

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Noah Somun

**Detekcija elektron-fonon vezanja u
stroncijevom titanatu u dalekom infracrvenom
području**

Zagreb, 2022.

Ovaj rad izrađen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, pod vodstvom doc. dr. sc. Damjana Pelca te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Struktura stroncijevog titanata	1
1.2	Supravodljivost u razrijeđenom stroncijevom titanatu	3
2	Elektron-fonon vezanje	5
2.1	Hibridizacija pobuđenja bez magnetskog polja	6
2.2	Prisustvo magnetskog polja	8
2.2.1	Limes niske gustoće	9
3	Materijali i metode	11
3.1	Kvazi-optički infracrveni spektrometar	11
3.1.1	Izvor zračenja	12
3.1.2	Dovođenje zračenja na uzorak	14
3.1.3	Prostor za uzorak	14
3.2	Uzorci	16
3.3	Obrada podataka	17
4	Rezultati i rasprava	18
4.1	STO-Nb	18
4.2	STO-OVD	23
5	Zaključak	24
6	Zahvale	25
	Popis literature	25
7	Sažetak	27
8	Summary	28

1 Uvod

Stroncijev titanat je oksid stroncija i titana, kemijske formule SrTiO_3 (često označavan i kao STO). Nedopirani STO je proziran i bezbojan poluvodič, zabranjenog pojasa širine 3.22 eV [1], između popunjene $2p$ vrpce kisika i prazne $3d-t_{2g}$ vrpce titanija. Ima strukturu perovskita, gdje se svaki atom titanija nalazi u središtu TiO_6 oktaedra, a svaki atom stroncija u središtu SrO_{12} kuboktaedra. Njegova kubična struktura i visoka disperzija svjetlosti nekoć su ga činili glavnim kandidatom za imitaciju dijamanta, a danas ima razne primjene - na primjer, koristi se kao supstrat za epitaksijalni rast visokotemperaturnih supravodiča i mnogih tankih filmova na bazi oksida.

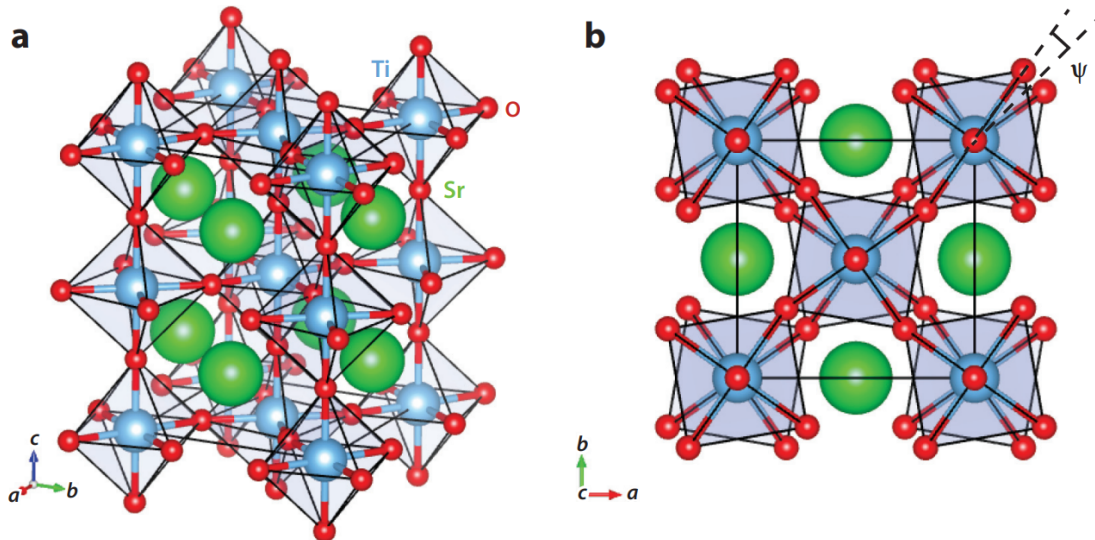
Jedna od mnogih posebnosti stroncijevog titanata je njegova kvantna paraelektričnost. Naime, STO je paraelektrik na sobnoj temperaturi, a pri niskim temperaturama se približava feroelektričnom faznom prijelazu s vrlo velikom statičkom dielektričnom konstantom ($\epsilon(0) \approx 2 \cdot 10^4$) [2], no ostaje paraelektričan i na najnižim mjerenim temperaturama. Takvo ponašanje je posljedica kvantnih fluktuacija, što ga čini kvantnim paraelektrikom. Ova pojava dovodi do snažnog zasjenjenja statičke Coulombove interakcije i utire put dobivanju vrlo razrijeđenog metala s izrazito pokretljivim nosiocima naboja na temperaturi tekućeg helija.

U lagano dopiranom STO-u, 1964. godine otkrivena je supravodljivost s kritičnom temperaturom od 0.3 K [3]. Supravodljivost je kvantnomehanička pojava koja se u materijalima očituje naglim nestankom električnog otpora na kritičnoj temperaturi te poništavanjem magnetskog polja unutar materijala. Iako je danas otkriven velik broj poluvodiča koji mogu biti supravodiči, stroncijev titanat je bio prvi. Štoviše, bio je ujedno i prvi oksidni perovskitni supravodič, preduhitivši otkriće visokotemperaturne supravodljivosti u kupratima za više od dva desetljeća [4]. Ovo vodi na još jednu posebnost stroncijevog titanata - činjenicu da njegova supravodljivost opstaje pri iznimno niskim koncentracijama nosioca naboja i da je omjer njegove longitudinalne frekvencije optičkog fonona i Fermijeve energije najveći među svim supravodičima [5]. Zbog ovih fenomena mehanizam supravodljivog sparivanja još nije poznat, no sumnja se na povezanost razrijeđene supravodljivosti i izbjegnute feroelektričnosti. Ulogu u objašnjenju moglo bi imati i vektorsko elektron-fonon vezanje, koje ćemo u ovome radu detaljno promotriti te potvrditi njegovu važnost.

1.1 Struktura stroncijevog titanata

Na sobnoj temperaturi SrTiO_3 ima kubičnu strukturu $Pm\bar{3}m$ simetrije i parametra rešetke $a = 3.9053$ Å. Pri temperaturi $T_{AFD} = 105$ K, on mijenja strukturu i postaje tetragonalan, izdužujući svoju c os

tako da $c/a = 1.0005$ (slika 1a). Ovakav prijelaz zove se antiferodistortivan (AFD) zbog antifazne rotacije TiO_6 oktaedara (slika 1b), čiji je kut rotacije $\phi = 1.4^\circ$ pri temperaturi od 70 K. Ovo je potvrđeno Ramanovim [6] i neutronske raspršenjem [7], koje je također pokazalo omekšavanje $[111]$ fonona na granici prve Brillouinove zone, tj. u blizini R-točke. U tetragonalnoj fazi, trostruko degenerirani meki mod dijeli se na singlet za rotacije oko osi c i dublet za rotacije oko a i b osi.



Slika 1: Struktura SrTiO_3 . (a) Struktura rešetke u tetragonalnoj fazi; atomi titana (plavo) su u središtu poliedara kisika (crveno), dok je stroncij prikazan zelenom bojom. (b) Pogled duž c osi antiferodistortivne faze. Jedinična ćelija je prikazana crnom bojom. [5]

Također, SrTiO_3 je podložan drugoj nestabilnosti rešetke koja je povezana s omekšavanjem polarnog fonona u centru Brillouinove zone ($\mathbf{q} = 0$, točka Γ). Kad bi frekvencija ovog moda u potpunosti iščeznula, došlo bi do feroelektričnog uređenja. Ipak, za razliku od AFD prijelaza, gdje je omekšavanje R moda završeno na T_{AFD} , frekvencija Γ moda nikad ne dosegne nulu. Sustav je stoga vrlo blizu feroelektrične nestabilnosti bez efektivnog uređenja, što rezultira velikom dielektričnom konstantom. Kad sustav ohladimo sa sobne temperature na temperaturu tekućeg helija, omjer dielektrične konstante i permitivnosti vakuumu raste s ~ 300 na ~ 20000 . Ispod otprilike 40 K, odstupa od Curiejevog zakona i dolazi do zasićenja [8]. Kao što je već spomenuto, ovakvo ponašanje se pripisuje prijelazu iz klasičnog paraelektrika u kvantni, u kojem je uređeno stanje potisnuto kvantnim fluktuacijama koje sprječavaju feroelektrično uređenje.

U polarnom kristalu postoji teorijska veza između omjera statičke (ϵ_0) i dielektrične konstante pri visokim frekvencijama (ϵ_∞) te omjera longitudinalnih (ω_{LO}) i transverzalnih (ω_{TO}) fononskih

frekvencija - poznat kao Lyddane-Sachs-Teller [9] izraz

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2, \quad (1)$$

koji pokazuje da feroelektrični prijelaz, $\epsilon_0 \rightarrow \infty$, podrazumijeva omekšavanje jednog od TO modova.

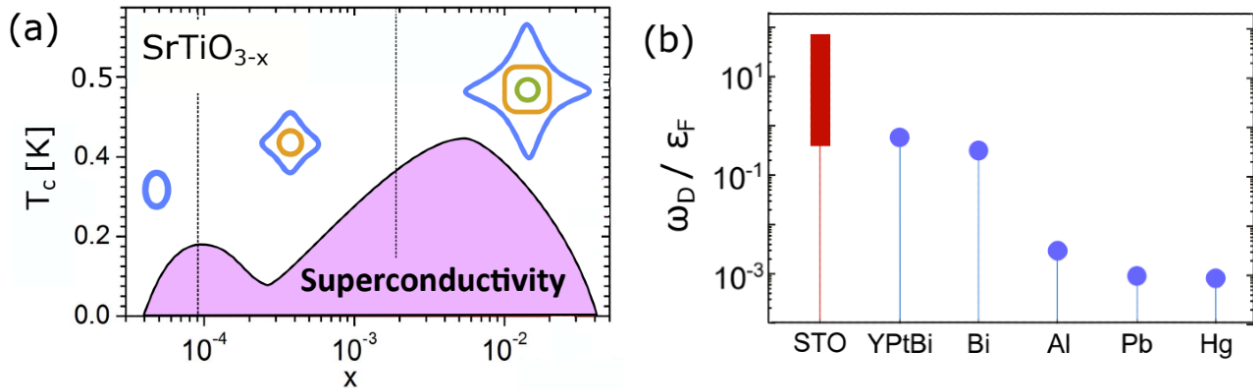
1.2 Supravodljivost u razrijeđenom stroncijevom titanatu

Poluvodiče možemo dopirati kako bismo dobili slobodne nosioce naboja, a ako je gustoća tih nosioca mala, to nazivamo razrijeđenim sustavom. Mottov kriterij za metal-izolator prijelaze [10] navodi da je kritično dopiranje n_c za takav prijelaz određeno efektivnim Bohrovim radijusom, a_{Bohr}^* , budući da vrijedi $n_c a_{Bohr}^* \approx 0.25$. Kod stroncijevog titanata Bohrov radijus je neobično velik zbog velike statičke električne permitivnosti [8]. Također, velik radijus a_{Bohr}^* može objasniti neočekivano veliku pokretljivost elektrona pri niskoj temperaturi, čak i uz jako lagano dopiranje.

Supravodljivost u dopiranom STO-u otkrivena je samo 7 godina nakon Bardeen–Cooper–Schrieffer (BCS) teorije i 4 godine nakon što je objavljena Eliashbergova teorija [11]. To je bio prvi primjer supravodiča koji, budući da je njegova kritična temperatura puno previsoka s obzirom na malu gustoću nosioca naboja, ne može biti opisan BCS-Eliashberg teorijom, što ga čini prvim nekonvencionalnim supravodičem. Vrlo rano je ustanovljeno da je kritična temperatura STO-a nemonotona funkcija koncentracije nosioca naboja [12]. Temperatura najprije raste, zatim pada prema nuli nakon maksimuma, ograničavajući stoga supravodljivo stanje na kupolu u rasponu oko $n \sim 10^{18}$ - 10^{21} cm^{-3} . Na slici 2a prikazana je ovisnost kritične temperature o udjelu elektrona po jediničnoj ćeliji x te je lijevo od spomenute kupole prikazana druga moguća, manja kupola.

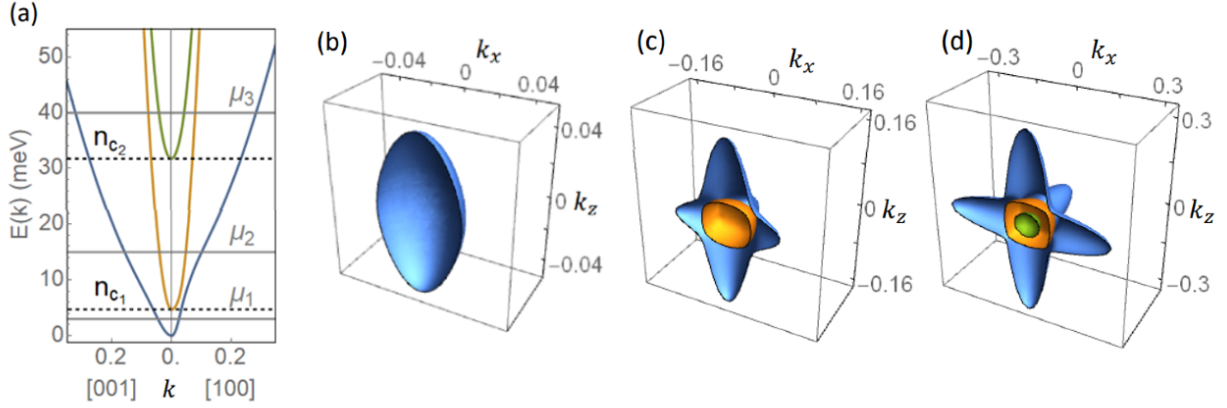
Budući da je nedopirani STO poluvodič, korisno je usporediti ove brojeve s teorijom supravodljivosti dopiranih poluvodiča koju su razvili Gurevich, Larkin i Firsov (GLF teorija) [13]. U ovoj teoriji, uloga Debyeove frekvencije ω_D akustičnih fonona u uobičajenoj BCS teoriji supravodljivosti zamijenjena je longitudinalnom frekvencijom optičkog fonona, ω_L . U STO-u, ω_L je reda veličine 100 meV, a Fermijeva energija varira između 2 – 60 meV u ranije navedenom rasponu gustoće. To jasno krši uvjete primjenjivosti standardne Migdal-Eliashbergove teorije ($\omega_D \ll \epsilon_F$). Štoviše, STO ima najveći ω_D/ϵ_F omjer među svim supravodičima, uključujući i ostale razrijeđene sustave (slika 2b). Zbog svega navedenog, primjenjiva teorija supravodljivosti u stroncijevom titanatu još uvijek

ne postoji i predmet je aktivnih istraživanja [5].



Slika 2: (a) Shematski prikaz T_c kao funkcije koncentracije nosioca naboja u jedinicama elektrona po formulskoj jedinki. Isprekidane okomite linije označavaju Lifshitzove točke prijelaza te su u svakom području prikazane i Fermijeve plohe oko Γ -točke. (b) Migdalov omjer ω_D / ϵ_F za različite materijale. Crvena traka odgovara ϵ_F u rasponu gustoće supravodljive kupole. [14]

U nisko-temperaturnoj tetragonalnoj fazi, izračun pomoću DFT (engl. *density functional theory*) daje tri elektronske vrpce oko centra zone s energijskim procjepima od 4.3 meV i 29 meV pri $\mathbf{k} = 0$ [15]. Takvo ponašanje može se pri niskim temperaturama dobro opisati i modelom čvrsto vezanih elektrona (TB model, engl. *tight binding model*). Prilagođavanjem TB modela s parametrima dobivenima pomoću DFT, može se dobiti disperzija i Fermijeve površine prikazani na slici 3. Uspoređujući disperziju najniže vrpce duž [001] i [100] smjerova, vidljiva je znatna anizotropija. To se očituje i u obliku Fermijeve površine, kao što je prikazano plavom linijom na slikama 3b-3d. S druge strane, Fermijeva površina srednje (narančasto) i gornje (zeleno) vrpce je gotovo sferična, budući da su te vrpce izotropne. Prijelazi u kojima se povećava broj vrpca koje prelaze Fermijev nivo (Lifshitz prijelazi) uočeni su pri koncentracijama nosioca naboja od $n_{c_1} = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i $n_{c_2} = 1.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$



Slika 3: (a) Disperzije modela čvrsto vezanih elektrona u stroncijevom titanatu. Isprekidane linije n_{c_i} predstavljaju koncentracije pri kojima dolazi do Lifshitz prijelaza. Fermijeve površine za tri vrijednosti kemijskog potencijala μ_i (prikazanih sivim linijama u (a)), dane su pod (b) $\mu_1 = 3$ meV - jedna vrpca, (c) $\mu_2 = 15$ meV - dvije vrpce, te (d) $\mu_3 = 40$ meV - tri vrpce. Na svakoj podslici je k u jedinicama $\frac{\pi}{a}$. [14]

2 Elektron-fonon vezanje

Elektron-fonon vezanje u perovskitima je odnedavno predmet velikog interesa zbog rasprave oko njegove uloge u fenomenima multiferoiciteta, feroelektričnosti, supravodljivosti i kolosalnog magnetootpora. Unatoč velikom napretku, razumijevanje elektron-fonon vezanja u perovskitima još uvijek nije potpuno zbog dodatnih kristalografskih komplikacija, magnetizma i složenih elektronskih efekata mnogih materijala. Uz to, nedostaje spektroskopskih mjerenja visoke točnosti, posebno dizajniranih za promatranje takvog vezanja. [16]

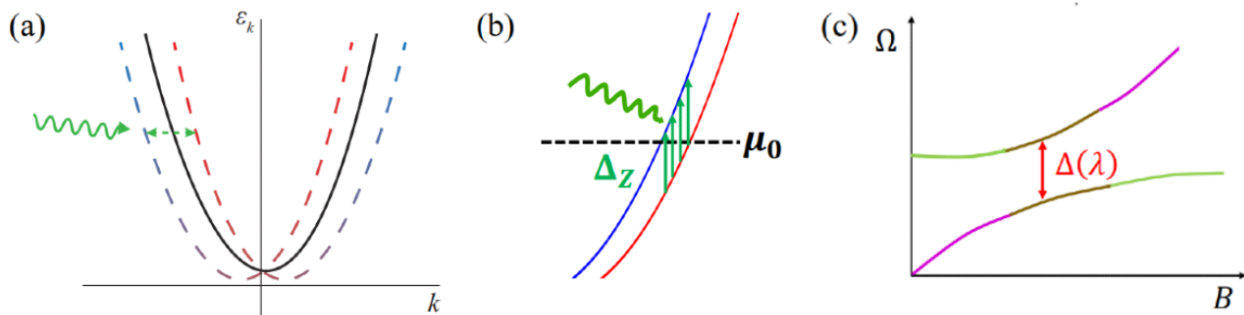
U stroncijevom titanatu postoji vrlo slabo elektron-fonon vezanje na akustičke fonone, dok vezanje na TO fonon u najnižem redu ne postoji zbog simetrije. Najniže dopušteno konvencionalno (skalarno) vezanje je onda kvadratno u fononskim amplitudama i zbog toga također slabo. Nedavno je predložena mogućnost vektorskog elektron-fonon vezanja preko spin-orbit interakcije [14], koje će u ovome radu biti proučeno i potvrđeno da je dovoljno jako kako bi imalo utjecaja na supravodljivost.

U radu [17] proučene su teorijske posljedice elektron-fonon vezanja uzrokovanog spin-orbit interakcijom, u blizini polarne kritične točke metala. Odgovarajući hamiltonijan interakcije je:

$$\hat{H}_{int} = \lambda \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_{s, s'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2, s}^\dagger [(\mathbf{k} \times \hat{\sigma}_{ss'}) \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{q}}] c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2, s'}, \quad (2)$$

gdje je λ konstanta elektron-fonon vezanja, $c_{\mathbf{k},s}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k},s}$) operator stvaranja (odnosno poništenja) elektrona impulsa \mathbf{k} i spina s , $\hat{\sigma}$ Paulijeva matrica za spin, dok $\mathbf{P}_{\mathbf{q}}$ opisuje polje polarizacije pri konačnom impulsu \mathbf{q} . Ovdje je vezanje linearno u $\mathbf{P}_{\mathbf{q}}$, pa tako i u fononskoj amplitudi, što znači da može biti znatno veće od prvog dozvoljenog skalarnog vezanja koje ide s kvadratom amplitude. Takvu interakciju si možemo predočiti kao dinamičku Rashba spin-orbit interakciju, gdje su i smjer polarne osi i jačina vezanja dinamičke fluktuirajuće varijable. Na slici 4a shematski je prikazan dinamički Rashba efekt, u kojem vodljive vrpce imaju dinamički pomak zbog interakcije s fluktuirajućim mekim fononom. U prisutnosti Zeemanovog cijepanja, ovo vezanje omogućuje rezonantnu interakciju između fonona i *spin-interband* prijelaza (slika 4b).

Nadalje, proučeni su kolektivni modovi gotovo polarnih metala u prisustvu magnetskog polja. Interakcija pomoću spin-orbit vezanja vodi do mjerljivih spektroskopskih posljedica - dolazi do izbjegnutog križanja (engl. *avoided crossing, anticrossing*) spin-flip modova vodljivih elektrona i vezanih fonon-plazmon modova (slika 4c). Jačina vezanja može se dobiti iz cijepanja koje nastaje kod točke *anticrossinga*, ali i iz cijepanja fonona na niskim poljima, što je pristup koji ćemo primijeniti u ovome radu.



Slika 4: Shematski prikaz (a) virtualne elektron-fonon interakcije potpomognute spin-orbitom, gdje je zelena (valovita) crta meki TO fonon te (b) virtualnog procesa spinski posredovane elektron-TO fonon interakcije u prisustvu Zeemanovog cijepanja, u blizini kemijskog potencijala μ_0 . (c) Shematski prikaz *anticrossinga* mekih polarnih i kolektivnih elektronskih modova. Ω je frekvencija, B magnetsko polje, a Δ funkcija konstante λ , koja predstavlja jačinu Rashba tipa elektron-fonon vezanja. [17]

2.1 Hibridizacija pobuđenja bez magnetskog polja

U nedostatku magnetskog polja, utjecaj elektron-fonon vezanja nestaje, pa jedino preostaje fonon-plazmon interakcija. Vlastite modove možemo dobiti iz jednadžbe $\text{Det}[[\hat{D}^0]^{-1}] = 0$, gdje je \hat{D}^0

propagator nezasjenjenog fonona. Odnosno, kad se to raspiše [17] imamo

$$\text{Det}[[\hat{\mathcal{D}}^0]^{-1}] = - \left(\frac{2\pi V}{\Omega_0} \right)^3 \left(\Omega_m^2 + \omega_{TO}^2 \right)^2 \left[\omega_{TO}^2 + \Omega_m^2 \left(1 + \frac{\omega_{pi}^2}{\Omega_m^2 + \omega_{p\infty}^2} \right) \right] = 0, \quad (3)$$

gdje je V volumen kristala, $\omega_{TO} \equiv \omega_{TO}(0, T)$ frekvencija transverzalnih optičkih (TO) fonona pri $q = 0$ te Ω_m Matsubara frekvencija. Frekvencija Ω_0 je definirana kao $\sqrt{\epsilon_\infty} \omega_{p\infty}$, dok je $\omega_{p\infty}$ nezasjenjena frekvencija elektronske plazme,

$$\omega_{p\infty} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{\epsilon_\infty m_b}}, \quad (4)$$

gdje je n gustoća naboja, m_b efektivna masa elektrona, a ϵ_∞ dielektrična konstanta u limesu visokih frekvencija. Frekvencija ionske plazme je dana s ω_{pi} ,

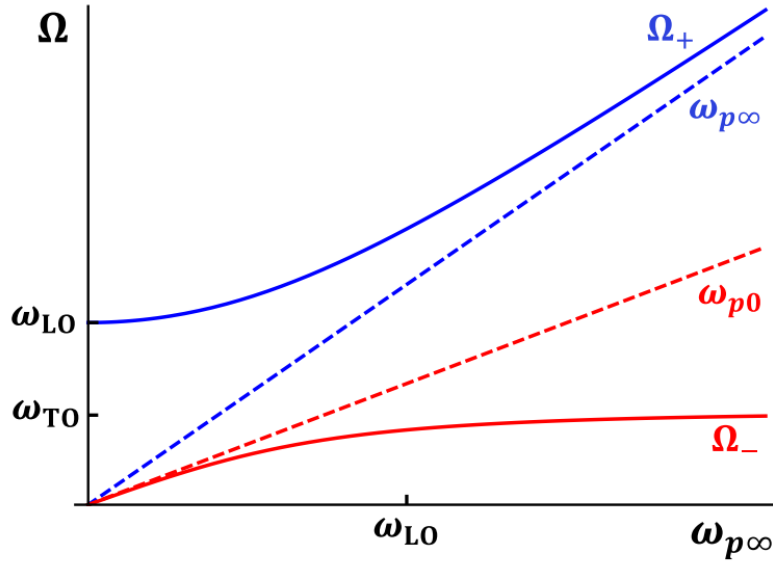
$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{4\pi Z^2 e^2 n_0}{M}}, \quad (5)$$

gdje je n_0 gustoća ionskih parova, Z naboj iona i M reducirana masa iona.

Analitičkim produljenjem ($\Omega_m \rightarrow \Omega + i0^+$) i rješavanjem jednadžbe 3, za $\Omega > 0$ dobiju se dva dvostruko degenerirana rješenja $\Omega = \omega_{TO}$ i dva nedegenerirana rješenja $\Omega = \Omega_\pm$, dana u nastavku i na slici 5;

$$\omega_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\omega_{p\infty}^2 + \omega_{LO}^2 \pm \sqrt{-4\omega_{p\infty}^2 \omega_{TO}^2 + (\omega_{p\infty}^2 + \omega_{LO}^2)^2} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

gdje je $\omega_{LO} \equiv \omega_{LO}(0) = \omega_{TO}^2 + \omega_{pi}^2$ frekvencija longitudinalnih optičkih (LO) fonona pri $q = 0$. Vezanje optičkih modova i plazmona je još davno dokazano u galijevom arsenidu pomoću Ramanovog raspršenja te rezultat pokazuje izvrsno slaganje s dobivenim rezonantnim frekvencijama Ω_\pm . [18]



Slika 5: Frekvencije hibridiziranih fonon-plazmon modova, Ω_+ i Ω_- , kao funkcije čiste plazmonske frekvencije ($\omega_{p\infty}$), koja raste s gustoćom elektrona. [17]

Pri visokim gustoćama nosioca naboja ($\omega_{p\infty} \gg \omega_{LO}$), elektronski plin zasjenjuje Coulombovu interakciju, što posljedično uzrokuje nestanak LO-TO cijepanja. Tad imamo mod nalik na fononski, $\Omega_- \approx \omega_{TO}$ (crvena krivulja), dok je elektronski plazmon $\Omega_+ \approx \omega_{p\infty}$ (plava krivulja). Nasuprot tome, pri niskim gustoćama nosioca naboja ($\omega_{p\infty} \ll \omega_{LO}$), longitudinalne oscilacije su dovoljno brze da zasjene oscilacije elektronske plazme, što modificira plazmonske modove iz $\omega_{p\infty}$ u ω_{p0} kao

$$\omega_{p0} = \omega_{p\infty} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{\epsilon_0 m_b}}, \quad (7)$$

gdje je ϵ_0 statična dielektrična konstanta. U tom slučaju je mod nalik na fononski $\Omega_+ \approx \omega_{LO}$, a plazmon je $\Omega_- \approx \omega_{p0}$.

2.2 Prisustvo magnetskog polja

Magnetsko polje cijepa elektronske vrpce u *spin-up* (\uparrow) i *spin-down* (\downarrow) podvrpce. Prema navedenome modelu (jednadžba 2), ono utječe na fonone i osnovne plazmone samo kroz elektron-fonon interakciju. Vlastiti modovi mogu se, slično kao i prije, dobiti rješavanjem jednadžbe $\text{Det}[[\hat{\mathcal{D}}^0]^{-1} - \hat{\Pi}] = 0$, gdje je sada $\hat{\Pi}$ vlastita energija fonona, a $\hat{\mathcal{D}}^0$ propagator nezasjenjenog

fonona kao i prije. Ta jednadžba može se eksplicitno [17] napisati kao

$$\text{Det} \left[\left(\Omega_m^2 + \omega_{TO}^2 \right) \mathbb{1}_{\alpha\beta} + \frac{\omega_{pi}^2 \Omega_m^2}{\Omega_m^2 + \omega_{p\infty}^2} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} - \frac{\alpha L_Z}{15(\Omega_m^2 + \Delta_Z^2)} \tilde{\Pi}_{\alpha\beta} \right] = 0, \quad (8)$$

gdje je $\mathbb{1}_{\alpha\beta}$ komponenta 3×3 jedinične matrice, q_i komponente valnog vektora \mathbf{q} , a $\Delta_Z = g\mu_B H$ je Zeemanova energija (gdje je g žiromagnetski omjer, μ_B Bohrov magneton te H magnetsko polje). Konstanta α predstavlja jačinu elektron-fonon vezanja,

$$\alpha = \frac{\lambda^2 m_b^{5/2} \Omega_0^2}{2\pi^3}. \quad (9)$$

Član $\tilde{\Pi}_{\alpha\beta}$ je komponenta matrice vlastitih energija fonona pri $q = 0$ i $T = 0$,

$$\hat{\Pi} = \begin{pmatrix} \Delta_Z & -\Omega_m & 0 \\ \Omega_m & \Delta_Z & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_Z \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Konačno, član L_Z je funkcija Zeemanove energije i kemijskog potencijala $\mu(\Delta_Z)$, koji je isto tako funkcija Zeemanove energije, odnosno magnetskog polja. U slučaju jedne vrpce, $L_Z = (2\mu(\Delta_Z) + \Delta_Z)^{5/2} - (2\mu(\Delta_Z) - \Delta_Z)^{5/2}$. Ostale konstante su iste kao i u slučaju bez magnetskog polja (potpoglavlje 2.1).

Izraz 8 može se računati u limesu visoke i niske gustoće; u nastavku promatramo potonji slučaj, budući da se takav limes odnosi na dopirane feroelektrike ili paraelektrike kao što su npr. barijev ili stroncijev titanat. U limesu visoke gustoće bi razlika LO i TO frekvencija u STO-u postala zanemariva, što u stvarnosti nije slučaj jer između njih postoji velika razlika.

2.2.1 Limes niske gustoće

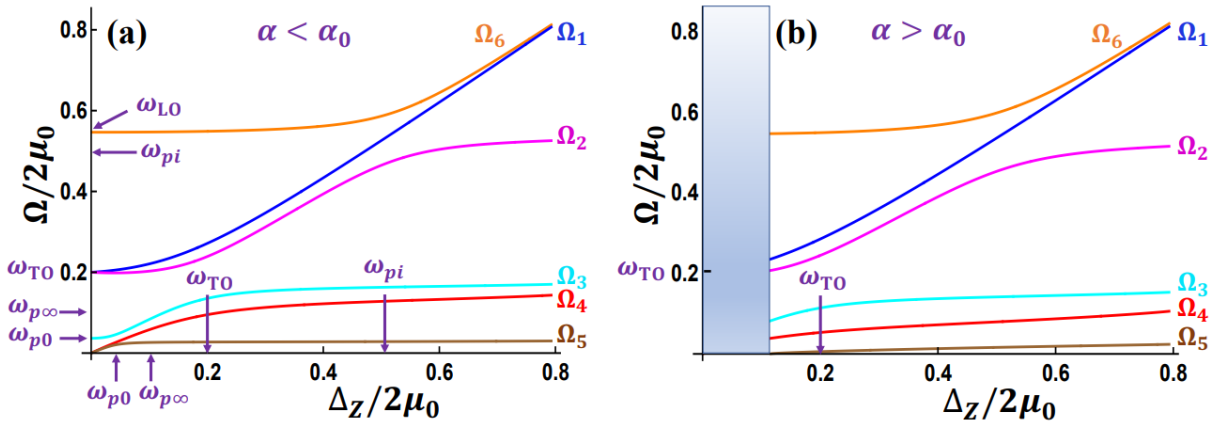
Niska gustoća nosioca naboja, to jest elektrona, u metalu znači da je frekvencija elektronske plazme puno manja od frekvencije ionske plazme, $\omega_{p\infty} \ll \omega_{pi}$. Učinci LO-TO cijepanja postaju značajni u ovom režimu, pa u obzir obavezno moramo uzeti i srednji član jednadžbe 8. Također, u ovom režimu frekvencija elektronske plazme je reda veličine frekvencije fonona, zbog čega elektronski plazmon i njegova interakcija sa spin-flip i fononskim modovima igraju važnu ulogu. Vlastitih modova dobivenih ovakvom interakcijom ima šest i prikazani su na slici 6 te kvalitativno objašnjeni

u nastavku.

Frekvencije modova su rastuće funkcije magnetskog polja, odnosno Δ_Z , te vrijedi spomenuti da kako se α povećava, nagibi spin-flip modova pri niskom Δ_Z opadaju. Točnije, za α veće od kritične vrijednosti α_0 , danim kao

$$\alpha_0 = \frac{3\omega_{TO}^2}{2(2\mu_0)^{3/2}}, \quad (11)$$

mod najniže energije, Ω_5 , postaje imaginaran pri niskom magnetskom polju, budući da je njegova ovisnost o Δ_Z dana kao $\sim\sqrt{(1 - \alpha/\alpha_0)}\Delta_Z$. To ukazuje na nestabilnost sustava (slika 6b) - nakon te točke, dolazi do faznog prijelaza u polarnu fazu i gore provedeni računi trebaju biti modificirani. Takvo predviđanje, prema kojem magnetsko polje može uzrokovati feroelektrični prijelaz, je potencijalno područje novih istraživanja.



Slika 6: Hibridizacija modova pri $q = 0$ u režimu niske gustoće nosioca naboja ($\omega_{p\infty} \ll \omega_{pi}$), gdje su efekti LO-TO cijepanja značajni. Na dijagramu su sve energetske skale u jedinicama od $2\mu_0$ tako da je $\omega_{pi}/(2\mu_0) = 0.5$, $\omega_{TO}/(2\mu_0) = 0.2$, $\omega_{p\infty}/(2\mu_0) = 0.1$. Odabrana vrijednost za ω_{TO} odgovara $\alpha_0 = 0.06$, u jedinicama od $\sqrt{2\mu_0}$. Kut polarizacije je proizvoljno odabran kao $\pi/3$. (a) Hibridizacija modova u prisustvu magnetskog polja za $\alpha < \alpha_0$. Mod najniže energije, Ω_5 , je stabilan. (b) Za $\alpha > \alpha_0$, Ω_5 postaje imaginaran, što ukazuje na početak faznog prijelaza u polarnu fazu (osjenčani dio). [17]

Vlastiti modovi prikazani na slici 6 mogu se objasniti na slijedeći način. Pri slabim magnetskim poljima, vezanje između različitih modova, dobivenih za fonone, plazmone i spin-flip, je slabo. U režimu gdje je $\omega_{p\infty} \ll \omega_{pTO} \ll \omega_{pi}$, Ω_4 i Ω_5 su spin-flip modovi i disperzija im je linearna u ovisnosti o Δ_Z . Mod Ω_3 odgovara plazmonu s ϵ_0 kao faktorom zasjenjenja. Također, Ω_1 i Ω_2 odgovaraju TO modovima, dok Ω_6 odgovara LO modu.

U slučaju $\Delta_Z = 0$, može se vidjeti jasna razlika između dvostruko degeneriranog TO moda (Ω_1

i Ω_2) i longitudinalnih modova (Ω_3 i Ω_6), koji su posljedica hibridizacije elektronskog plazmona i LO fonona. Sve dok vrijedi $\omega_{p\infty} \ll \omega_{pi}$, hibridizacija plazmona i LO fonona je slaba pa se Ω_3 i Ω_6 mogu identificirati kao plazmon i LO fonon, respektivno. Frekvencija plazmona je u ovome slučaju ω_{p0} , zbog zasjenjenja brzim longitudinalnim oscilacijama.

Kad se magnetsko polje poveća, javlja se vezanje spin-flip modova s plazmonom te TO i LO modovima, koje je karakterizirano *anticrossingom* na $\Delta_Z \sim \omega_{p0}$, $\Delta_Z \sim \omega_{TO}$, odnosno $\Delta_Z \sim \omega_{LO}$. Dakle, prvo se javlja hibridizacija s plazmonom pri $\Delta_Z \sim \omega_{p0}$, zatim s TO modovima na $\Delta_Z \sim \omega_{TO}$. Kako sve više povećavamo polje, pri $\Delta_Z \sim \omega_{LO}$ jedan od spin-flip modova hibridizira s LO modom.

Zbog ovakve netrivialne hibridizacije pri umjerenim i velikim poljima, Ω_4 i Ω_5 , koji su započeli kao spin-flip modovi, evoluiraju u jedan od TO modova i niskoenergetski plazma mod, respektivno. Mod Ω_3 , koji je započeo kao ω_{p0} , evoluirao u drugi TO mod, dok se Ω_2 transformira iz jednog od TO modova u LO mod. Konačno, pri velikim poljima se Ω_1 i Ω_6 transformiraju iz odgovarajućih TO i LO modova u spin-flip modove.

Iz podataka o modovima može se izračunati jačina vezanja λ , odnosno mikroskopski parametar $\delta t = \lambda \Omega_0 \sqrt{\rho}$, gdje je ρ gustoća uzorka. Parametar δt predstavlja efektivnu promjenu matričnog elementa preskoka u aproksimaciji čvrsto vezanih elektrona, nastalu zbog elektron-fonon vezanja. Prema [17], ako je $\delta t \gtrsim 1$ eV, elektron-fonon vezanje je dovoljno jako da bi objasnilo kritičnu temperaturu supravodljivosti stroncijevog titanata. Cilj ovog rada je izmjeriti predviđene efekte navedene u [17] i po prvi put kvantificirati vektorsko elektron-fonon vezanje u stroncijevu titanatu.

3 Materijali i metode

3.1 Kvazi-optički infracrveni spektrometar

Budući da su karakteristične frekvencije modova u stroncijevom titanatu jako niske, konvencionalne metode infracrvene spektroskopije nisu pogodne za njegovo istraživanje. Bilo je potrebno izraditi kvazi-optički spektrometar za daleko infracrveno područje koji je primjenjiv u našem slučaju. Osnovni pristup takvog uređaja je sličan već opisanim spektrometrima za infracrvene frekvencije [19, 20], uz nekoliko bitnih razlika i poboljšanja, navedenih kroz daljnju razradu.

Uobičajen pristup u infracrvenoj spektroskopiji je mjerenje reflektirane snage, no to je neprikladno za naše potrebe, budući da metali i supravodiči reflektiraju najveći dio upadne svjetlosti na sub-THz frekvencijama, uz koeficijente refleksije nekad veće i od 99.9%. Takav postupak bi

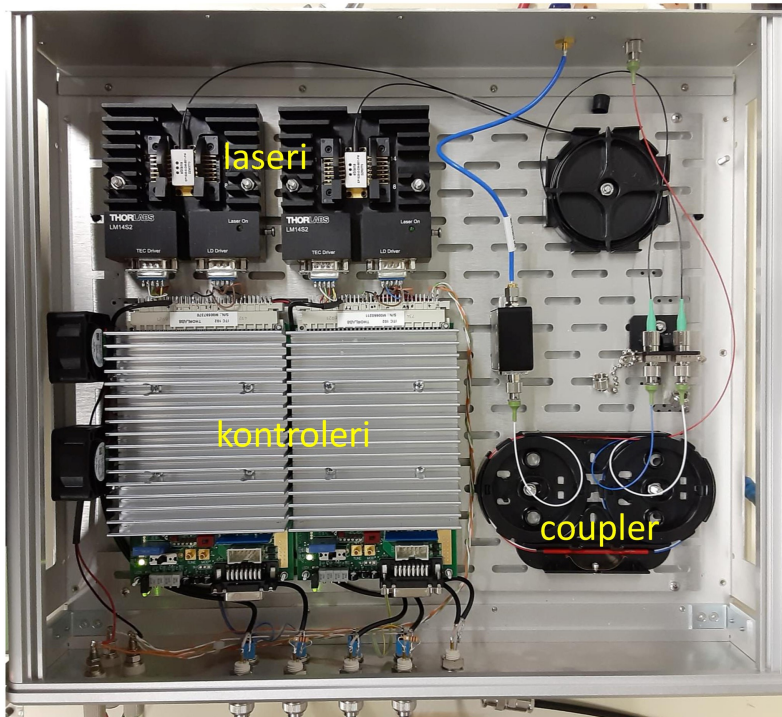
zahtijevao visoku rezoluciju i ekstenzivna mjerenja referentnih uzoraka, što nije praktično. Budući da se naši eksperimenti odvijaju na niskim temperaturama, primijenjena je znatno osjetljivija metoda – izravno određivanje apsorbirane snage mjerenjem temperature uzorka. Temperatura uzorka direktno ovisi o koeficijentu apsorpcije na danoj frekvenciji zračenja, pa se sam uzorak koristi kao bolometar.

Proba se sastoji od dvije koncentrične cijevi, od kojih unutarnja služi kao svjetlovod, a vanjska za vakuumsku izolaciju sustava od okoline, kako bi se postiglo slabo i kontrolirano termalno vezanje uzorka na nosač. Prijenos topline između vanjske i unutarnje cijevi poboljšan je dodirnim točkama napravljenim od bakra, kako bi se ubrzalo hlađenje unutarnjeg dijela probe. Izvor zračenja spojen je optičkim vlaknima na dio sa sabirnom lećom, koji se lako može spojiti i ukloniti s vrha probe. Jedinstvena konstrukcija ove probe omogućava kontinuirana mjerenja, trenutno u rasponu frekvencija od otprilike 50 – 800 GHz, s vrlo visokom frekventnom rezolucijom i osjetljivošću za apsorbiranu snagu. U nastavku je dana detaljnija razrada konstrukcije probe preko izvora zračenja, dovođenja tog zračenja na uzorak te prostora za uzorak.

3.1.1 Izvor zračenja

Korišteni izvor temelji se na tehnici foto-miješanja (engl. *photomixing*) laserske svjetlosti. To se razlikuje od već spomenutih prethodnih istraživanja, gdje su uglavnom korištene snažne žarulje uz višestupanjsko filtriranje kako bi se dobila svjetlost u dalekom infracrvenom području [19, 20].

Princip foto-miješanja temelji se na dovođenju dviju laserskih zraka bliskih frekvencija na nelinearni element – fotomikser – koji generira zračenje frekvencije koja odgovara razlici ulaznih frekvencija lasera. Valna duljina laserske svjetlosti može se kontrolirati modernim DFB (engl. *distributed feedback*) laserskim diodama, koje promjenom temperature omogućavaju kontinuiranu promjenu valne duljine i do nekoliko nanometara, pa se zračenje širokog raspona frekvencija može jednostavno dobiti.



Slika 7: Optički dio infracrvenog spektrometra. Čitav sustav je povezan optičkim vlaknima, a njegove ključne komponente su DFB laserske diode s kontrolerima i optički vezni element (*coupler*) koji zbraja izlaze lasera.

Izvor zračenja u našem postavu (slika 7) sastoji se od dva lasera, s pripadajućim kontrolnim jedinicama za preciznu regulaciju temperatura dioda, optičkog veznog elementa (engl. *coupler*) koji zbraja dvije laserske zrake u jednu, brze fotodiode za kontrolna mjerenja, te komercijalnog InGaAs fotomiksera. Optički dio sustava je povezan optičkim vlaknima, što omogućuje čišći signal i olakšava rad. Temperature dioda se mogu regulirati u rasponu 0 – 50 °C, što, uzimajući u obzir razliku valnih duljina i temperaturni koeficijent dioda, na fotomikseru daje frekventni raspon od otprilike 0 – 850 GHz.

Zbog dimenzija antene i leće fotomiksera, izlazna snaga izvora je znatno smanjena ispod ~50 GHz, što daje praktičnu donju granicu za primjenu ovakvog izvora. Maksimalna snaga je veća od 100 μW na 100 GHz te otprilike 10 μW na 500 GHz. Frekventna ovisnost emitirane snage približno prati ponašanje nisko-propusnog filtera prvog reda, $P_{gen} \sim 1/(1 + \nu^2/\nu_0^2)$, gdje je ν frekvencija zračenja, a ν_0 granična frekvencija [21].

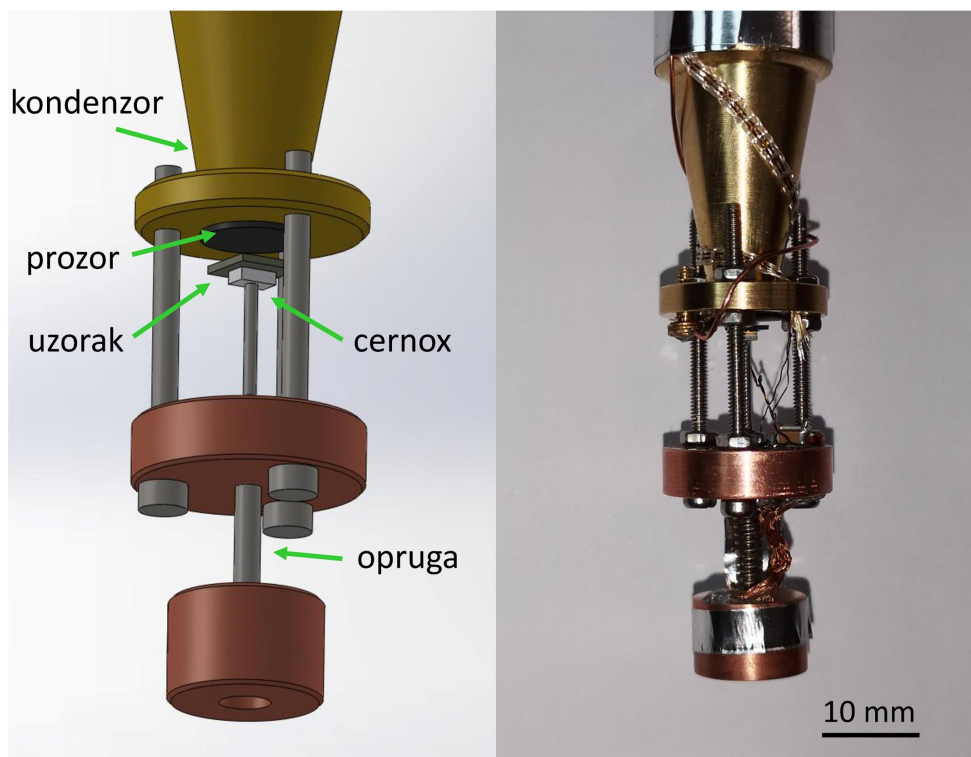
3.1.2 Dovođenje zračenja na uzorak

Za širokopoljaska mjerenja, umjesto transmisijskih linija je povoljnije korištenje tzv. svjetlosnih cijevi (engl. *light pipe*). Ako je valna duljina znatno manja od promjera cijevi, može se postići visoka efikasnost transmisije na relativno velike udaljenosti [22, 23] - što je idealno za dovođenje svjetlosti od izvora na sobnoj temperaturi do uzorka u kriostatu.

U našem instrumentu upotrijebljena je tankostijena cijev od nehrđajućeg čelika promjera 19 mm, što je dovoljno veliko da postav bude u granicama geometrijske optike uz relativno slabe valne efekte, budući da je najveća predviđena valna duljina 4-5 mm. Za fokusiranje zračenja na uzorak korišten je konični kondenzor, koji je opisan u prethodnim istraživanjima [24]. Konkretno, u našem slučaju je nagib konusa 10° i promjer odrezanog vrha 5 mm. Dodavanjem začađenih kvarcnih i polietilenskih prozora na krajeve cijevi postignuto je filtriranje nepoželjnog termalnog i vidljivog zračenja. Takvi prozori su gotovo potpuno prozirni na frekvencijama manjim od 1 THz, pa ne utječu na mjerenje apsorbirane snage.

3.1.3 Prostor za uzorak

Uzorak se nalazi na poluvodičkom temperaturnom senzoru male mase (Cernox[™], LakeShore Cryotronics) koji je spojen na bakrenu platformu preko nosača niske termalne vodljivosti (slika 8). Nosač je dimenzioniran tako da je procijenjena osjetljivost otprilike 100 pW na 1.5 K. To je reda veličine $10^{-6} - 10^{-5}$ upadne snage na frekvencijama oko 100 GHz, što znači da ovakvo izravno mjerenje apsorbirane snage omogućuje iznimno visoke osjetljivosti.

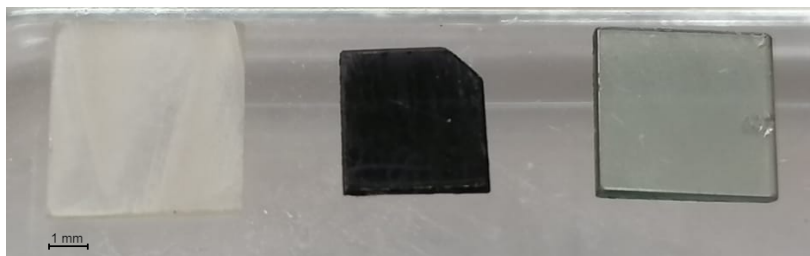


Slika 8: Shematski prikaz (lijevo) i fotografija (desno) prostora za uzorak u kvazi-optičkom infra-crvenom spektrometru. Uzorak je zalijepljen na poluvodički temperaturni senzor (*Cernox*) kojim se izravno određuje promjena temperature, uzrokovana apsorpcijom zračenja. Konični kondenzor koncentrira zračenje na uzorak, dok sustav bakrenih platformi osigurava dobar termalni kontakt baze nosača uzorka s dnom vanjske cijevi.

Pri mjerenju, proba se umeće u VTI (engl. *variable temperature insert*) kriostata koji omogućava kontrolu temperature uzorka. Na dnu VTI-a se nalazi grijač, a otvaranjem igličastog ventila na dnu kriostata se može propustiti helij, što hladi probu i uzorak. VTI je smješten unutar supravodljivog magneta, koji tijekom mjerenja operira u "izdržljivom modu" (engl. *persistent mode*). Točnije, jednom kada se u zavojnicu dovede struja potrebna da se inducira željeno magnetsko polje u njenom središtu, izvor se premosti supravodljivom žicom te se tada može i isključiti. Budući da u krugu zavojnice nema otpora, struja bez disipacije ostaje zarobljena u zavojnici, održavajući konstantno magnetsko polje. Glavna prednost ovakvog principa je znatno smanjenje grijanja u kriostatu. Također, magnetsko polje je veoma stabilno što omogućava provođenje vrlo osjetljivih eksperimenata poput našeg.

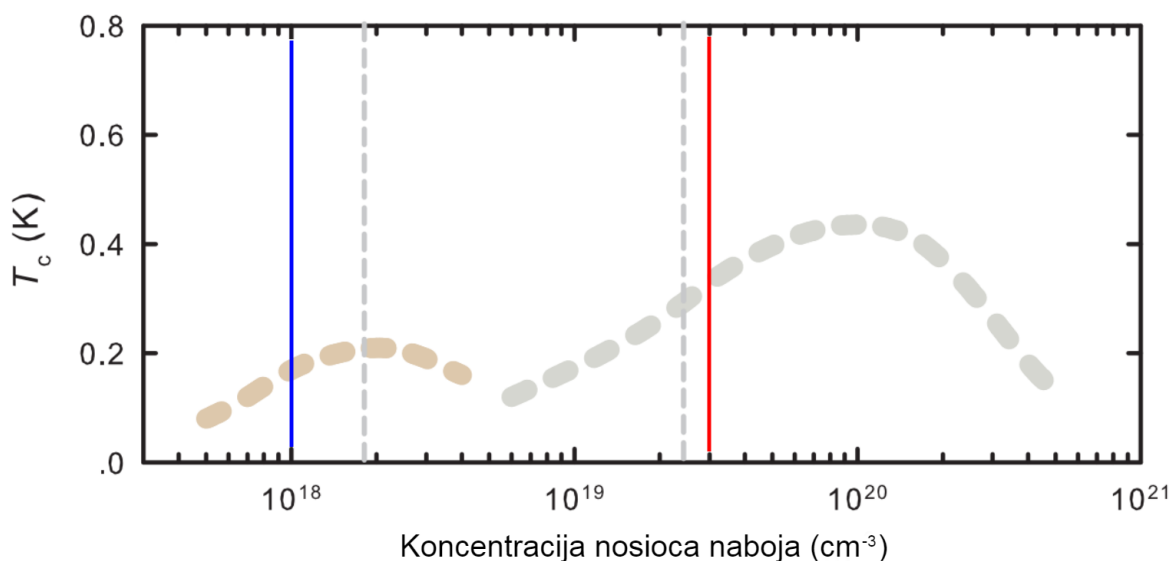
3.2 Uzorci

Promatrani uzorci su komercijalno nabavljeni (MTI Corporation, USA) kristal stroncijevog titanata 0.2% dopiranog niobijem (STO-Nb) te kristal stroncijevog titanata dopiranog vakancijama kisika (STO-OVD, engl. *oxygen vacancy doped*), dobiven grijanjem nedopiranog uzorka dva sata u vakuumu na 800°C. Kristali su orijentirani uzduž njihovih kubičnih osi te imaju tamniju boju od nedopiranog stroncijevog titanata, koji je proziran i bezbojan (slika 9).



Slika 9: Redom slijeva nadesno: nedopirani STO za usporedbu te STO-Nb i STO-OVD korišteni u mjerenjima.

Korišteni kristali imaju koncentraciju nosioca naboja od otprilike $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (STO-Nb) i 10^{18} cm^{-3} (STO-OVD). Njihov fazni dijagram s naznačenim koncentracijama prikazan je na slici 10.



Slika 10: Ovisnost kritične temperature o koncentraciji nosioca naboja za stroncijev titanat. Isprekidanim sivim linijama naznačene su koncentracije Lifshitz prijelaza, a plava i crvena puna linija odgovaraju koncentracijama za STO-OVD i STO-Nb, respektivno. Fazni dijagram preuzet je iz [25].

3.3 Obrada podataka

Eksperimentalni podaci su obrađeni kvalitativno i kvantitativno u programskom jeziku *Python*. Apsorbirana snaga, koju se mjeri u eksperimentu, ovisi o frekvenciji ulaznog zračenja ν kao

$$P(\nu) = P_0 \frac{1 - R(H)}{1 + (\nu/\nu_0)^2}, \quad (12)$$

gdje je $R(H)$ koeficijent refleksije pri magnetskom polju jačine H , $P_0 \approx 10^4$ faktor konverzije između upadne snage i koeficijenta apsorpcije te $\nu_0 = 80$ GHz granična frekvencija fotomiksera, budući da se fotomikser ponaša kao nisko-propusni filter (potpoglavlje 3.1.1).

Dobiveni sirovi podaci za apsorpciju pri magnetskom polju normirani su pomoću podataka bez magnetskog polja, kako bi se uklonila karakteristika izvora i dobila jasnija slika. Provedena je prilagodba krivulje koeficijenta apsorpcije pomoću funkcije *curve_fit* iz programskog paketa *scipy.optimize*. Teorijska funkcija za apsorpciju koja je korištena u prilagodbi je oblika:

$$\mathcal{A}(\omega) = A \frac{1 - R(H)}{1 - R(0)}, \quad (13)$$

gdje je A amplituda koja je jedan od parametara prilagodbe, a $R(H)$ i $R(0)$ koeficijent refleksije pri magnetskom polju jačine H , odnosno 0 T.

Koeficijenti refleksije dobiveni su standardnom provedbom računa, čiji je glavni dio bio izračunati dielektričnu funkciju, koja je ovisna o ulaznoj frekvenciji ω ,

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i w_i \frac{f \omega_{TO,i}^2}{\omega_{TO,i}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} + \frac{1}{\omega\epsilon_0} \frac{\sigma_{dc}}{1 - i\omega\tau}, \quad (14)$$

gdje drugi član dolazi od fonona, a treći od vodljivih elektrona (Drudeov model). Parametar w_i je težinski udio, a $\omega_{TO,i}$ frekvencija i -tog fonona. Parametar gušenja γ je uzet kao $\gamma = 90$ GHz, a $\epsilon_\infty = 5$. Fononske frekvencije $\omega_{TO,i}$, mjera jačine fonona $f = 1800$ i vrijeme života elektrona $\tau = 0.015$ GHz⁻¹ procijenjeni su iz [16]. Vodljivost na nultoj frekvenciji, $\sigma_{dc} = 15000$ S/cm, uzeta je iz [26] i slaže se s vrijednostima iz [16]. Također, promjena τ s magnetskim poljem uzeta je kao parametar prilagodbe i slaže se s procjenom iz magnetooptora u [26, 25] koja iznosi otprilike 20%.

Iz dielektrične funkcije tada možemo dobiti indeks loma \tilde{n} , čiji su realni i imaginarni dio:

$$\Re(\tilde{n}) \equiv n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}, \quad (15a)$$

$$\Im(\tilde{n}) \equiv k = \frac{\epsilon''}{2n}, \quad (15b)$$

gdje je ϵ' realni, a ϵ'' imaginarni dio dielektrične funkcije. Koeficijent refleksije je onda

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}. \quad (16)$$

Treba imati na umu da je STO tetragonalan na temperaturama pri kojima se izvodi eksperiment, izdužen u smjeru c -osi, s tri vrste relativno malih ($\sim 1 \mu\text{m}$) tetragonalnih domena koje su homogeno raspoređene. Posljedica toga su jedan dvostruko degenerirani TO mod $\omega_{TO,1}$, koji je u ravnini okomitaj na c -os, te jedan TO mod $\omega_{TO,2}$ u ravnini paralelnoj s c -osi. Cijepanje na ta dva moda procijenjeno je na osnovi podataka nedopiranog STO [27] i iznosi oko 1 MeV. Takva podjela vodi na dvije vrste dielektrične funkcije, ϵ_{\parallel} i ϵ_{\perp} , te dva koeficijenta refleksije R_{\parallel} i R_{\perp} , izračunanih preko odgovarajućih dielektričnih funkcija. Budući da su sve tri moguće domene orijentacija c -osi jednako zastupljene u promatranim kristalima, omjer broja frekvencija u ravnini paralelnoj i frekvencija u ravnini okomitaj na smjer ulaznog zračenja je 2 : 1. Ukupni koeficijent refleksije je onda

$$R(H) = \frac{2}{3}R_{\parallel} + \frac{1}{3}R_{\perp}, \quad (17)$$

iz kojeg se onda mogu izračunati apsorbirana snaga i normirani koeficijent apsorpcije.

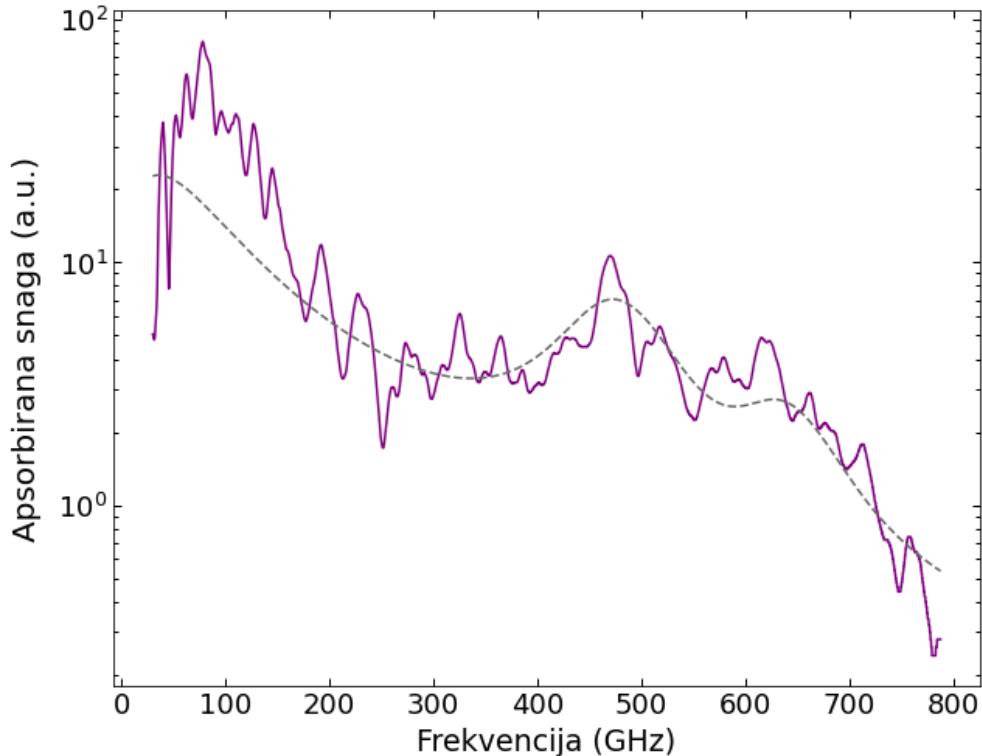
4 Rezultati i rasprava

Kvazi-optičkim infracrvenim spektrometrom provedena su mjerenja snage apsorpcije kristala stroncijeva titanata pri temperaturi od 1.5 K. U nastavku su proučeni podaci kristala dopiranih 0.2% niobijem (STO-Nb) i vakancijama kisika (STO-OVD).

4.1 STO-Nb

Mjerenja su provedena bez magnetskog polja i u prisustvu magnetskog polja jačine 4, 6, 8 i 10 T. Sirovi podaci apsorbirane snage pri polju od 0 T dani su na slici 11 u proizvoljnim jedinicama.

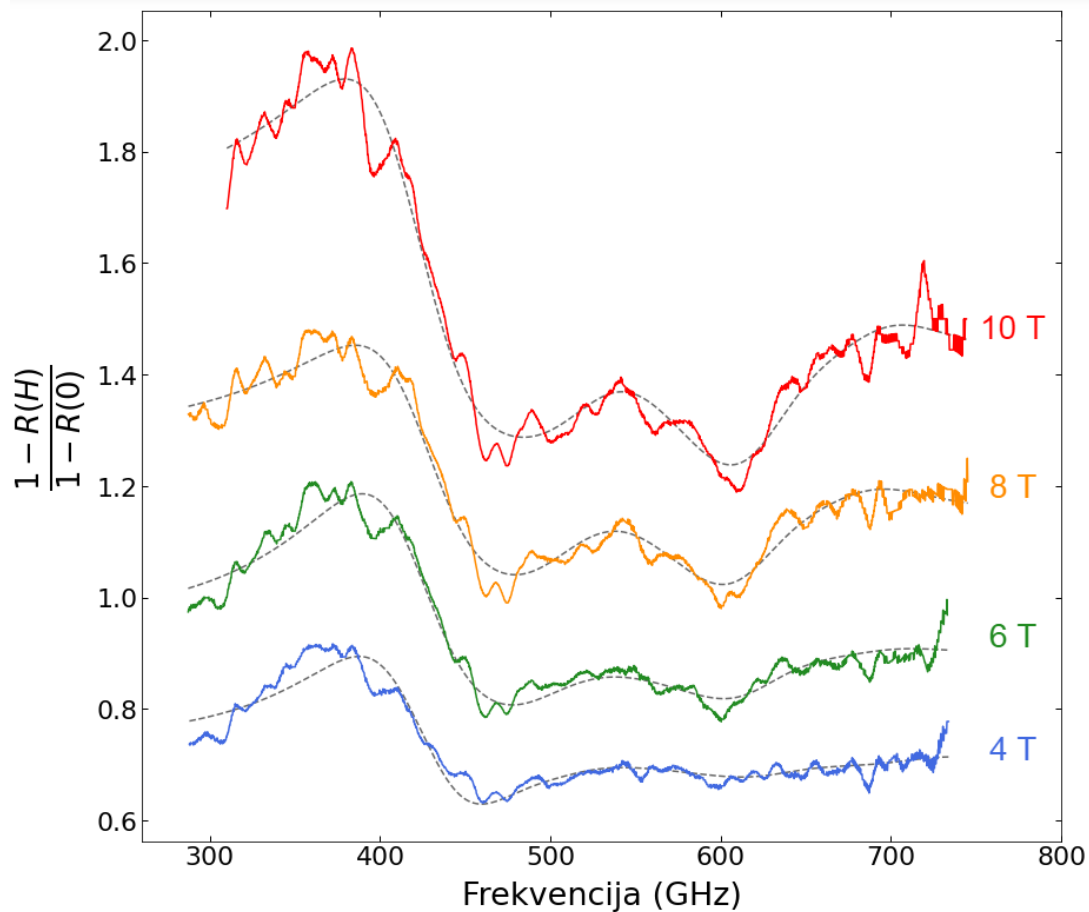
Na njih je prilagođena krivulja pomoću izraza 12 i dana je sivom isprekidanom linijom. Pri manjim frekvencijama je vidljiva razlika zbog pozadine, koja nastaje zbog dodatne apsorpcije zračenja koje uspije proći oko uzorka. Oštri minimumi i maksimumi duž krivulje nisu šum, nego kombinacija karakteristike samog izvora i stojnih valova u cijevi, koji su vjerojatno najizraženiji u prostoru između površine uzorka i hladnog kvarcnog prozora. Utjecaj pozadine može se umanjiti normiranjem, što je napravljeno u nastavku.



Slika 11: Sirovi podaci apsorbirane snage u proizvoljnim jedinicama, u ovisnosti o frekvenciji. Prilagođena krivulja dana je sivom isprekidanom linijom.

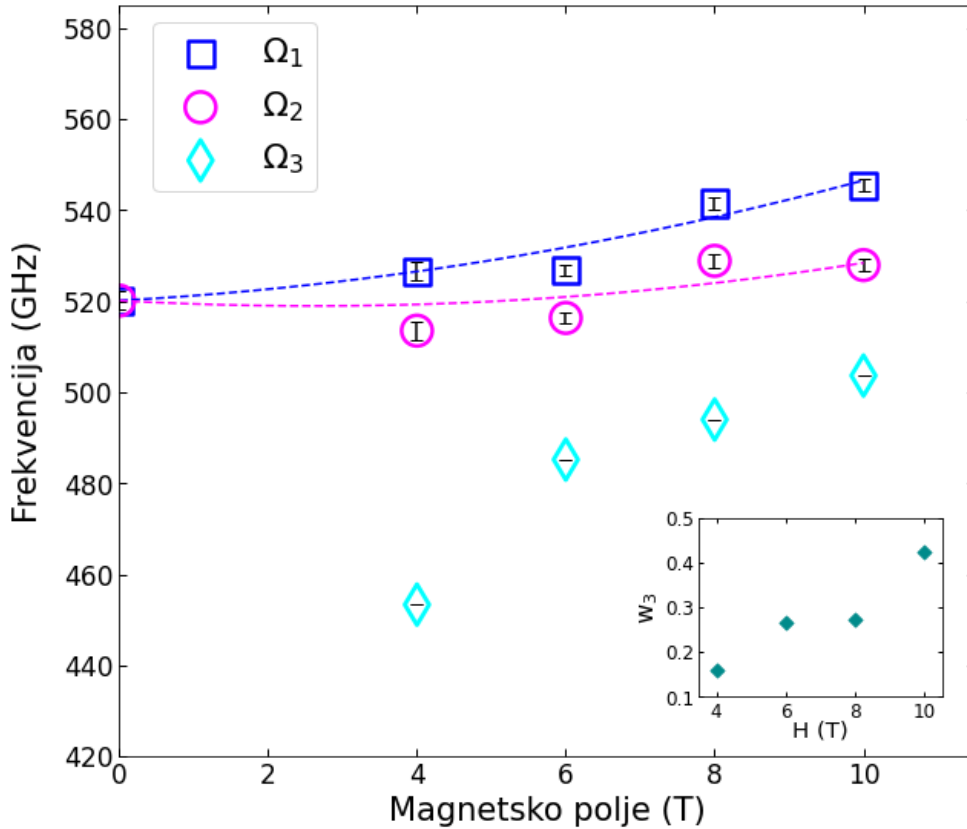
Podaci su normirani na mjerenja bez magnetskog polja i obrađeni metodom opisanom u potpoglavlju 3.3. U tako dobivenom koeficijentu apsorpcije (slika 12) uočena su tri maksimuma, pa su za parametre prilagodbe uzete tri frekvencije na kojima se javlja maksimum apsorpcije, uz pripadne težinske udjele w_i . Frekvencije maksimuma su redom, slijeva nadesno, $\omega_{TO,3}$, $\omega_{TO,01}$, $\omega_{TO,02}$. Mod $\omega_{TO,3}$ je plazmon koji hibridizacijom poprima fononski karakter, dok su druga dva moda fononi nastali zbog tetragonalnog cijepanja stroncijeva titanata. Budući da se čisti plazmoni ne vežu na elektromagnetsko zračenje, pretpostavljamo da je vidljiv samo fononski udio plazmona, pa je njegov težinski udio w_3 uzet kao parametar prilagodbe. Težinski udjeli oba TO fonona su uzeti kao ~ 1 [28]. Također, budući da se oblik druga dva maksimuma apsorpcije mijenjao s poljem, za

parametre su uzete i pripadne frekvencije cijepanja, $\delta\omega_{\uparrow}$ i $\delta\omega_{\downarrow}$. Te frekvencije onda u kombinaciji s $\omega_{TO,01}$ i $\omega_{TO,02}$ daju stvarne frekvencije TO fonona u polju – $\omega_{TO,1\uparrow}$ i $\omega_{TO,1\downarrow}$, odnosno $\omega_{TO,2\uparrow}$ i $\omega_{TO,2\downarrow}$.



Slika 12: Normirani koeficijenti apsorpcije u ovisnosti o frekvenciji, za četiri različite jačine magnetskog polja (4, 6, 8 i 10 T). Krivulje za 6, 8 i 10 T su radi bolje preglednosti pomaknute prema gore za 0.08, 0.25 i 0.5, respektivno. Prilagođene krivulje dane su sivom isprekidanom linijom. Vide se tri maksimuma koji redom slijeva nadesno predstavljaju plazmon te prvi i drugi TO fonon.

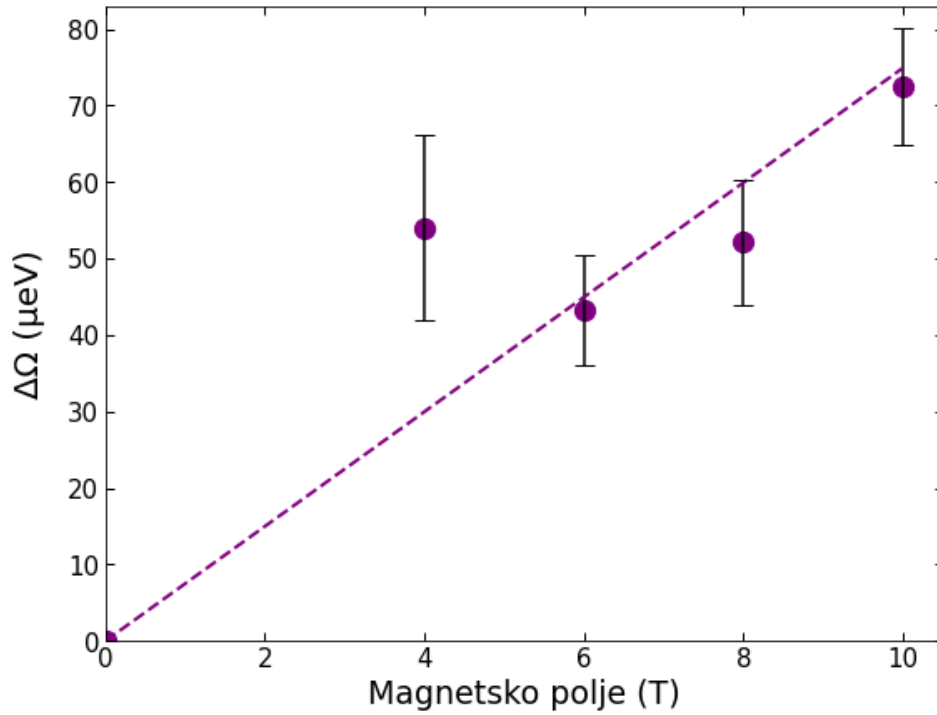
U nastavku smo promatrali frekvencije plazmona i prvog TO fonona, $\omega_{TO,3}$, $\omega_{TO,1\uparrow}$ i $\omega_{TO,1\downarrow}$. Kad ih se prikaže u ovisnosti o magnetskom polju (slika 13), može ih se direktno usporediti sa slikom 6. Iz usporedbe vidimo da $\omega_{TO,1\uparrow}$ i $\omega_{TO,1\downarrow}$ odgovaraju modovima Ω_1 i Ω_2 , dok je $\omega_{TO,3}$ zapravo Ω_3 . Kao što je već spomenuto, Ω_3 započinje kao plazmonski mod te povećanjem magnetskog polja sve više hibridizira u TO mod - što se vidi povećanjem njegovog težinskog udjela w_3 u desnom kutu slike 13.



Slika 13: Ovisnost frekvencije modova o magnetskom polju i njihove pripadne greške. Vidljivo je cijepanje TO moda na Ω_1 (kvadrat) i Ω_2 (krug) te ovisnost plazmanskog moda Ω_3 (romb). Isprekidane linije u odgovarajućim bojama prikazuju prilagođene krivulje za Ω_1 i Ω_2 . U donjem desnom kutu prikazan je fononski težinski udio plazmanskog moda w_3 , koji se povećava s magnetskim poljem H .

Podaci za Ω_1 i Ω_2 prate parabole (dane isprekidanom linijom) oblika $\Omega_{1,2} = \Omega_0 \pm \frac{a}{2}H + a_2H^2$. Vrijednosti koeficijenata su sljedeće: $\Omega_0 = (520 \pm 2)$ GHz, što je frekvencija promatranog fonona pri nultom polju, te $a = (0.4 \pm 0.2)$ GHz/T i $a_2 = (0.17 \pm 0.04)$ GHz/T². Koeficijent a je koeficijent nagiba razlike frekvencija, dobiven postupkom opisanim u nastavku (slika 14), dok je koeficijent a_2 onda dobiven daljnjom prilagodbom krivulje $\Omega_{1,2}$ na podatke.

Razlika frekvencija modova Ω_1 i Ω_2 u ovisnosti o magnetskom polju dana je na slici 14. Mjerne jedinice su pretvorene u eV budući da će to biti korisno u nastavku. Napravljena je prilagodba podataka na krivulju oblika $\Delta\Omega = aH$ te je dobiven pravac nagiba $a = (7.4 \pm 0.8)$ $\mu\text{eV/T}$. Kao što je vidljivo na slici, greška za vrijednost pri magnetskom polju od 4 T je puno veća od ostalih, pa je uzeta jednoparametarska prilagodba kako bi se smanjio utjecaj te točke. Greška je posljedica numeričke greške kod prilagode krivulje apsorpcije, budući da je signal teže raspoznatljiv pri 4 T nego pri višim magnetskim poljima.



Slika 14: Razlika frekvencija $\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_2$ u ovisnosti o magnetskom polju, s pripadnim greškama. Prilagođena krivulja je pravac dan isprekidanom linijom, nagiba $a = (7.4 \pm 0.8) \mu\text{eV/T}$.

Kao što je već spomenuto u uvodu, iz podataka o frekvencijama modova može se dobiti jačina elektron fonon vezanja λ i parametar $\delta t = \lambda\Omega_0\sqrt{\rho}$. Budući da su izrazi [17] za Ω_1 i Ω_2 sljedeći:

$$\Omega_1 \approx \omega_{TO} + \Delta_Z \frac{\alpha(2\mu_0)^{2/3}}{6\omega_{TO}} + \mathcal{O}(\Delta_Z^2), \quad (18a)$$

$$\Omega_2 \approx \omega_{TO} - \Delta_Z \frac{\alpha(2\mu_0)^{2/3}}{6\omega_{TO}} + \mathcal{O}(\Delta_Z^2), \quad (18b)$$

iz njihove razlike $\Delta\Omega$ može se izračunati λ , odnosno δt . Koristeći izraze za $\Delta_Z = g\mu_B H$ te α (izraz 9), dobivena je sljedeća jednačba:

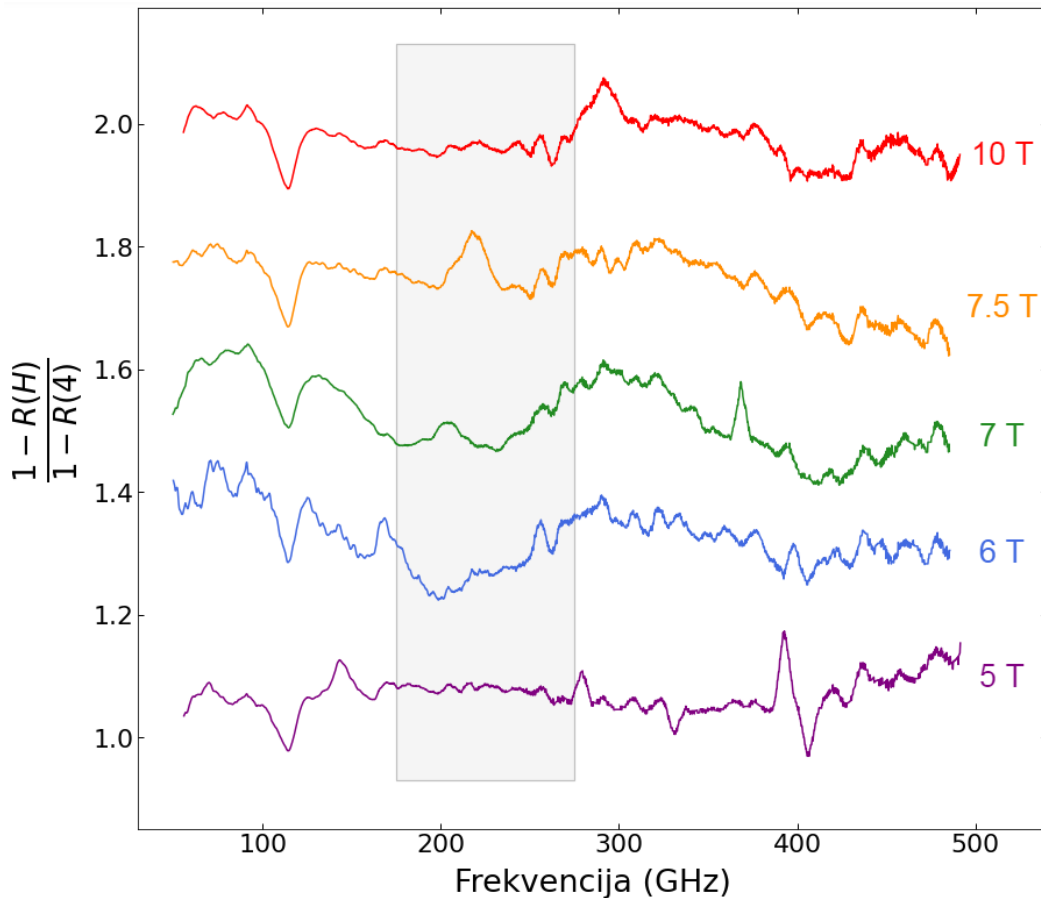
$$\delta t = \sqrt{2\pi \frac{\rho\omega_{TO}^2}{g\mu_B m_b n}} a, \quad (19)$$

gdje je $\rho = 5 \text{ g/cm}^{-3}$ gustoća i $n \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ koncentracija nosioca naboja uzorka, $g = 2$ žiromagnetski omjer, $m_b = 5m_e$ efektivna masa elektrona [29], $\omega_{TO} = (2.151 \pm 0.008) \text{ meV}$ frekvencija promatranog fonona pri nultom polju, te a dobiveni nagib pravca (slika 14). Izračunana vrijednost iznosi $\delta t = (8.3 \pm 0.5) \text{ eV}$, što je prema [17] dovoljno veliko da bi vektorsko elektron-fonon vezanje značajno doprinosilo i moglo objasniti visoku kritičnu temperaturu stroncijevog titanata.

4.2 STO-OVD

Mjerenja su provedena u prisustvu magnetskog polja jačine 4, 5, 6, 7, 7.5 i 10 T te su normirani na podatke od 4 T. Na slici 15 prikazani su dobiveni normirani koeficijenti apsorpcije. Vidljiv je jedan nepomični minimum na otprilike 110 GHz, koji je zapravo maksimum pri 4 T, a odgovara feromagnetskoj rezonanci (FMR) materijala unutar senzora koji je korišten i nema veze sa STO-OVD uzorkom. FMR signal se kroz polja miče prema desno do otprilike 300 GHz pri 10 T.

Što se tiče samog uzorka, vidljiv je TO fonon u području označenom sivim pravokutnikom [27] te se mijenja kroz polje, dok plazmon nije vidljiv jer je njegova frekvencija ispod 50 GHz. Magnetsko polje jačine oko 7 T odgovara *anticrossingu* spin-flipa i TO fonona, budući da je tada $\Delta_Z \sim \omega_{TO}$, te se može uočiti promjena u TO fononu. Cijepanje TO fonona nije moglo biti kvantitativno određeno prilagodbom krivulje budući da dielektričnu funkciju, koja je potrebna za određivanje koeficijenta apsorpcije, nije lako odrediti zbog spin-flip hibridizacije - ali je efekt kvalitativno potvrđen.



Slika 15: Koeficijenti apsorpcije u ovisnosti o frekvenciji, normirani na podatke pri magnetskom polju od 4 T, za pet različitih jačina magnetskog polja. Krivulje za 6, 7, 7.5 i 10 T su radi bolje preglednosti pomaknute prema gore za 0.12, 0.25, 0.45 i 0.6, respektivno. Sivim prozirnim pravokutnikom označeno je područje gdje se pojavljuje TO fonon. Također, vidi se FMR signal od senzora kao minimum na ~110 GHz te maksimum koji se pomiče s poljem do ~300 GHz.

5 Zaključak

Elektron-fonon vezanje potpomognuto spin-orbitom u stroncijevom titanatu prema teoriji [17] vodi na šest različitih frekvencijskih modova. Kako bi to vezanje bilo značajno i doprinijelo objašnjenju relativno visoke kritične temperature stroncijeva titanata, očekivana je jačina vezanja od najmanje ~1 eV.

U stroncijevom titanatu dopiranom niobijem (STO-Nb) uočen je plazmon na frekvenciji oko 480 GHz te dva TO fonona na otprilike 520 i 680 GHz. Njihov oblik i frekvencije se očekivano mijenjaju kroz magnetska polja - plazmotskom modu se fononski težinski udio povećava s poljem, a svaki od TO fonona se cijepa na dva. Detaljnije je proučeno cijepanje jednog od TO modova i dobiveno je da razlika frekvencija prati pravac nagiba $a = (7.4 \pm 0.8) \mu\text{eV/T}$. Iz te razlike izračunan

je parametar jačine vezanja $\delta t = (8.3 \pm 0.5)$ eV, što je dovoljno da bi vektorsko elektron-fonon vezanje bilo značajno. U stroncijevom titanatu dopiranom vakancijama kisika (STO-OVD) uočen je TO fonon i njegova promjena kroz magnetsko polje. Kvalitativna analiza daje naznake mogućeg cijepanja i preduvjet je za kvantitativnu analizu u budućnosti.

Sve navedeno potvrđuje postojanje i važnost uloge vektorskog elektron-fonon vezanja te daje značajan doprinos razumijevanju dosad nepoznatog mehanizma supravodljivog sparivanja u stroncijevom titanatu.

6 Zahvale

Veliko hvala mentoru doc. dr. sc. Damjanu Pelcu na vodstvu, uloženom vremenu, beskonačnoj strpljivosti te inovativnim idejama bez kojih ovaj rad ne bi bio moguć. Također, puno hvala kolegi Luki Rogiću, koji je sudjelovao u razvoju i testiranju probe te bio od velike pomoći pri mjerenjima. Zahvaljujem se i ostatku grupe, Ani Najev i Marinu Spaiću, na raznovrsnoj pomoći i podršci tijekom zadnjih godinu dana.

Popis literature

- [1] J. A. Noland. *Phys. Rev.*, 94:724, 1954.
- [2] H. Weaver. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 11:274, 1959.
- [3] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 12:474, 1964.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Muller. *Rev. Mod. Phys.*, 60:585, 1988.
- [5] C. Collignon, X. Lin, C. W. Rischau, B. Fauqué, and K Behnia. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 10:25, 2019.
- [6] P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock. *Phys. Rev. Lett.*, 21:16–19, 1968.
- [7] G. Shirane and Y. Yamada. *Phys. Rev.*, 177:858–63, 1969.
- [8] K. A. Muller and H. Burkard. *Phys. Rev. B*, 19:3593–602, 1979.
- [9] W. Cochran and R. A. Cowley. *Phys. Chem. Solids*, 23:447–50, 1962.

- [10] P. P. Edwards and M. J. Sienko. *Phys. Rev. B*, 17:2575–81, 1978.
- [11] G. M. Eliashberg. *Sov. Phys. JETP*, 11:696, 1960.
- [12] J. F. Schooley et al. *Phys. Rev. Lett.*, 14:305, 1965.
- [13] L. V. Gurevich, A. I. Larkin, and Y. A. Firsov. *Sov. Phys. Sol. State*, 4:131, 1962.
- [14] M. N. Gastiasoro, J. Ruhman, and R. M. Fernandes. *Annals of Physics*, 417:168107, 2020.
- [15] D. van der Marel, J. L. M. van Mechelen, and I. I. Mazin. *Phys. Rev. B*, 84:205111, 2011.
- [16] J. L. M. van Mechelen et al. *Phys. Rev. Lett.*, 100:226403, 2008.
- [17] A. Kumar, P. Chandra, and P. A. Volkov. *Phys. Rev. B*, 105:125142, 2022.
- [18] A. Mooradian and G. B. Wright. *Phys. Rev. Lett.*, 16:999–1001, 1966.
- [19] D. M. Ginsberg and M. Tinkham. *Phys. Rev.*, 118:990, 1960.
- [20] P. L. Richards and M. Tinkham. *Phys. Rev.*, 119:575, 1960.
- [21] S. Nellen et al. *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, 41:343, 2020.
- [22] R. E. Harris et al. *Appl. Opt.*, 5:1083, 1966.
- [23] E. Fu. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13:702, 1996.
- [24] D.E. Williamson. *J. Opt. Soc. Am.*, 42:712, 1952.
- [25] S. Hameed et al. *Nature Materials*, 21:54–61, 2022.
- [26] A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu, C. Jan, and C. Leighton. *Phys. Rev. B*, 81:155110, 2010.
- [27] A Yamanaka, M Kataoka, Y Inaba, K Inoue, B Hehlen, and E Courtens. *Europhysics Letters*, 50:688–694, 2000.
- [28] B. B. Varga. *Phys. Rev.*, 137:A1896–A1902, 1965.
- [29] E. McCalla, M. N. Gastiasoro, G. Cassuto, R. M. Fernandes, and C. Leighton. *Phys. Rev. Materials*, 3:022001, 2019.

7 Sažetak

Noah Somun

Detekcija elektron-fonon vezanja u stroncijevom titanatu u dalekom infracrvenom području

Stroncijev titanat (STO) je već šezdeset godina jedan od zanimljivijih materijala za proučavanje, upravo zbog svoje kvantne paraelektričnosti i nekonvencionalne supravodljivosti. Objašnjenje i povezanost tih fenomena nisu još u potpunosti poznati, no jedan od mogućih doprinosa je elektron-fonon vezanje potpomognuto spin-orbitom. Prema *Phys. Rev. B* **105**, 125142 (2022), takvo vezanje može se predočiti kao dinamička Rashba spin-orbit interakcija. U limesu niske gustoće teorijski je predviđeno postojanje šest vlastitih frekvencijskih modova, koji se mijenjaju s magnetskim poljem, i po iznosu i po karakteru.

Kvazi-optičkim infracrvenim spektrometrom proučeni su uzorci stroncijeva titanata 0.2% dopiranog niobijem (STO-Nb) i vakancijama kisika (STO-OVD). Apsorbirana snaga je izravno određena mjerenjem temperature uzorka, što je omogućilo kontinuirana mjerenja u rasponu frekvencija otprilike 50 - 800 GHz, s vrlo visokom frekventnom rezolucijom i osjetljivošću. Mjerenja su napravljena bez magnetskog polja i pri magnetskim poljima u rasponu 4-10 T. Podaci su obrađeni u programskom jeziku *Python*.

U STO-Nb su uočena tri frekvencijska moda i njihovo ponašanje u magnetskom polju se slaže s teorijom. Jedan od njih započinje kao plazmonski te mu se fononski težinski udio povećava s poljem. Druga dva moda nastala su cijepanjem jednog TO fononskog moda, a iz njihovog cijepanja izračunana je jačina vezanja, odnosno efektivna promjena matričnog elementa preskoka u aproksimaciji čvrsto vezanih elektrona. Dobivena je vrijednost od otprilike 8 eV, što je dovoljno da bi elektron-fonon vezanje bilo značajno. Također, podaci za STO-OVD su kvalitativno pokazali sličnu promjenu TO moda, što je dobar preduvjet za kvantitativnu analizu u budućnosti.

U ovome radu potvrđena je teorija i postojanje vektorskog elektron-fonon vezanja te je izmjerena njegova jačina. Dobivena jačina je dovoljno velika da bi mogla objasniti supravodljivo sparivanje, čime je dan značajan doprinos razumijevanju dosad nepoznatog mehanizma supravodljivosti u stroncijevom titanatu.

Ključne riječi: stroncijev titanat, supravodljivost, vezanje, elektron-fonon, spin-orbit

8 Summary

Noah Somun

Far infrared electron-phonon coupling detection in strontium titanate

For the past sixty years, strontium titanate (STO) has been one of the most interesting materials to research, mainly because of its quantum paraelectricity and unconventional superconductivity. The explanation of and connection between these phenomena are not yet fully known, but spin-orbit assisted electron-phonon coupling has been recently predicted to play an important role. According to *Phys. Rev. B* **105**, 125142 (2022), this coupling can be represented as a dynamic Rashba spin-orbit interaction. There are six frequency eigenmodes in the low-density limit, which change with the magnetic field, both in value and in character.

Samples of 0.2% niobium (STO-Nb) and oxygen vacancy (STO-OVD) doped strontium titanate were studied using a quasi-optical far-infrared spectrometer. The absorbed power was directly determined by measuring the temperature of the sample, which allowed for continuous measurements to be conducted in the frequency range of approximately 50 - 800 GHz, with very high frequency resolution and sensitivity. Measurements were made without a magnetic field and in the presence of magnetic fields ranging from 4 to 10 T. The data were processed in the programming language *Python*.

Three frequency modes have been observed in STO-Nb and their behavior in dependence on magnetic field agrees with theory. One of them starts as a plasmon mode and its phonon weight increases with the field. The other two modes were created by splitting one TO phonon mode, and the coupling strength, i. e. the effective change of the tunneling matrix element in the approximation of tightly bound electrons, was calculated from their splitting. A value of approximately 8 eV was obtained, which is enough for electron-phonon coupling to be significant. Furthermore, the data for the STO-OVD qualitatively showed a similar change in TO mode, which is a good prerequisite for quantitative analysis in the future.

In this paper, the theory and existence of vector electron-phonon coupling are confirmed and its coupling strength is measured. The resulting strength is large enough to explain superconducting pairing, which is a significant contribution to the understanding of the so far unknown superconductivity mechanism in strontium titanate.

Keywords: strontium titanate, superconductivity, coupling, electron-phonon, spin-orbit