktura na oko 117 cm^{-1} modelovana je i pomoću jedne Voitove linije. Rezultat ovog postupka davao je drastično lošije slaganje sa eksperimentalnim rezultatima (Slika 5.8 (b)).



Slika 5.8: (a) Dekompozicija A_g^2 i E_g^3 modova. Prikazani su istovremeno modelovani spektri u paralelnoj i ukrštenoj polarizacionoj konfiguraciji. Sivom bojom označeni su eksperimentalni rezultati, zelenom Voitov profil A_g^2 moda, plavom E_g^3 mod u obe polarizacione konfiguracije i narandžastom superpozicija pikova. (b) Dekompozicija modova A_g^3 i $P1$. Sivom bojom označeni su eksperimentalni rezultati, plavom superpozicija dve linije Voitovog profila, narandžastom modelovanje rezultata jednom linijom Voitovog profila.

Vrednosti energija Raman aktivnih modova nedopiranih uzoraka CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) izračunate DFT metodom i njihove eksperimentalne vrednosti date su u Tabeli 5.3 u Poglavlju 5.1.2. U poslednjoj koloni ove tabele prikazane su eksperimentalne vrednosti Raman aktivnih modova $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}\text{Te}_3$ uzorka. Očekivano, energije modova dopiranog uzorka nalaze se između njihovih vrednosti CrSiTe_3 i CrGeTe_3 uzoraka. Na Slici 5.9 (a) prikazana je evolucija modova najvećeg intenziteta, E_g^3 i A_g^3 , u sva tri jedinjenja. Energija E_g^3 moda ima gotovo linearnu zavisnost od koncentracije atoma silicijuma (Slika 5.9 (b)), usled promena u parametrima rešetke i

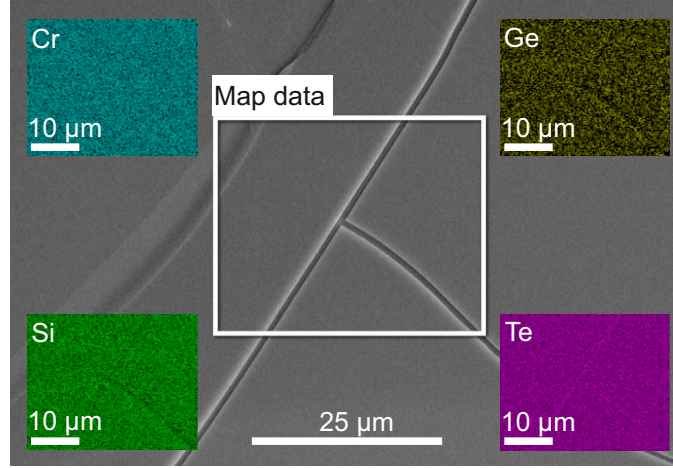
efekta mase, dok neuređenost u kristalu dovodi do udvostručavanja poluširine. Slično ponašanje sa nešto većim porastom u poluširini uočeno je i kod A_g^3 moda.



Slika 5.9: (a) Ramanovi spektri E_g^3 i A_g^3 moda CrSiTe₃ (narandžasto), CrSi_{0.8}Ge_{0.1}Te₃ (žuto) i CrGeTe₃ (zeleno) na $T = 100$ K mereni u ukrštenoj, odnosno paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. (b) Energija (sivo) i poluširina (crveno) ovih modova u funkciji koncentracije atoma silicijuma. Energija i poluširina pika $P1$ oznčene su crnom, odnosno crvenom zvezdicom.

Kao što je već rečeno, u dopiranom uzorku je pored očekivanih modova uočen dodatni pik A_g simetrije, označen sa $P1$ (Slika 5.8 (b)). Kako bi se objasnilo odakle potiče ovaj mod bilo je neophodno izvršiti dodatne analize. Prilikom supstitucije atoma matičnih jedinjenja može doći do pojave vakancija i nehomogenosti u uzorku. Zbog toga je na ovom uzorku izvršena SEM i EDS analiza (Slika 5.10). Uzorci su cepani i položeni na grafitnu pločicu. Dobijeno je da usrednjen odnos elemenata, Cr:Si:Ge:Te, iznosi 1:0.8:0.1:3. Na osnovu ovog rezultata ustanovljeno je prisustvo 10% vakancija i isto toliko atoma germanijuma u uzorku.

Generalno, defekti izazvani supstitucijom atoma i vakancije mogu izazvati promene u energiji i poluširini Raman aktivnih modova (Slika 5.9 (b)). Dodatno, ovim defektima se može objasniti i prisustvo pika $P1$. Prisustvo vakancija na Si/Ge atomskim pozicijama i njihova nehomogena raspodela na nano-skali može da dovede do pojave dodatnih pikova u ramanskim spektrima, usled narušenja translacione simetrije. Ako je ovo uzrok „cepanja” simetrijom predviđenog A_g moda, postavlja se pitanje zbog čega ovaj efekat nije uočen kod ostalih modova. Prvo, priroda ovih vibracija je raličita, pa su različiti i pomeraji u njihovim energijama. Drugo, spektralna rezolucija instrumenta je ~ 1.8 cm⁻¹ što znači da se ekscitacije čija je razlika u energiji manja od ove vrednosti ne mogu uočiti. Na osnovu ove analize može se zaključiti da je najverovatnije efekat „cepanja” ostalih modova prisutan, ali neopservabilan u ovoj eksperimentalnoj konfiguraciji.



Slika 5.10: EDS mapiranje $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ monokristala.

5.1.3.1 Magnetna susceptibilnost

U feromagnetnim van der Valskim materijalima koncentracija vakancija u uzorku ima značajnog uticaja na temepraturu feromagnetnog faznog prelaza [33]. Uzevši u obzir rezultate predstavljene u prethodnom poglavlju ispitivan je uticaj supstitucije atoma i vakancija na magnetne karakteristike $\text{CrSi}_{0.1}\text{Gr}_{0.8}\text{Te}_3$.

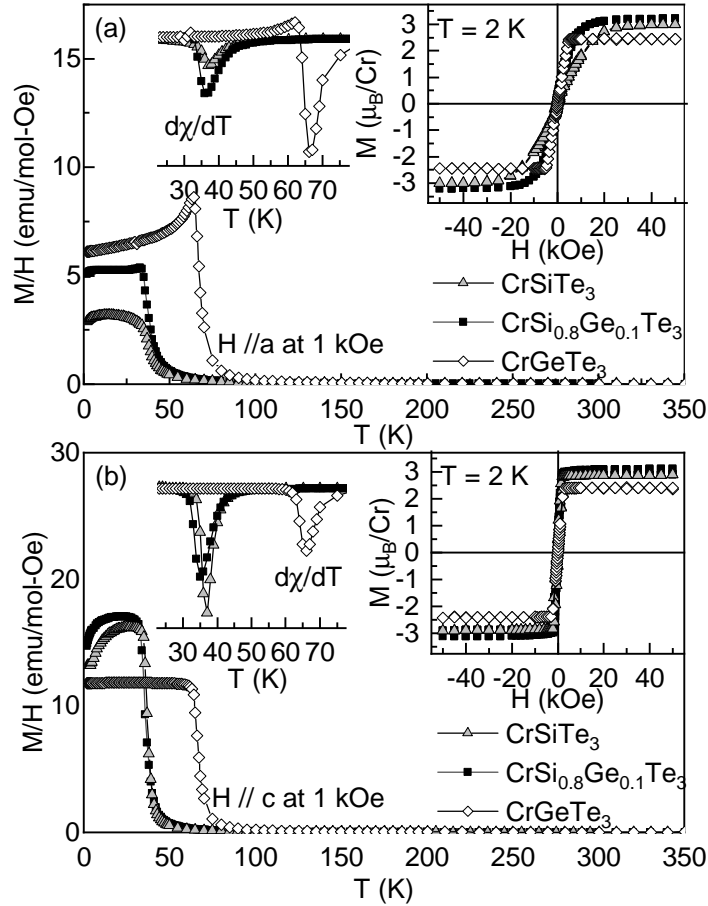
Na Slici 5.11((a), (b)) prikazana je temperaturska zavisnost magnetne susceptibilnosti $\chi(T) = M(T)/H$ u polju jačine 1 kOe usmerenom duž a , odnosno c kristalografske ose. Modelovanjem Kiri-Vajsovim (*Curie-Weiss*) zakonom:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (5.2)$$

dobijene su Vajsove temperature $\theta_a = 61(2)$ K i $\theta_c = 70(2)$ K i paramagnetni momenti na višim temperaturama $\mu_{eff,a} = 4.14(2)\mu_B$ i $\mu_{eff,c} = 3.91(2)\mu_B$. Ovi rezultati u saglasnosti su sa feromagnetnim prelazom uočenom u matičnim jedinjenjima CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) i odgovarajućim histerezisnim petljama [95, 97]. Temperatura magnetnog prelaza, T_{Curie} , se može odrediti na osnovu minimuma krive $d\chi/dT$ (umetak na Slici 5.11 (a) i (b)). U poređenju sa CrSiTe_3 dolazi do blagog pada T_{Curie} . Pokazano je da u ovoj klasi materijala povećanje koncentracije vakancija prati snižavanje temperature na kojoj dolazi do feromagnetnog uređenja [33]. Stoga se blagi pad T_{Curie} u $\text{CrSi}_{0.1}\text{Gr}_{0.8}\text{Te}_3$ može objasniti rezultatima SEM analize.

5.1.3.2 Temperaturska zavisnost: spin-fonon interakcija

U matičnom jedinjenju CrSiTe_3 u temperaturskoj zavisnosti Raman aktivnih fonona uočeno je prisustvo pojačane spin-fonon interakcije i kratkodometnog magnetnog uređenja na temperaturi koja je značajno viša od T_{Curie} (Poglavlje 5.1.2). S obzirom da je uticaj supstitucije atoma i vakancija na magnetne i vibracione karakteristike $\text{CrSi}_{0.8}\text{Gr}_{0.1}\text{Te}_3$ prisutan, dalja karakterizacija ovog jedinjenja zahtevala je analizu temperaturske evolucije ramanskih spektara. Na ovom



Slika 5.11: Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti $\chi = M/H$ CrSiTe_3 , $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ i CrSiGeTe_3 monokristala u polju jačine 1 kOe duž (a) a i (b) c -ose. Umetak: Temperatura feromagnetnog prelaza $d\chi/dT$ i histerezisna petlja na $T = 2$ K.

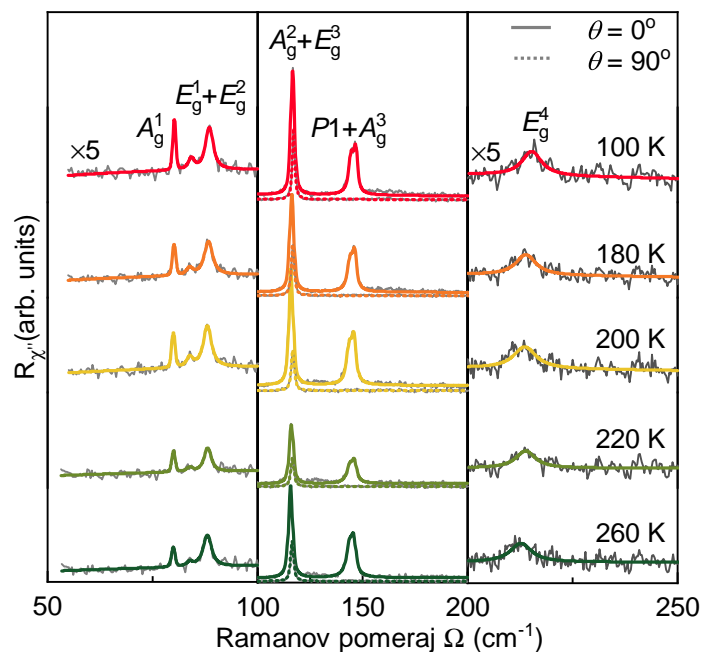
uzorku izvršena su merenja u opsegu temperatura između 300 i 100 K.

Na Slici 5.12 prikazani su Ramanovi spektri ovog jedinjenja na nekoliko različitih temperatura. Kako modovi A_g^2 i E_g^3 nisu odvojivi u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji (puna linija), preglednosti radi, u ovom energetsom opsegu prikazani su i spektri mereni u ukrštenoj konfiguraciji (isprekidana linija). Delovi spektra u nižem i višem spektralnom opsegu pomnoženi su faktorom pet. Spektri su analizirani upotrebom Voitovog profila spektralne linije za fononske eksitacije, dok je kontinuum modelovan prigušenim Lorencijanom koji sadrži i linearni član:

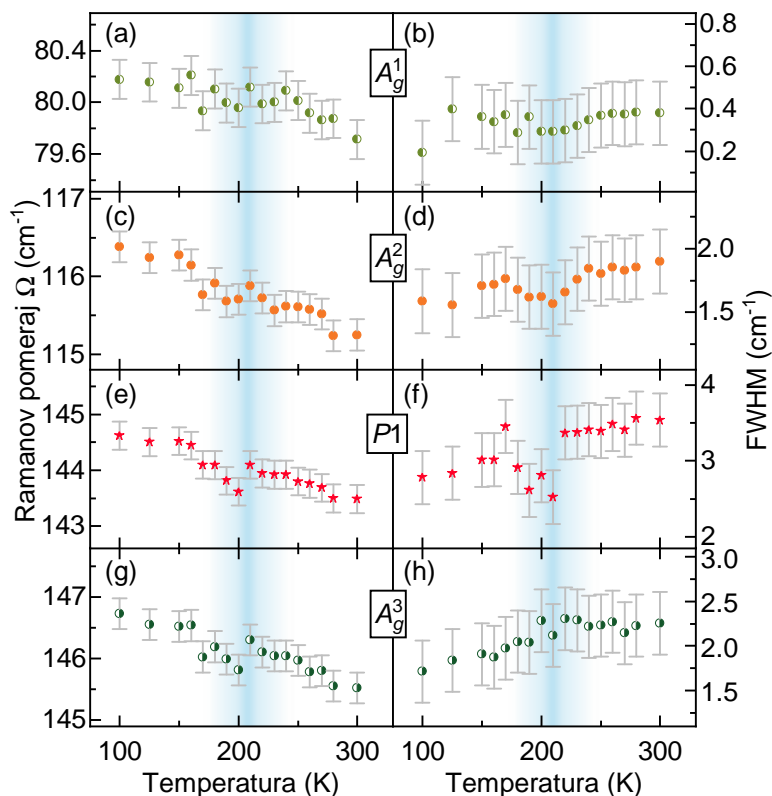
$$\chi''_{cont} = \frac{a\Gamma\omega}{\Gamma^2 + \omega^2} + b\omega, \quad (5.3)$$

gde su a , b i Γ temperaturni zavisni parametri [2].

Ovim pristupom dobijene su energije i poluširine svih modova A_g i E_g simetrije. Temperaturna evolucija energija i poluširina modova A_g simetrije (uključujući $P1$) prikazana je na Slici 5.13. Sa porastom temperature od 100 do 210 K, kao posledica termalnog širenja [42], energije ovih modova monotono opadaju. Na temperaturi oko 210 K dolazi do skoka ka višim vrednostima, da bi sa daljim porastom temperature energije ponovo pratile monotono opadajući

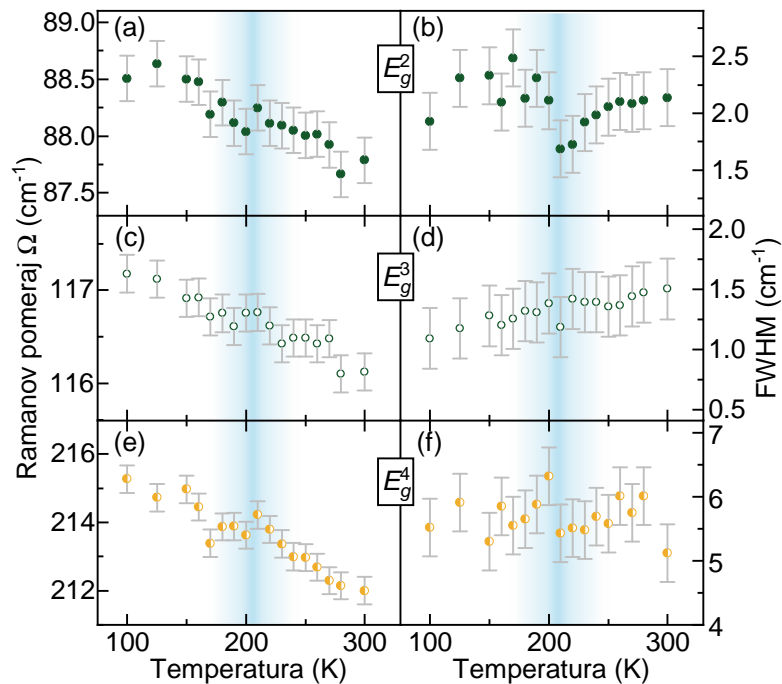


Slika 5.12: Ramanovi spektri $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ monokristala na različitim temperaturama. Fononske ekscitacije u spektrima modelovane su Voitovim profilom linije. Simultano je analiziran i elektronski kontinuum koji je modelovan funkcijom (5.3). Spektri paralelne polarizacione konfiguracije ($\theta = 0^\circ$) označeni su punom, ukrštene ($\theta = 90^\circ$) isprekidanom linijom.



Slika 5.13: Temperaturna zavisnost energije i poluširine A_g^1 ((a) i (b)), A_g^2 ((c) i (d)), $P1$ ((e) i (f)) i A_g^3 ((g) i (h)) modova.

trend. U okolini 210 K poluširine analiziranih modova odstupaju od standardnog anharmonijskog modela (Poglavlje 2.1.3). Ovaj efekat je dominantniji kod modova na višim energijama gde je anharmoničnost inače izraženija.



Slika 5.14: Temperaturna zavisnost energije i poluširine E_g^2 ((a) i (b)), E_g^3 ((c) i (d)) i E_g^4 ((e) i (f)) modova.

Prilikom analize dvostruko degenerisanih E_g modova uočena je vrlo slična temperaturna evolucija energija i poluširina (Slika 5.14). Diskontinuiteti u energijama i poluširinama prisutni su na temperaturi oko 210 K.

Rezultati Ramanove spektroskopije matičnog jedinjenja CrSiTe_3 (Poglavlje 5.1.2) ukazuju na prisustvo spin-fonon interakcije do temperature od 180 K. Spin-fonon interakcija se u ovom jedinjenju reflektuje kroz nekonvencionalno ponašanje energija i poluširina Raman aktivnih modova, i asimetriju dvostruko degenerisanog E_g moda. Asimetrija ramanske linije nije uočena ni kod jednog od modova prisutnih u spektrima $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.8}\text{Te}_3$. U ovom jedinjenju spin-fonon interakcija se uočava kroz diskontinuitete fononskih energija i poluširina. Pored „cepanja” modova i pada temperature feromagnetnog prelaza, supstitucija atoma i prisustvo vakancija za posledicu ima i prisustvo magnetnih korelacija do 210 K. Ova temperatura je značajno viša u odnosu na temperaturu na kojoj je detektovan ovaj tip interakcije u CrSiTe_3 . Stoga, prikazani rezultati ukazuju na značaj supstitucije atoma i vakancija na strukturne i magnetne osobine u ovoj klasi materijala.

5.2 Ramanova spektroskopija $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$

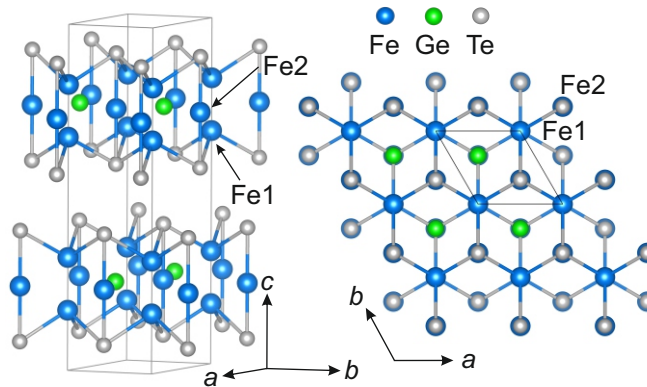
5.2.1 Eksperimentalni detalji i teorija

Monokristalni uzorci $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ sintetisani su metodom rasta iz fluksa. Strukturnom analizom utvrđeno je prisustvo vakancija $x \approx 0.3$ i određeni su parametri rešetke $a = 3.954(2)$ i $c = 16.372(2)$ [34]. Za eksperiment neelastičnog rasejanja svetlosti korišćen je trostepeni Ramanov spektrometar TriVista 557 u konfiguraciji rasejanja unazad (Poglavlje 2.3, Slika 2.7). Sva merenja izvršena su u visokom vakumu (10^{-6} mbar). Neposredno pre stavljanja u vakuum uzorci su cepani. U ovoj eksperimentalnoj konfiguraciji pravac upadne (rasejane) svetlosti poklapa se sa c kristalografskom osom. Ravan na koju je usmeravan laserski snop je ab kristalografska ravan ($|a| = |b|$, $\angle(a, b) = 120^\circ$). Za potrebe SEM analize korišćenjen je FEI Helios nanoLab 650 sistem.

Teorijski proračuni izvršeni su upotrebom DFT metoda u okviru QUANTUM ESPRESSO paketa [80], uz PBE izmensko-korelacioni funkcional i PAW pseudo-potencijale. Energije talasne funkcije i gustina naelektrisanja ograničene su na 64, odnosno 782 Ry. Brilluena zona uzorkovana je $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack mrežom. Energije fonona u Γ tački u magnetnoj (M) i nemagnetnoj (NM) fazi dobijene su korišćenjem eksperimentalnih parametara rešetke i relaksiranih teorijskih parametara za predloženu strukturu. Da bi se dobile što preciznije vrednosti parametara uključena je van der Valsova interakcija korišćenjem Grimme-D2 popravke. Fononske energije u Γ tački izračunate su metodom linearnog odziva.

5.2.2 Dinamika rešetke $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$

Fe_3GeTe_2 kristališe u heksagonalnu kristalnu strukturu opisanu prostornom grupom simetrije $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4). Kristalna rešetka ovog sistema sastoji se od Fe_3Ge ravni u kojima se javljaju neekvivalentne pozicije atoma gvožđa (Fe1 i Fe2), umetnutih između slojeva atoma telura. Susjedni slojevi atoma telura razdvojeni su van der Valsovim procepom (Slika 5.15).



Slika 5.15: Kristalna struktura $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$. Sivom bojom označena je jedinična ćelija. Fe1 i Fe2 označavaju dve neekvivalentne pozicije atoma gvožđa.

Na osnovu prostorne grupe simetrije i pozicione simetrije atoma u elementarnoj ćeliji faktor-grupa analizom se dobija da je osam modova Raman aktivno od ukupno šesnaest optičkih modova (Izraz (5.4)). Atomi i njihove pozicione simetrije, ireducibilne reprezentacije i Ramanovi tenzori dati su u Tabeli 5.4.

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\text{Raman}} &= 2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g}, \\
\Gamma_{\text{IR}} &= 4A_{2u} + 4E_{1u}, \\
\Gamma_{\text{Acoustic}} &= A_{2u} + E_{1u}.
\end{aligned} \tag{5.4}$$

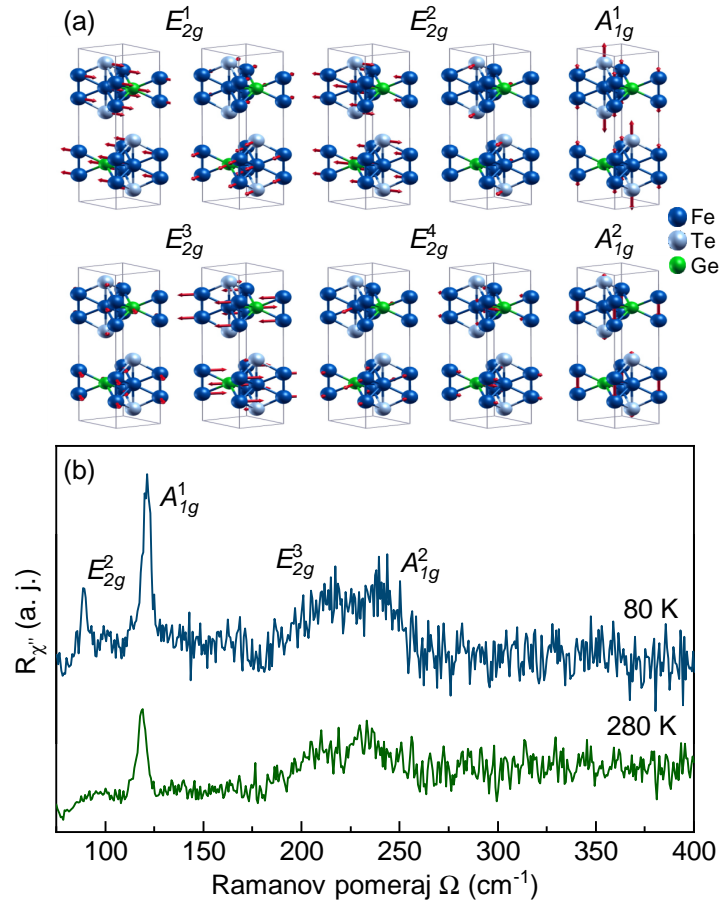
Ramanov tenzor moda E_{1g} simetrije sadrži samo z komponentu pa ih nije moguće uočiti u eksperimentalnoj konfiguraciji rasejanja unazad. U ovoj geometriji rasejanja moguće je uočiti samo fonone A_{1g} i E_{2g} simetrije. Atomski pomeraji kojima odgovaraju ove dve simetrije prikazani su na Slici 5.16 (a). U vibracijama A_{1g} simetrije duž c ose učestvuju Fe i Te atomi, dok u vibracijama E_{2g} simetrije učestvuju sva četiri tipa atoma.

Tabela 5.4: Atom i poziciona simetrija atoma, ireducibilne reprezentacije i Ramanovi tenzori za prostornu grupu $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$.

Prostorna grupa $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	
Atom (Poziciona simetrija)	Ireducibilne reprezentacije
Fe1 (4e)	$A_{1g} + E_{1g} + E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$
Fe2 (2c)	$E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$
Ge (2d)	$E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$
Te (4f)	$A_{1g} + E_{1g} + E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$
Ramanovi tenzori	
$ A_{1g} = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} \quad E_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -C \\ 0 & 0 & C \\ -C & C & 0 \end{pmatrix} \quad E_{2g} = \begin{pmatrix} D & -D & 0 \\ -D & -D & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} $	

Ramanovi spektri u magnetnoj (80 K) i nemagnetnoj fazi $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ (280 K) u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji prikazani su na Slici 5.16 (b). Uočena su četiri pika na energiji 89.2, 121.1, 214.8 i 239.6 cm^{-1} na $T = 80$ K. Primenom DFT metoda fononske energije su računane upotrebom relaksiranih (R) i eksperimentalnih (NR) parametara rešetke. U oba slučaja određena su rešenja u feromagnetnoj (M) i paramagnetnoj (NM) fazi. Ovi rezultati prikazani su u Tabeli 5.5 zajedno sa eksperimentalnim vrednostima energija. Pri poređenju teorijskih i eksperimentalnih vrednosti treba imati na umu dve stvari. Prvo, teorijske vrednosti određene su za stehiometrijski uzorak, a uzorak koji je analiziran Ramanovom spektroskopijom sadrži vakancije. Drugo, na $T = 80$ K uzorak se nalazi u feromagnetnom stanju. Prema tome, najadekvatnije slaganje sa eksperimentom trebalo bi da daje magnetno rešenje dobijeno korišćenjem eksperimentalnih parametara rešetke. Poređenjem vrednosti u Tabeli 5.5 zaključeno je da to i jeste slučaj. Pikovima na energiji 89.2 i 239.6 cm^{-1} odgovaraju modovi E_{2g}^2 i E_{2g}^3 . Modovi A_{1g}^1

i A_{1g}^2 u spektru se nalaze na energijama 121.1 i 214.8 cm^{-1} .



Slika 5.16: (a) Atomski pomeraji optičkih modova A_{1g} i E_{2g} simetrije. (b) Ramanovi spektri $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ monokristala u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji u feromagnetnoj ($T = 80 \text{ K}$) i paramagnetnoj ($T = 280 \text{ K}$) fazi.

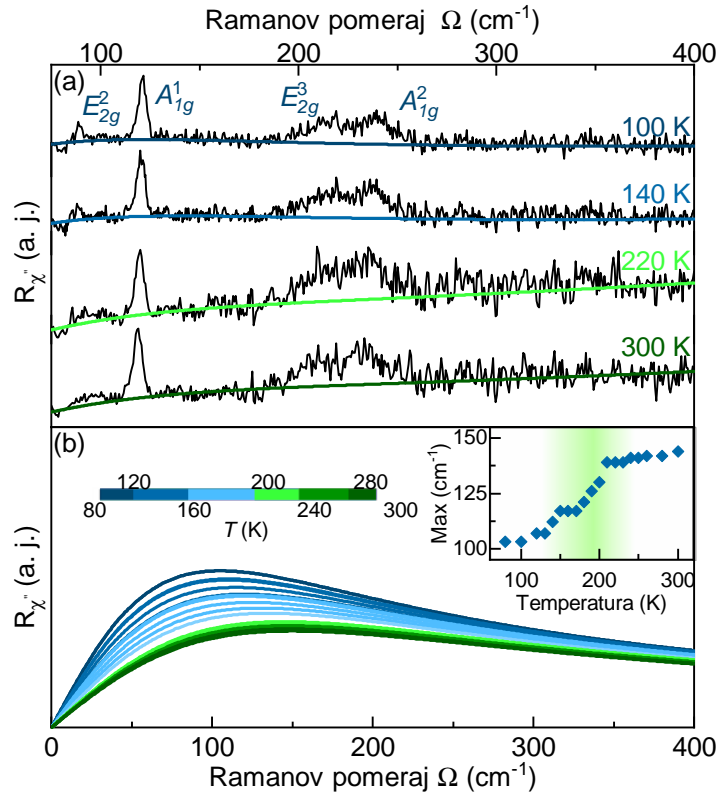
5.2.2.1 Temperaturska zavisnost: fazni prelazi

Imajući na umu zavisnost temperature magnetnog faznog prelaza od koncentracije vakancija u uzorku (Poglavlje 3.2.2) trebalo je ispitati da li magnetne korelacije utiču na fononske linije, na kojoj temperaturi i u kojoj meri. S tim ciljem ispitivana je temperaturska evolucija fononskih energija i poluširina u temperaturskom opsegu od 100 do 300 K. S obzirom na to da je $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ metal, očekivan je doprinos elektronskih ekscitacija Ramanovoj susceptibilnosti.

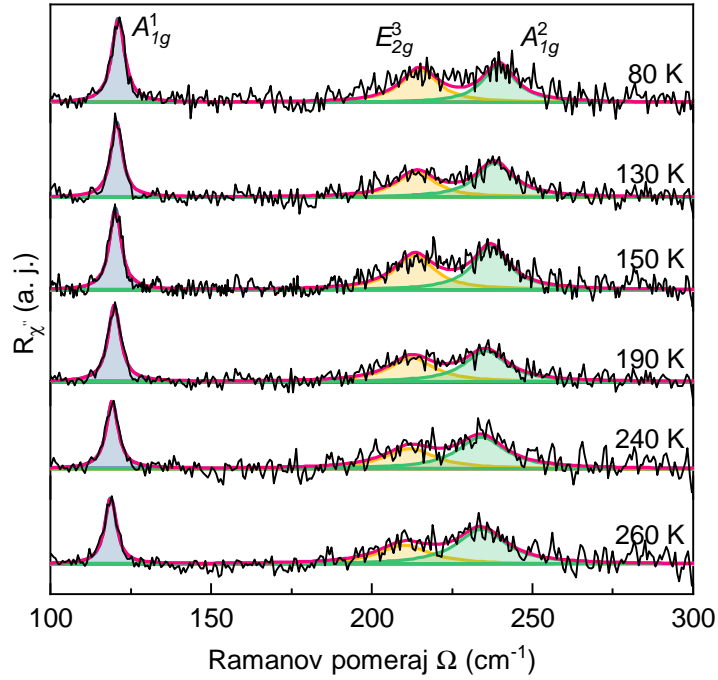
U Ramanovim spektrima $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ u funkciji od temperature (Slika 5.17 (a)) primećen je nelinearni odziv elektronskog kontinuuma. Iz tog razloga bilo je potrebno najpre izvršiti njegovu analizu modelom prigušenog Lorencijana i linearnog člana (Izraz (5.3), Poglavlje 5.1.3.2) Temperaturska evolucija elektronskog kontinuuma analizirana ovim modelom prikazana je na Slici 5.17 (b). Integracijom ovih krivih može se dobiti poziciona vrednost njihovog maksimuma (Umetak na Slici 5.17 (b)). Ove vrednosti ukazuju na devijacije u inače monotonj temperaturskoj evoluciji kontinuuma na temperaturama od 150 K i 220 K.

Tabela 5.5: Teorijske vrednosti energija Raman aktivnih modova $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ izračunate upotrebom relaksiranih (R) i eksperimentalnih (NR) parametara rešetke u magnetnoj (M) i nemagnetnoj (NM) fazi. Sve vrednosti date su u cm^{-1} . Eksperimentalne vrednosti u magnetnoj fazi ($T = 80 \text{ K}$) date su u poslednjoj koloni.

Raman aktivni modovi					
Simetrija	Teorija				Eksperiment (M)
	NM-R	M-R	NM-NR	M-NR	
E_{2g}^1	28.4	49.6	33.9	50.2	-
E_{1g}^1	79.2	70.2	71.7	70.3	-
E_{2g}^2	115.5	121.0	100.0	122.2	89.2
A_{1g}^1	151.7	139.2	131.7	137.2	121.1
E_{1g}^2	225.5	206.0	194.3	209.5	-
E_{2g}^3	238.0	232.6	204.9	228.6	214.8
A_{1g}^2	272.0	262.6	235.7	233.4	239.6
E_{2g}^4	362.0	337.6	315.4	334.7	-



Slika 5.17: (a) Ramanovi spektri $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ monokristala na označenim temperaturama mereni u paralelnoj polarizacionoj konfiguraciji. Rezultati modelovanja elektronskog kontinuuma prikazani su linijama u boji. (b) Temperaturna evolucija elektronskog kontinuuma. Umetak: Promena maksimuma krive modelovanja.

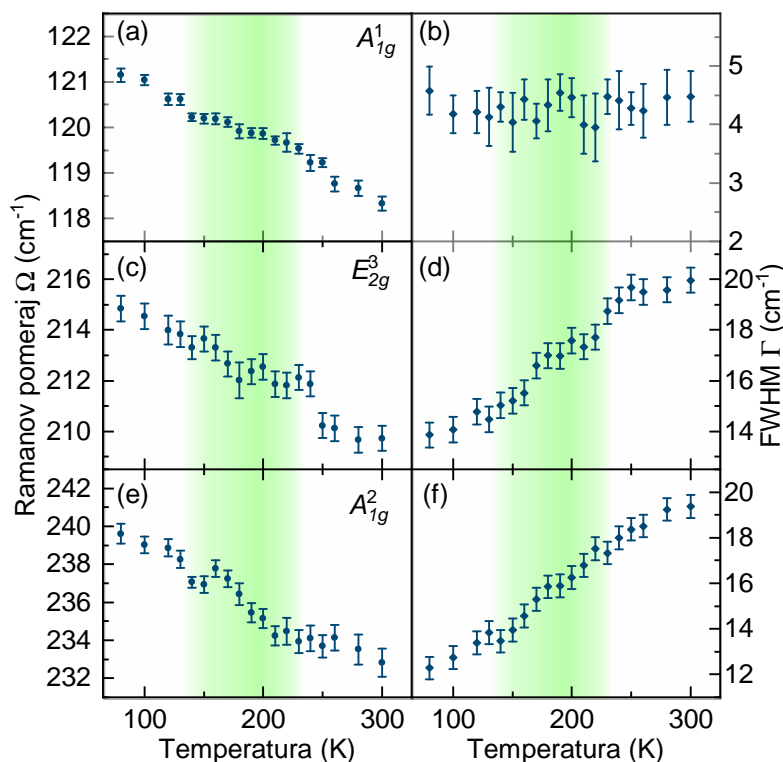


Slika 5.18: Analiza fononskih ekscitacija u $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ monokristalu upotrebom Voitovog profila spektralne linije nakon oduzimanja doprinosa elektronskog kontinuuma na označenim temperaturama.

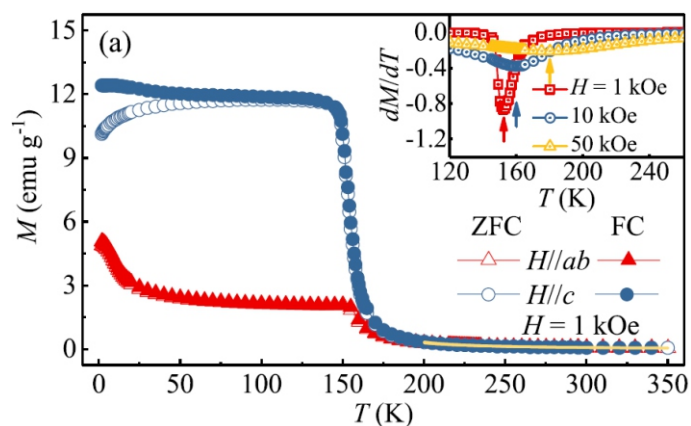
Fononske ekscitacije superponirane su na elektronski kontinuum. Da bi se pristupilo njihovim karakteristikama bilo je potrebno iz spektara oduzeti doprinos koji potiče od elektronskih ekscitacija. Ovim postupkom dobijaju se spektri prikazani na Slici 5.18 (crna linija). Uzevši u obzir instrumentalno širenje ($\Gamma_G = 0.8 \text{ cm}^{-1}$) i simetričnost ramanske linije, fononske ekscitacije modelovane su Voitovim profilom spektralne linije. Rezultat ove analize prikazan je na Slici 5.18. Plavom, žutom i zelenom linijom prikazane su spektralne linije A_{1g}^1 , E_{2g}^3 , odnosno A_{1g}^2 moda. Sveukupan fit eksperimentalnih podataka prikazan je crvenom. Nedovoljno veliki intenzitet E_{2g}^2 moda onemogućava korektno modelovanje, te je ovaj mod izuzet iz analize.

Na ovaj način dobijena je temperaturska evolucija energije i poluširine A_{1g}^1 , E_{2g}^3 i A_{1g}^2 fononskih modova između 80 K i 300 K, prikazana na Slici 5.19. Može se uočiti da sa porastom temperature energije modova A_{1g} simetrije pokazuju mali skok na $T \sim 150 \text{ K}$ (Slika 5.19 (a) i (e)). Daljim zagrevanjem uzorka, na oko 220 K dolazi ponovo do odstupanja od monotono opadajućeg trenda energije svih analiziranih modova. Temperaturska zavisnost poluširine modova može se podeliti u tri oblasti, između 80 i 150 K, 150 i 220 K i između 220 K i 300 K. U svakoj od pojedinih oblasti sa porastom temperature raste i poluširina fononskih linija. Međutim, u okolini graničnih tačaka ovih oblasti ($\approx 150 \text{ K}$ i $\approx 220 \text{ K}$) dolazi do odstupanja vrednosti od standardnog anharmonijskog modela opisanog u Poglavlju 2.1.3.

Analiza temperaturske evolucije elektronskog kontinuuma i fononskih ekscitacija ukazuje na prisustvo faznih prelaza u $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$. Uzorci ispitivani u ovom istraživanju sintetisani su metodom rasta iz fluksa. Strukturna analiza ovih uzoraka ukazuje na koncentraciju vakancija

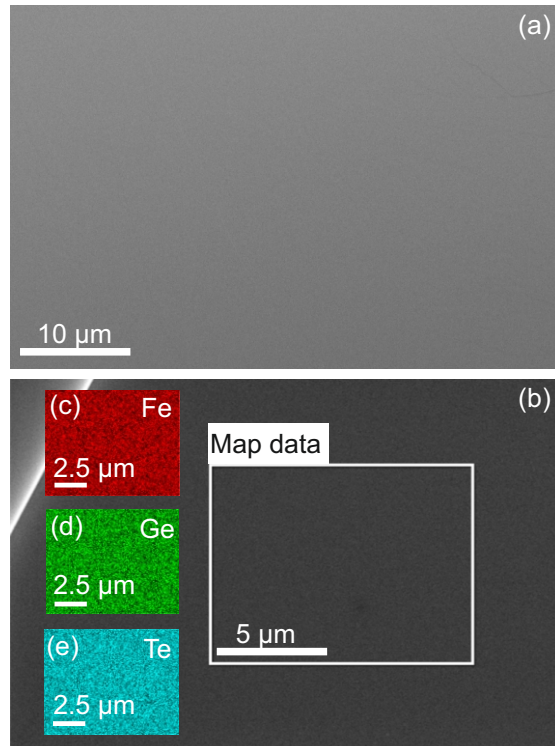


Slika 5.19: Temperaturska zavisnost energije i poluširine A_{1g}^1 ((a) i (b)), E_{2g}^3 ((c) i (d)) i A_{1g}^2 ((e) i (f)) modova $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ monokristala.



Slika 5.20: Temperaturska zavisnost magnetizacije $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ monokristala korišćenih u ovoj disertaciji u spoljašnjem polju $H = 1$ kOe duž ab i c pravca. Umetak: temperaturska zavisnost dM/dT u poljima različite jačine usmerenih duž c ose. Preuzeto iz [34]

od oko 30% [34]. Temperaturska zavisnost magnetizacije, $M(T)$, ispitivanog uzorka prikazana je na Slici 5.20 [34]. Na nižim temperaturama dolazi do razdvajanja ZFC i FC krivih ($H||c$) što ukazuje na jaku magnetnu anizotropiju. Zavisnost $dM(T)/dT$ od jačine spoljašnjeg polja prikazana je na umetku Slike 5.20. Na osnovu minimuma ove krive određena je $T_{Curie} = 152$ K ($H = 1$ kOe), i uočen je njen porast pri jačim poljima [34]. Na osnovu ovoga zaključeno je da su skokovite promene u elektronskim i fononskim karakteristikama na oko 150 K posledica feromagnetnog faznog prelaza.



Slika 5.21: (a) SEM (b) EDS mapiranje $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$, sekundarna elektronska slika kristala. Mapiranje je izvršeno u granicama pravougaonika. (c) - (e) Pridružene EDS mape za Fe, Ge i Te.

Devijacije na temperaturi oko 220 K zahtevale su dodatna istraživanja. Imajući u vidu da Kirijeva temperatura stehiometrijskih uzoraka sintetisanih CVT metodom dostiže 220, čak i 230 K [31, 32, 103], ideja je bila ispitati homogenost i sastav uzorka. Naime, ukoliko bi raspodela vakancija na uzorku bila nehomogena, u rezultatima neelastičnog rasejanja bi se mogao detektovati signal iz oblasti u kojima je prisutna različita koncentracija vakancija. Time bi se mogle objasniti dve temperature magnetnog faznog prelaza. SEM i EDS analizom (Slika 5.21) ispitivan je hemijski sastav cepanog uzorka i ustanovljena je homogenost površine monokristala duž oba pravca od po nekoliko desetina mikrona. Usrednjen odnos atoma Fe:Ge:Te dobijen EDS mapiranjem izražen u procentima iznosi 47 : 17 : 36 ($\pm 2\%$). Prisustvo vakancija u uzorku, $x = 0.4 \pm 0.1$, u saglasnosti je sa prethodno izvršenom strukturnom analizom merenih uzoraka [34]. Imajući u vidu SEM rezultate mogućnost postojanja oblasti sa različitom koncentracijom vakancija u uzorku je isključena.

Skokovite promene u elektronskim i fononskim svojstvima na 220 K eventualno bi mogle biti posledica kratkodometnog magnetnog uređenja. Naime, slično ponašanje već je uočeno kod van der Valsovih materijala $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$. U ovim materijalima jake magnetne korelacije prisutne su na mnogo višim temperaturama od T_{Curie} (Poglavlje 5.1). Takođe, na temperaturi 190 ± 20 K postoje indikacije formiranja Kondo rešetke, odnosno dolazi do interakcije provodnih elektrona i periodično lokalizovanih spinova. Iako trenutno ne raspolažemo podacima kojima bi mogli potvrditi ovaj scenario, ipak ga ne možemo u potpunosti odbaciti.

Feromagnetni fazni prelaz na temperaturi od oko 150 K ostavlja jasan trag ne samo na

fononske energije i poluširine već i na elektronski kontinuum $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ monokristala. Dodatno, analiza temperaturske zavisnosti fononskih i elektronskih ekscitacija ukazuje na nemonotonu evoluciju njihovih osobina i na temperaturi oko 220 K. Homogenost uzorka isključuje mogućnost feromagnetnih prelaza na različitim temperaturama usled grupisanja vakancija u oblasti sa različitim vrednostima x . Promene na 220 K se za sada mogu dovesti u vezu sa kratkodometnim magnetnim uređenjem ili Kondo efektom u $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$.

Glava 6 Zaključak

U ovoj disertaciji prikazani su rezultati ispitivanja dinamike rešetke, i analizirani su efekti elektron-fonon i spin-fonon interakcije u superprovodnicima na bazi gvožđa odnosno, 11-halkogenidima FeS i $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) i kvazi-dvodimenzionim magnetnim materijalima $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ i $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$.

U polarizovanim Ramanovim spektrima prvog proučavanog materijala iz klase superprovodnika na bazi gvožđa, FeS, pored očekivanih modova A_{1g} i B_{1g} simetrije prisutna su dva dodatna pika, $P1$ i $P2$. DFT i DFPT proračunima dobijene su fononske energije, fononske disperzione relacije i gustina stanja. Rezultati ovih proračuna potvrđuju korektno označavanje A_{1g} i B_{1g} modova koji opisuju vibracije S i Fe atoma duž c - ose. Simetrijskom analizom, na osnovu selekcionih pravila je utvrđeno da je pik $P1$ visoke A_{1g} simetrije. Pik $P2$ je niže simetrije jer se javlja i u A_{1g} i u B_{1g} kanalu rasejanja. Dodatno, pik $P1$ se nalazi u procepu izračunate fononske gustine stanja. S obzirom na visoku simetriju ovog moda i njegov položaj u fononskoj gustini stanja zaključeno je da $P1$ ne može biti rezultat defektom indukovanog rasejanja i da se javlja kao posledica procesa rasejanja drugog reda. MGPT metodom određena su selekciona pravila za dvofononske procese u tačkama i duž pravaca visoke simetrije Brillouene zone tetragonalnog FeS. Ovaj rezultat i fononske disperzione relacije omogućili su da se definišu fononske grane duž pravaca visoke simetrije kojima pripadaju stanja koja ovom procesu doprinose. Mod niže simetrije, $P2$, se ne nalazi u procepu fononske gustine stanja. Zbog toga ovaj mod može biti posledica procesa rasejanja drugog reda ali i defektom indukovanog rasejanja prvog reda. Ispitivana je i temperaturska evolucija fononskih energija i poluširina u opsegu temperatura od 300 do 4 K. Utvrđeno je da su fononske energije između 300 i 20 K suštinski određene kontrakcijama rešetke. Ispod 20 K dolazi do odstupanja od monotone temperaturske zavisnosti fononskih energija i poluširina, što je dovedeno u vezu sa kratkodometnim magnetnim uređenjem u ovom materijalu. Analizom temperaturske zavisnosti poluširine A_{1g} moda anharmonijskim modelom određena je vrednost parametra fonon-fonon interakcije za ovaj mod. Dobijena je vrednost skoro šest puta veća u poređenju sa ostalim modovima. Kako se fonon-fonon interakcija u metalima odvija preko elektronskih stanja a imajući u vidu dvofononsku ekscitaciju u procepu fononske gustine stanja, u ovom materijalu elektron - fonon interakcija je najverovatnije pojačana u odnosu na FeSe. U fononskim spektrima $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) u A_{1g} kanalu rasejanja javljaju se dodatni modovi već pri jako malim koncentracijama atoma sumpora ($x = 0.05$). Slično FeS, ovakvo ponašanje najverovatnije ukazuje na pojačavanje elektron-fonon interakcije u prisustvu atoma sumpora. Ispitivanjem zavisnosti poluširine A_{1g} i

B_{1g} moda u zavisnosti od x , uočeno je da invertovana poluširina B_{1g} moda prati trend kritične temperature ispitivanih uzoraka.

Sledeći deo istrživanja je bio usmeren na van der Valsove magnetne materijale $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$ i $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$. Pored dinamike rešetke ispitivan je i uticaj spinskih stepeni slobode na fononske ekscitacije u $\text{Cr}(\text{Si:Ge})\text{Te}_3$. U polarizovanim Ramanovim spektrima CrSiTe_3 sistema detektovan je jedan mod A_g simetrije i tri E_g moda. Eksperimentalne vrednosti energija ovih modova konzistentne su sa vrednostima dobijenim DFT proračunima. Ispitivanjem fononskih osobina u zavisnosti od temperature uočeno je njihovo odstupanje od anharmonijskog modela na temperaturama ispod 180 K. Na istim temperaturama jedan od modova E_g simetrije pokazuje asimetriju ramanske linije ka nižim energijama. Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da je spin-fonon interakcija u ovom materijalu prisutna na temperaturi značajno višoj od T_{Curie} .

Na uzorku sastava $\text{CrSi}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_3$ ispitivan je uticaj supstitucije atoma i vakancija na dinamiku rešetke i spin-fonon interakciju ove klase materijala. Neodvojivost modova u spektrima paralelne polarizacione konfiguracije zahtevala je ispitivanje fononskih ekscitacija u funkciji ugla između vektora polarizacije upadne i rasejane svetlosti. Na osnovu ovih rezultata označeno je sedam modova predviđenih simetrijom ($3A_g + 4E_g$) i dodatni mod A_g simetrije. Položaj energije dodatnog A_g moda u neposrednoj blizini jednog od simetrijom predviđenih A_g modova sugerisao je njihovo „cepanje” čiji je uzrok trebalo dodatno ispitati. S tim ciljem izvršena je SEM analiza i utvrđeno je prisustvo 10% vakancija i isto toliko atoma germanijuma u uzorku. Zaključeno je da su defekti i njihova nehomogena raspodela na nano-skali najverovatnije uzrok ovog „cepanja”. U temperaturskoj zavisnosti energija i poluširina svih analiziranih modova javljaju se skokovite promene na temperaturi oko 210 K. Imajući u vidu jake magnetne korelacije u matičnom jedinjenju (CrSiTe_3) do 180 K, ovakvo ponašanje fononskih enerija i poluširina pripisano je spin-fonon interakciji. Ovakvi rezultati ukazuju na značaj supstitucije atoma i prisustva vakancija na vibracione i magnetne osobine ove klase materijala.

Pored fonoskih ekscitacija u van der Valsovom feromagnetu $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ sintetisanom metodom rasta iz fluksa analizirana je i nemonotona evolucija elektronskog kontinuuma. U fononskom delu spektra detektovana su četiri moda dva A_{1g} i dva E_{2g} simetrije. Analizom njihove temperaturske zavisnosti uočeno je nemonotono ponašanje modova i to na temperaturama u okolini 150 i 220 K. Temperaturska evolucija elektronskog kontinuuma u istim tačkama pokazuje skokovite promene. Imajući u vidu da je temperatura feromagnetnog prelaza u ovom uzorku 152 K, prva devijacija odgovara ovom faznom prelazu. SEM analizom utvrđena je homogenost uzorka. Ovaj rezultat isključivao je mogućnost feromagnetnih prelaza na različitim temperaturama usled varijacije koncentracije vakancija u različitim segmentima uzorka. Prisustvo spin-fonon interakcije na temperaturama iznad T_{Curie} prethodno je potvrđeno u klasi van der Valsovih magnetnih materijala. Shodno tome, eksperimentalni rezultati se najverovatnije mogu objasniti jakim magnetnim korelacijama u ovom materijalu do temperature od 220 K.

Dodatak

A.1 MGPT metod - Selekciona pravila u dvofononskim procesima

U procesu rasejanja višeg reda sistem iz inicijalnog (osnovnog) vibracionog stanja $|0, 0, \dots\rangle$ prelazi u finalno višefononsko stanje $|n_\mu, n_{\mu'}, \dots\rangle$, gde je n_μ broj fonona u istom stanju μ i označava čitav skup kvantnih brojeva (kvazi-impuls k , kvantni broj ugaonog momenta m , itd.). U dvofononskom procesu finalno vibraciono stanje je stanje u kome učestvuju dva fonona u istom kvantnom stanju (overton stanja) ili dva fonona u različitim stanjima (kombinacija stanja). Odgovarajući matrični element dvofononskog Ramanovog procesa je:

$$\begin{aligned} &\langle 0, \dots, n_\mu, 0, \dots | \mathcal{R} | 0, 0, \dots \rangle, n_\mu = 2, \text{ overton,} \\ &\langle 0, \dots, n_\mu, 0, \dots, n_{\mu'}, \dots | \mathcal{R} | 0, 0, \dots \rangle, n_\mu = n_{\mu'} = 1, \text{ kombinacija,} \end{aligned} \quad (1)$$

gde je \mathcal{R} Ramanov tenzor. Ovaj matrični element je ili skalar ili se transformiše po jediničnoj reprezentaciji prostorne grupe sistema \mathcal{S} . U standardnoj aproksimaciji (u aproksimaciji svetlosti beskonačne talasne dužine) Ramanov tenzor je u nerezonantnom slučaju tenzor polarizabilnosti, koji se transformiše kao (simetrizovani) kvadrat vektorske reprezentacije, $D^{\mathcal{R}}(\mathcal{S})$. Razlaganje $D^{\mathcal{R}}(\mathcal{S})$ daje ireducibilne reprezentacije Raman aktivnih modova. Osnovno stanje transformiše se po jediničnoj reprezentaciji, dok se finalno dvofononsko stanje transformiše kao simetrizovani kvadrat, $[(D^\mu(\mathcal{S}))^2]$, odgovarajuće ireducibilne reprezentacije $D^\mu(\mathcal{S})$ (overton) ili direktan proizvod dve ireducibilne reprezentacije $D^\mu(\mathcal{S}) \otimes D^{\mu'}(\mathcal{S})$ (kombinacija). Simetrizacija u slučaju overtonova dolazi od boznoske prirode fonona. Matrični element u jednačini (1) transformiše se kao reducibilna reprezentacija

$$\begin{aligned} &[(D^\mu(\mathcal{S}))^2] \otimes D^{\mathcal{R}}(\mathcal{S}), \text{ za overtonove, ili} \\ &D^\mu(\mathcal{S}) \otimes D^{\mu'}(\mathcal{S}) \otimes D^{\mathcal{R}}(\mathcal{S}), \text{ za kombinacije.} \end{aligned} \quad (2)$$

Ako dekompozicija reprezentacija sadrži jediničnu, ovaj matrični element je skalar, ili ekvivalentno, ako je presek dekompozicija $[(D^\mu(\mathcal{S}))^2]$ ili $D^\mu(\mathcal{S}) \otimes D^{\mu'}(\mathcal{S})$ i $D^{\mathcal{R}}(\mathcal{S})$ neprazan skup. Da bi se dobila selekciona pravila za dvofononske procese Birmanovim metodom [104] dovoljno je naći dekompoziciju $[(D^\mu(\mathcal{S}))^2]$ (za overtonove) i $D^\mu(\mathcal{S}) \otimes D^{\mu'}(\mathcal{S})$ (za kombinacije) svih ireducibilnih reprezentacija. Ukoliko u dekompoziciji postoji reprezentacija Raman aktivnog moda, tada je taj overton ili kombinacija simetrijski dozvoljena u procesu Ramanovog rasejanja. Dekompozici-

cija (simetrizovanog) kvadrata vektorske reprezentacije je direktna i predstavlja problem konačnodimenzionalne tačkaste grupe. Sa druge strane, dekompozicija $[(D^\mu(\mathcal{S}))^2]$ ili $D^\mu(\mathcal{S}) \otimes D^{\mu'}(\mathcal{S})$ za svaku ireducibilnu reprezentaciju može biti nerešiv problem, jer su prostorne grupe beskonačne. Zato se standardni metod zasnovan na teoriji karaktera, u kom se sumiraju svi elementi grupe, ne može primeniti. Potrebno je primeniti metod koji zaobilazi sumiranje elemenata grupe. Metod modifikovanih grupnih projektora (MGPT) koristi samo generatore grupe i konačnodimenzionalne matrice [84]. Dekompozicija $D(\mathcal{S}) = \oplus_\mu f_D^\mu D^{(\mu)}(\mathcal{S})$ proizvoljne reducibilne reprezentacije $D(\mathcal{S})$ na ireducibilne je suštinski određivanje f_D^μ . Izraz MGPT na osnovu kog se određuju f_D^μ , uključuje samo generatore s_i :

$$f_D^\mu = \text{Tr} F \left(\prod_{i=1}^S F (D(s_i) \otimes D^{(\mu)*}(s_i)) \right) \quad (3)$$

Ovde je S broj generatora grupe, $F(X)$ projektor na podprostor fiksirane tačkaste grupe operatora X , i Tr trag matrice. Problem se sada svodi na određivanje $S + 1$ projektor. Tehnički to znači da se za svaku svojstvenu vrednost λ operatora $D(s_i) \otimes D^{(\mu)*}(s_i)$ traže njegovi svojstveni prostori, a zatim i njihovi projektori. Odgovarajući projektori se tada pomnože i procedura se ponavlja za čitav proizvod iz jednačine (3). Trag krajnjeg projektora daje odgovarajući f_D^μ .

Literatura

- [1] Zorana D. Dohčević-Mitrović, Maja J. Šćepanović, Mirjana Grujić-Brojčin, and Zoran V. Popović. *Optička svojstva nanomaterijala*. Institut za fiziku i Akademska misao, Beograd, str. 254, ISBN: 978-86-7466-414-8, 2011. 1, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13
- [2] Thomas P. Devereaux and Rudi Hackl. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Rev. Mod. Phys.*, 79:175–233, Jan 2007. 1, 52
- [3] N Lazarević and R Hackl. Fluctuations and pairing in Fe-based superconductors: light scattering experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(41):413001, jul 2020. 1, 27
- [4] Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10012–10013, Aug 2006. 1, 19
- [5] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05-0.12) with T_c = 26 K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3296–3297, Mar 2008. 1, 19
- [6] G. R. Stewart. Superconductivity in iron compounds. *Rev. Mod. Phys.*, 83:1589–1652, Dec 2011. 1, 19, 20
- [7] Rafael M Fernandes and Jörg Schmalian. Manifestations of nematic degrees of freedom in the magnetic, elastic, and superconducting properties of the iron pnictides. *Superconductor Science and Technology*, 25(8):084005, jul 2012. 1, 20
- [8] K. Kothapalli, A. E. Böhmer, W. T. Jayasekara, B. G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig, and A. I. Goldman. Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe. *Nature Communications*, 7(1):12728, 2016. 1, 20
- [9] F. Kretzschmar, T. Böhm, U. Karahasanovic, B. Muschler, A. Baum, D. Jost, J. Schmalian, S. Caprara, M. Grilli, C. Di Castro, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, and R. Hackl. Critical spin fluctuations and the origin of nematic order in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. *Nature Physics*, 12(6):560–563, 2016. 1, 20

- [10] U. F. Kaneko, P. F. Gomes, A. F. García-Flores, J.-Q. Yan, T. A. Lograsso, G. E. Barberis, D. Vaknin, and E. Granado. Nematic fluctuations and phase transitions in LaFeAsO: A Raman scattering study. *Phys. Rev. B*, 96:014506, Jul 2017. 1, 20
- [11] A. E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast. Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe: A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity. *Phys. Rev. Lett.*, 114:027001, Jan 2015. 2, 21
- [12] T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava. Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor Fe_{1.01}Se. *Phys. Rev. Lett.*, 103:057002, Jul 2009. 2, 21
- [13] M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, and A. I. Coldea. Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Phys. Rev. B*, 91:155106, Apr 2015. 2, 21
- [14] A. Baum, H. N. Ruiz, N. Lazarevic, Yao Wang, T. Böhm, R. Hosseinian Ahangharnejhad, P. Adelmann, T. Wolf, Z. V. Popovic, B. Moritz, T. P. Devereaux, and R. Hackl. Frustrated spin order and stripe fluctuations in FeSe. *Communications Physics*, 2(1):14, 2019. 2, 21, 40
- [15] Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38):14262–14264, 2008. 2, 21
- [16] M. H. Fang, H. M. Pham, B. Qian, T. J. Liu, E. K. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, and Z. Q. Mao. Superconductivity close to magnetic instability in Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}. *Phys. Rev. B*, 78:224503, Dec 2008. 2, 21
- [17] Shiliang Li, Clarina de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, Jiangping Hu, Yi-Lin Huang, Fong-Chi Hsu, Kuo-Wei Yeh, Maw-Kuen Wu, and Pengcheng Dai. First-order magnetic and structural phase transitions in Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}. *Phys. Rev. B*, 79:054503, Feb 2009. 2, 21
- [18] Wei Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zherrenkov, S. Chang, Minghu Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, Jinhu Yang, H. M. Pham, L. Spinu, and Z. Q. Mao. Tunable ($\delta\pi$, $\delta\pi$)-Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 102:247001, Jun 2009. 2, 21

- [19] U. Pachmayr, N. Fehn, and D. Johrendt. Structural transition and superconductivity in hydrothermally synthesized FeX (X = S, Se)". *Chem. Commun.*, 52:194–197, 2016. 2, 21, 32, 33
- [20] Xiaofang Lai, Hui Zhang, Yingqi Wang, Xin Wang, Xian Zhang, Jianhua Lin, and Fuqiang Huang. Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS. *Journal of the American Chemical Society*, 137(32):10148–10151, Aug 2015. 2, 21
- [21] Yuki Sato, Shigeru Kasahara, Tomoya Taniguchi, Xiangzhuo Xing, Yuichi Kasahara, Yoshifumi Tokiwa, Youichi Yamakawa, Hiroshi Kontani, Takasada Shibauchi, and Yuji Matsuda. Abrupt change of the superconducting gap structure at the nematic critical point in FeSe_{1-x}S_x. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(6):1227–1231, 2018. 2
- [22] Aifeng Wang, E. Stavitski, M. Naamneh, V. N. Ivanovski, M. Abeykoon, A. Milosavljevic, W. H. Brito, A. Baum, J. Jandke, Qianheng Du, N. Lazarevic, Yu Liu, N. C. Plumb, G. Kotliar, R. Hackl, Z. V. Popovic, M. Radovic, K. Attenkofer, and C. Petrovic. Superconducting order from local disorder, 2020. 2, 22, 27, 40
- [23] Yujun Deng, Yijun Yu, Yichen Song, Jingzhao Zhang, Nai Zhou Wang, Zeyuan Sun, Yangfan Yi, Yi Zheng Wu, Shiwei Wu, Junyi Zhu, Jing Wang, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe₃GeTe₂. *Nature*, 563(7729):94–99, 2018. 3, 22
- [24] T. J. Williams, A. A. Aczel, M. D. Lumsden, S. E. Nagler, M. B. Stone, J.-Q. Yan, and D. Mandrus. Magnetic correlations in the quasi-two-dimensional semiconducting ferromagnet CrSiTe₃. *Phys. Rev. B*, 92:144404, Oct 2015. 3, 22, 23
- [25] Yao Tian, Mason J Gray, Huiwen Ji, R J Cava, and Kenneth S Burch. Magneto-elastic coupling in a potential ferromagnetic 2D atomic crystal. *2D Materials*, 3(2):025035, jun 2016. 3, 22, 44
- [26] Michael A. McGuire, Hemant Dixit, Valentino R. Cooper, and Brian C. Sales. Coupling of Crystal Structure and Magnetism in the Layered, Ferromagnetic Insulator CrI₃. *Chemistry of Materials*, 27(2):612–620, Jan 2015. 3, 22
- [27] Manuel Bonilla, Sadhu Kolekar, Yujing Ma, Horacio Coy Diaz, Vijaysankar Kalappattil, Raja Das, Tatiana Eggers, Humberto R. Gutierrez, Manh-Huong Phan, and Matthias Batzill. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates. *Nature Nanotechnology*, 13(4):289–293, 2018. 3, 22
- [28] Dante J. O’Hara, Tiancong Zhu, Amanda H. Trout, Adam S. Ahmed, Yunqiu Kelly Luo, Choong Hee Lee, Mark R. Brenner, Siddharth Rajan, Jay A. Gupta, David W. McComb,

- and Roland K. Kawakami. Room Temperature Intrinsic Ferromagnetism in Epitaxial Manganese Selenide Films in the Monolayer Limit. *Nano Letters*, 18(5):3125–3131, May 2018. 3, 22
- [29] L. D. Casto, A. J. Clune, M. O. Yokosuk, J. L. Musfeldt, T. J. Williams, H. L. Zhuang, M.-W. Lin, K. Xiao, R. G. Hennig, B. C. Sales, J.-Q. Yan, and D. Mandrus. Strong spin-lattice coupling in CrSiTe₃. *APL Materials*, 3(4):041515, 2015. 3, 23, 47
- [30] Huiwen Ji, R. A. Stokes, L. D. Alegria, E. C. Blomberg, M. A. Tanatar, Anjan Reijnders, L. M. Schoop, Tian Liang, R. Prozorov, K. S. Burch, N. P. Ong, J. R. Petta, and R. J. Cava. A ferromagnetic insulating substrate for the epitaxial growth of topological insulators. *Journal of Applied Physics*, 114(11):114907, 2013. 3, 23
- [31] Jian-Xin Zhu, Marc Janoschek, D. S. Chaves, J. C. Cezar, Tomasz Durakiewicz, Filip Ronning, Yasmine Sassa, Martin Mansson, B. L. Scott, N. Wakeham, Eric D. Bauer, and J. D. Thompson. Electronic correlation and magnetism in the ferromagnetic metal Fe₃GeTe₂. *Phys. Rev. B*, 93:144404, Apr 2016. 3, 24, 25, 61
- [32] Bin Chen, JinHu Yang, HangDong Wang, Masaki Imai, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka, Kazuyoshi Yoshimura, and MingHu Fang. Magnetic Properties of Layered Itinerant Electron Ferromagnet Fe₃GeTe₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(12):124711, 2013. 3, 24, 25, 61
- [33] Andrew F. May, Stuart Calder, Claudia Cantoni, Huibo Cao, and Michael A. McGuire. Magnetic structure and phase stability of the van der Waals bonded ferromagnet Fe_{3-x}GeTe₂. *Phys. Rev. B*, 93:014411, Jan 2016. 3, 24, 25, 51
- [34] Yu Liu, V. N. Ivanovski, and C. Petrovic. Critical behavior of the van der Waals bonded ferromagnet Fe_{3-x}GeTe₂. *Phys. Rev. B*, 96:144429, Oct 2017. 3, 55, 60, 61
- [35] B Nikolić. *Ramanovo rasejanje na jednoslojnim ugljeničnim nanotubama*. PhD thesis, Univerzitet u Beogradu, Fizički Fakultet, Belgrade, Serbia, June 2012. 5
- [36] Chandrasekhara Venkata Raman and Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501, 1928. 5
- [37] CV Raman and KS Krishnan. The optical analogue of the Compton effect. *Nature*, 121(3053):711–711, 1928. 5
- [38] CV Raman and KS Krishnan. The negative absorption of radiation. *Nature*, 122(3062):12–13, 1928. 5
- [39] Adolf Smekal. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43):873–875, Oct 1923. 5

- [40] G Landsberg and L Mandelstam. A novel effect of light scattering in crystals. *Naturwissenschaften*, 16(5):5, 1928. 5
- [41] P Braiesch. Phonons: Theory and experiments II. *Springer Series in Solid State Sciences*, 65:172, 1986. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
- [42] M Opačić, N Lazarević, M Šćepanović, Hyejin Ryu, Hechang 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(48):485701, nov 2015. 12, 52
- [43] Hans Kuzmany. *Solid-state Spectroscopy, An Introduction*. Springer, 2009. 13, 14, 15
- [44] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124:1866–1878, Dec 1961. 15
- [45] Feng Jin, Nenad Lazarević, Changle Liu, Jianting Ji, Yimeng Wang, Shuna He, Hechang Lei, Cedomir Petrovic, Rong Yu, Zoran V. Popović, and Qingming Zhang. Phonon anomalies and magnetic excitations in BaFe₂Se₂O. *Phys. Rev. B*, 99:144419, Apr 2019. 15
- [46] Florian Kretzschmar. *Nematic Fluctuations, Fermiology and the Pairing Potential in Iron-Based superconductors*. PhD thesis, Technische Universität München, Fakultät für Physik, München, Germany, 2015. 16, 20
- [47] <https://www.princetoninstruments.com/wp-content/uploads/2020/04/TriVista-System-Manual-Issue-1B-4411-0113.pdf>. 17
- [48] Marianne Rotter, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂. *Phys. Rev. Lett.*, 101:107006, Sep 2008. 19
- [49] X.C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X. Lv, W.B. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li, and C.Q. Jin. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*, 148(11):538 – 540, 2008. 19
- [50] Fong-Chi Hsu, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yi-Lin Huang, Yan-Yi Chu, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. Superconductivity in the PbO-type structure a-FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38):14262, Sep 2008. 19
- [51] Hiraku Ogino, Yutaka Matsumura, Yukari Katsura, Koichi Ushiyama, Shigeru Horii, Kohji Kishio, and Jun ichi Shimoyama. Superconductivity at 17 K in (Fe₂P₂)(Sr₄Sc₂O₆): a new superconducting layered pnictide oxide with a thick perovskite oxide layer. *Superconductor Science and Technology*, 22(7):075008, jun 2009. 19

- [52] Michael J. Pitcher, Tom Lancaster, Jack D. Wright, Isabel Franke, Andrew J. Steele, Peter J. Baker, Francis L. Pratt, William Trevelyan Thomas, Dinah R. Parker, Stephen J. Blundell, and Simon J. Clarke. Compositional Control of the Superconducting Properties of LiFeAs. *Journal of the American Chemical Society*, 132(30):10467–10476, Aug 2010. 20
- [53] S. Aswartham, G. Behr, L. Harnagea, D. Bombor, A. Bachmann, I. V. Morozov, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, A. U. B. Wolter, C. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner. Suppressed superconductivity in charge-doped Li(Fe_{1-x}Co_x)As single crystals. *Phys. Rev. B*, 84:054534, Aug 2011. 20
- [54] Ming Yi, Donghui Lu, Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Adam P. Sorini, Alexander F. Kemper, Brian Moritz, Sung-Kwan Mo, Rob G. Moore, Makoto Hashimoto, Wei-Sheng Lee, Zahid Hussain, Thomas P. Devereaux, Ian R. Fisher, and Zhi-Xun Shen. Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ above the spin density wave transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(17):6878–6883, 2011. 20
- [55] E. P. Rosenthal, E. F. Andrade, C. J. Arguello, R. M. Fernandes, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, A. J. Millis, and A. N. Pasupathy. Visualization of electron nematicity and unidirectional antiferroic fluctuations at high temperatures in NaFeAs. *Nature Physics*, 10(3):225–232, Mar 2014. 20
- [56] R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Schmalian. Effects of Nematic Fluctuations on the Elastic Properties of Iron Arsenide Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 105:157003, Oct 2010. 20
- [57] Masahito Yoshizawa, Daichi Kimura, Taiji Chiba, Shalamujiang Simayi, Yoshiki Nakanishi, Kunihiko Kihou, Chul-Ho Lee, Akira Iyo, Hiroshi Eisaki, Masamichi Nakajima, and Shin-ichi Uchida. Structural Quantum Criticality and Superconductivity in Iron-Based Superconductor Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81(2):024604, 2012. 20
- [58] Shaolong He, Junfeng He, Wenhao Zhang, Lin Zhao, Defa Liu, Xu Liu, Daixiang Mou, Yun-Bo Ou, Qing-Yan Wang, Zhi Li, Lili Wang, Yingying Peng, Yan Liu, Chaoyu Chen, Li Yu, Guodong Liu, Xiaoli Dong, Jun Zhang, Chuangtian Chen, Zuyan Xu, Xi Chen, Xucun Ma, Qikun Xue, and X. J. Zhou. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nature Materials*, 12(7):605–610, 2013. 21
- [59] Qing-Yan Wang, Zhi Li, Wen-Hao Zhang, Zuo-Cheng Zhang, Jin-Song Zhang, Wei Li, Hao Ding, Yun-Bo Ou, Peng Deng, Kai Chang, Jing Wen, Can-Li Song, Ke He, Jin-Feng

- Jia, Shuai-Hua Ji, Ya-Yu Wang, Li-Li Wang, Xi Chen, Xu-Cun Ma, and Qi-Kun Xue. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃. *Chinese Physics Letters*, 29(3):037402, mar 2012. 21
- [60] Nathalie C. Gresty, Yasuhiro Takabayashi, Alexey Y. Ganin, Martin T. McDonald, John B. Claridge, Duong Giap, Yoshikazu Mizuguchi, Yoshihiko Takano, Tomoko Kagayama, Yasuo Ohishi, Masaki Takata, Matthew J. Rosseinsky, Serena Margadonna, and Kosmas Prassides. Structural Phase Transitions and Superconductivity in Fe_{1+d}Se_{0.57}Te_{0.43} at Ambient and Elevated Pressures. *Journal of the American Chemical Society*, 131(46):16944–16952, Nov 2009. 21
- [61] Kuo-Wei Yeh, Tzu-Wen Huang, Yi lin Huang, Ta-Kun Chen, Fong-Chi Hsu, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee, Yan-Yi Chu, Chi-Lian Chen, Jiu-Yong Luo, Der-Chung Yan, and Maw-Kuen Wu. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *EPL (Europhysics Letters)*, 84(3):37002, oct 2008. 21
- [62] Athena Safa-Sefat and David J. Singh. Chemistry and electronic structure of iron-based superconductors. Jan 2011. Research Org.: Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). 22
- [63] S. Holenstein, U. Pachmayr, Z. Guguchia, S. Kamusella, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, H.-H. Klauss, E. Morenzoni, D. Johrendt, and H. Luetkens. Coexistence of low-moment magnetism and superconductivity in tetragonal FeS and suppression of T_c under pressure. *Phys. Rev. B*, 93:140506, Apr 2016. 22, 33
- [64] Kenneth S. Burch, David Mandrus, and Je-Geun Park. Magnetism in two-dimensional van der Waals materials. *Nature*, 563(7729):47–52, 2018. 22
- [65] Cheng-Tai Kuo, Michael Neumann, Karuppanan Balamurugan, Hyun Ju Park, Soonmin Kang, Hung Wei Shiu, Jin Hyoun Kang, Byung Hee Hong, Moonsup Han, Tae Won Noh, and Je-Geun Park. Exfoliation and Raman Spectroscopic Fingerprint of Few-Layer NiPS₃ Van der Waals Crystals. *Scientific Reports*, 6(1):20904, 2016. 23
- [66] Ming-Wei Lin, Houlong L. Zhuang, Jiaqiang Yan, Thomas Zac Ward, Alexander A. Puretzy, Christopher M. Rouleau, Zheng Gai, Liangbo Liang, Vincent Meunier, Bobby G. Sumpter, Panchapakesan Ganesh, Paul R. C. Kent, David B. Geohegan, David G. Mandrus, and Kai Xiao. Ultrathin nanosheets of CrSiTe₃: a semiconducting two-dimensional ferromagnetic material. *J. Mater. Chem. C*, 4:315–322, 2016. 23, 24
- [67] Jiaxin Zhang, Xiaochan Cai, Wei Xia, Aiji Liang, Junwei Huang, Chengwei Wang, Lexian Yang, Hongtao Yuan, Yulin Chen, Shilei Zhang, Yanfeng Guo, Zhongkai Liu, and Gang Li. Unveiling Electronic Correlation and the Ferromagnetic Superexchange Mechanism in the van der Waals Crystal CrSiTe₃. *Phys. Rev. Lett.*, 123:047203, Jul 2019. 23

- [68] Y. F. Li, W. Wang, W. Guo, C. Y. Gu, H. Y. Sun, L. He, J. Zhou, Z. B. Gu, Y. F. Nie, and X. Q. Pan. Electronic structure of ferromagnetic semiconductor CrGeTe₃ by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 98:125127, Sep 2018. 23
- [69] Jieyu Yi, Houlong Zhuang, Qiang Zou, Zhiming Wu, Guixin Cao, Siwei Tang, S A Calder, P R C Kent, David Mandrus, and Zheng Gai. Competing antiferromagnetism in a quasi-2D itinerant ferromagnet: Fe₃GeTe₂. *2D Materials*, 4(1):011005, nov 2016. 25, 26
- [70] Yun Zhang, Haiyan Lu, Xiegang Zhu, Shiyong Tan, Wei Feng, Qin Liu, Wen Zhang, Qiuyun Chen, Yi Liu, Xuebing Luo, Donghua Xie, Lizhu Luo, Zhengjun Zhang, and Xinchun Lai. Emergence of Kondo lattice behavior in a van der Waals itinerant ferromagnet, Fe₃GeTe₂. *Science Advances*, 4(1), 2018. 25
- [71] Houlong L. Zhuang, P. R. C. Kent, and Richard G. Hennig. Strong anisotropy and magnetostriction in the two-dimensional Stoner ferromagnet Fe₃GeTe₂. *Phys. Rev. B*, 93:134407, Apr 2016. 25
- [72] Cheng Tan, Jinhwan Lee, Soon-Gil Jung, Tuson Park, Sultan Albarakati, James Partridge, Matthew R. Field, Dougal G. McCulloch, Lan Wang, and Changgu Lee. Hard magnetic properties in nanoflake van der Waals Fe₃GeTe₂. *Nature Communications*, 9(1):1554, 2018. 26
- [73] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, K. Sasmal, Y.-Y. Sun, and C. W. Chu. Raman spectroscopy of RFeAsO (R=Sm, La). *Phys. Rev. B*, 77:220505, Jun 2008. 27
- [74] A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, Bing Lv, A. M. Guloy, and C. W. Chu. Raman-scattering study of K_xSr_{1-x}Fe₂As₂ ($x = 0.0, 0.4$). *Phys. Rev. B*, 78:060503, Aug 2008. 27
- [75] N. Lazarević, M. Abeykoon, P. W. Stephens, Hechang Lei, E. S. Bozin, C. Petrovic, and Z. V. Popović. Vacancy-induced nanoscale phase separation in K_xFe_{2-y}Se₂ single crystals evidenced by Raman scattering and powder x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 86:054503, Aug 2012. 27
- [76] M. Rahlenbeck, G. L. Sun, D. L. Sun, C. T. Lin, B. Keimer, and C. Ulrich. Phonon anomalies in pure and underdoped R_{1-x}K_xFe₂As₂ (R = Ba, Sr) investigated by Raman light scattering. *Phys. Rev. B*, 80:064509, Aug 2009. 27
- [77] Y. J. Um, J. T. Park, B. H. Min, Y. J. Song, Y. S. Kwon, B. Keimer, and M. Le Tacon. Raman scattering study of the lattice dynamics of superconducting LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 85:012501, Jan 2012. 27

- [78] Aifeng Wang, Lijun Wu, V. N. Ivanovski, J. B. Warren, Jianjun Tian, Yimei Zhu, and C. Petrovic. Critical current density and vortex pinning in tetragonal $\text{FeS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 0.06$). *Phys. Rev. B*, 94:094506, Sep 2016. 27
- [79] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73:515–562, Jul 2001. 28
- [80] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martinsamos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502, sep 2009. 28, 41, 55
- [81] A. R. Lennie, S. A. T. Redfern, P. F. Schofield, and D. J. Vaughan. Synthesis and rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineralogical Magazine*, 59(397):677–683, dec 1995. 28
- [82] Alaska Subedi, Lijun Zhang, D. J. Singh, and M. H. Du. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys. Rev. B*, 78:134514, Oct 2008. 28
- [83] Y. El Mendili, B. Minisini, A. Abdelouas, and J.-F. Bardeau. Assignment of Raman-active vibrational modes of tetragonal mackinawite: Raman investigations and ab initio calculations. *RSC Adv.*, 4:25827–25834, 2014. 28
- [84] M. Damnjanovic and I. Milosevic. Modified group-projector technique: subgroups and generators. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 27(14):4859–4866, jul 1994. 28, 66
- [85] Franziska K. K. Kirschner, Franz Lang, Craig V. Topping, Peter J. Baker, Francis L. Pratt, Sophie E. Wright, Daniel N. Woodruff, Simon J. Clarke, and Stephen J. Blundell. Robustness of superconductivity to competing magnetic phases in tetragonal FeS. *Phys. Rev. B*, 94:134509, Oct 2016. 33
- [86] S.J. Kuhn, M.K. Kidder, D.S. Parker, C. dela Cruz, M.A. McGuire, W.M. Chance, Li Li, L. Debeer-Schmitt, J. Ermentrout, K.C. Littrell, M.R. Eskildsen, and A.S. Sefat. Struc-

- ture and property correlations in FeS. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 534:29 – 36, 2017. 33
- [87] Rosemary A. MacDonald and William M. MacDonald. Thermodynamic properties of fcc metals at high temperatures. *Phys. Rev. B*, 24:1715–1724, Aug 1981. 34
- [88] W. Spengler and R. Kaiser. First and second order Raman scattering in transition metal compounds. *Solid State Communications*, 18(7):881 – 884, 1976. 36, 38
- [89] W. Spengler, R. Kaiser, A. N. Christensen, and G. Müller-Vogt. Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN. *Phys. Rev. B*, 17:1095–1101, Feb 1978. 36
- [90] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals*. John Wiley and Sons, New York, 1978. 36
- [91] Mois I. Aroyo, Asen Kirov, Cesar Capillas, J. M. Perez-Mato, and Hans Wondratschek. Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups. *Acta Crystallographica Section A*, 62(2):115–128, Mar 2006. 37
- [92] W. L. Zhang, S. F. Wu, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and G. Blumberg. Stripe quadrupole order in the nematic phase of $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$, 2018. 39
- [93] Pierre Massat, Donato Farina, Indranil Paul, Sandra Karlsson, Pierre Strobel, Pierre Toulemonde, Marie-Aude Méasson, Maximilien Cazayous, Alain Sacuto, Shigeru Kasahara, Takasada Shibauchi, Yuji Matsuda, and Yann Gallais. Charge-induced nematicity in FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(33):9177–9181, 2016. 40
- [94] Yu Liu and C. Petrovic. Critical behavior of quasi-two-dimensional semiconducting ferromagnet $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. *Phys. Rev. B*, 96:054406, Aug 2017. 41
- [95] Yu Liu and C. Petrovic. Anisotropic magnetic entropy change in $\text{Cr}_2\text{X}_2\text{Te}_6$ ($X = \text{Si}$ and Ge). *Phys. Rev. Materials*, 3:014001, Jan 2019. 41, 51
- [96] Richard E. Marsh. The crystal structure of $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$: Corrigendum. *Journal of Solid State Chemistry*, 77(1):190 – 191, 1988. 41
- [97] G. T. Lin, H. L. Zhuang, X. Luo, B. J. Liu, F. C. Chen, J. Yan, Y. Sun, J. Zhou, W. J. Lu, P. Tong, Z. G. Sheng, Z. Qu, W. H. Song, X. B. Zhu, and Y. P. Sun. Tricritical behavior of the two-dimensional intrinsically ferromagnetic semiconductor CrGeTe_3 . *Phys. Rev. B*, 95:245212, Jun 2017. 42, 51
- [98] N. Lazarević, E. S. Bozin, M. Šćepanović, M. Opačić, Hechang Lei, C. Petrovic, and Z. V. Popović. Probing IrTe_2 crystal symmetry by polarized Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 89:224301, Jun 2014. 44

- [99] Y. Sun, R. C. Xiao, G. T. Lin, R. R. Zhang, L. S. Ling, Z. W. Ma, X. Luo, W. J. Lu, Y. P. Sun, and Z. G. Sheng. Effects of hydrostatic pressure on spin-lattice coupling in two-dimensional ferromagnetic $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. *Applied Physics Letters*, 112(7):072409, 2018. 44
- [100] N. Lazarević, M. Radonjić, M. Šćepanović, Hechang Lei, D. Tanasković, C. Petrovic, and Z. V. Popović. Lattice dynamics of KNi_2Se_2 . *Phys. Rev. B*, 87:144305, Apr 2013. 45
- [101] N. Lazarević, Z. V. Popović, Rongwei Hu, and C. Petrovic. Evidence for electron-phonon interaction in $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_2$ ($M = \text{Co}$ and Cr ; $0 \leq x \leq 0.5$) single crystals. *Phys. Rev. B*, 81:144302, Apr 2010. 45
- [102] Luke J. Sandilands, Yao Tian, Kemp W. Plumb, Young-June Kim, and Kenneth S. Burch. Scattering Continuum and Possible Fractionalized Excitations in $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 114:147201, Apr 2015. 47
- [103] Deiseroth, Hans - Jorg and Aleksandrov, Krasimir and Reiner, Christof and Kienle, Lorenz and Kremer, Reinhard K. Fe_3GeTe_2 and Ni_3GeTe_2 - Two New Layered Transition-Metal Compounds: Crystal Structures, HRTEM Investigations, and Magnetic and Electrical Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006(8):1561–1567, 2006. 61
- [104] Joseph L. Birman. Space group selection rules: Diamond and zinc blende. *Phys. Rev.*, 127:1093–1106, Aug 1962. 65

Spisak objavljenih naučnih radova kandidata korišćenih u disertaciji

- [1] A. Baum, A. Milosavljević, N. Lazarević, M.M. Radonjić, B. Nikolić, M. Mitschek, Z. Inanloo Maranloo, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, N. Stojilović, M. Opel, Aifeng Wang, C. Petrovic, Z.V. Popović, R Hackl, "Phonon anomalies in FeS", *Phys. Rev. B* **97**, 054306, 2018.
- [2] A. Milosavljević, A. Šolajić, J. Pešić, Yu Liu, C. Petrovic, N. Lazarević, Z.V. Popović, "Evidence of spin-phonon coupling in CrSiTe₃", *Phys. Rev. B* **98**, 104306, 2018.
- [3] A. Milosavljević, A. Šolajić, S. Djurdjić Mijin, J. Pešić, B. Višić, Yu Liu, C. Petrovic, N. Lazarević, Z.V. Popović, "Lattice dynamics and phase transitions in Fe_{3-x}GeTe₂", *Phys. Rev. B* **99**, 214304, 2019.
- [4] A. Milosavljević, A. Šolajić, B. Višić, M. Opačić, J. Pešić, Yu Liu, C. Petrovic, Z.V. Popović, N. Lazarević, "Vacancies and spin-phonon coupling in CrSi_{0.8}Ge_{0.1}Te₃", *J. Raman Spectrosc.* **51**, 2153-2160, 2020.

Biografija

Ana Milosavljević rođena je 30.06.1986. godine u Smederevu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne studije završila je na Matematičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Profesor matematike i računarstva. Nakon završenih osnovnih studija 2010. godine upisuje master studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Teorijska i eksperimentalna fizika. Master rad pod nazivom *Vibracione osobine ZnO nanotuba* brani 2013. godine. Iste godine upisuje doktorske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, uža naučna oblast - Fizika kondenzovane materije i statistička fizika. Od 10.03.2015. godine zaposlena je u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu, gde se pod mentorstvom dr Nenada Lazarevića bavila ispitivanjem vibracionih osobina materijala sa jakim elektronskim korelacijama. Do sada je publikovala šest naučnih radova u vrhunskim međunarodnim časopisima od kojih je na četiri vodeći autor. Njeni radovi citirani su 50 puta uz h-indeks 3 (Google Akademik). Od marta 2015. do decembra 2019. godine bila je angažovana na projektu *Nanostrukturni multifunkcionalni nanomaterijali i nanokompoziti* (III450018) Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod rukovodstvom akademika Zorana V. Popovića. Učesnik je bilateralnih projekata sa Valter Majsner institutom u Minhenu i Centrom za jake korelacije Instituta za fiziku u Augsburgu, a od avgusta 2020. godine angažovana je i na projektu Fonda za nauku Republike Srbije *StrainedFeSC* (broj 6062656) čiji je rukovodilac dr Nenad Lazarević.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Ана Милосављевић

Број индекса 8010/2013

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрон-фонон и спин-фонон интеракција у суперпроводницима на бази гвожђа и квази-2Д материјалима изучавана методом 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, 30.03.2021.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ана Милосављевић

Број индекса 8010/2013

Студијски програм Физика

Наслов рада Електрон-фонон и спин-фонон интеракција у суперпроводницима
на бази гвожђа и квази-2Д материјалима изучавана методом
Раманове спектроскопије

Ментор др Ненад Лазаревић

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, 30.03.2021

Изјава о коришћењу

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

Електрон-фонон и спин-фонон интеракција у суперпроводницима на бази гвожђа и квази-2Д материјалима изучавана методом 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).

Потпис аутора

У Београду, 30.03.2021.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.