

Val gustoće naboja u  
kvazi-jednodimenzionalnim kupratima

Tomislav Ivek

30. studenog 2004.

# Sadržaj

Uvod	3
<b>1 Poznata svojstva obitelji materijala <math>\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}</math></b>	<b>5</b>
1.1 Kristalna struktura $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	5
1.2 Elektronska struktura lanaca i ljestvica $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	7
<b>2 Teorija pojave vala gustoće naboja</b>	<b>15</b>
2.1 Val gustoće naboja	15
2.2 Dinamika vala gustoće naboja	17
2.2.1 Model klasične čestice	18
2.2.2 Littlewoodov model fazonskog odgovora	20
<b>3 Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze</b>	<b>23</b>
3.1 Opis eksperimenta	23
3.2 Uzorci	25
3.3 Analiza podataka niskofrekventne dielektrične spektroskopije	27
3.3.1 Veza dielektrične funkcije i kompleksne vodljivosti	27
3.3.2 Havriliak-Negami funkcija	28
3.3.3 Pozadinski doprinos admitanciji	30
3.4 Rezultati - c-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	31
3.4.1 Istosmjerna otpornost	31
3.4.2 Dielektrični odgovor	33
3.5 Rezultati - c-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , ponovljena mjerenja	36
3.5.1 Istosmjerna otpornost	36
3.5.2 Dielektrični odgovor	38
3.6 Rezultati - a-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	40
3.6.1 Istosmjerna otpornost	40
3.6.2 Dielektrični odgovor	42
3.7 Rezultati - b-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	44
3.7.1 Istosmjerna otpornost	44
3.7.2 Dielektrični odgovor	47

**SADRŽAJ** **2**

---

<b>4</b>	<b>Diskusija eksperimentalnih rezultata</b>	<b>49</b>
4.1	Identifikacija faznog prijelaza . . . . .	49
4.2	Svojstva osnovnog stanja . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>53</b>
	<b>Bibliografija</b>	<b>54</b>

# Uvod

Otkriće supravodljivosti pod povišenim tlakom u kvazi-jednodimenzionalnom  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , spoju sa spinskim lancima i ljestvicama, izazvalo je veliku pozornost [1]. Teorija predviđa da u nedopiranom sistemu spinskih ljestvica spinski singleti duž prečki stvaraju osnovno stanje, tzv. spinsku tekućinu s energetskim procjepom (gapped spin liquid). Dopirane šupljine teže smještanju u parovima po prečkama kako bi se smanjila energija potrebna za razbijanje spinskih singleta. Očekuje se da stvaranje parova šupljina vodi do supravodljivosti, dok istovremeno spinski procjep ostaje isti ili se smanjuje. Zbog kvazi-jednodimenzionalne prirode ljestvica moguće je sprečavanje supravodljivosti zbog stanja uređenog naboja (vala gustoće naboja) kojeg čine dopirane šupljine. Dakle, podsistem ljestvica omogućava proučavanje dinamike spina i naboja, čije razumijevanje pomaže i razumijevanju faznog dijagrama visokotemperaturnih supravodljivih kuprata.

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  je takav kvazi-jednodimenzionalni sistem, ali pokazuje i dodatnu složenost budući da pored ravnina ljestvica  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  posjeduje i ravninu jednodimenzionalnih lanaca  $\text{CuO}_2$ , te sloj (Sr, Ca).

Unatrag nekoliko godina još nije bila poznata priroda poluvodičke faze u ljestvicama (podsistemu odgovornom za pojavu vodljivosti i supravodljivosti) koja se opaža na  $x = 0$ , kao ni njena ovisnost o dopiranju kalcijem koja omogućuje supravodljivost. U tu svrhu izvršena su mjerenja [2] istosmjernog otpora i niskofrekventne dielektrične spektroskopije (NFDS) duž ljestvica, te mjerenje optičkog odgovora za  $0 \leq x \leq 11.5$ . Dobiveno je da niskofrekventni dielektrični odgovor roditeljskog spoja  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  pokazuje široku relaksaciju čije ponašanje je određeno otpornom disipacijom. Njena karakteristična frekvencija je centrirana u radio-području. Pokazano je da je ova relaksacija uzrokovana zasjenjenim fazonskim pobuđenjem vala gustoće naboja koji nastaje na ljestvicama i stvara zapeti mod u mikrovalnom području. To je omogućilo identifikaciju osnovnog stanja u  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  kao stanja vala gustoće naboja (VGN).

Cilj ovog rada je izvršiti detaljnu karakterizaciju VGN prijelaza u  $x = 0$  materijalu. Mjeren je istosmjerni otpor između 65 K i 700 K na monokri-

---

stalnim uzorcima  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Također, određen je spektar dielektrične funkcije u frekvencijskom prozoru od 100 Hz do 11 MHz mjerenjem kompleksne vodljivosti uzorka  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  između 90 K i 265 K. Mjerenja su vršena u smjeru a-, b- i c-osi monokristala. Detektiran je VGN fazni prijelaz, i po prvi puta je opažen niskofrekventni dielektrični odgovor vala gustoće naboja u dvije dimenzije.

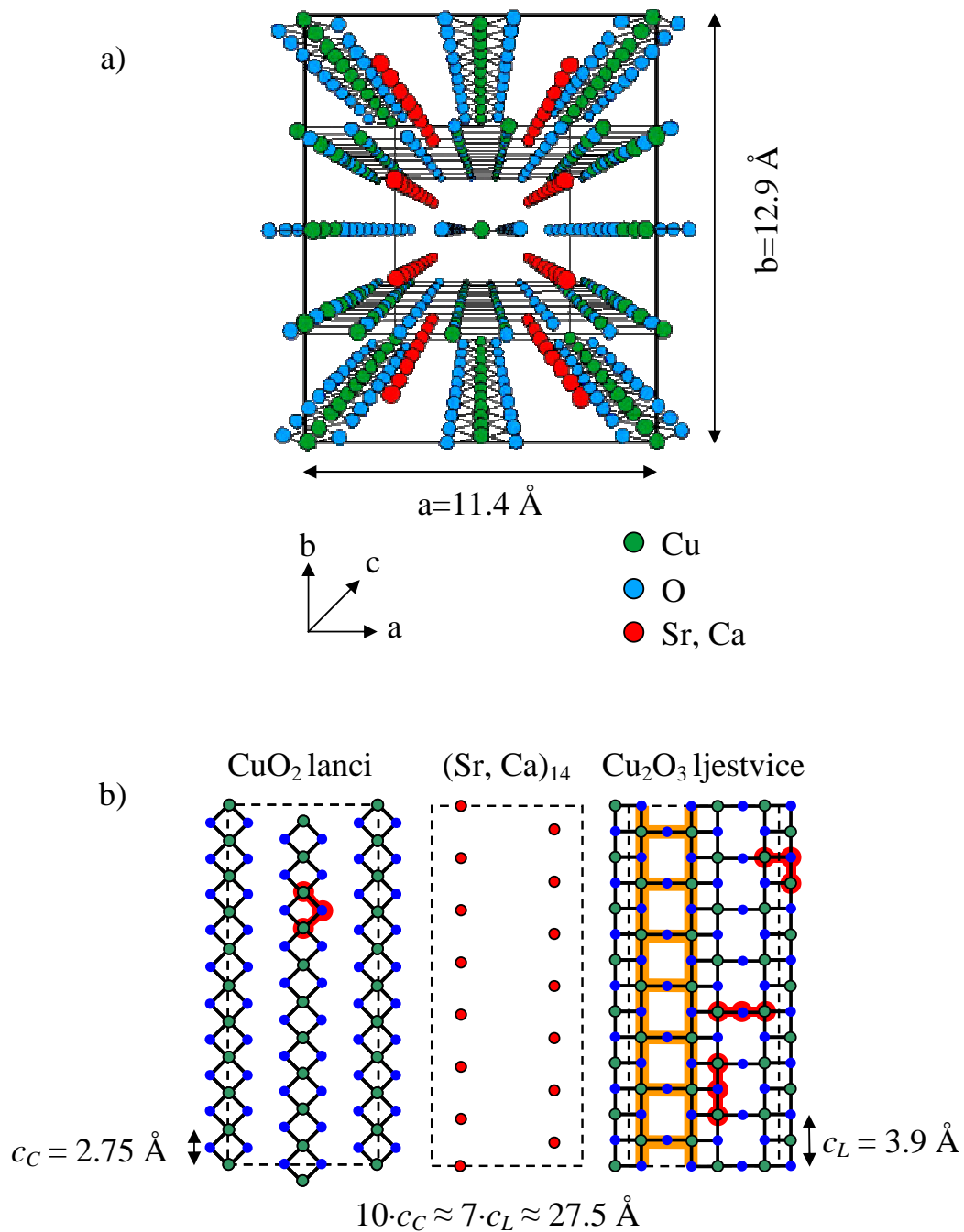
# Poglavlje 1

## Poznata svojstva obitelji materijala $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

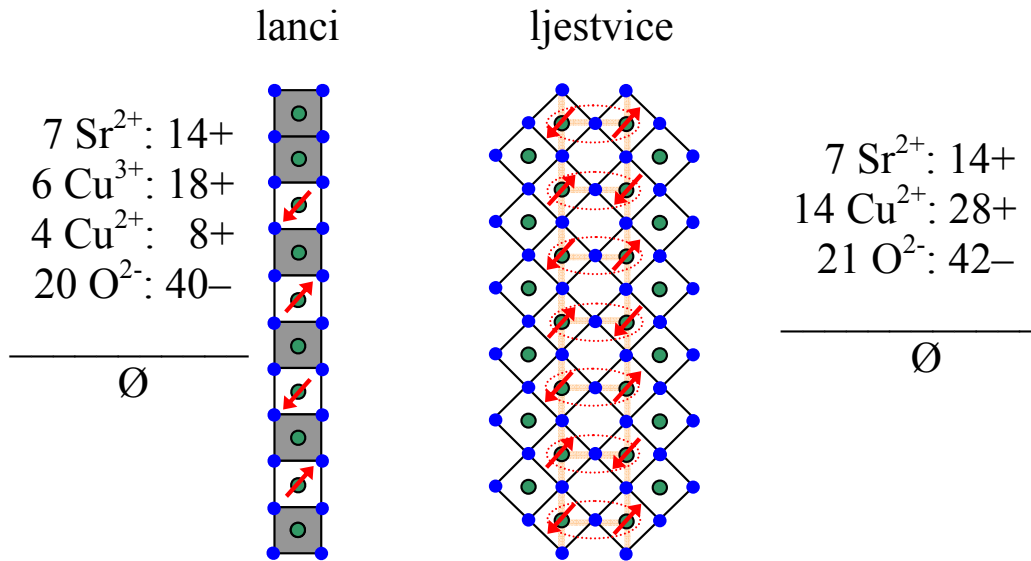
### 1.1 Kristalna struktura $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Kao što prikazuje slika 1.1 a), materijali iz obitelji  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  posjeduju složenu kristalnu strukturu. U kristalografskom b-smjeru naizmjenično poredani slojevi lanaca i slojevi ljestvica razdvojeni su slojevima atoma Ca i Sr. Lanci i ljestvice protežu se duž c-osi i posloženi su paralelno i ekvidistantno unutar slojeva. Podsystemi lanaca i ljestvica su međusobno nesumjerljivi, ali praktično je ograničiti ćeliju u c-smjeru na 27.5 Å, jer su na toj duljini vrlo blizu sumjerljivosti 7:10 – jedinična ćelija se proteže duž 10 parametara lanaca  $c_C=2.75$  Å i otprilike 7 parametara ljestvica  $c_L=3.9$  Å. U jediničnu ćeliju ulaze 4 formulske jedinice  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Zbog postojanja nesumjerljivosti  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  je primjer sistema čija se kristalna struktura ne može opisati 1. Brillouinovom zonom trodimenzionalnog recipročnog prostora.

Podsystemi lanaca i ljestvica naglašene su jednodimenzionalnosti, što prikazuje slika 1.1 b). Veza Cu atoma (spin 1/2) je duž lanaca ostvarena samo preko pravokutnih Cu-O-Cu veza. Duž ljestvica postoji jaka antiferomagnetska izmjena duž ravnih Cu-O-Cu veza. Veza na prečkama je otprilike dva puta slabija, također antiferomagnetskog karaktera. Ljestvice unutar jednog sloja su međusobno razvezane pravokutnim Cu-O-Cu vezama feromagnetskog karaktera, a i zbog trokutastog slaganja susjednih Cu atoma dolazi do frustracije i razvezivanja u b-smjeru.



Slika 1.1: Prikaz a) jedinične ćelije  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  i b) slojeva lanaca, ljestvica te atoma Sr i Ca unutar nje. Istaknut je dio ljestvice koji pripada jediničnoj ćeliji. Također, prikazane su antiferomagnetske ravne i feromagnetske pravokutne veze Cu-O-Cu.



Slika 1.2: Komplementarni raspored spinova i šupljina u jednoj formulskoj jedinki  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .  $\text{Cu}^{2+}$  ion spina  $1/2$  je prikazan crvenom strelicom. Šupljine u  $2p$  orbitalama kisika prikazane su sivim kvadratima. Zajedno sa spinovima  $\text{Cu}^{2+}$  iona tvore Zhang-Rice singlete. Stehiometrijska razmatranja daju da se svih 6 šupljina po formulskoj jedinki nalazi na lancima, neovisno o  $x$ . Međutim, pokazuje se da već na  $x = 0$  postoji transfer šupljina na ljestvice koji raste s  $x$  (vidi tekst).

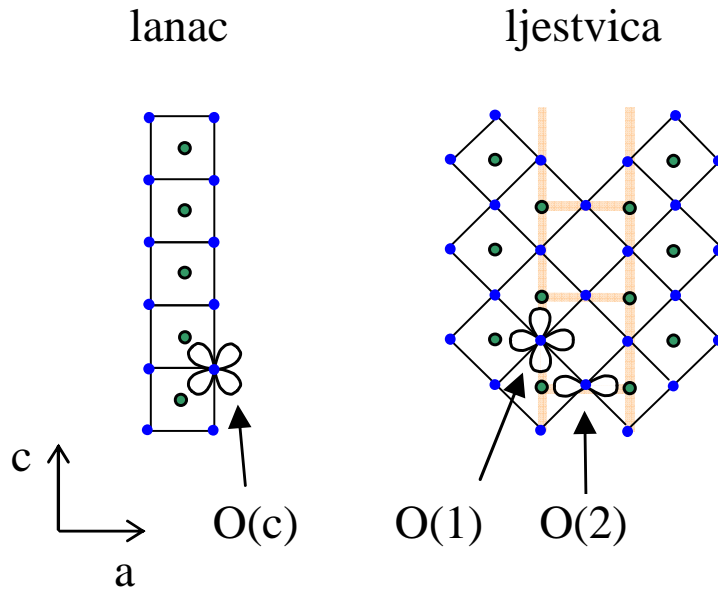
## 1.2 Elektronska struktura lanaca i ljestvica

### $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Formulska jedinka  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sadrži  $41 \text{ O}^{2-}$  i  $14 \text{ Sr}^{2+}$  odn.  $\text{Ca}^{2+}$ . Stehiometrijski, da bi ostala neutralna, nominalna valencija 24 iona bakra mora biti  $[2 \cdot 41(\text{O}) - 2 \cdot 14(\text{Sr,Cu})] / 24(\text{Cu}) = +2.25$ , umjesto  $+2$ . Iz toga se vidi se da je  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  intrinzično dopiran sa 6 šupljina ( $0.25$  po svakom od 24 iona bakra). Budući da po jediničnoj ćeliji ima 4 formulske jedinice, gustoća šupljina je  $6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Iz jednostavnog stehiometrijskog razmatranja, koje zahtijeva neutralnost i lanaca i ljestvica, slijedi da sve šupljine moraju biti na lancima, neovisno o  $x$ . Smještaju se u  $2p$  orbitale kisika koje okružuju  $\text{Cu}^{2+}$  ione (spin  $1/2$ ). Spinovi iona bakra i šupljine se sparuju u tzv. Zhang-Rice singlet – nastali  $\text{Cu}^{3+}$  ion je spina 0. Dakle, postoji komplementarnost rasporeda šupljina i rasporeda spinova (slika 1.2).

Stehiometrijsko razmatranje ne otkriva ovisnost rasporeda šupljina po lancima i ljestvicama o izovalentnoj supstituciji kalcijem. Računanje Made-

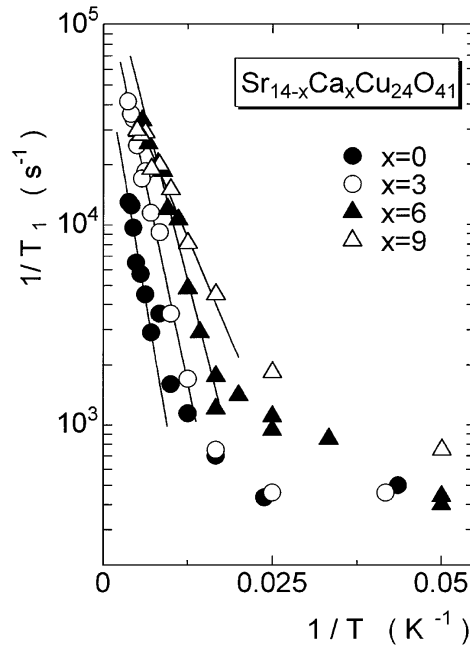




Slika 1.3: Eksperiment NEXAFS [4] razlikuje tri neekvivalentna kisikova mjesta. Svako od njih povezano je s atomom bakra različitom vezom. Kisikove orbitale na lancu O(c) sudjeluju u približno pravokutnoj Cu-O-Cu vezi. Orbitale na ljestvicama, O(1) i O(2), tvore ravne veze duž noge ili prečke ljestvice. Orijehtiranje električnog polja upadnog zračenja paralelno kristalografskim osima omogućava ispitivanje orbitala O2p i izravno dobivanje informacija o raspodjeli šupljina.

lung potencijala pokazuje da broj šupljina na ljestvicama raste s  $x$ , te da  $x = 0$  materijal ima minimum energije kad je svih 6 šupljina na lancima (Mizuno *et al.*[3]). Međutim, eksperimentalno je pokazano da već kod  $x = 0$  materijala postoji transfer šupljina s lanaca na ljestvice.

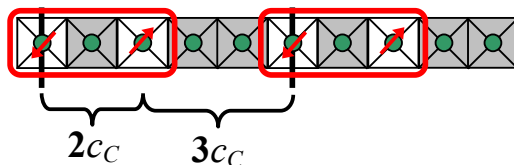
Razmještaj šupljina određivao je Nücker [4] metodom apsorpcijske fine strukture x-zraka blizu apsorpcijskog ruba (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS). Apsorpcija x-zraka ovisi o orijentaciji orbitale u odnosu na polarizaciju zračenja. NEXAFS-om je moguće odrediti raspodjelu šupljina u tri neekvivalentna kisikova mjesta, budući da je svako od njih povezano s atomom bakra različitom Cu-O vezom (slika 1.3). Nücker je na 300 K dobio da se većina šupljina nalazi na lancima, ali i da već kod  $x = 0$  materijala postoji transfer šupljina na ljestvice. Za  $x = 0$  procjena daje maksimalno 1 šupljinu na ljestvicama. Transfer šupljina s lanaca na ljestvice povećava se dopiranjem kalcijem i kvantitativnom se analizom za materijale s  $0 \leq x \leq 11$  može predstaviti kao porast efektivne valencije bakra na ljestvicama, uz istovremeni pad na lancima.



Slika 1.4: Ovisnost  $1/T_1$  o inverznoj temperaturi za  $^{63}\text{Cu}(2)$ -NMR u  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , Kumagai *et al.* [5]. Pune linije su dobivene prilagođavanjem eksponencijalnih ovisnosti na mjerenja na visokim temperaturama.

Budući da su prostorne raspodjele spina i naboja u  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  komplementarne, istraživanja spinskog uređenja daju vrijedne informacije o smještaju šupljina. Osnovna metoda u istraživanju spinskog uređenja koja razlikuje podsisteme  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  je  $^{63}\text{Cu}$  NMR. Kumagai *et al.* [5] su u ovisnosti o temperaturi mjerili relaksaciju spin-rešetka  $1/T_1$ , zasebno za atome bakra na lancima i na ljestvicama. Njihova mjerenja (slika 1.4) pokazuju da se spinski procjep, koji uzrokuje aktivacijsko ponašanje relaksacije spin-rešetka  $1/T_1$ , otvara na ljestvicama ispod 250 K, ali i na lancima ispod 70 K. Pojava procjeka na lancima suprotstavlja se osnovnim teorijskim predviđanjima, dok je onaj na ljestvicama očekivan za pretpostavljeno singletno stanje ljestvica. Procjep na ljestvicama opada s dopiranjem kalcijem, dok je onaj na lancima stabilan [6].

Postojanje procjeka na lancima zahtijeva dodatna objašnjenja. Rezultati NMR mjerenja (pojava procjeka i neke promjene u strukturi NMR-spektara) i neelastičnog neutronske raspršenja Ecclestonea [8] i Regnaulta [9] mogu se interpretirati modelom antiferomagnetskih dimera. U tom modelu pretpostavlja se jedna vrsta dimera gdje su spinovi unutar dimera udaljeni  $2c_C$ , a udaljenost između dimera je  $3c_C$ . Kvantitativno imamo 2 dimera i 6 šupljina (slika 1.5). Dugodosežno uređenje tog modela možemo povezati s otvaranjem



Slika 1.5: Interpretacija rezultata NMR mjerenja modelom antiferomagnetskih dimera [8, 9]

spinskog procjepa na lancima.

Budući da uređenje spina vodi i na uređenje naboja, postoji mogućnost pojave superstrukture peterostruko povećane simetrije. Difrakcija x-zraka [10], dobivena na temperaturama (50 K) višim od onih na kojima je provedeno neelastično raspršenje neutrona i NMR (5-20 K), zaista ukazuje na strukturne promjene vezane uz uređenost naboja. No, ti rezultati sugeriraju superstrukturu četverostruko povećane simetrije, pa se moraju interpretirati antiferomagnetskim modelom koji daje 5 šupljina na 10 parametara  $c_C$  lanaca. Takvo odstupanje može se objasniti transferom šupljina natrag s ljestvica na lance pri snižavanju  $T$  (tj. na visokim temperaturama na lancima se nalazi 5 šupljina, a na niskim temperaturama 6 šupljina po jediničnoj ćeliji). Ostaje činjenica da se na lancima javlja uređenost naboja (charge order), što znači da su šupljine lokalizirane i ne doprinose vodljivosti materijala.

Nadalje, treba pobliže razmotriti prirodu visokotemperaturne faze  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Poznato je [2] da vodljivost na sobnoj temperaturi iznosi otprilike 500 S/cm, što je tipična vrijednost za jednodimenzionalne metale. Međutim, karakteristično za izolatorske sustave, sa spuštanjem temperature vodljivost  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  opada.

U razmatranju visokotemperaturne faze upotrijebit ćemo *Mott-Ioffe-Regel* kriterij. Ako se u metalnom sustavu povećava nered, u određenom trenutku dolazi do lokalizacije Blochovih valnih funkcija i nestanka koherentnog metalnog transporta – sustav postaje tzv. Andersonov izolator. Prema Mott-Ioffe-Regel kriteriju sustav gubi metalna svojstva kad srednji slobodni put  $\Lambda$  nosilaca naboja postane manji od njihove de Broglie valne duljine  $2\pi/k_F$ :

$$k_F\Lambda < 2\pi \quad (1.1)$$

Kod  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  broj šupljina na ljestvicama je nizak, tek jedna po sedam prečki, pa je vrpca ljestvica bliska polupopunjenosti,  $f = 1/2$ , s jednim nesparenim elektronom spina  $1/2$  na gotovo svakom čvoru. Fermijev valni vektor dan je izrazom

$$2k_F = \frac{2\pi f}{c_L} \quad (1.2)$$

gdje je parametar ljestvica  $c_L = 3.9 \text{ \AA}$ . Vrijedi  $1/k_F \approx 2.5 \text{ \AA}$ .

U Drudeovom modelu srednji slobodni put  $\Lambda$  nosilaca naboja na ljestvicama računa se iz vodljivosti na sobnoj temperaturi:

$$\Lambda = \sigma \frac{ab}{z} \frac{h}{4e^2} \quad (1.3)$$

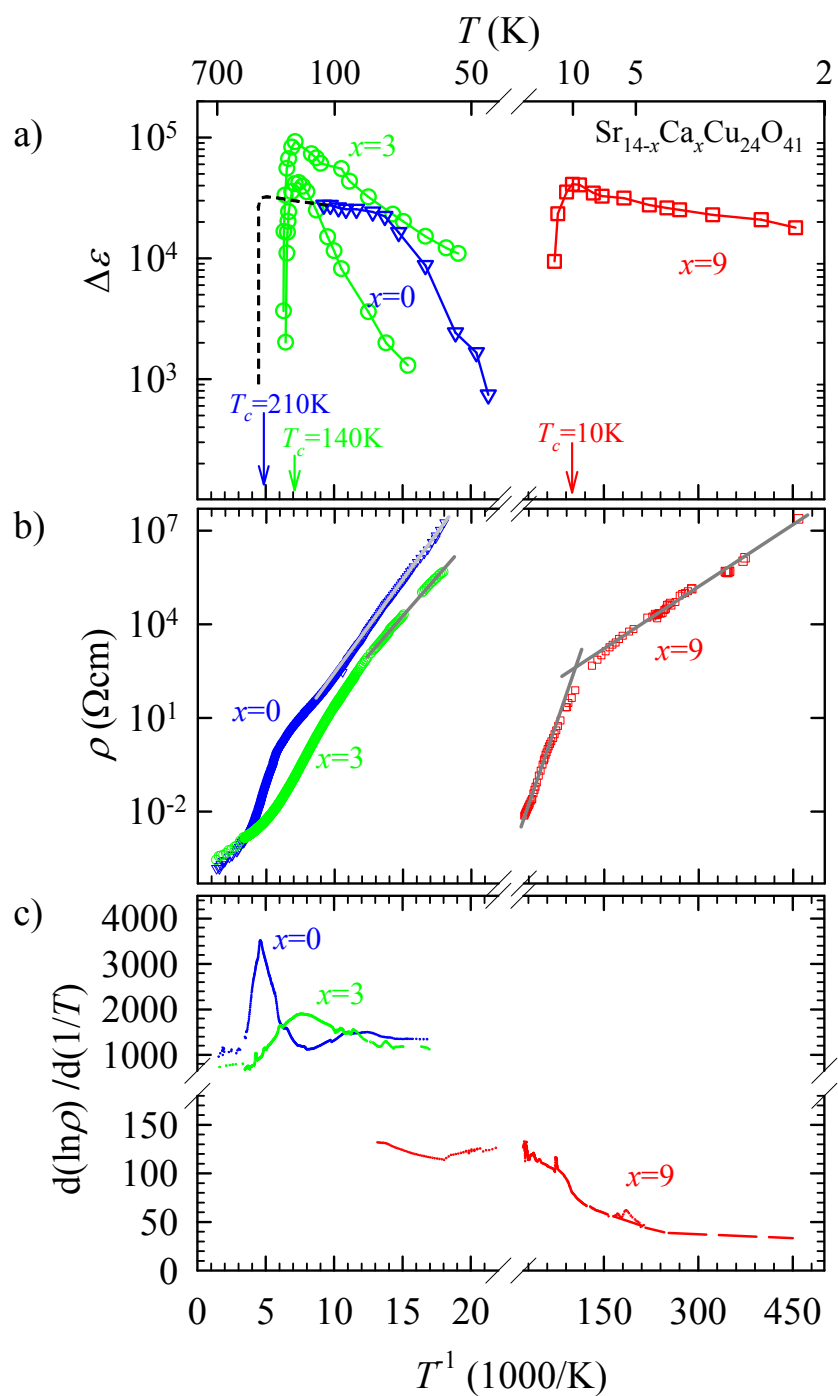
gdje je  $\sigma = 500 \text{ S/cm}$  vodljivost na sobnoj temperaturi,  $a$  i  $b$  parametri rešetke u ravnini ljestvica, a  $z = 4$  broj ljestvica po jediničnoj ćeliji. Dobiva se  $\Lambda \approx 1 \text{ \AA}$ .

Kod  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  je  $\Lambda \approx 1 \text{ \AA} < 2\pi/k_F \approx 15 \text{ \AA}$ . Prema Mott-Ioffe-Regel kriteriju barem djelomičan uzrok izolatorskog ponašanja je lokalizacija nosilaca naboja. Međutim, ljestvice u  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  pod povišenim tlakom prelaze u metalno stanje (i, kao što će dolje biti objašnjeno, za velike  $x$  pokazuju supravodljivo ponašanje). To se ne očekuje od izolatora Anderssonovog tipa budući da povišeni tlak ne uklanja nered u takvom sustavu.

S druge strane, ako se u jednodimenzionalnom metalnom sustavu s polupunjenjem  $f = 1/2$  uključi unutaratomska coulombska odbijanje između elektrona, nastaje energetska procjep i sustav postaje Mottov izolator ili izolator s uređenim nabojem [11]. Budući da je kod  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  unutaratomska odbijanje elektrona jako i iznosi  $U \sim 2 \text{ eV}$  [12], Mottova lokalizacija je dobar opis prirode visokotemperaturne faze.

Opsežna mjerenja otpornih i dielektričnih svojstava materijala iz obitelji  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  proveli su Vuletić *et al.* [2]. Uzorci su već na sobnoj temperaturi pokazivali poluvodičko ponašanje. Identificiran je fazni prijelaz iz visokotemperaturne izolatorske faze u fazu vala gustoće naboja koji se javlja na podsistemu ljestvica (vidi sliku 1.6). Dodatno, Kitano *et al.* [13] su pronašli vrh u vodljivosti  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  u mikrovalnom području, na  $1.8 \text{ cm}^{-1}$ , koji je pripisan tzv. zapetom modu VGN. Ustanovljeno je da dopiranje kalcijem potiskuje VGN fazu. Temperatura prijelaza opada s 210 K za  $x = 0$  do 10 K za  $x = 9$  materijal uz istovremeno smanjenje VGN procjepa s 1300 K na 30 K. VGN faza nije pronađena u  $x = 11.5$  materijalu. Potiskivanje VGN faze interpretirano je kao posljedica smanjenja ugnježđenja zbog porasta integrala izmjene između susjednih ljestvica, kao i porasta nereda u sistemu supstitucijom stroncija kalcijem.

Obitelj  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  su dosad jedini supravodljivi kuprati bez dvodimenzionalnih ravnina, čija bi elektronska struktura inače bila odgovorna za supravodljivost. Supravodljivost u  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  dosad je opažena kod  $10 \leq x \leq 13.6$  i samo pod povišenim tlakom. Uehara *et al.* [14] su za  $x = 13.6$  izmjerili  $T_c = 12 \text{ K}$  na 3.0 GPa. Isobe *et al.* [7] su dobili da je za  $x = 13.6$  optimalni tlak 5 GPa i  $T_c = 14 \text{ K}$ . Ako se u obzir ne uzme potreban visoki tlak, ova temperatura je bitno niža od kritičnih temperatura high- $T_c$

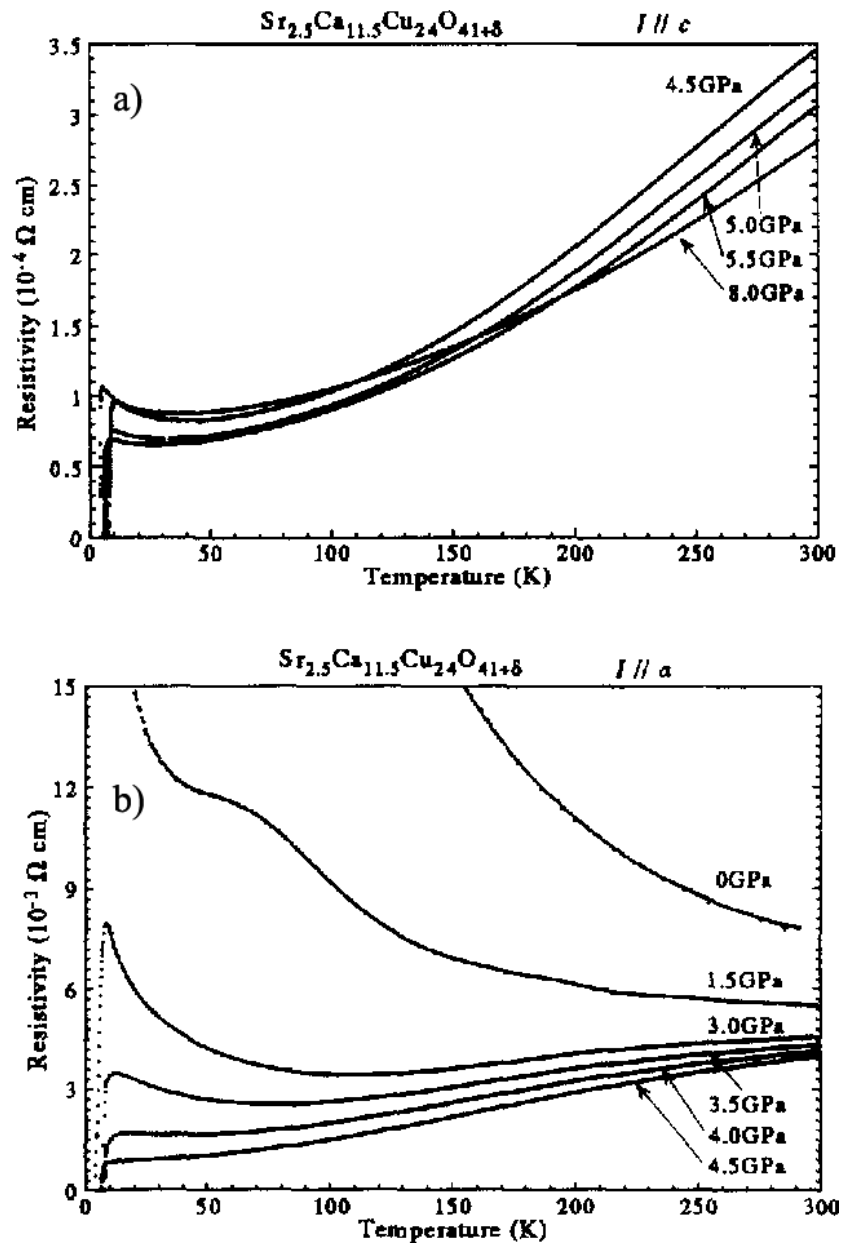


Slika 1.6: a) Intenzitet dielektričnog odgovora i b) ,c) otporna svojstva  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  u ovisnosti o temperaturi  $T$  i dopiranju kalcijem  $x$ , Vuletić *et al.* [2]

kuprata, ali je viša od  $T_c$  tipičnih za metalne supravodiče, unatoč niskoj koncentraciji nosilaca naboja. Isobe *et al.* su difrakcijom x-zraka ustanovili da kod  $x = 13.6$  pod povišenim tlakom ne dolazi do značajnih strukturalnih promjena u kristalu, i da je supravodljiva faza srodna originalnoj strukturi lanaca i ljestvica opaženoj na sobnom tlaku. Povišeni tlak smanjuje udaljenost među lancima i ljestvicama u b-smjeru (tipično za jake sile unutar slojeva i slabe između njih). Pachot *et al.*[15] su difrakcijom x-zraka pokazali da sličan utjecaj na karakteristike  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ima i dopiranje kalcijem – smanjuje se udaljenost između slojeva ljestvica i lanaca.

Nagata *et al.* [16] su opazili supravodljivi prijelaz kod  $x = 11.5$  (slika 1.7). Najviši  $T_c$  iznosi 6.5 K na 4.5 GPa. Kod 1.5 GPa duž a-smjera je opaženo poluvodičko ponašanje otpornosti. Međutim, iznad tog tlaka sistem postaje metalan.

Fujiwara *et al.* [17] su obavili NMR mjerenja na supravodljivom  $x = 12$  na tlakovima iznad 3 GPa. Opažen je Hebel-Slichterov vrh na  $T_{SC}$  u temperaturnoj ovisnosti relaksacije spin-rešetka  $T_1$ . Također, identificirana su dva pobuđena moda u normalnoj fazi. Jedan uzrokuje komponentu  $T_1$  aktivacijskog tipa koja je uzrokovana spinskim procjepom iznosa 17 meV, a drugi komponentu linearnu u  $T$  (Korringa) usko vezanu uz supravodljivost. Piskunov *et al.* [18] su obavili NMR mjerenja na  $x = 0$  i  $x = 12$  materijalu, na tlakovima od 100 kPa i 3.2 GPa. Pokazali su da tlak smanjuje procjep u magnonskim pobuđenjima i da stabilizira niskoležeća spinska pobuđenja. Također su pokazali da kod  $x = 0$  visoki tlak smanjuje procjep, ali da ne uvodi nova pobuđenja. Objasnili su da se komponenta Korringa-tipa javlja uslijed pojave konačne gustoće kvazičestica na Fermijevom nivou, odn. postojanja niskoležećih stanja unutar spinskog procjepa. Unutar te interpretacije supravodljivost je s-tipa, u smislu da postoji procjep u spektru kvazičestica.



Slika 1.7: Temperaturna ovisnost otpora na različitim tlakovima za  $x = 11.5$  u a) c-smjeru i b) a-smjeru, Nagata *et al.* [16]

## Poglavlje 2

# Teorija pojave vala gustoće naboja

### 2.1 Val gustoće naboja

Promotrimo jednodimenzionalni metalni sustav s jednim elektronom po atomu. U takvom sustavu elektroni popunjavaju točno polovicu svih mogućih jednoelektronskih stanja. Na niskim temperaturama ekvidistantnog jednodimenzionalnog kristala popunjena su sva najniža stanja, i Fermijev nivo nalazi se na polovici vodljive vrpce. Ukoliko položaje atoma promijenimo uvođenjem takve superrešetke da se kroz kristal uzastopce izmjenjuju dva različita atomska razmaka (atomi dimerizacijom tvore parove), nastat će energetska procjep na Fermijevoj plohi.

Ako izjednačimo gustoću elektrona (dobivenu integracijom po stanjima) s uvjetom pune vrpce, odnosno dva elektrona po ćeliji duljine  $C$ , dobit ćemo izraz za recipročni vektor superrešetke  $K$ . Fermijev vektor je označen s  $k_F$ , a gustoća naboja s  $n$ . Dobiva se

$$n = \frac{1}{C} \frac{2}{2\pi} \int_0^C dx \int_{-k_F}^{k_F} dk = \frac{2k_F}{\pi} = \frac{2}{C}$$
$$K = \frac{2\pi}{C} = 2k_F \quad (2.1)$$

Energetska procjep na Fermijevoj plohi nastaje na vektoru recipročne rešetke  $2k_F$ .

Gore opisana deformacija lanca mijenja njegovu energiju za

$$\Delta E_{uk.} = \Delta E_{elektron} + \Delta E_{elast.} \quad (2.2)$$

$\Delta E_{elektron}$  je promjena energije elektronskog podsistema. Negativnog je predznaka jer se nastankom procjepa popunjena elektronska stanja uz njegov



donji rub pomiču prema dolje.  $\Delta E_{elast.}$  je energija elastične deformacije rešetke i pozitivnog je predznaka. Detaljni proračun u teoriji srednjeg polja pokazuje da je za dovoljno malu dimerizaciju ukupna promjena energije  $\Delta E_{uk.} < 0$ , jednodimenzionalni lanac s ekvidistantnim čvorovima je nestabilan. Iznad temperature prijelaza dimerizaciju lanca sprečavaju termičke fluktuacije. Snižavanjem temperature sistem teži spontanom prijelazu u novo, energetski povoljnije stanje. No, ispod temperature prijelaza elektroni više ne mogu lako prelaziti u slobodna stanja iznad procjepa, pa kristal više nije metalan i javlja se poluvodičko ponašanje. Fazni prijelaz ovakvog tipa zove se *Peierlsov* ili  $2k_F$  *prijelaz*.

Varijacija gustoće nosilaca naboja prati raspodjelu pozitivnog naboja pozadine, nejednolika je i sinusoidalna u prostoru s valnom duljinom koja odgovara valnoj duljini ionske superrešetke. Nastalo stanje naziva se *val gustoće naboja* (VGN). Već je Fröhlich korištenjem jellium modela previdio postojanje takvih valova. U sklopu tog modela valovi gustoće naboja slobodno su se gibali i kao masivni nabijeni objekti poslužili su za objašnjenje supravodljivosti. U realnom slučaju VGN je vezan (zapet) za pozitivnu pozadinu (superrešetka, nečistoće), no pod određenim uvjetima može prenositi električnu struju kao kolektivno stanje elektrona kristala.

VGN se može zapisati kao prostorna modulacija naboja oblika

$$\rho(\mathbf{x}) \approx \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi(\mathbf{x})) \quad (2.3)$$

Prostorna varijabla  $x$  je u smjeru prostiranja valnog vektora VGN. Amplituda oscilatornog dijela  $\rho_1$  određuje veličinu elektronskog procjepa i pomak čvorova kristalne rešetke, a prostorno ovisna *faza*  $\phi(\mathbf{x})$  opisuje deformaciju VGN.

Neka je prije prijelaza elektronska popunjenost rešetke  $q$ . Lokalno gledano,  $N$  elemenata rešetke međusobno se udružuje i dijeli zajednička dva elektrona,  $N = 2/q$ . Za cjelobrojni  $N$  valna duljina vala gustoće naboja je višekratnik parametra osnovne rešetke, i val gustoće naboja je *sumjerljiv*. Ako  $N$  nije cjelobrojan, val je *nesumjerljiv*. Slučaj  $N = 2$  je zapravo gore opisan primjer Peierlsovog prijelaza s polupopunjenom vrpcom. VGN s  $N = 2$  je u potpunosti opisan amplitudom, dok je za  $N \geq 3$  važna faza  $\phi(\mathbf{x})$ . U realnim materijalima VGN je uglavnom  $N \approx 4$  ili  $N = 4$ .

Približavanjem  $N$  elemenata rešetke elektroni će se sparivati u singlete. Dakle, uz gubitak stupnja slobode naboja prijelaz uključuje i gubitak spinskog stupnja slobode – ispod temperature prijelaza magnetska susceptibilnost naglo opada.

## 2.2 Dinamika vala gustoće naboja

Prethodno je spomenuto da je val gustoće naboja vezan na diskretnu pozitivnu pozadinu. Ipak, on može kolektivno voditi električnu struju. Ukoliko se na njega djeluje dovoljno velikim električnim poljem, može se “odlijepiti” od pozadine i prenositi električnu struju. Energija zapinjanja i polje potrebno za oslobađanje uvelike ovise o karakteristikama samog vala gustoće naboja. Nesumjerljivi valovi gustoće ne osjećaju jak utjecaj pravilne superrešetke, pa zapinju isključivo na nečistoćama.

Ukupna energija vala gustoće je zbroj dva člana, jednog koji opisuje elastičnu energiju uslijed deformacije vala gustoće naboja,  $E_E$ , i drugog koji daje energiju interakcije ili zapinjanja na nečistoćama,  $E_P$ . Budući da su nečistoće u kristalu raspoređene nasumično, val gustoće će svoju energiju smanjiti prostornom promjenom svoje faze kako bi bolje “pristao” uz njih.

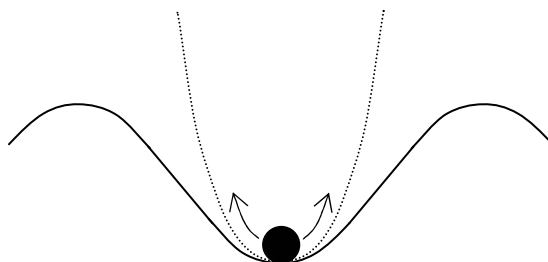
Razlikujemo dva slučaja zapinjanja na nečistoće. Kod jakog zapinjanja val gustoće će se prilagoditi svakoj pojedinoj nečistoći, i područje konstantne faze vala je dobro definirano. Tu tzv. *Lee-Rice domenu* opisuje efektivna dužina vala,  $L_{VGN}$ , koja je obrnuto proporcionalna gustoći nečistoća:

$$L_{VGN} \propto \frac{1}{n_i}$$

U slučaju slabog zapinjanja  $L_{VGN}$  je teže odrediti jer se faza ne mijenja bitno na području koje pokriva više nečistoća.  $L_{VGN}$  se tada određuje minimizacijom ukupne energije  $E(L_{VGN}) = E_E(L_{VGN}) + E_P(L_{VGN})$  po efektivnoj duljini vala.

Ukoliko je val sumjerljiv, zapinjat će na pravilnu superrešetku kojoj dobro “pristaje”. Očito je takvo zapinjanje puno pravilnije i jače, pa se može pretpostaviti da će energija vezanja biti veća nego u prethodnom slučaju. Nema potrebe za prilagođavanjem faze radi minimizacije energije jer ukupna energija ima samo jedan član, energiju zapinjanja na superrešetku  $E_P$ . Treba primjetiti da veliku ulogu igra i parametar  $N$ , koji je, u skladu s definicijom od prije, omjer valnih duljina vala gustoće i rešetke. Za manji  $N$  efekt zapinjanja bi trebao biti veći. Kod  $N = 2$  val je opisan samo amplitudom. U slučaju  $N = 3$  dominantno je sumjerljivo zapinjanje. Za  $N \approx 4$ , što je eksperimentalno najčešći slučaj, zapinjanje za pravilnu superrešetku se smanjuje, a dominantno postaje zapinjanje za nečistoće.

Vanjsko električno polje, u kojemu VGN dobije energiju jednaku energiji zapinjanja, zove se polje praga  $E_T$ . To je polje kod kojeg se val gustoće odlijepi od pozitivne pozadine i počne sudjelovati u električnom transportu. Vodljivost je ispod polja praga samo jednočestična, a iznad ima i kolektivnu



Slika 2.1: Model klasične čestice vala gustoće naboja: nabijena čestica titra oko minimuma statičkog potencijala zbog prisustva vanjskog oscilirajućeg napona.

komponentu. Odlika kolektivne vodljivosti je da njezina veličina ovisi o primjenjenom polju, tj. vođenje električne struje je nelinearno.

Val gustoće naboja nije konvencionalno poluvodičko stanje, što se očituje i u dielektričnim svojstva materijala. Budući da je relativno slabo zapet za rešetku, mala električna polja će uzrokovati velike pomake naboja, tj. dielektrična konstanta će biti vrlo velika. Mjerenjima se zaista utvrdilo da je dielektrična konstanta i do šest redova veličine veća od one kod konvencionalnih poluvodiča.

### 2.2.1 Model klasične čestice

Dinamiku sumjerljivog vala gustoće naboja možemo razmatrati pomoću jednostavnog *modela klasične čestice*. U njemu je val gustoće naboja opisan kao točkasta masivna čestica postavljena u sinusoidalni potencijal valne duljine vala gustoće naboja, odnosno superrešetke. Već kod kvalitativnog promatranja taj model predviđa mnoga značajna dinamička svojstva, a zanimljivo je da ovaj model u prvoj aproksimaciji dobro opisuje i nesumjerljiv val gustoće naboja.

Izmjenični napon primijenjen na uzorak uzrokovat će njihanje ukupnog potencijala, pa time i čestice oko njegovog lokalnog minimuma (slika 2.1). Takvo kretanje vala gustoće raspršuje elektromagnetske valove i omogućuje njegovu detekciju.

Slijedi matematička razrada modela klasične čestice. Jednadžba gibanja analogna je onoj za prigušeni harmonički oscilator:

$$\begin{aligned}
 m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} &= e \frac{dV}{dx}, & V &= -V_0 \cos Kx - Ex \\
 m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + eKV_0 \sin Kx &= -eE
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

Ovdje su  $m^*$  efektivna masa čestice,  $x$  njezin pomak,  $-e$  naboj čestice,  $\gamma$  konstanta gušenja,  $V$  ukupni potencijal,  $V_0$  poludubina osnovnog sinusoidalnog potencijala valnog vektora  $K$ , a  $E$  vanjsko primjenjeno električno polje. Česticu promatramo u potencijalnoj jami blizu ishodišta. Budući da nas zanimaju mali pomaci, jednadžbu gibanja gledamo u harmoničkoj aproksimaciji:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + eK^2V_0x = -eE \quad (2.5)$$

Ako gledamo samo komponentu električnog polje frekvencije  $\omega$ ,  $E(t) = E_0(\omega)e^{-i\omega t}$ , stacionarno rješenje jednadžbe gibanja je

$$x(t) = x_0(\omega) \frac{-eE_0(\omega)}{-m^*\omega^2 - i\gamma\omega + eK^2V_0} e^{-i\omega t} \quad (2.6)$$

Kad se u obzir uzme izraz koji u linearnom približenju povezuje električno polje  $E$ , polarizaciju  $P$  i prosječnu gustoću nabijenih čestica u materijalu  $\rho_0$

$$P(\omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) E_0(\omega) = -e\rho_0x$$

dobije se relacija za dielektričnu funkciju  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2\rho_0}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\frac{eK^2V_0}{m^*} - \omega^2 - i\frac{\gamma}{m^*}\omega} \quad (2.7)$$

Uobičajeno je koristiti oznake

$$\Omega_0^2 = \frac{eK^2V_0}{m^*} \quad (2.8a)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^2\rho_0}{\varepsilon_0 m^* \Omega_0^2} \quad (2.8b)$$

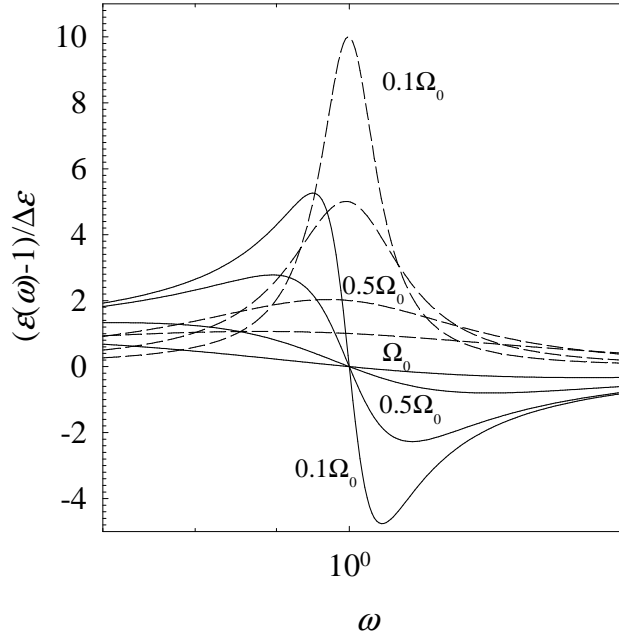
$$\tau_0 = \frac{\gamma}{m^* \Omega_0^2} \quad (2.8c)$$

tako da je

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\Omega_0^2} - i\tau_0\omega} \quad (2.9)$$

$\Omega_0$  je karakteristična frekvencija zapinjanja,  $\tau_0$  relaksacijsko vrijeme titranja, a  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  intenzitet titranja odnosno razlika vrijednosti dielektrične funkcije u  $\omega = 0$  i  $\omega = \infty$ .

U granici malog prigušenja,  $\gamma/m^* \leq \Omega_0$  (slika 2.2), javlja se mod kojemu odgovara oštar vrh u imaginarnom dijelu dielektrične funkcije centriran na



Slika 2.2: Dielektrična funkcija u granici malog prigušenja  $\gamma/m^* \ll \Omega_0$ . Pune linije prikazuju realni, a crtkane imaginarni dio dielektrične funkcije. Uz njih su navedene vrijednosti  $\gamma/m^*$ .

frekvenciji  $\Omega_0$ . Smanjivanjem gušenja amplituda mu se povećava, širina smanjuje, no jakost ostaje ista. Granica malog prigušenja dobar je opis zapetog ili “pinned” moda u kojem je VGN “zapinje” na potencijalu nečistoća. Pokazuje se da se u slučaju Fröhlichove supravodljivosti vrh imaginarnog dijela dielektrične funkcije nalazi na  $\omega = 0$ , kao kod vala gustoće naboja s  $\Omega_0 = 0$ .

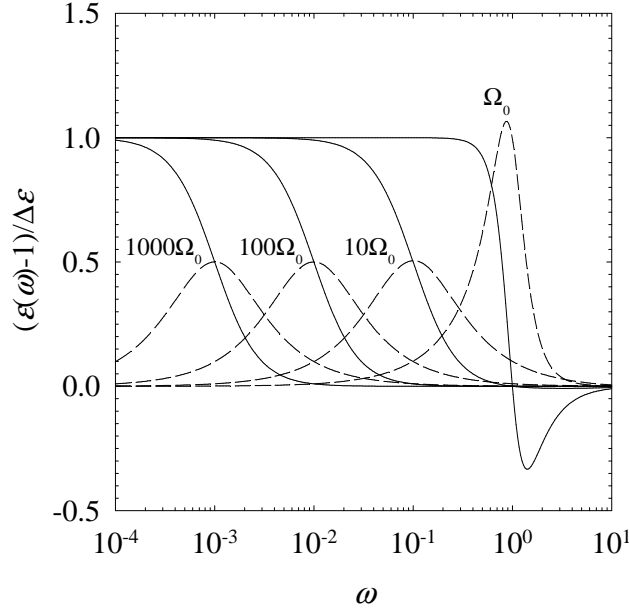
Za gušenje  $\gamma/m^* \sim \Omega_0$  dielektrična funkcija je centrirana na  $\tau_0^{-1} = \Omega_0$ . Pojačavanjem gušenja  $\tau_0^{-1}$  se pomiče prema nižim frekvencijama, a s njime i centar funkcije. Na niskim frekvencijama dielektrična funkcija je mnogo šira i manje amplitude od moda zapinjanja centriranog na  $\Omega_0$ , međutim jakost  $\Delta\varepsilon$  joj se ne mijenja.

U granici pregušenosti,  $\gamma/m^* \gg \Omega_0$  (slika 2.3), izraz za dielektričnu funkciju se dodatno pojednostavljuje u Debye-evu aproksimaciju:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - i\omega\tau_0} \quad (2.10)$$

### 2.2.2 Littlewoodov model fazonskog odgovora

Realističniji model od modela klasične čestice predložio je Littlewood [19]. Temelji se na Fukuyama-Lee-Rice modelu nesumjerljivog VGN [20] kao de-



Slika 2.3: Dielektrična funkcija u granici pregušenosti  $\gamma/m^* \gg \Omega_0$ . Pune linije prikazuju realni, a crtkae imaginarni dio dielektrične funkcije. Uz njih su navedene vrijednosti  $\gamma/m^*$ .

formabilnog medija koji zapinje na potencijalu nasumično raspoređenih nečistoća  $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ .

Budući da efektivna viskoznost gibanja VGN ovisi o njegovoj lokalnoj, konfiguraciji, odn. prostornoj varijaciji faze uvedene izrazom (2.3), jedinstveni parametar gušenja (kao u modelu klasične čestice) nije dovoljan da kvantitativno opiše njegovu dinamiku. Littlewood uvodi interakciju kondenzata VGN s elektronima koji su pobuđeni iznad energetske procjepa. Elektroni izvan kondenzata zasjenjuju primjenjeno polje, potencijal slučajnih nečistoća u kristalu i električno polje zbog odgovora VGN-a. Struje zasjenjenja tih elektrona disipiraju energiju.

Jednadžba gibanja faze VGN definirane izrazom (2.3) je

$$m^* \frac{d^2 \phi}{dt^2} + \gamma_0 \frac{d\phi}{dt} - \kappa \nabla^2 \phi + \sum_i V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \rho_1 \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} + \phi(\mathbf{r})) = \rho_0 E_z / Q_z \quad (2.11)$$

$m^*$  je gustoća mase VGN,  $\kappa$  elastičnost,  $E_z(t)$  je lokalno električno polje u smjeru valnog vektora VGN  $\mathbf{Q}$ , a  $V(\mathbf{r})$  lokalni potencijal slučajno raspoređenih nečistoća. Uzima se da koeficijent viskoznog gušenja  $\gamma_0$  potječe od fazon-fazon ili fazon-fonon raspršenja, te da iščezava kad  $T \rightarrow 0$ . Dodatno gušenje potječe od zasjenjenja fluktuacija u lokalnom polju  $E_z$ .

Littlewoodov model predviđa postojanje dugovalnih pobuđenja, *fazona*. Transverzalni kolektivni fazonski modovi vežu se na vanjsko elektromagnetsko polje i slabo su zasjenjeni. Uzrokuju vrlo uski vrh u imaginarnom dijelu dielektrične funkcije (tj. imaju usku apsorpciju) na *frekvenciji zapinjanja* u mikrovalnom području.

Longitudinalni kolektivni fazonski modovi su zasjenjeni i vežu se na kvazi-elektrostatski potencijal. Uslijed neuniformnog potencijala zapinjanja ulaze u transverzalni odziv, što omogućuje njihovu detekciju u radiofrekventnom području. Taj niskofrekventni odziv je širok i pregušen, centriran na frekvenciji  $1/\tau_0$ . Budući da je gušenje uzrokovano elektronima van kondenzata, Littlewoodov model predviđa  $1/\tau_0 \propto \sigma_c \propto e^{-\Delta/T}$ , gdje je  $\sigma_c$  doprinos vodljivosti elektrona pobuđenih iznad procjepa  $\Delta$ .

Također, Littlewoodov model povezuje efektivnu masu kondenzata s frekvencijom zapinjanja i karakterističnom frekvencijom pregušenih niskofrekventnih modova:

$$\Omega_0^2 = \frac{e^2 n}{\sigma_c \tau_0 m_0 m^*} \quad (2.12)$$

Ovdje su  $e$  naboj elektrona,  $m_0$  masa elektrona i  $n$  koncentracija nosilaca kondenziranih u VGN.

## Poglavlje 3

# Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze

### 3.1 Opis eksperimenta

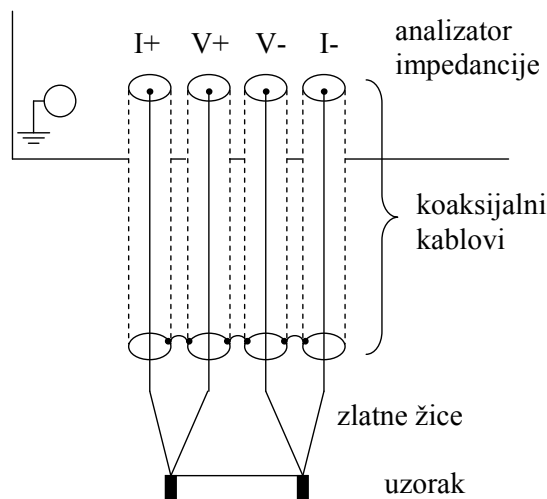
Otpornost uzoraka u ovisnosti o temperaturi mjerena je četverokontaktno standardnom istosmjernom tehnikom i lock-in izmjeničnom tehnikom. Korišteni su izvor struje KEITHLEY 220, voltmetar KEITHLEY 182, te lock-in Stanford Research Systems SR 830 zajedno sa strujnim pretpojačalom Stanford Research Systems SR 570.

Frekventna ovisnost kompleksne vodljivosti mjeri se niskofrekventnom dielektričnom spektroskopijom analizatorima impedancije Agilent 4294A i Hewlett-Packard 4284A, te dodatno lock-inom Stanford Research Systems SR 830 u kombinaciji sa strujnim pretpojačalom Stanford Research Systems SR 570.

Analizatori impedancije prelaze zadano frekventno područje i dvokontaktno mjere realni i imaginarni dio admitancije u ovisnosti o frekvenciji (slika 3.1). Mjerenja su vršena u frekventnom području od 20 Hz do 1 MHz uređajem Hewlett-Packard 4284A, i od 40 Hz do 8 MHz uređajem Agilent 4294A. Prije mjerenja na pojedinom uzorku, određena je pozadinska admitancija kako bi se njenim oduzimanjem uklonio parazitski doprinos kapaciteta zlatnih žica na uzorku i nosača uzorka. Mjerenja frekventne ovisnosti kompleksne vodljivosti na samim uzorcima odvijaju se na fiksnim temperaturnim točkama.

Uređaj Agilent 4294A omogućuje mjerenja čak do 110 MHz, no efektivno ograničenje gornje frekvencije na 8 MHz diktira duljina korištenih koaksijalnih kablova u nosaču uzorka i od konektora nosača do analizatora impedancije. Naime, kako bi gubici signala na kablovima bili čim manji, njihova





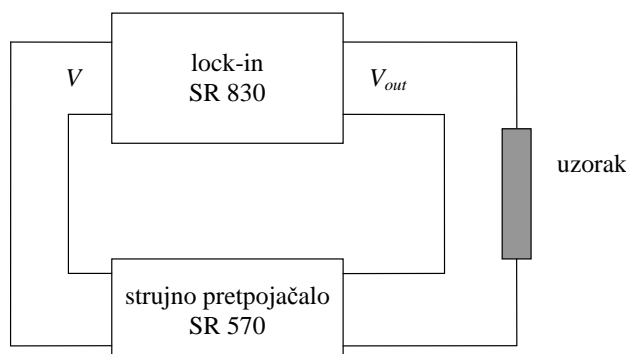
Slika 3.1: Shematski prikaz dvokontaktne spajanje uzorka na analizator impedancije Agilent 4294A ili Hewlett-Packard 4284A.

ukupna duljina mora biti mnogo manja od valne duljine radiovalova maksimalne frekvencije mjerenja. Proizvođač uređaja daje sljedeće empirijsko ograničenje:

$$\nu \times L \leq 15 \quad (3.1)$$

$\nu$  je maksimalna frekvencija u MHz, a  $L$  duljina kablova izražena u metrima. Ukupna duljina korištenih koaksijalnih kablova od analizatora impedancije do samog uzorka je otprilike 1.8 m, tako da je prema izrazu (3.1) gornja frekvencija otprilike 8.3 MHz. Zaista, realni dio admitancije mjerene uređajem Agilent 4294A iznad 8 MHz počne rasti, i zatim iznad 10 MHz naglo pada. Ova nepravilnost može se u potpunosti pripisati utjecaju kablova.

Mjerenja dielektričnog odziva lock-inom SR 830 su također vršena dvokontaktno. Lock-in služi kao izvor naponskog signala koji se dovodi na uzorak. Struja kroz uzorak je pojačana strujnim pretpojačalom SR 570, čiji se naponski izlaz očitava lock-inom. Shema ovog mjernog postava prikazana je na slici 3.2. Kao i kod postava s analizatorima impedancije, od mjerene admitancije uzorka oduzima se doprinos pozadine. Frekventni opseg lock-ina SR 830 je od 1 mHz do 100 kHz. Međutim, zbog šuma na niskim frekvencijama lock-inom se koristimo tek iznad 0.1 Hz. Mjerni postav s lock-inom uglavnom nije korišten iznad 10 kHz jer se na tim frekvencijama mjerenje analizatorom impedancije pokazalo pouzdanijim. Mjerenja postavom s lock-inom i mjerenja analizatorima impedancije se vrlo dobro poklapaju na zajedničkom frekventnom području 20 Hz – 10 kHz za Hewlett-Packard 4284A, odn. 40 Hz – 10 kHz za Agilent 4294A.



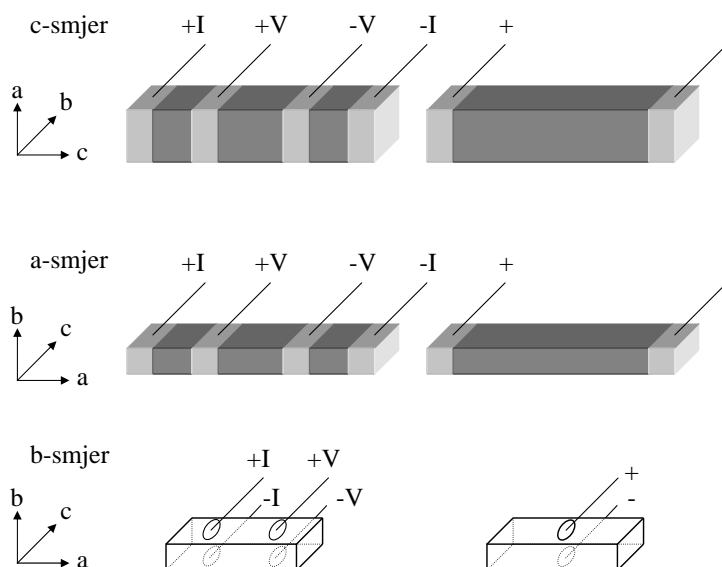
Slika 3.2: Shematski prikaz dvokontaktnog spajanja uzorka na lock-in SR 830 preko strujnog pretpojačala SR 570.  $V_{out}$  je napon izvora (lock-ina), a  $V$  mjereni napon na izlazu pretpojačala SR 570.

Ispod 300 K mjerenja su vršena u dvostrukom kriostatu (tekući dušik - tekući helij). Nosač je predviđen za istovremeno četverokontaktno mjerenje na dva uzorka. Kao strujni i naponski vodiči korišteni su koaksijalni kablovi. Njihovi su štitovi kratko spojeni na dnu nosača, za svaki od dva uzorka posebno. Uzorak se srebrnom pastom spaja na zlatne žice koje su spojene na vodiče koaksijalnih kablova. Grijač je izveden pomoću žice od manganina opletene tkaninom. Od metalnog pokrova grijača uzorak je izoliran mylar folijom. Na nosaču se također nalaze dva baždarena termometra, platina 100 i Lakeshore carbon glass 500, čiji se otpori mjere četverokontaktno.

Određivanje otpornosti uzorka provedeno je i između 300 K i 700 K u termostatiranoj peći. Temperatura je određivana termočlankom platina/platina 10% rodij smještenim u šupljoj staklenoj cijevi promjera 8 mm. Cijev je postavljena duž osi cilindrične unutrašnjosti peći, tako da je termočlanak u samoj sredini peći. Radi smanjivanja utjecaja temperaturnog gradijenta na mjerenje, uzorak se nalazi na staklenoj cijevi točno iznad termometra. Žice koje vode od uzorka do instrumenata zaštićene su unutar peći keramičkim cjevčicama i pričvršćene s vanjske strane staklene cijevi na kojoj je uzorak.

## 3.2 Uzorci

Proučavali smo monokristalne uzorke  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Mjerenja su vršena duž a-, b- i c-osi monokristala (slika 3.3). Za mjerenja duž a- i c-smjera korištena su dva zasebna uzorka. Prvo su obavljena četverokontaktna mjerenja otpornosti, zatim su skinuti naponski kontakti i obavljeno je dvokontaktno određivanje dielektričnog odgovora. Dva uzorka za mjerenja duž b-smjera, jedan s četiri i jedan s dva kontakta, dobivena su prepolavljanjem uzorka



Slika 3.3: Shematski prikaz uzoraka s četiri odnosno dva kontakta. Naznačeni su smjerovi kristalografskih osi.

za a-smjer, te postavljanjem kontakata tako da slojevi lanaca i ljestvica čine ekvipotencijalne plohe.

Standardni način pripreme monokristalnog uzorka za mjerenja je sljedeći. Površina kristala se pažljivo ostruže žiletom, izravno na površinu nanese se srebrna boja DuPont6838 i postavljaju se zlatne žice. Uzorak se zatim nekoliko sati suši pod svjetiljkom (40-60 °C), i nakon toga grije u peći 1 sat na temperaturi 450 °C u atmosferi kisika. Neposredno nakon vađenja iz peći uzorak se postavlja na nosač.

Monokristalni uzorak  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  koji je korišten u određivanju svojstava c-smjera štapićastog je oblika, izdužen u smjeru c-osi kristala. Duljine je 5.2 mm i kvadratičnog poprečnog presjeka  $0.25 \text{ mm}^2$ . Nakon obavljenih prvih mjerenja u c-smjeru uzorak je nehotice zagrijan na 1100 K bez prisustva kisika. Na takvom deoksigeniranom uzorku je ponovljen standardni način pripreme uzorka prije obavljanja druge serije mjerenja.

Monokristalni uzorak  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  za mjerenja u a-smjeru je štapićastog oblika, izdužen u smjeru a-osi kristala i približno kvadratičnog presjeka. Duljine je 4.5 mm i površine poprečnog presjeka otprilike  $0.14 \text{ mm}^2$ .

Dva monokristalna uzorka  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  za mjerenja u b-smjeru dobivena su raspolavljanjem uzorka za a-smjer. Oba su oblika plosnatog kvadra. Razmak između dva strujna odn. dva naponska kontakta je 0.28 mm. Poprečni presjeci u a-c ravnini za dvokontaktni i četverokontaktni uzorak su  $0.8$  i  $0.7 \text{ mm}^2$ , a geometrijski faktori  $l/S$   $3.5$  i  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 Analiza podataka niskofrekventne dielektrične spektroskopije

#### 3.3.1 Veza dielektrične funkcije i kompleksne vodljivosti

Želimo naći vezu između dielektrične funkcije  $\varepsilon(\nu)$  na danoj frekvenciji  $\nu = \omega/2\pi$  i mjerene kompleksne admitancije  $Y(\nu) = G(\nu) + iB(\nu)$ . Krećemo od Maxwellove jednadžbe

$$\nabla \times \mathbf{H}(t) = \sigma_0 \mathbf{E}(t) + \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} \quad (3.2)$$

gdje je  $\mathbf{H}$  magnetsko polje,  $\sigma_0$  jednočestična vodljivost,  $\mathbf{E}(t)$  promjenjivo električno polje, a  $\mathbf{D}(t)$  vektor dielektričnog pomaka.

Ako gledamo samo Fourierovu komponentu frekvencije  $\omega$ , polja su oblika  $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}e^{i\omega t}$ ,  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{i\omega t}$ ,  $\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}e^{i\omega t}$  i vrijedi

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\sigma_0 + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon) \mathbf{E} \quad (3.3)$$

tj. ukupna električna struja koja teče kroz mjerni krug iznosi  $\mathbf{j} = (\sigma_0 + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon) \mathbf{E}$ . Prvi član je jednočestična struja, a drugi struja pomaka.

Ovdje se može prepoznati kompleksna vodljivost u koju je uračunat i dielektrični odgovor tvari:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \quad (3.4)$$

Po konvenciji se dielektrična funkcija zapisuje kao  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ . Budući da je  $\sigma_0$  realna veličina, vrijedi

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\text{Im}\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.5a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\text{Re}\sigma(\omega) - \sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.5b)$$

Direktno mjerimo kompleksnu admitanciju u ovisnosti o frekvenciji. Admitancija  $Y$  i vodljivost  $\sigma$  su proporcionalne veličine povezane geometrijskim faktorom uzorka  $l/S$

$$\sigma = \frac{l}{S} Y \quad (3.6)$$

Dakle, na frekvenciji  $\nu = \omega/2\pi$  se dielektrična funkcija  $\varepsilon(\nu)$  može odrediti pomoću admitancije  $Y(\nu) = G(\nu) + iB(\nu)$  izrazima

$$\varepsilon'(\nu) = \frac{l}{S} \frac{B(\nu)}{2\pi \varepsilon_0 \nu} \quad (3.7a)$$

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{l}{S} \frac{G(\nu) - G(0)}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad (3.7b)$$

U stvarnom slučaju, prije nego što se izmjerena admitancija može preračunati u dielektričnu funkciju, od nje se mora oduzeti doprinos parazitskih kapaciteta žica i nosača uzorka. Vodljivost koja se zapravo mjeri je oblika

$$\sigma_{exp} = \sigma_p + \sigma_0 + i\omega\varepsilon_0\varepsilon \quad (3.8)$$

gdje je dodan doprinos parazitskih kapaciteta  $\sigma_p$ . Vodljivosti pozadine bez uzorka je

$$\sigma_{bg} = \sigma_p + i\omega\varepsilon_0. \quad (3.9)$$

Prvi član je parazitski doprinos, a drugi potječe od struje pomaka u vakuumu (zanemaruje se dielektrični doprinos zraka). Ako se vodljivost  $\sigma_p$  izrazi iz jednadžbe (3.9) i uvrsti u jednadžbu (3.8), uz pokratu  $\sigma = \sigma_{exp} - \sigma_{bg}$  se dobije

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{\sigma - \sigma_0}{i\varepsilon_0\omega} \quad (3.10)$$

Na kraju, realni i imaginarni dio dielektrične funkcije izraženi pomoću  $B(\nu) = B_{exp}(\nu) - B_{bg}(\nu)$ ,  $G(\nu) = G_{exp}(\nu) - G_{bg}(\nu)$  dani su s

$$\varepsilon'(\nu) = 1 + \frac{l}{S} \frac{B(\nu)}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad (3.11a)$$

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{l}{S} \frac{G(\nu) - G(0)}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad (3.11b)$$

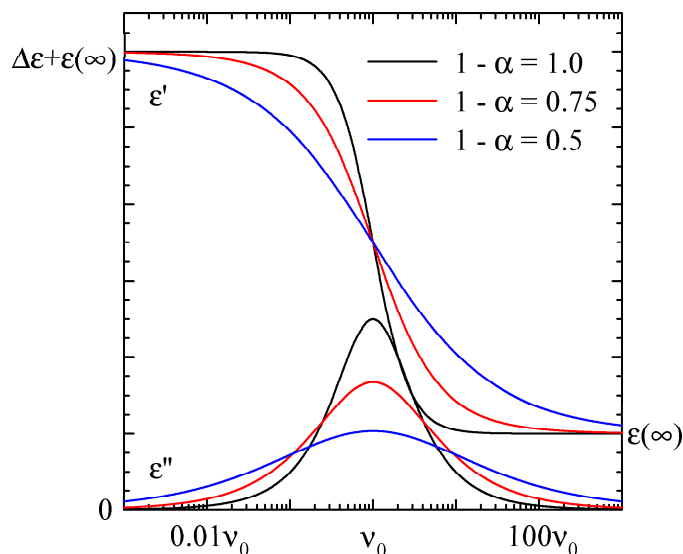
Broj 1 na desnoj strani (3.11a) potječe od struje pomaka bez prisustva uzorka.

### 3.3.2 Havriliak-Negami funkcija

Budući da je u realnom kristalu prisutna nejednolika raspodjela nečistoća, ne postoji samo jedno dobro definirano relaksacijsko vrijeme, već se javlja distribucija  $\tau_0$ . Jedan se mod oscilacija VGN može opisati *Havriliak-Negami funkcijom*:

$$\varepsilon_{HN}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.12)$$

$\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  se naziva *intenzitet titranja* odnosno razlika vrijednosti dielektrične funkcije u  $\omega = 0$  i  $\omega = \infty$ .  $\tau_0$  je *srednje relaksacijsko vrijeme titranja*, a  $(1 - \alpha)$  je *parametar oblika* i obrnuto je proporcionalan širini distribucije relaksacijskih vremena. Ako se uzme  $\alpha = 0$  i  $\varepsilon(\infty) = 1$ , dobije



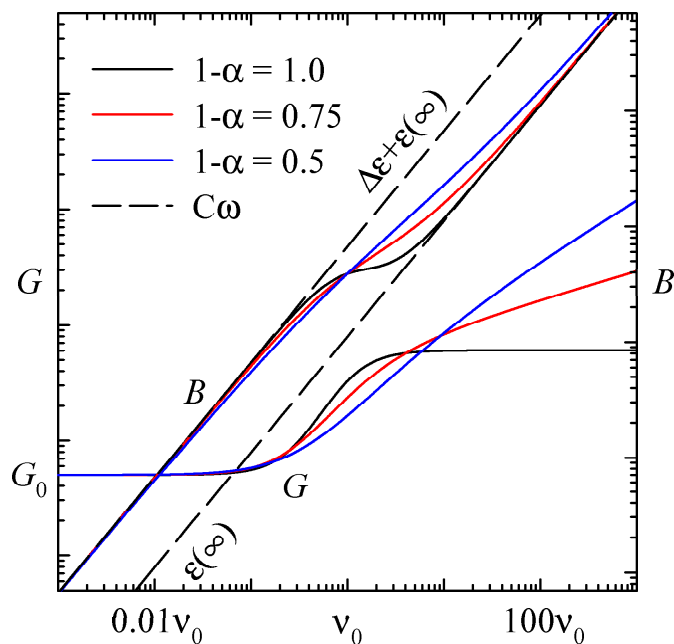
Slika 3.4: Tipičan izgled Havriliak-Negami funkcije (3.12) centrirane na frekvenciji  $\nu_0 = 1/\tau_0$  različitih širina  $1 - \alpha$ . Zvonolike krivulje prikazuju imaginarni, a krivulje oblika stepenica realni dio funkcije.

se Debyjev izraz 2.10. Tipičan izgled realnog i imaginarnog dijela Havriliak-Negami funkcije prikazuje slika 3.4.

Slika 3.5 prikazuje tipičan izgled realnog i imaginarnog dijela vodljivost koji preko izraza (3.7a) i (3.7b) vode na Havriliak-Negami funkciju. Na frekvenciji  $1/\tau_0$   $B$  ima karakteristično “koljeno”, dok u  $G$  na istoj frekvenciji dolazi do skoka s približno konstantnog iznosa na nešto veću vrijednost. Širina tog skoka ovisi o  $1 - \alpha$ .

Postupak dobivanja parametara Havriliak-Negami funkcije počinje očitavanjem realnog dijela vodljivosti na niskim frekvencijama  $G_0$ , koji sav potječe od jednočestičnih nosilaca naboja. Uvrštavanjem u izraze (3.11) dobiju se točke realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije u ovisnosti o frekvenciji. Parametar se  $\varepsilon(\infty)$  dobije direktnim očitavanjem realnog dijela dielektričnog odgovora u granici visokih frekvencija. Prilagodбом izraza (3.12) na točke  $\varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu)$  metodom najmanjih kvadrata u kompleksnoj ravnini dobivaju se intenzitet dielektričnog odgovora  $\Delta\varepsilon$ , parametar oblika  $1 - \alpha$  i srednje relaksacijsko vrijeme titranja  $\tau_0$ .

Kao se vidi kasnije u prikazu eksperimentalnih podataka, mod se s porastom temperature pomiče prema višim frekvencijama i konačno izlazi van frekventnog prozora mjernog postava. Tada više nije moguće prilagodбом na podatke pouzdano odrediti  $1 - \alpha$  i  $\tau$ . Međutim, moguće je dobiti  $\Delta\varepsilon$  iz realnog dijela dielektrične funkcije koji je na niskim frekvencijama konstantan i



Slika 3.5: Tipična frekventna ovisnost realnog i imaginarnog dijela vodljivosti koja daje Havriliak-Negami funkciju s različitim vrijednostima  $(1 - \alpha)$ . Crtkana linija predstavlja umnožak kapaciteta i frekvencije.

iznosi  $\epsilon'(0) = \epsilon(\infty) + \Delta\epsilon$ . Potrebno je očitati  $\epsilon(\infty)$  na nižim temperaturama i uzeti da ne ovisi o  $T$ , što je opravdano.

### 3.3.3 Pozadinski doprinos admitanciji

Gore je istaknuto da se, prije nego što se izmjerena admitancija može preračunati u dielektričnu funkciju  $\epsilon$ , od nje oduzima prethodno izmjerena admitancija pozadine  $Y_{bg}$ . Imaginarni dio admitancije pozadine ima približno linearnu ovisnost o frekvenciji koja odgovara parazitskom kapacitetu od 0.48 pF. Prema (3.7a) i (3.12), najmanji mogući  $\Delta\epsilon$  koji se može pouzdano odrediti npr. za uzorak u c-smjeru je tada otprilike 1100, a u a-smjeru 1700.

Kod mjerenja u b-smjeru poseban je problem bio nestandardna geometrija uzorka. Zbog nje se zlatne žice nalaze vrlo blizu, pa predstavljaju značajan parazitski kapacitet. Prije postavljanja uzorka i nakon njegovog skidanja s nosača nije ih moguće vratiti u položaj u kojem su bile s montiranim uzorkom. Zbog toga nije bilo moguće pozadinske  $G_{bg}$  i  $B_{bg}$  odrediti dovoljno točno da se poništi parazitski doprinos admitanciji uzorka. To se posebno vidi na temperaturama ispod 100 K kad je signal uzorka za b-smjer malen, a parazitski doprinos ukupnoj vodljivosti dominantan.

## 3.4 Rezultati - c-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

### 3.4.1 Istosmjerna otpornost

Istosmjerna otpornost mjerena je strujnim izvorom i voltmetrom, te lock-inom. Temperaturne ovisnosti otpornosti uzorka  $\rho$  i derivacije  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  prikazane su slikom 3.6. U tablici 3.1 nalaze se neki parametri dobiveni mjerenjem istosmjernog otpora.

$\rho(300 \text{ K})/\text{m}\Omega \text{ cm}$	2
$\sigma(300 \text{ K})/\text{S cm}^{-1}$	500
$R(78 \text{ K})/R(300 \text{ K})$	$12 \cdot 10^6$
$T_c/\text{K}$	210
$\delta T_c/\text{K}$	20
$\delta T_c/T_c$	0.1
$\Delta_{NF}/\text{K}$	$1300 \pm 50$
$\Delta_{VF}/\text{K}$	$900 \pm 250$

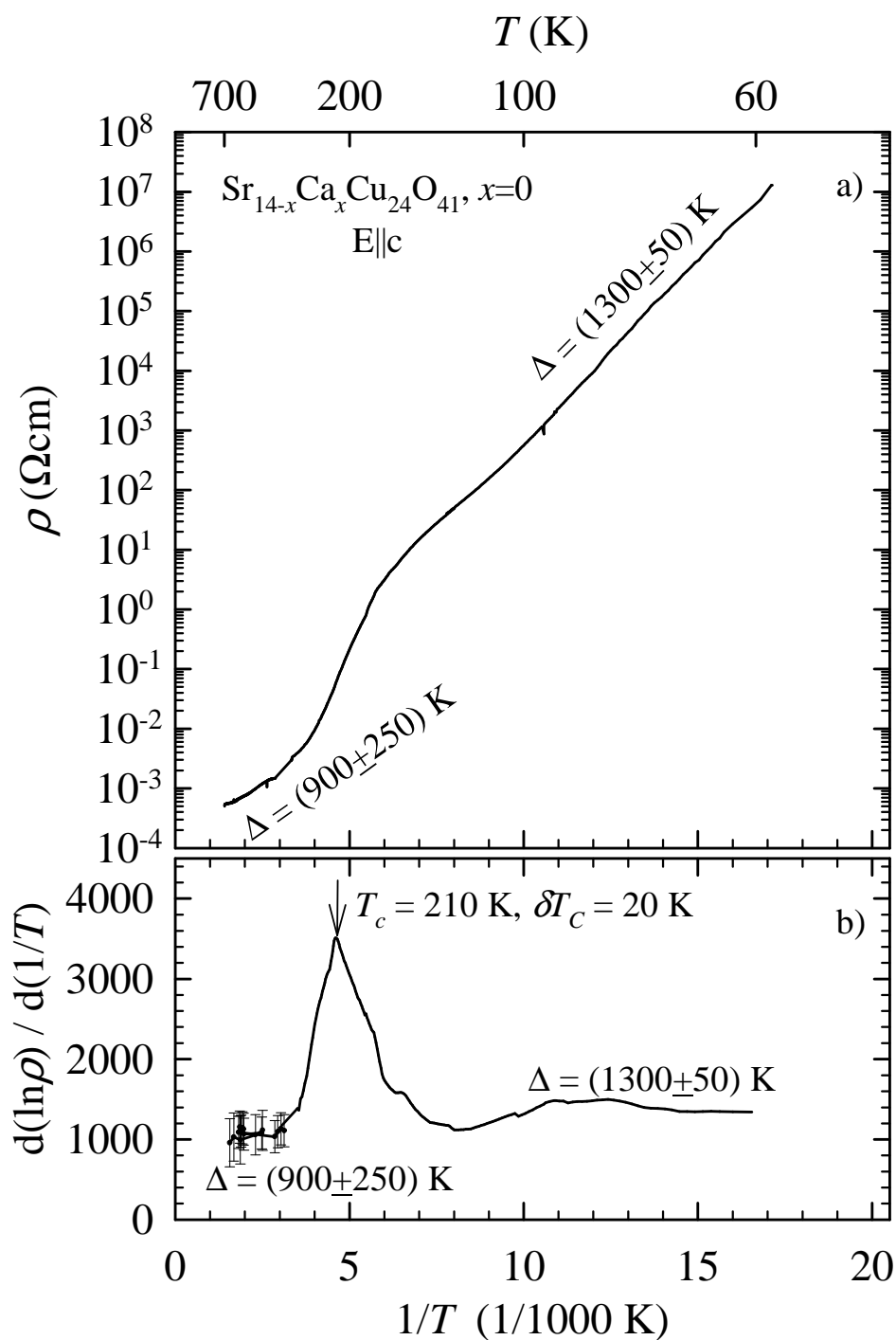
Tablica 3.1: Parametri dobiveni mjerenjem istosmjernog otpora monokristala  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  u c-smjeru.  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $R$ ,  $T_c$ ,  $\delta T_c$ ,  $\Delta_{NF}$  i  $\Delta_{VF}$  su redom otpornost, vodljivost, otpor, temperatura prijelaza, poluširina na poluvisini vrha  $d(\ln \rho)/d(1/T)$ , aktivacijska energija niskotemperaturne faze ispod 140 K i visokotemperaturne faze iznad 400 K.

Otpor je mjeran kroz ciklus hlađenja i grijanja. Uzorak ne pokazuje otpornu histerezu. Na temperaturama ispod 140 K otpornost je dobro opisana temperaturno aktiviranim ponašanjem  $\rho = \rho_0 e^{\Delta/T}$ , s  $\Delta = (1300 \pm 50)$  K.

U derivaciji logaritma otpornosti po inverznoj temperaturi postoji istaknuti maksimum, što je indikacija faznog prijelaza. Vrh u derivaciji nalazi se na temperaturi prijelaza  $T_c = 210$  K, s poluširinom na poluvisini  $\delta T_c = 20$  K.

Na temperaturama iznad 400 K  $\Delta$  je određen kao koeficijent pravca  $\ln \rho - 1/T$ . Dobivena je vrijednost  $\Delta = (900 \pm 250)$  K.



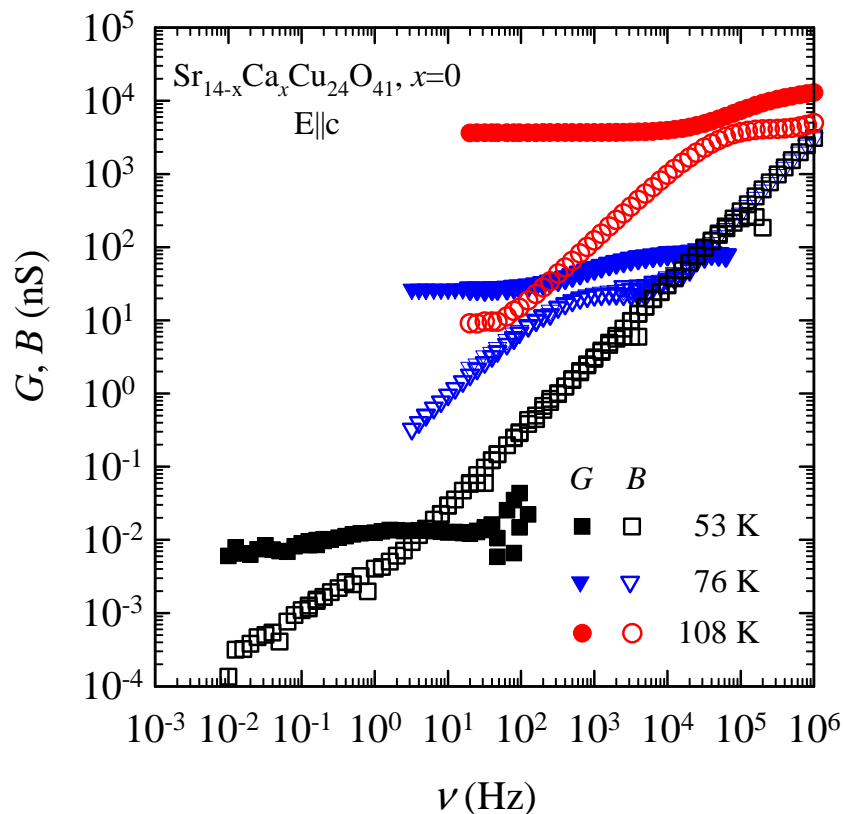


Slika 3.6: Ovisnost a) otpornosti  $\rho$  i b) derivacije  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  o  $1/T$  u c-smjeru Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

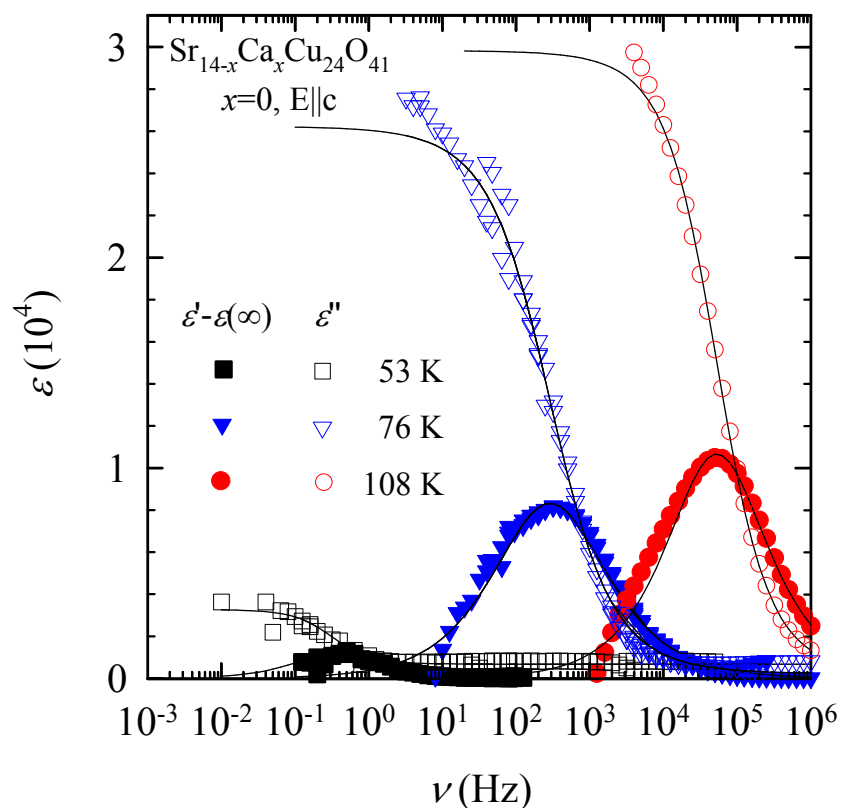
### 3.4.2 Dielektrični odgovor

Dielektrični odgovor je ispod 100 Hz mjereno lock-inom Stanford Research Systems SR 830, a iznad te frekvencije analizatorom impedancije Hewlett-Packard 4284A.

Slika 3.7 pokazuje frekventnu ovisnost  $G$  i  $B$  mjerenih u c-smjeru. Vidi se da je prije i nakon pojave "koljena" u  $B$  na  $1/\tau_0$   $G$  približno konstantan, a  $B$  linearan s frekvencijom (što je i očekivano budući da se uzorak može prikazati paralelnim spojem otpora i kondenzatora). Odstupanje u  $B$  od linearne frekventne ovisnosti na niskim frekvencijama posljedica je velikog  $G$ ,  $G/B > 100$ . Admitancija  $G + iB$  je tada velikog apsolutnog iznosa, ali male imaginarne komponente koju zbog toga analizator impedancije ne može izmjeriti dovoljno točno.



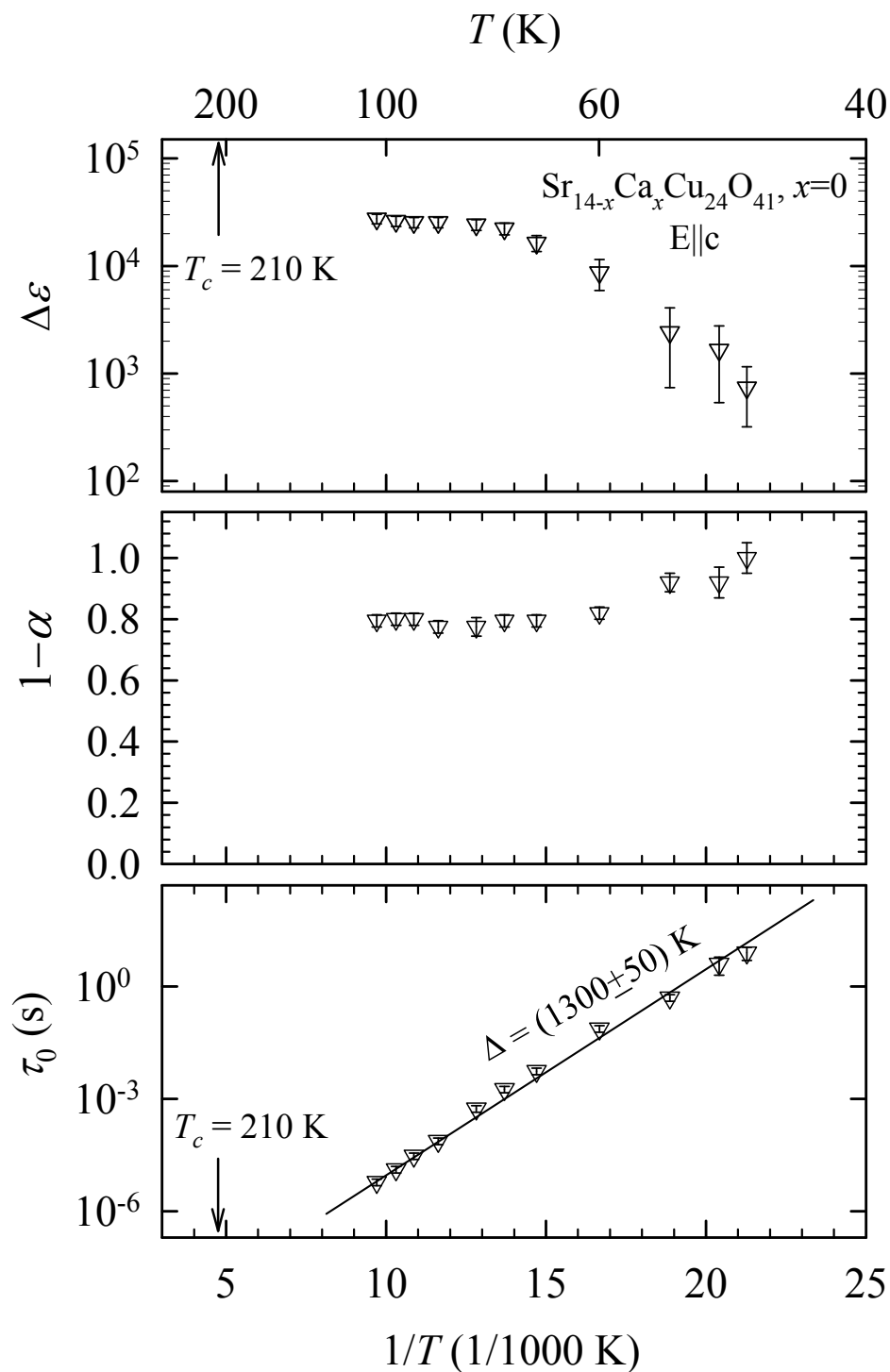
Slika 3.7: Frekventna ovisnost kompleksne admitancije  $G + iB$  na 53, 76, 108 K u c-smjeru Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.



Slika 3.8: Frekvencijska ovisnost realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije na 53, 76, 108 K u c-smjeru Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

Dielektrični odziv uzorka na tri temperature, dobiven iz  $G$  i  $B$ , prikazan je na slici 3.8. Prilagodnom Havriliak-Negami funkcije na podatke  $\epsilon(\nu)$  na različitim temperaturama dobiju se temperaturne ovisnosti  $\Delta\epsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  prikazane na slici 3.9. S obzirom na jak intenzitet dielektričnog odgovora i veoma malen  $\epsilon'$  na visokim frekvencijama neovisno o temperaturi, uzima se  $\epsilon(\infty) = 1$ .

$\Delta\epsilon$  počinje rasti s porastom temperature prema 210 K, međutim na višim temperaturama mod se pomiče van frekventnog područja aparature. Najviša temperatura na kojoj je još bilo moguće odrediti parametre Havriliak-Negami funkcije je 185 K.  $\tau_0$  ima aktivacijsko ponašanje s  $\Delta = (1300 \pm 50)$  K koje veoma dobro slijedi ono istosmjerne otpornosti  $\rho$ .

Slika 3.9: Temperaturna ovisnost  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  u  $c$ -smjeru  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

### 3.5 Rezultati - c-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , ponovljena mjerenja

Vuletić *et al.* [2] su kod materijala  $x = 3$  i  $x = 9$  pokazali da se na temperaturi na kojoj je maksimum u  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  ujedno nalazi i maksimum u  $\Delta\varepsilon$ . Na slici 1.6 prikazan je taj efekt za  $x = 3, 9$  i predviđen kod  $x = 0$ . Dokazivanje maksimuma u  $\Delta\varepsilon$  na istoj temperaturi na kojem je maksimum u  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  potvrdilo bi VGN fazni prijelaz i kod  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Zbog toga su obavljena nova mjerenja u c-smjeru na nominalno istom uzorku, ali koji je prethodno nehotice bio zagrijan na 1100 K bez prisustva kisika. Na deoksigeniranom uzorku je ponovljen standardni način pripreme uzorka.

#### 3.5.1 Istosmjerna otpornost

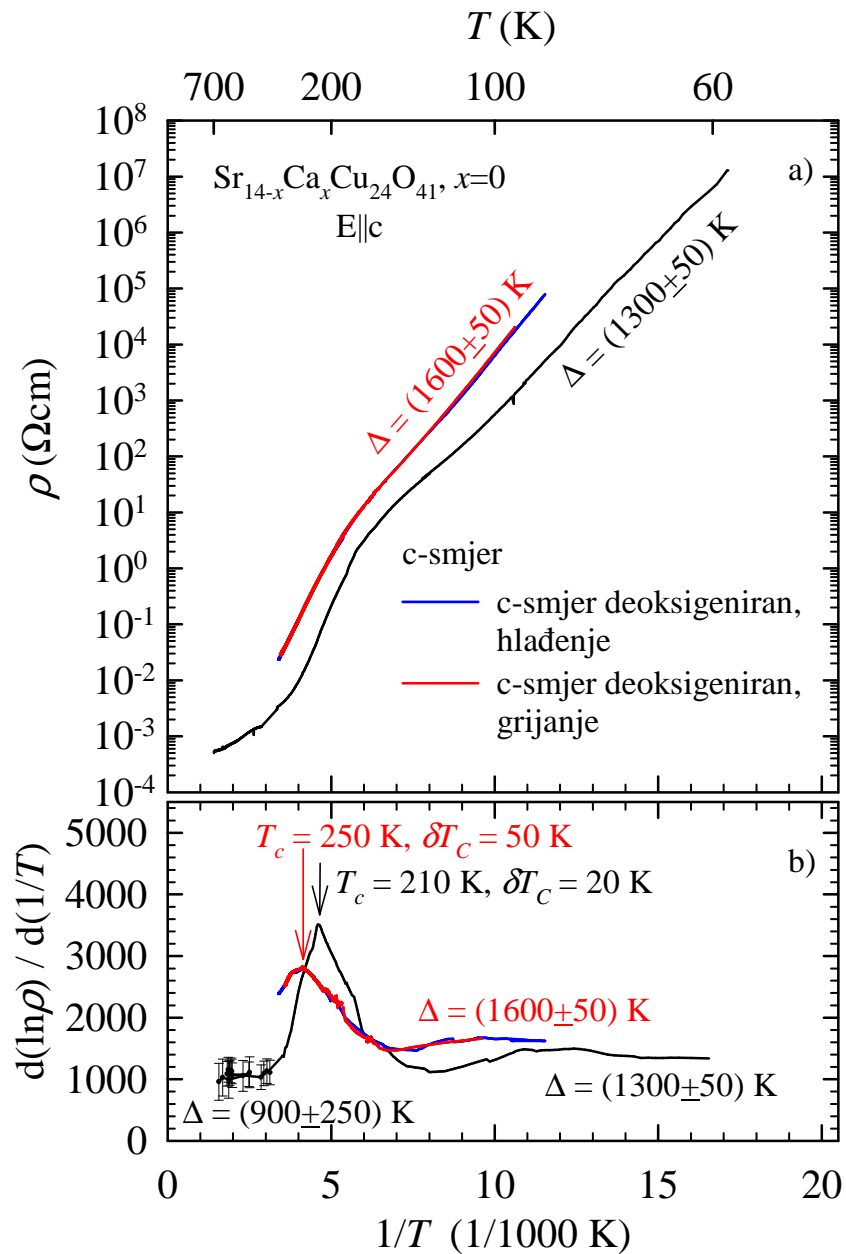
Tablica 3.2 sadrži neke parametre dobivene mjerenjem istosmjernog otpora. Usporedba temperaturene ovisnosti otpornosti deoksigeniranog uzorka  $\rho$  i derivacije  $d \ln \rho/d(1/T)$  s uzorkom prije deoksigenacije prikazana je slikom 3.10.

	originalni uzorak	deoksigenirani uzorak
$\rho(300 \text{ K})/\text{m}\Omega \text{ cm}$	2	30
$\sigma(300 \text{ K})/\text{S cm}^{-1}$	500	33
$R(78 \text{ K})/R(300 \text{ K})$	$12 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^6$
$T_c/\text{K}$	210	250
$\delta T_c/\text{K}$	20	50
$\delta T_c/T_c$	0.1	0.2
$\Delta_{NF}/\text{K}$	$1300 \pm 50$	$1600 \pm 50$
$\Delta_{VF}/\text{K}$	$900 \pm 250$	-

Tablica 3.2: Parametari dobiveni mjerenjem istosmjernog otpora monokristala  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  u c-smjeru prije i nakon deoksigenacije uzorka.  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $R$ ,  $T_c$ ,  $\delta T_c$ ,  $\Delta_{NF}$  i  $\Delta_{VF}$  su redom otpornost, vodljivost, otpor, temperatura prijelaza, poluširina na poluvisini vrha  $d(\ln \rho)/d(1/T)$ , te aktivacijska energija visokotemperaturne i niskotemperaturne faze.  $\Delta_{NF}$  originalnog uzorka je određena iznad ispod 140 K, a kod deoksigeniranog uzorka ispod 150 K.  $\Delta_{VF}$  originalnog uzorka je određena iznad 400 K.

Otpor je mjeran kroz ciklus hlađenja i grijanja i nije nađena otporna histereza. Na temperaturama ispod 150 K otpornost pokazuje temperaturno aktivirano ponašanje  $\rho = \rho_0 e^{\Delta/T}$ . Iz mjerenja se dobiva  $\Delta = (1600 \pm 50) \text{ K}$ . Kao i prije deoksigenacije, postoji maksimum u  $d(\ln \rho)/d(1/T)$ , no nalazi se na  $T_c = 250 \text{ K}$ . Prijelaz je primjetno širi,  $\delta T_c = 50 \text{ K}$  umjesto prije

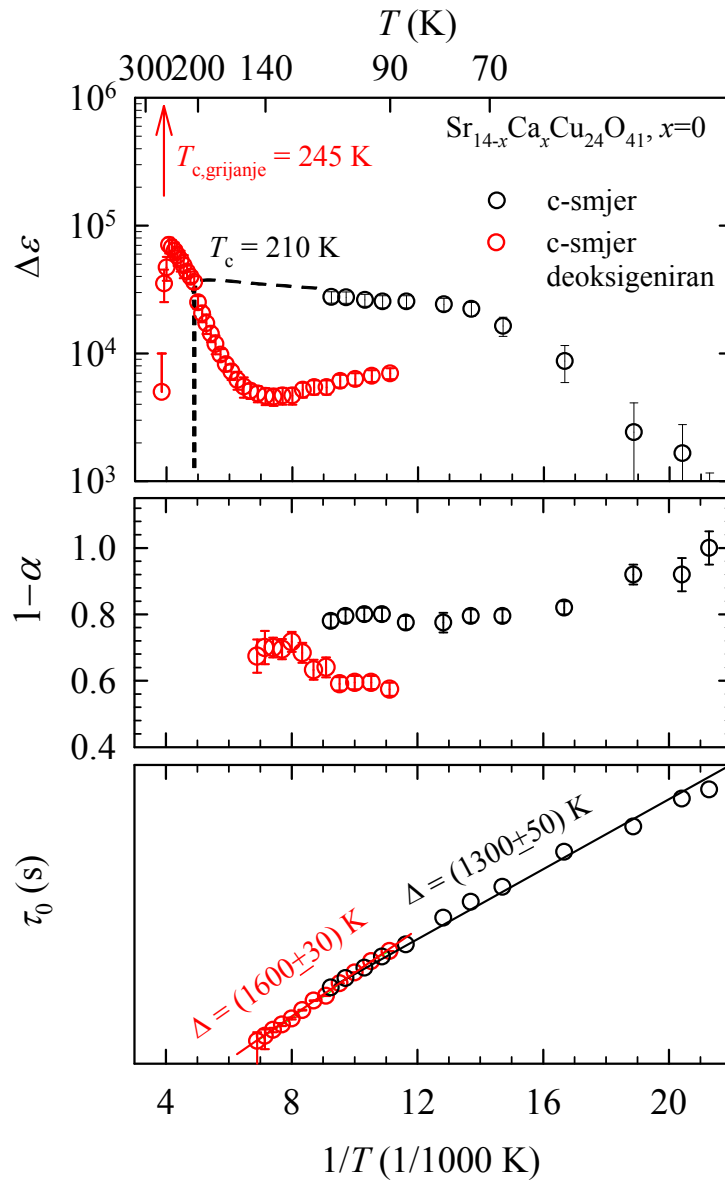
dobivenih  $\delta T_c = 20$  K. To je posljedica povećanja nereda unutar uzorka zbog pregrijavanja bez prisustva kisika.



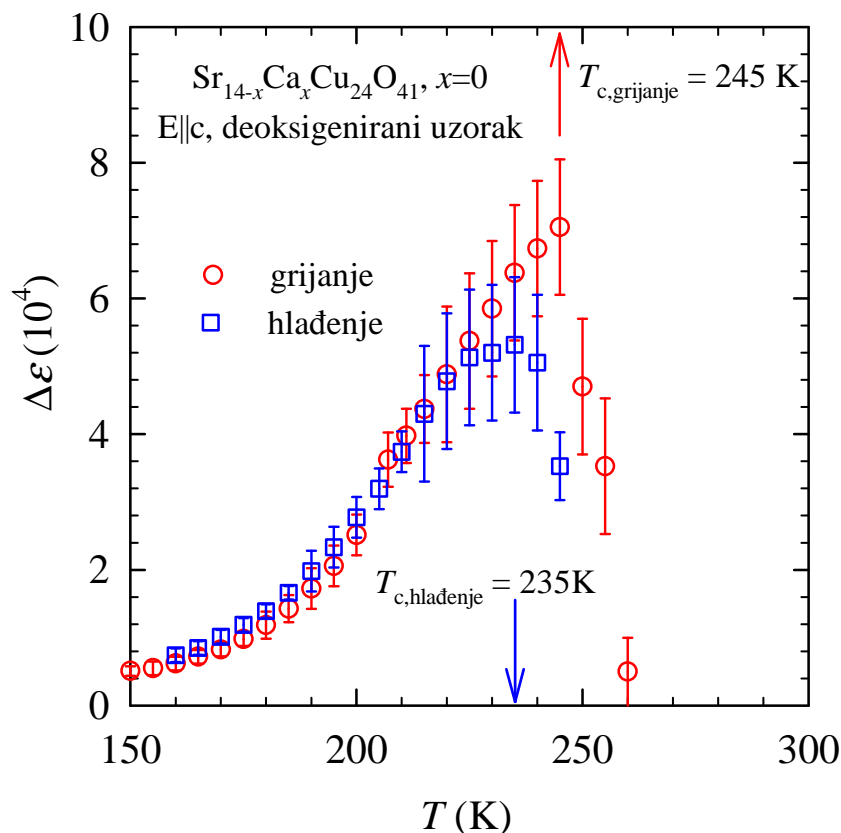
Slika 3.10: Ovisnost a) otpornosti  $\rho$  i b) derivacije  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  o  $T^{-1}$  za originalni i deoksigenirani uzorak u c-smjeru.

### 3.5.2 Dielektrični odgovor

Niskofrekventni dielektrični odziv izmjeren je uređajem Agilent 4294A. Prilagodбом Havriliak-Negami funkcije na  $\varepsilon(\nu)$  određena je temperaturna ovisnost  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  (slika 3.11).



Slika 3.11: Temperaturna ovisnost  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  u c-smjeru za originalni i deoksigenirani uzorak. Naznačena je vrijednost  $T_c$  originalnog uzorka dobivena iz temperaturne ovisnosti istosmjerne otpornosti.



Slika 3.12: Histereza u  $\Delta\varepsilon$  za c-smjer kroz ciklus hlađenja i grijanja deoksigeniranog uzorka.

Dielektrični odgovor se javlja na 260 K. S obzirom na njegov intenzitet i mali iznos  $\varepsilon'$  na frekvencijama iznad moda, uzima se  $\varepsilon(\infty) = 1$  na svim temperaturama.  $\Delta\varepsilon$  ima jako izražen maksimum na  $T_c = 245$  K, što se poklapa s temperaturom prijelaza dobivenom mjerenjem  $R - T$  na deoksigeniranom uzorku,  $T_c = 250$  K. Vidi se da su sad  $\Delta\varepsilon$  i  $1 - \alpha$  manji od onih prije pregrijavanja uzorka, što se opet može pripisati većem neredu unutar kristala.  $\tau_0$  ima aktivacijsko ponašanje koje slijedi ono istosmjerne otpornosti  $\rho$ ,  $\Delta = (1600 \pm 30)$  K.

U ciklusu grijanja i hlađenja (grijanje s 90 K na 265 K i zatim hlađenje natrag do 105 K) opažena je histereza u  $\Delta\varepsilon$  prikazana slikom 3.12. Starešinić *et al.* [22] su u mjerenjima specifične topline našli histerezu čije područje ovisi o gornjoj i donjoj temperaturnoj granici hlađenja i grijanja. Zasad nije poznat mehanizam koji dovodi do pojave ovih histereza.



## 3.6 Rezultati - a-smjer Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>

### 3.6.1 Istosmjerna otpornost

$\rho(300 \text{ K})/\text{m}\Omega \text{ cm}$	100
$\sigma(300 \text{ K})/\text{S cm}^{-1}$	10
$R(78 \text{ K})/R(300 \text{ K})$	$4.4 \cdot 10^6$
$T_c/\text{K}$	210
$\delta T_c/\text{K}$	20
$\delta T_c/T_c$	0.1
$\Delta_{NF}/\text{K}$	$1300 \pm 50$
$\Delta_{VF}/\text{K}$	$800 \pm 300$

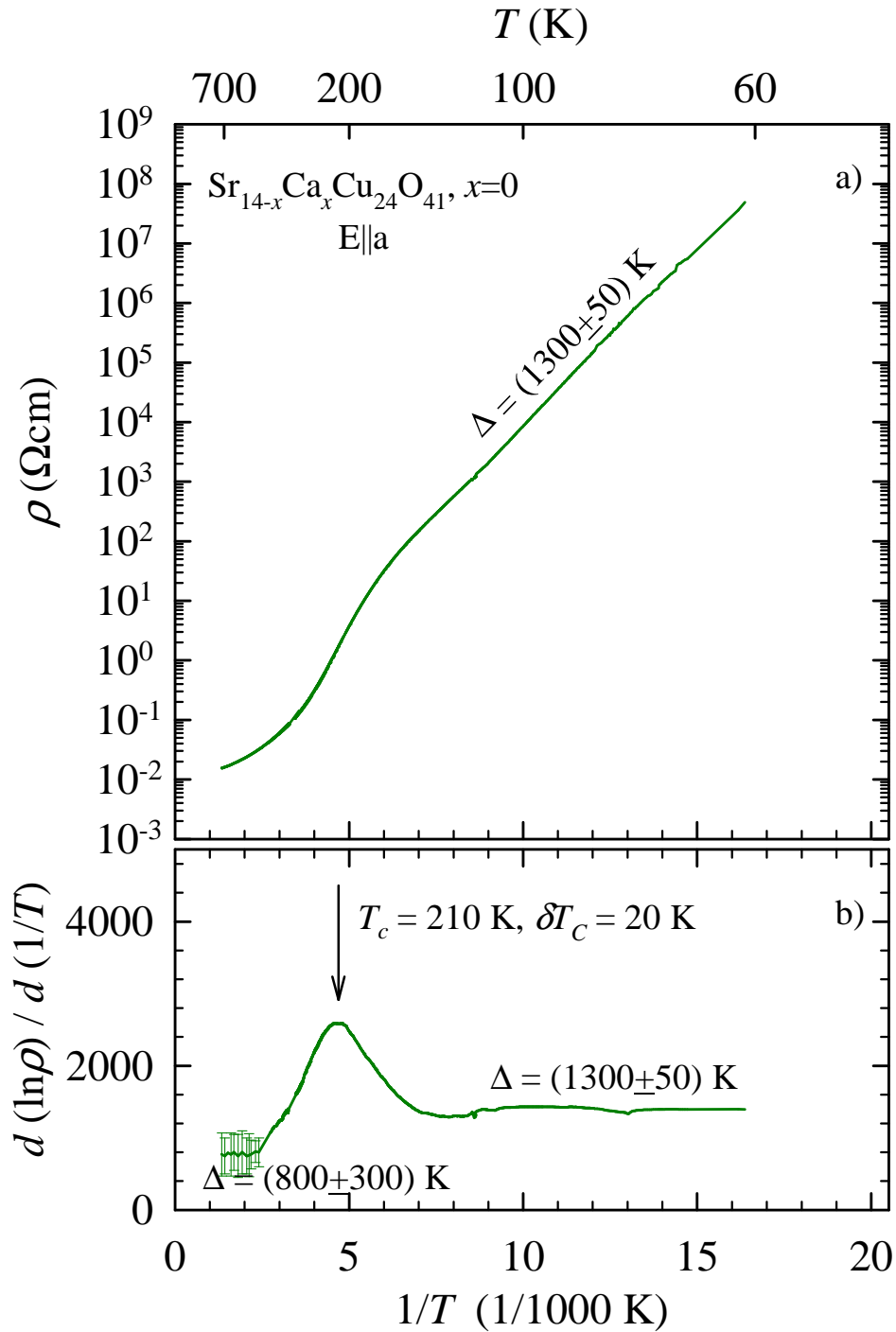
Tablica 3.3: Parametri dobiveni mjerenjem istosmjernog otpora monokristala Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> u a-smjeru.  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $R$ ,  $T_c$ ,  $\delta T_c$ ,  $\Delta_{NF}$  i  $\Delta_{VF}$  su redom otpornost, vodljivost, otpor, temperatura prijelaza, poluširina na poluvisini vrha  $d(\ln \rho)/d(1/T)$ , aktivacijska energija niskotemperaturne faze ispod 140 K i visokotemperaturne faze iznad 350 K.

Istosmjerna otpornost mjerena je strujnim izvorom i voltmetrom, te lockinom. Ponašanje otpornosti uzorka  $\rho$  i derivacije  $d \ln \rho/d(1/T)$  u ovisnosti o temperaturi prikazana je na slici 3.13. Tablica 3.3 sadrži neke parametre dobivene mjerenjem istosmjernog otpora.

Otpor je mjeran kroz ciklus hlađenja i grijanja. Uzorak ne pokazuje otpornu histerezu. Na temperaturama ispod 140 K otpornost pokazuje temperaturno aktivirano ponašanje  $\rho = \rho_0 e^{\Delta/T}$ . Iz eksperimentalnih se podataka u tom temperaturnom području dobiva  $\Delta = (1300 \pm 50) \text{ K}$ .

Temperaturno ponašanje derivacije  $\ln \rho$  po  $T^{-1}$  se dobro poklapa s mjerenjima u c-smjeru. U a-smjeru, kao i u c-smjeru,  $d \ln \rho/d(1/T)$  ima maksimum na temperaturi  $T_c = 210 \text{ K}$ , poluširine na poluvisini  $\delta T_c = 20 \text{ K}$ . Na temperaturama iznad 350 K  $\Delta = (800 \pm 300) \text{ K}$  je određen prilagodbom kao koeficijent smjera pravca  $\ln \rho - 1/T$ .

Bitno je primijetiti da otpornosti u a- i c-smjeru imaju istu aktivacijsku energiju ispod i iznad prijelaza, ali i da je vodljivost u c-smjeru deset puta veća nego u a-smjeru. Anizotropija, koja je definirana pomoću omjera  $\rho_a/\rho_c$ , ispod 140 K iznosi  $12 \pm 2$ .

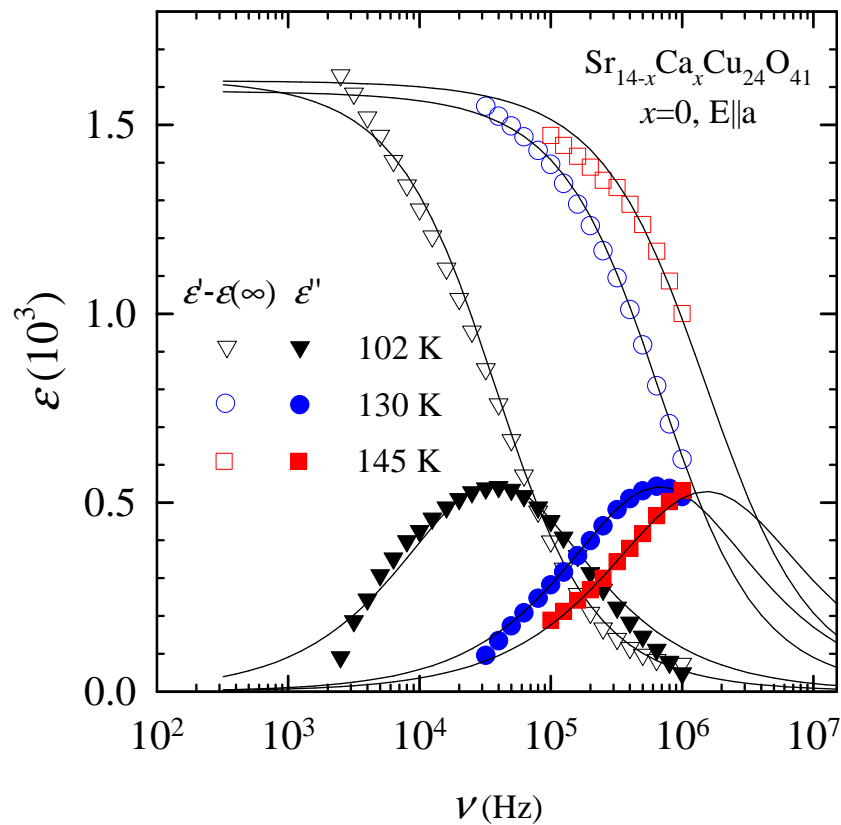


Slika 3.13: Ovisnost a) otpornosti  $\rho$  i b) derivacije  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  o  $1/T$  u a-smjeru  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

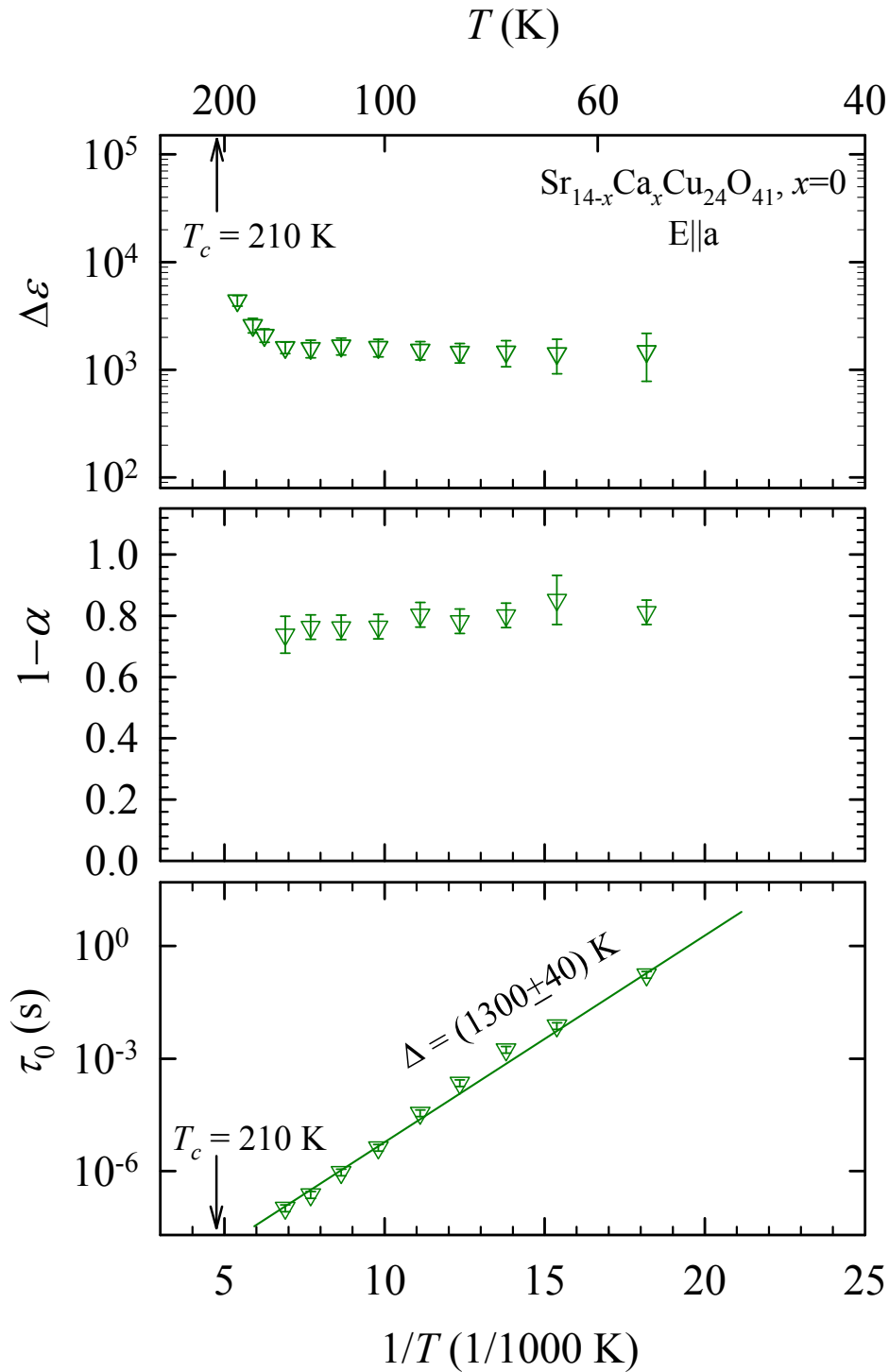
### 3.6.2 Dielektrični odgovor

Dielektrična funkcija u ovisnosti o  $T$  mjerena je uređajem Hewlett-Packard 4284A.

Dielektrični odziv uzorka na tri temperature prikazan je na slici 3.14. Uzima se  $\varepsilon(\infty) = 1$ .  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1-\alpha$  u ovisnosti o  $T$  prikazani su na slici 3.15.  $\Delta\varepsilon$  počinje rasti s porastom temperature prema 210 K. Najviša temperatura na kojoj je bilo moguće odrediti parametre Havriliak-Negami funkcije je 185 K, a iznad nje mod počinje izlaziti van mjernog područja aparature.  $\tau_0$  ima aktivacijsko ponašanje koje slijedi ono istosmjerne otpornosti  $\rho$ .



Slika 3.14: Frekvencijska ovisnost realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije na 102, 130, 145 K u a-smjeru Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

Slika 3.15: Temperaturna ovisnost  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  u a-smjeru Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

## 3.7 Rezultati - b-smjer $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

### 3.7.1 Istosmjerna otpornost

Istosmjerna otpornost mjerena je strujnim izvorom i voltmetrom, te lock-inom.

Ponašanje otpornosti uzorka  $\rho$  i derivacije  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  u ovisnosti o temperaturi prikazana je slikom na slici 3.16. U tablici 3.4 su navedeni parametri dobiveni mjerenjem istosmjernog otpora.

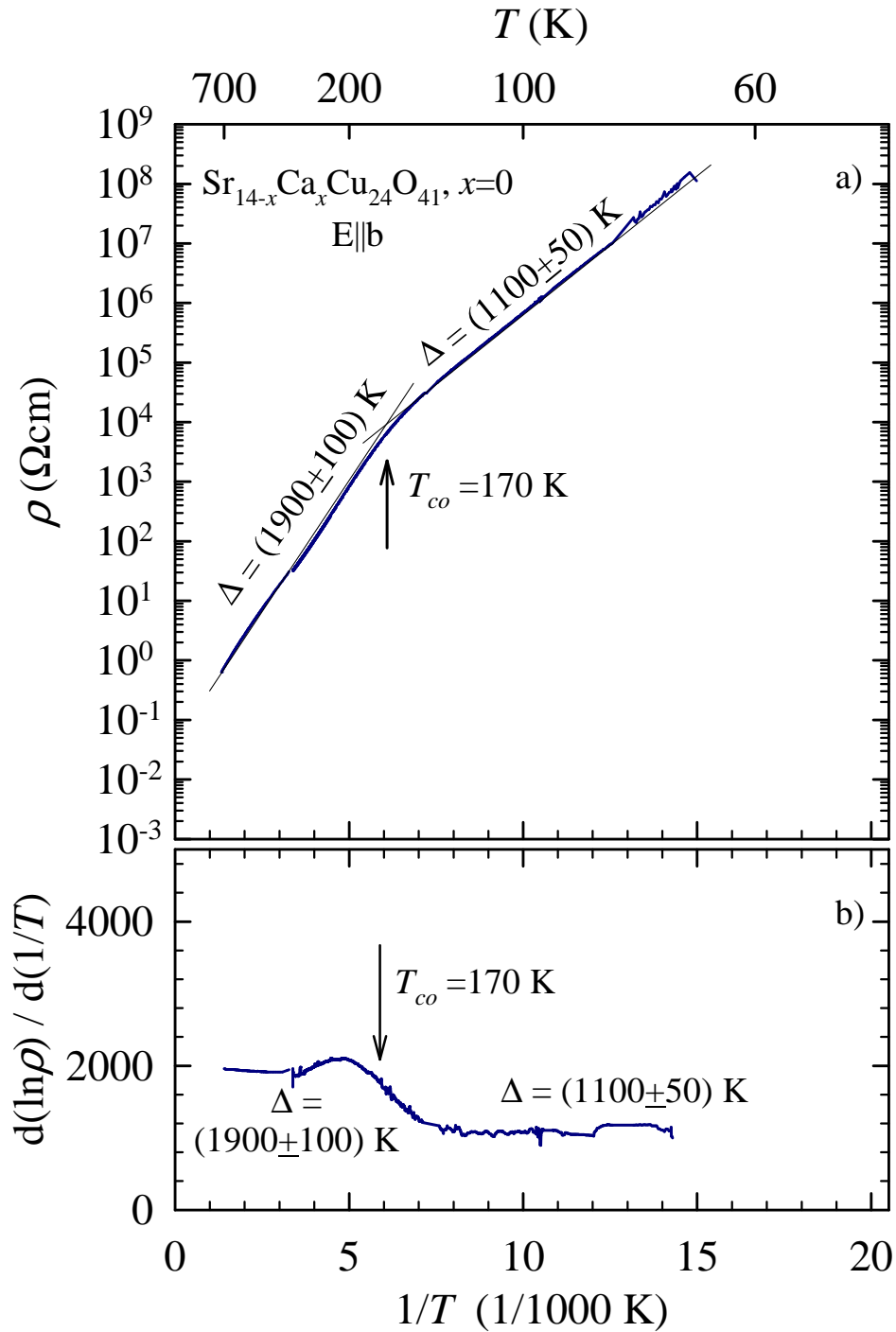
$\rho(300 \text{ K})/\text{m}\Omega \text{ cm}$	32
$\sigma(300 \text{ K})/\text{S cm}^{-1}$	0.03
$R(78 \text{ K})/R(300 \text{ K})$	$0.45 \cdot 10^6$
$T_{co}/\text{K}$	1700
$\Delta/\text{K}, T < 130 \text{ K}$	$1100 \pm 50$
$\Delta/\text{K}, T > 250 \text{ K}$	$1900 \pm 100$

Tablica 3.4: Parametri dobiveni mjerenjem istosmjernog otpora monokristala  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  u b-smjeru.  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $R$ ,  $T_{co}$  i  $\Delta$  su redom otpornost, vodljivost, otpor, tzv. temperatura “crossovera”, te aktivacijska energija ispod 130 K i iznad 250 K.

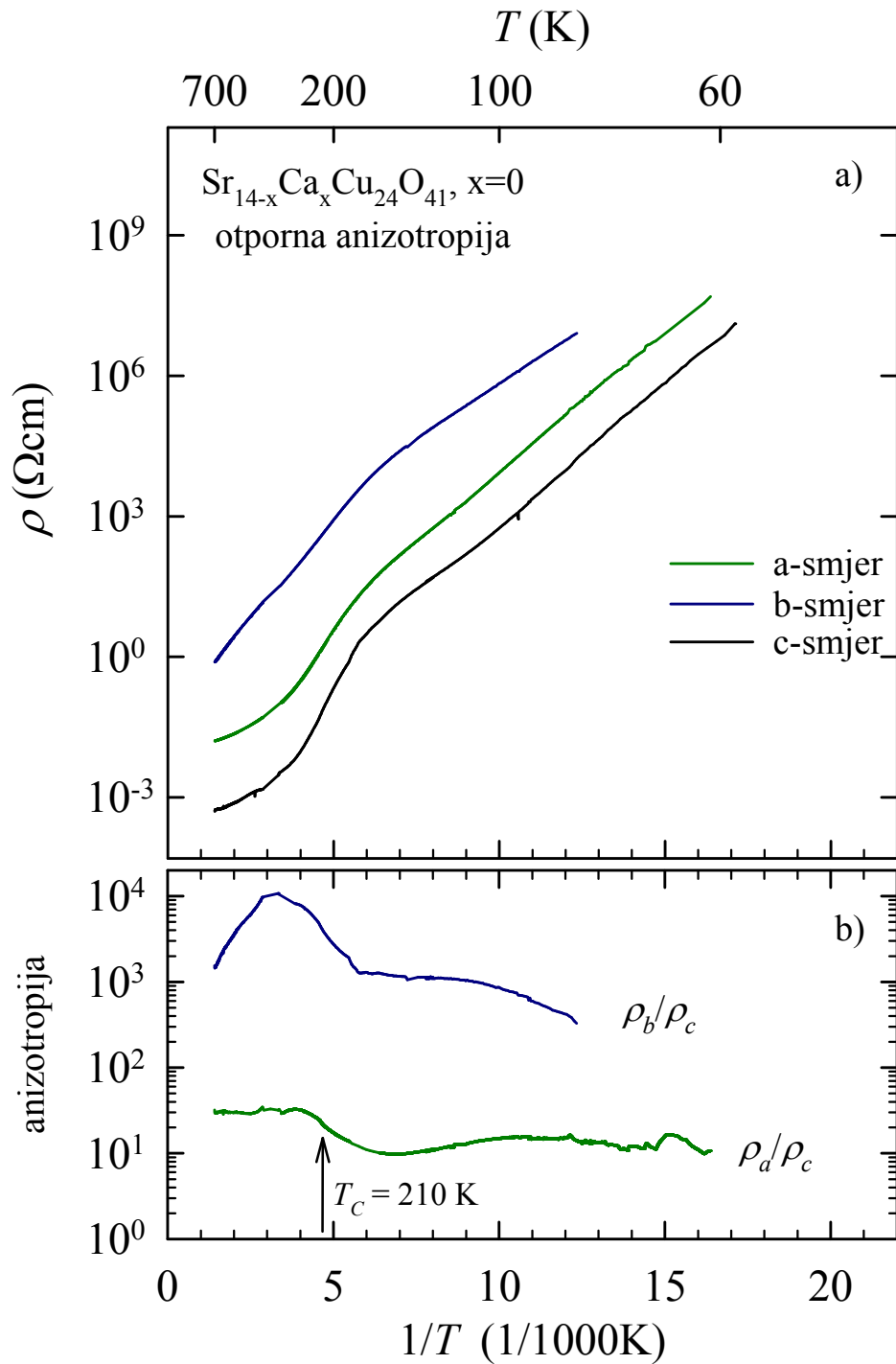
Otpor je mjereno kroz ciklus hlađenja i grijanja. Uzorak ne pokazuje otpornu histerezu. Na temperaturama ispod 130 K otpornost pokazuje temperaturno aktivirano ponašanje  $\rho = \rho_0 e^{\Delta/T}$ . Iz eksperimentalnih se podataka u tom temperaturnom području dobiva  $\Delta = 1100 \pm 50 \text{ K}$ , što je manje nego u a- i c-smjeru. Iznad 250 K vrijedi  $\Delta = 1900 \pm 100 \text{ K}$ , više nego što je izmjereno u a- i c-smjeru.

Kao što se vidi na slici 3.16, temperatura na kojoj se presijecaju ekstrapolirano aktivacijsko ponašanje otpornosti ispod 130 K i iznad 250 K naziva se temperatura “crossovera” i iznosi  $T_{co} = 170 \text{ K}$ . Na 210 K ne postoji dobro definiran vrh u  $d(\ln \rho)/d(1/T)$ , nego porast na otprilike  $\Delta = 1900 \text{ K}$ . Na osnovi toga ne možemo zaključiti da postoji fazni prijelaz.

Slika 3.17 prikazuje anizotropiju vodljivosti u  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Omjer  $\rho_a/\rho_c$  je reda 10, iznad 210 K i ispod 130 K je konstantan i ne ovisi o temperaturi. S druge strane,  $\rho_b/\rho_c$  je primjetno veći, reda veličine  $10^3$ , i mijenja se s temperaturom uslijed različitih aktivacijskih energija otpornosti u b- i c-smjeru.



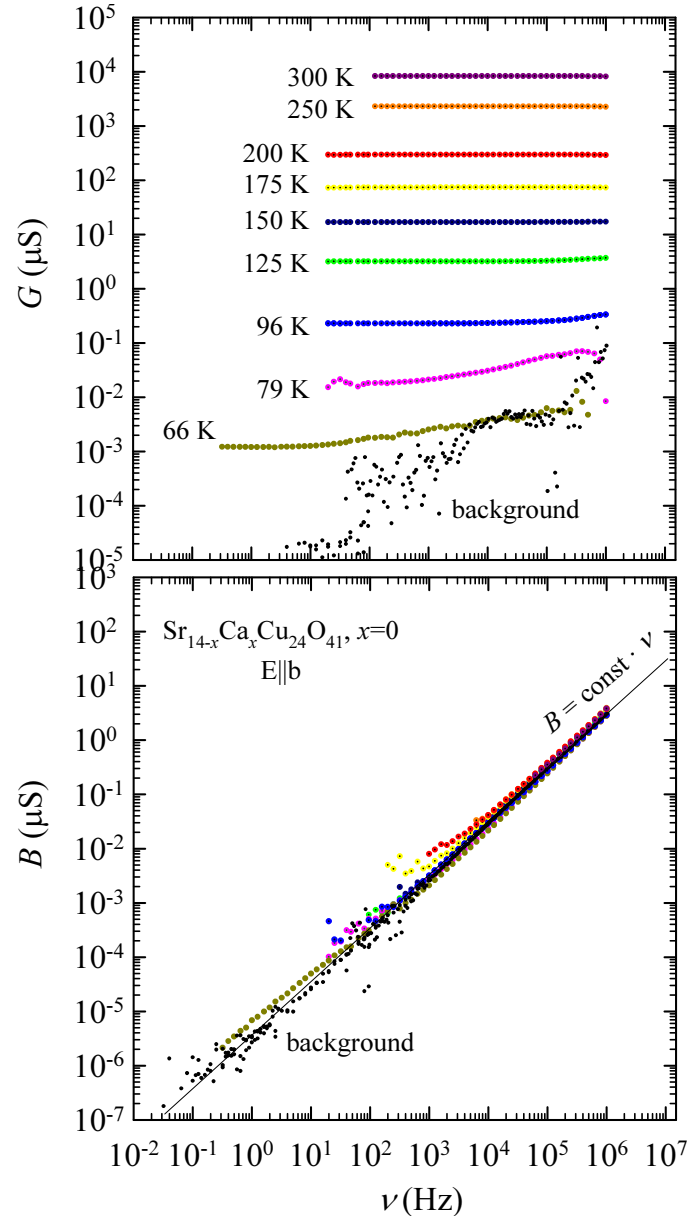
Slika 3.16: Ovisnost a) otpornosti  $\rho$  i b) derivacije  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  o  $1/T$  u b-smjeru  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .



Slika 3.17: a) Otpornost u a-, b- i c-smjeru ispod 700 K, b) anizotropija otpornosti kod  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

### 3.7.2 Dielektrični odgovor

Dielektrična funkcija u ovisnosti o  $T$  određena je uređajem Agilent 4294A.



Slika 3.18: Frekvencijska ovisnost kompleksne admitancije  $G + iB$  na nekim temperaturama za b-smjer  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Doprinos pozadine je velik i nije oduzet od mjerenja na uzorku. Izostaje skok u  $G$  i koljeno u  $B$  karakteristični za val gustoće naboja.



Kao što je objašnjeno u odjeljku 3.3.3, u slučaju uzorka za mjerenje u b-smjeru doprinos pozadine je velik i ne može se potpuno ukloniti. Zbog toga slika 3.18 prikazuje ukupnu admitanciju uzorka i parazitskih kapaciteta.

Ustanovljeno je da između 300 K i 66 K nema dielektričnog odgovora poput onog u a- i c-smjeru. Ako se zanemari jak utjecaj admitancije žica i nosača ispod 100 K,  $G$  ne ovisi o frekvenciji. Izostaje potpis fazonskog moda vala gustoće naboja – pojava koljena u  $B$  i porasta  $G$ . Na niskim frekvencijama je  $B$  mnogo manji od  $G$ , pa se vidi odstupanje od pravca  $B = \text{const} \cdot \nu$ .

# Poglavlje 4

## Diskusija eksperimentalnih rezultata

### 4.1 Identifikacija faznog prijelaza

Temperaturna ovisnost otpornosti u a- i c-smjeru indicira da na  $T_c=210$  K dolazi do faznog prijelaza. Rezultati za  $x = 3$  i  $x = 9$  (Vuletic *et al.*[2]), prikazani ranije na slici 1.6, sugeriraju postojanje odgovarajućeg maksimuma i u jakosti dielektričnog odziva.

U b-smjeru ne postoji vrh u derivaciji logaritma otpornosti po inverznoj temperaturi. Sa spuštanjem temperature ispod  $T_c$   $d(\ln \rho)/d(1/T)$  za b-smjer pada, što nije opaženo u a- i c-smjeru. To je indikacija da se fazni prijelaz ne može definirati duž te kristalne osi, odn. da dugodosežno uređenje nastaje samo u ravninama ljestvica. Relativno jednostavna temperaturna ovisnost aktivacijske energije u b-smjeru sugerira da je najvjerojatniji mehanizam vođenja između slojeva lanaca preskakivanje između najbližih susjeda, što je karakteristično za neuređene jednodimenzionalne sustave.

$\Delta\varepsilon$  ispitivanih uzoraka raste s porastom temperature prema 210 K, no iznad 108 K u c-smjeru i 185 K u a-smjeru više nije bilo moguće prilagođavanjem Havriliak-Negami funkcije odrediti  $\Delta\varepsilon$ . Kako bi se pokazalo postojanje maksimuma u  $\Delta\varepsilon$  i kod  $x = 0$  materijala, obavljena su dodatna mjerenja na deoksigeniranom uzorku. U c-smjeru deoksigeniranog uzorka opaženo je poklapanje maksimuma u  $\Delta\varepsilon$  i u  $d(\ln \rho)/d(1/T)$  na 245 K, što je dodatna potvrda faznog prijelaza. Sa spuštanjem temperature dielektrični se odgovor javlja na 260 K. To je otprilike 10 K iznad temperature prijelaza, pa deoksigenirani uzorak pokazuje usko pretprijelazno područje.

Potrebno je komentirati razliku između deoksigeniranog i originalnog uzorka. U c-smjeru je  $T_c$  deoksigeniranog uzorka veći od  $T_c$  originalnog, tj.

VGN postaje energetski povoljnije stanje već na višim temperaturama. Moguće objašnjenje je da gubitak kisika iz kristalne strukture oslabljuje integrale izmjene duž a-smjera u odnosu na one duž c-smjera, što više naglašuje jednodimenzionalni karakter VGN. S druge strane, prije i poslije gubitka kisika omjer  $\Delta/T_c$  približno je isti i iznosi otprilike 6.2, pa deoksigenacija ne utječe bitno na dimenzionalnost sistema. Iz širine prijelaza se također vidi da je nered takvog uzorka povećan. Da bi se potvrdila gornje objašnjenje, trebalo bi na istom uzorku  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  obaviti daljnja  $R$ - $T$  mjerenja duž a-osi, a to je neizvedivo zbog njegove geometrije.

## 4.2 Svojstva osnovnog stanja

Dielektrični odgovor niskotemperaturne faze duž ljestvica je reda veličine  $10^5$ , i očito se javlja zbog prisustva masivnog kondenzata naboja. Također, kristal je na niskim temperaturama izolator. Niskotemperaturno osnovno stanje je stoga vrlo vjerojatno val gustoće naboja.

Prvo i osnovno odstupanje od modela VGN iz teorijskog uvoda je vrsta faznog prijelaza. Peierlsov prijelaz je tipa metal-izolator, a  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  je i iznad i ispod točke prijelaza izolator. Ipak, u temperaturnoj ovisnosti otpornosti opaženo je širenje već postojećeg izolatorskog procjepa, što ukazuje na dodatno otvaranje procjepa koje se može povezati s VGN. Fazni prijelaz na istoj temperaturi i s istim odgovarajućim aktivacijama u niskotemperaturnoj fazi i u visokotemperaturnoj fazi opažen je u a- i c-smjeru, ali ne i u b-smjeru. To je indikator da je osnovno stanje uređeno samo u ravninama ljestvica, no ne i okomito na njih. Veze između susjednih slojeva lanaca i ljestvica su veoma slabe, pa je korelacijska duljina bilo kakvog stanja uređenog naboja u b-smjeru, ako postoji, konačna.

Fazonska pobuđenja vala gustoće naboja izrazito su jednodimenzionalna pojava. U slučaju  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  očekivan je dielektrični odgovor fazona samo u c-smjeru, duž ljestvica. Kao što je predviđeno, u b-smjeru nema dielektričnog odgovora. Međutim, protivno svim očekivanjima opažen je dielektrični odgovor i u a-smjeru. Ovakvo vezanje vala gustoće naboja na elektromagnetsko polje u dva okomita smjera ravnine ljestvica *potpuno je neočekivano i opaženo prvi puta*. Dielektrični odgovor u a- i c-smjeru je veoma sličan, do na razliku u  $\Delta\varepsilon$ , i javlja se ispod temperature prijelaza  $T_c = 210$  K.  $\Delta\varepsilon$  je u c-smjeru reda  $10^4 - 10^5$ , u a-smjeru  $10^3 - 10^4$ , a njihov omjer odgovara anizotropiji električne vodljivosti.

Moguće objašnjenje dielektričnog odgovora duž ljestvica je da se fazon VGN-a kao jednodimenzionalna pojava zapravo prostire u a-c ravnini, ali pod nekim kutem prema c-smjeru. Takav VGN mogao bi se vezati na elektro-

magnetsko polje u a- ili c-smjeru i dati opažene rezultate. Nedavno je nađen dielektrični fazonski odgovor u a-smjeru i kod materijala  $x = 3$  i  $x = 6$ , dok kod  $x = 8$  i  $x = 9$  odgovor duž prečki ljestvica izostaje (Vuletić *et al.*[23]).

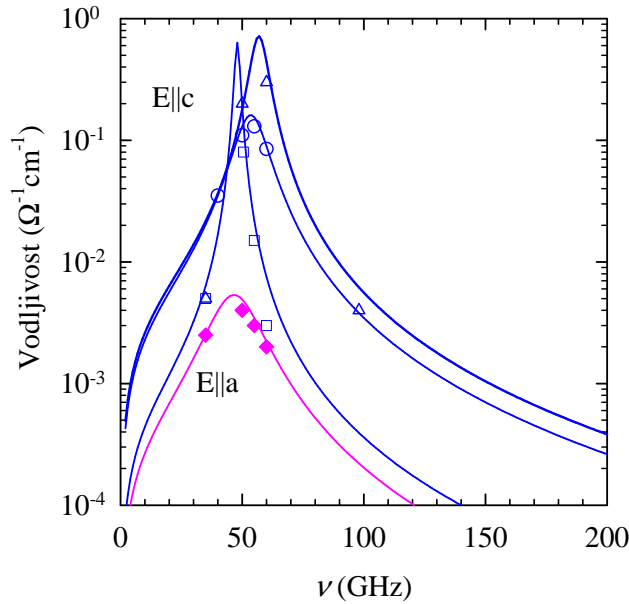
Ako postoji radiofrekventni fazonski odgovor, očekuje se i odgovarajući zapeti mod u tom smjeru. Na osnovi gore navedene anizotropije u dielektričnom odgovoru i Littlewoodovog izraza (2.12) možemo pretpostaviti položaj zapetog moda za a-smjer:

$$\Omega_0^2(a) = \Omega_0^2(c) \frac{\sigma_0(c)}{\sigma_0(a)} \frac{m(c)}{m(a)}. \quad (4.1)$$

Omjer komponenti tenzora mase  $m(c)/m(a) \approx 0.1$  odredili su Arai *et al.*[24]. Kitano *et al.*[13] su dobili  $\Omega_0(c) \approx 55$  GHz. Ako se uzme iz naših mjerenja  $\sigma_0(c)/\sigma_0(a) \approx 20 \pm 10$ , dobije se položaj zapetog moda u a-smjeru

$$\Omega_0(a) \approx 50 - 110 \text{ GHz}. \quad (4.2)$$

Zaista, detaljnija analiza podataka iz [13] (slika 4.1) pokazuje postojanje vrha na 50 GHz kojeg možemo povezati sa zapetim modom u a-smjeru.



Slika 4.1: Vodljivost dobivena tehnikom perturbacije mikrovalne šupljine (Kitano *et al.*[13]). Plave točke predstavljaju mjerenja na tri različita uzorka u c-smjeru. Ljubičaste točke su mjerenja na jednom uzorku u a-smjeru. Linije su prilagodbe Lorentzijana na mjerenja.  $\Omega_0(c) = 55$  GHz,  $\Omega_0(a) = 50$  GHz.

Dalje, kod  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  parametar  $\tau_0$  slijedi aktivacijsko ponašanje jednočestične vodljivosti u a- i c-smjeru. Iz toga se vidi da mehanizam gušenja potječe iz interakcije VGN i slobodnih nosilaca naboja. Dinamičkim svojstvima kristala u a- i c-smjeru upravlja kulonsko zasjenjenje fazona vala gustoće naboja. Parametre ne-Debyeovog odgovora prikazuju slike 3.9 i 3.15. Postoji simetrična distribucija relaksacijskih vremena u a- i c-smjeru,  $1 - \alpha \approx 0.8$ , koja je povezana s nasumičnom raspodjelom metastabilnih stanja VGN oko položaja ravnoteže. Ta stanja VGN-a odgovaraju lokalnim promjenama faze vala gustoće zapetom na nasumičnom potencijalu nečistoća.

Od interesa je procijeniti očekivani  $\Delta\varepsilon$  vala gustoće naboja unutar jednostavnog modela klasične čestice (odjeljak 2.2.1). Taj model predviđa vezu (2.8b) između intenziteta dielektričnog odgovora  $\Delta\varepsilon$ , gustoće elektrona u VGN  $\rho_0$ , frekvencije zapetog moda  $\Omega_0$  i efektivne mase  $m^*$

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^2\rho_0}{\varepsilon_0 m^* \Omega_0^2}$$

Kao što je navedeno gore, Kitano *et al.*[13] su odredili da je frekvencija zapinjanja 55 GHz. Vuletić *et al.*[2] su na osnovi NFDS u c-smjeru i optičkih mjerenja izračunali Littlewoodovim izrazom (2.12) efektivnu masu VGN kondenzata  $m^* \approx 100m_e$ . Gustoća nosilaca naboja na ljestvicama  $\rho_0$  jednaka je šestini ukupne koncentracije šupljina i iznosi  $\rho_0 = 10^{27} \text{ m}^{-3}$ , kao što je objašnjeno u odjeljku 1.2. Dakle, iz (2.8b) se dobiva

$$\Delta\varepsilon_{teorija} \approx 3 \cdot 10^5 \quad (4.3)$$

Vidimo da je teorijski očekivani dielektrični odgovor reda veličine  $\Delta\varepsilon$  nađenog u eksperimentu – naši uzorci u c-smjeru imaju  $\Delta\varepsilon_{exp} \sim 10^5$ . Uzrok nešto manjem izmjerenom  $\Delta\varepsilon$  najvjerojatnije su defekti i nečistoće korištenih kristala. Treba istaknuti da konvencionalni VGN materijali u pravilu pokazuju  $\Delta\varepsilon \sim 10^7$  (Grüner [25]).

Dok kod konvencionalnih VGN materijala  $\Delta\varepsilon$  s opadanjem temperature ostaje konstantan ili čak raste [25], naši uzorci  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  pokazuju značajno opadanje  $\Delta\varepsilon$  sa spuštanjem  $T$ . Uzrok je gubitak nosilaca naboja iz kondenzata, što može biti dokaz povrata šupljina s ljestvica na lance pri nižim  $T$ . Kao što je istaknuto u odjeljku 1.2, raspršenje x-zraka [10] na  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  na 50 K je pokazalo periodičnost antiferomagnetskih dimera koja odgovara smješanju 5 šupljina na lance po formulskoj jedinki. Rezultate neelastičnog raspršenja neutrona na 5-20 K [8, 9] i NMR mjerenja Takigawe [26] na temperaturama ispod 50 K može se objasniti ako se uzme 6 šupljina po formulskoj jedinki na lancima. Ti eksperimenti zajedno ukazuju na povratni transfer šupljina s ljestvica na lance sa spuštanjem  $T$ , što je u skladu s opadanjem  $\Delta\varepsilon$  na niskim temperaturama.

# Poglavlje 5

## Zaključak

U ovom radu su prikazani rezultati karakterizacije monokristalnih uzoraka  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  u kristalografskom a-, b- i c-smjeru mjerenjem temperature ovisnosti otpornosti i niskofrekventnom dielektričnom spektroskopijom. Identificiran je fazni prijelaz tipa izolator-izolator na 210 K ispod kojeg u slojevima ljestvica nastaje val gustoće naboja. Kao što je očekivano, u smjeru ljestvica dobiven je jak zasjenjen fazonski odgovor vala gustoće naboja, dok okomito na ravnine ljestvica ne postoji koherentno kolektivno elektronsko stanje. Po prvi puta je opažen zasjenjen fazonski odziv i u smjeru prečki ljestvica. Konačno, analizom mikrovalnih rezultata drugih autora, koji su već prije pronašli fazonski zapeti mod u c-smjeru, pokazano je postojanje i fazonskog zapetog moda u a-smjeru na 50 GHz.

# Bibliografija

- [1] E. Dagotto, Rep. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999).
- [2] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, T. Rôôm, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, T. Nagata, Phys. Rev. Lett. **90**, 257002 (2003).
- [3] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 937 (1997).
- [4] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **62**, 14384 (2000).
- [5] K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato, Y. Koike, Phys. Rev. Lett. **78**, 1992 (1997).
- [6] S. Katano, T. Nagata, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai, Phys. Rev. Lett. **82**, 636 (1999).
- [7] M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, H. Hayakawa, Phys. Rev. B **57**, 613 (1998).
- [8] R. S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama i S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **81**, 1702 (1998).
- [9] L. P. Regnault, J. P. Boucher, H. Moudden, J. E. Lorenzo, A. Hiess, U. Ammerahl, G. Dhalenne i A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **59**, 1055 (1999).
- [10] D. E. Cox, T. Iglesias, K. Hirota, G. Shirane, M. Matsuda, N. Motoyama, H. Eisaki i S. Uchida, Phys. Rev. B **57**, 10750 (1998).

- [11] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1990).
- [12] M. R. Norman i C. Pépin, Rep. Prog. Phys. **66** 1547 (2003).
- [13] H. Kitano, R. Inoue, T. Hanaguri, A. Maeda, N. Motoyama, M. Takaba, K. Kojima, H. Eisaki i S. Uchida, Europhys. Lett. **56**, 434 (2001).
- [14] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri i K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2764 (1996).
- [15] S. Pachot, P. Bordet, R. J. Cava, C. Chailout, C. Darie, M. Hanfland, M. Marezio i H. Takagi, Phys. Rev. B **59**, 12048 (1999).
- [16] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, N. Komiya, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi i N. Môri, Physica C **282-287**, 153 (1997).
- [17] N. Fujiwara, N. Môri, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, N. Motoyama i S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **90**, 137001 (1997).
- [18] Y. Piskunov, D. Jérôme, P. Auban-Senzier, P. Wzietek i A. Yakubovskiy, Phys. Rev. B **69**, 014510 (2004).
- [19] P. B. Littlewood, Phys. Rev. B **36**, 3108 (1987).
- [20] H. Fukuyama i P. A. Lee, Phys. Rev. B **17**, 535 (1978);  
P. A. Lee i T. M. Rice, Phys. Rev. B **19**, 2970 (1979).
- [21] T. Nagata, H. Fujino, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai, S. Katano, M. Hiroi, M. Sera i N. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2206 (1999).
- [22] D. Starešinić i K. Biljaković, privatna komunikacija.
- [23] T. Vuletić, T. Ivek, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki i T. Nagata, "Anisotropic Charge Modulation in Ladder Planes of  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ", prihvaćeno za objavljivanje 1. prosinca 2004. u Phys. Rev. B. vol. 70, issue 21 (2004).
- [24] M. Arai i H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **56**, R4305 (1997).
- [25] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1980).
- [26] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki i S. Uchida, Phys. Rev. B **57**, 1124 (1998).