

Sadržaj

<u>1. UVOD</u>	1
<u>2. PREGLED SVOJSTAVA α-(BEDT-TTF)₂I₃</u>	2
2.1. KRISTALOGRAFSKA STRUKTURA	2
2.2. ELEKTRONSKA STRUKTURA	3
2.3. UREĐENJE NABOJA	4
2.4. SVOJSTVA POD TLAKOM	9
<u>3. UREĐENJE NABOJA</u>	10
3.1. UREĐENJE ITINERANTNIH NOSIOCA NABOJA U 1D: VAL GUSTOĆE NABOJA	10
3.1.1. SVOJSTVA VALA GUSTOĆE NABOJA: NELINEARNA VODLJIVOST	13
3.1.2. SVOJSTVA VALA GUSTOĆE NABOJA: DIELEKTRIČNI ODZIV	15
3.2. UREĐENJE NABOJA U PRISUSTVU COULOMBOVE INTERAKCIJE: WIGNEROV KRISTAL	17
<u>4. EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE FAZE UREĐENJA NABOJA</u>	19
4.1. UZORAK	19
4.2. NOSAČ I KONTROLA TEMPERATURE	19
4.3. ISTOSMJERNA OTPORNOST	20
4.4. PULSNO MJERENJE NELINEARNE VODLJIVOSTI	21
4.5. DIELEKTRIČNA SPEKTROKOPIJA	28
<u>5. REZULTATI</u>	29
5.1. ISTOSMJERNA OTPORNOST	29
5.2. PULSNO MJERENJE NELINEARNE VODLJIVOSTI	31
5.3. DIELEKTRIČNI ODZIV	42
<u>6. RASPRAVA</u>	46
<u>7. ZAKLJUČAK</u>	49
<u>8. LITERATURA</u>	50

1. Uvod

α -(BEDT-TTF)₂I₃ je prvi organski materijal koji je na sobnoj temperaturi pokazao gotovo izotropnu vodljivost u molekularnim ravninama i jedan je od najistaknutijih primjera uređenja naboja među dvodimenzionalnim organskim vodičima.

Uređenje naboja najčešće se zamišlja kao lokalizirani alternirajući naboj različitih valencija uređen u kristalnu rešetku. Postavlja se pitanje kakvo je uređenje naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃. Je li sličnije slici lokaliziranog naboja Wignerovog tipa koja je uzrokovana jakim Coulombovim odbijanjem, ili delokaliziranoj slici vala gustoće naboja koja je uzrokovana elektron-fonon interakcijom?

Literatura nije suglasna oko odgovora na to pitanje. Međutim, postoje neke pojave čijom detekcijom bismo mogli razlikovati dvije gore navedene slike. Npr. za konvencionalne VGN tipična je nelinearna vodljivost iznad konačnog polja praga, iznimno velika dielektrična konstanta ($10^7 - 10^9$) nekoliko redova veličine veća od konstante tipične za izolatore (~ 10) te prigušena dielektrična relaksacija čija je temperaturna ovisnost određena disipacijom uslijed slobodnih nosioca.

Da bismo ispitali kakvog je tipa uređenje naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃ istraživali smo odziv na primijenjeno istosmjerno i izmjenično električno polje. Prvo smo mjerili istosmjernu otpornost na različitim temperaturama kako bismo saznali vodljiva svojstva uzorka u metalnoj i izolatorskoj fazi te temperaturu faznog prijelaza. Zatim smo mjerili nelinearnu vodljivost i to četverokontaktom pulsnom tehnikom da bismo izbjegli utjecaj kontakata i grijanje uzorka. Na kraju, izmjerili smo dielektrični odziv koristeći tehniku niskofrekventne dielektrične spektroskopije.

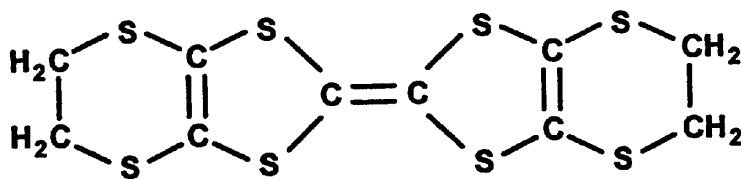
U ovom radu prvo su predstavljena do sada poznata svojstva α -(BEDT-TTF)₂I₃. Zatim je dan pregled teorijskih koncepata koji bi mogli biti korisni pri opisu uređenja naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃. Nakon toga, slijedi opis eksperimentalnih tehnika koje smo koristili u mjerenjima. Na kraju rada je dan pregled izmjerenih rezultata koji su potom diskutirani u svjetlu već postojećih eksperimentalnih i teorijskih spoznaja.

2. Pregled svojstava α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

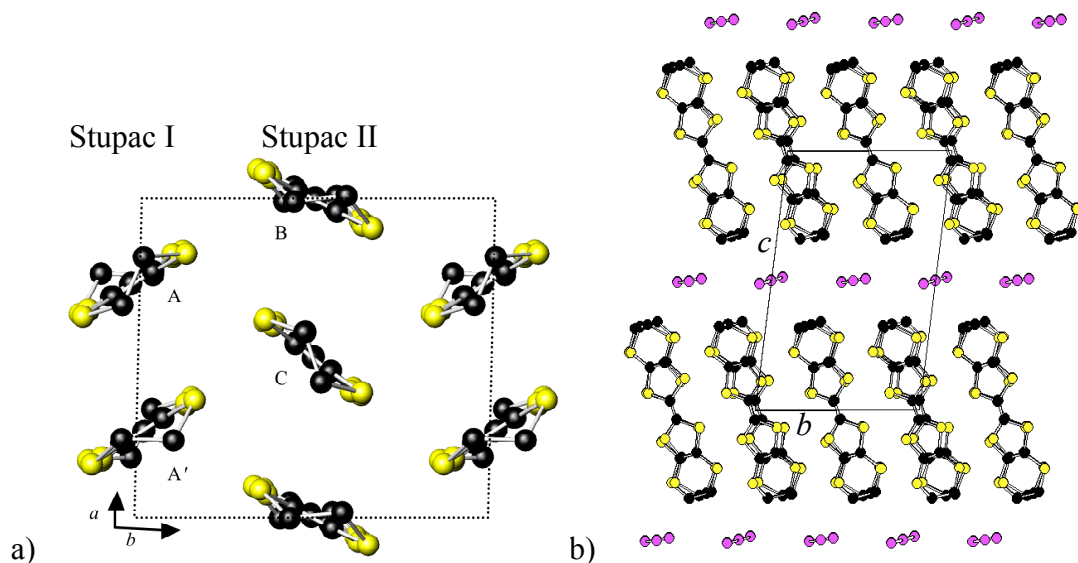
2.1. Kristalografska struktura

BEDT-TTF je skraćeni naziv za molekulu bis(etilenditiol)tetratiofulvalen, kemijske formule $[(\text{CH}_2)_2]_2\text{C}_6\text{S}_8$, prikazanu na slici 2.1.

Jedinična ćelija se sastoji od dva I_3^- aniona i četiri različite BEDT-TTF molekule. Molekule BEDT-TTF su u jediničnoj ćeliji označene slovima A, A', B i C (slika 2.2.a), a razlikuju se po unutarnjoj strukturi molekule, položaju u jediničnoj ćeliji, kutu koji molekula zatvara s kristalografskom osi a ili b . Triklnska kristalografska struktura sastoji se od naizmjeničnih izolatorskih slojeva I_3^- aniona i vodljivih slojeva BEDT-TTF molekula kako je prikazano na slici 2.3.b). Prostorna grupa na sobnoj temperaturi je $P\bar{1}$ s parametrima ćelije $a = 9.211\text{\AA}$, $b = 10.850\text{\AA}$, $c = 17.488\text{\AA}$, $\alpha = 96.95^\circ$, $\beta = 97.97^\circ$, $\gamma = 90.75^\circ$. [1] Sloj BEDT-TTF molekula na sobnoj temperaturi se sastoji od dva stupca (slika 2.2.a). Raspored molekula BEDT-TTF u ab ravnini ima oblik riblje kosti. Položaji molekula u stupcu I označene su s A i A', a u stupcu II s B i C. Stupac I je slabo dimeriziran i sastoji se od kristalografski identičnih molekula, inverzno simetričnih, A i A', dok je stupac II uniformni lanac molekula B i C.



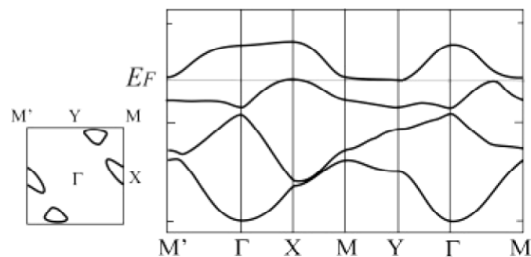
Slika 2.1: Shematski prikaz molekule (BEDT-TTF).



Slika 2.2: a) Shematski prikaz sloja BEDT-TTF molekula u kristalografskoj ravnini ab . Molekule u stupcu I označene su A i A', a molekule u stupcu II B i C. b) Kristalografska struktura sastoji se od naizmjeničnih slojeva I_3 aniona i molekula BEDT-TTF prikazanih u kristalografskoj ravnini bc .

2.2. Elektronska struktura

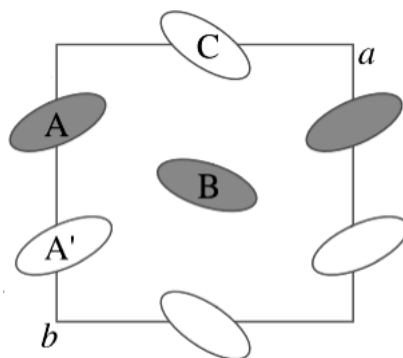
Mori *et al.* su izračunali molekulske orbitale u okvirima proširene Hückelove metode koja daje integrale preklopa najviših popunjenih molekulskih orbitala u modelu čvrste veze. [2] Zaključili su da je α -(BEDT-TTF) $_2I_3$ na visokim temperaturama 2D polumetal. U teorijskoj analizi α -(BEDT-TTF) $_2I_3$ Seo *et al.* [3] su primijenili model čvrste veze na anizotropnu trokutastu 2D rešetku. Dobili su rezultat da su tri vrpce potpuno pune, a jedna vrpca prazna, tj. da se Fermijev nivo nalazi između njih (slika 2.3). To bi značilo da je α -(BEDT-TTF) $_2I_3$ izolator, međutim u stvarnosti se ostvaruje polumetalno stanje zbog male modifikacije strukture vrpce od ostalih integrala preklopa koji nisu dominantni pa zato nisu uzeti u obzir u proračunu. U konačnici se vidi da na svakoj molekuli BEDT-TTF u prosjeku ima +0.5e naboja na sobnoj temperaturi, što znači da je popunjenost vrpce $\frac{3}{4}$. Postoje četiri vrpce u Brillouinovoj zoni, budući da su četiri molekule po jediničnoj ćeliji.



Slika 2.3: Struktura vrpca i Fermijeva površina kao rezultat modela Seo *et al.* [3]

2.3. Uređenje naboja

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da na temperaturi $T_{CO} = 136$ K α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ prolazi kroz fazni prijelaz iz metala u izolator [1, 4] i da se otvara temperaturno ovisni procjep u nabojnom i spinskom sektoru, što znači da je osnovno stanje izolatorsko i dij magnetsko. U početku se nastanak procjeka pripisivao stvaranju vala gustoće naboja (VGN) ili spina [5,6], međutim odsutnost Peierlsove nestabilnosti, koja se vidi u neprisustvu superstrukture u difuznom rendgenskom raspršenju, pokazuje da ipak nije riječ o valu gustoće. Pri niskim temperaturama dolazi do uspostavljanja dvodimenzionalnog uređenja naboja s izraženom modulacijom naboja na BEDT-TTF molekulama i modulacijom integrala preklopa između BEDT-TTF molekula u ab ravnini. U izolatorskoj fazi su primijećene deformacije molekula koje su uzrok preraspodjele naboja tj. da na molekulama A i B ima više naboja od prijašnjih $+0.5e$ po molekuli, a na molekulama A' i C manje naboja od $+0.5e$ po molekuli (slika 2.4). [7]

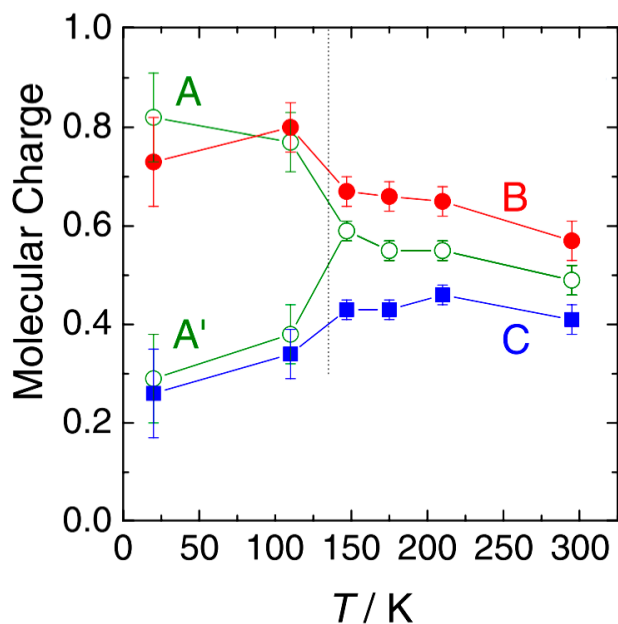


Slika 2.4: Shematski prikaz preraspodjele naboja u ab vodljivoj ravnini u izolatorskoj fazi. Tamni ovali predstavljaju molekule s više naboja, a bijeli ovali molekule s manje naboja. [7]

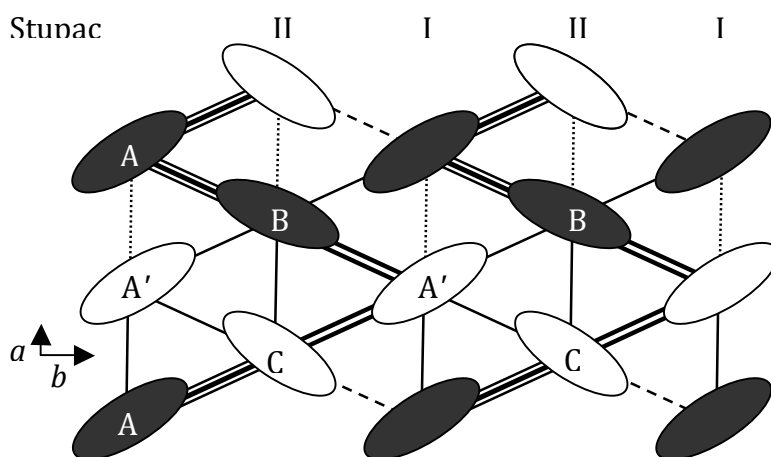
Prvi eksperimentalni dokaz preraspodjele naboja bila su ^{13}C -NMR mjerenja od Takano *et al.* [8] U metalnoj fazi vrijeme relaksacije ima samo jednu komponentu i pokazuje da sve molekule imaju istu gustoću naboja. Međutim, ispod T_{CO} vrijeme relaksacije se sastoji od dvije komponente koje eksponencijalno opadaju na niskim temperaturama. Na niskotemperaturnom ^{13}C -NMR-u se na svakoj relaksacijskoj komponenti pojavljuje tzv. Pakeov dublet. Pakeov dublet se standardno manifestira kao cijepanje rezonantnog signala zbog dipolarne interakcije između atoma ^{13}C . Dva Pakeova dubleta i dvije pridružene relaksacijske komponente ukazuju na postojanje dviju različitih okolina atoma ^{13}C , tj. dviju različitih BEDT-TTF molekula, od kojih jedna ima manje od $+0.5e$ po molekuli, a druga više od $+0.5e$ po molekuli.

Preraspodjela naboja je potvrđena i vibracijskom infracrvenom spektroskopijom. [9,10,11] Frekvencije određenih unutar molekularnih vibracijskih modova BEDT-TTF kristala osjetljive su na oksidacijske brojeve molekula, tj. na količinu naboja na molekuli. [10] Dakle, frekvencije modova omogućuju izračunavanje prosječnog naboja po molekuli. Kod nekih modova opažen je značajan pomak prema nižim frekvencijama, što odgovara povećavanju naboja na molekuli. Primijećeno je da se prelaskom u fazu uređenog naboja frekvencija jednog od takvih vibracijskih modova rascjepi na dvije frekvencije. [9,12] Dakle, nekim molekulama se smanji naboj, a nekima se poveća.

Stvaranje dugodosežnih vodoravnih pruga uređenog naboja istraživali su i Kakiuchi *et al.* pomoću sinkrotronske rendgenske difrakcije. [7] Na osnovu efekta anomalnog raspršenja možemo saznati informaciju o naboju na svakoj molekuli BEDT-TTF u jediničnoj ćeliji (slika 2.5). Već u metalnoj fazi prisutna je mala dugodosežna preraspodjela naboja ($A = A' = 0.49e$, $B = 0.57e$, $C = 0.41e$) i ona ostaje konstantna do T_{CO} . Na faznom prijelazu naglo stvaranje velike preraspodjele naboja ($A = 0.82e$, $A' = 0.29e$, $B = 0.73e$, $C = 0.26e$) dovodi do stvaranja vodoravnih pruga, duž kristalografske b osi, molekula s više naboja (A i B) i molekula s manje naboja (A' i C). Kakiuchi *et al.* su izračunali da se u fazi uređenog naboja pored promjene naboja na molekulama, mijenjaju i integrali preklopa između susjednih BEDT-TTF molekula kako idemo od molekule do molekule (slika 2.6) pa možemo govoriti o valu gustoće naboja i veza.

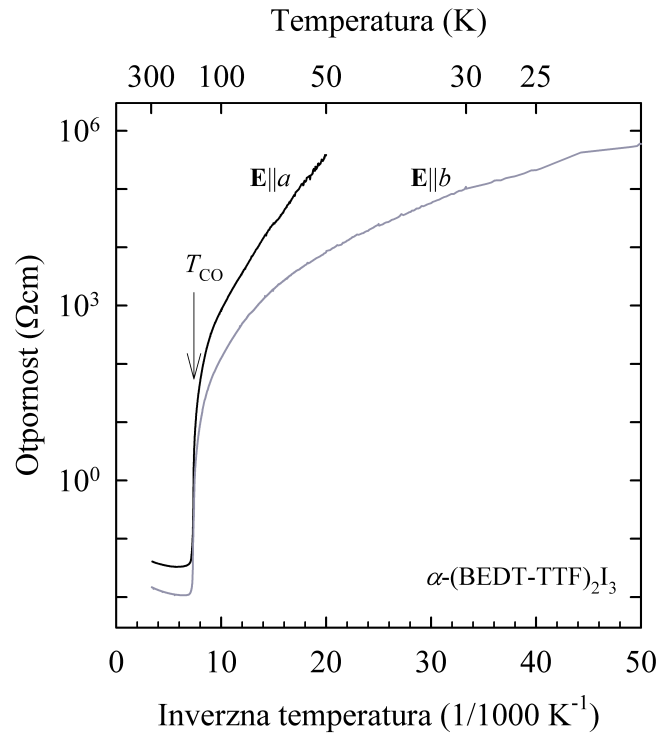


Slika 2.5: Temperaturna ovisnost naboja molekula dobivena anomalnim rendgenskim raspršenjem. [7]



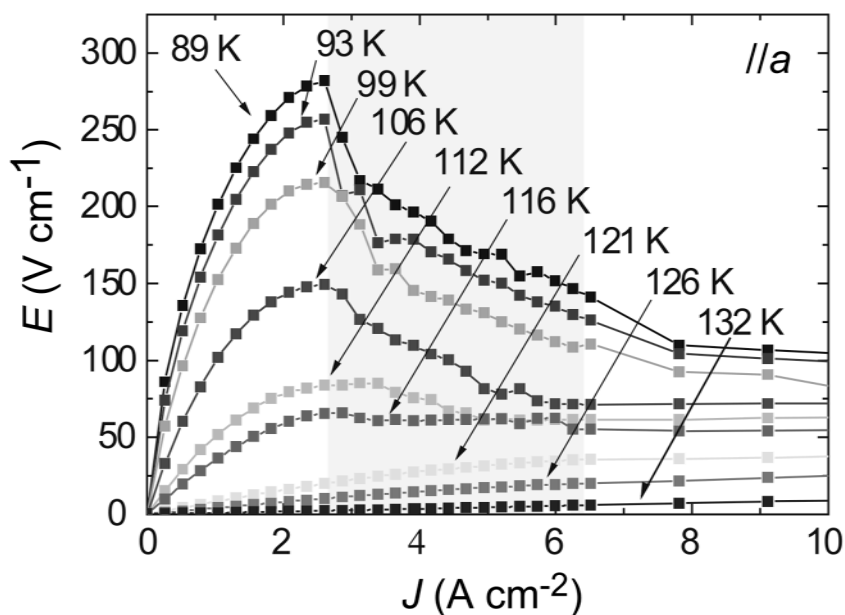
Slika 2.6: Shematski prikaz preraspodjele naboja u vodoravne pruge i integrala preklopa. Crni ovali predstavljaju molekule s više naboja, a bijeli s manje naboja. Debljina linija koje povezuju susjedne molekule označava jačinu integrala preklopa.

Efekti uređenja naboja vidljivi su i u drastičnoj promjeni elektronskih transportnih svojstava. Anizotropnu otpornost u ovisnosti o temperaturi u smjeru osi a i b (slika 2.7) izmjerili su Ivek *et al.* [13] Na faznom prijelazu opažen je značajan pad vodljivosti α -(BEDT-TTF)₂I₃. U izolatorskoj fazi pri oko 50 K u vodljivoj ravnini izmjeren je temperaturno ovisan transportni procjep $2\Delta = 80$ i 40 meV (za a i b smjer). [13]

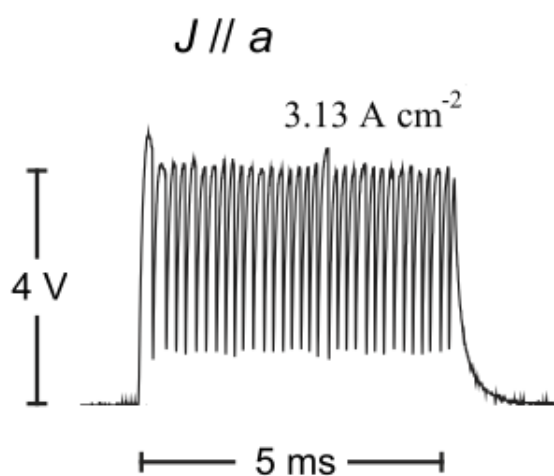


Slika 2.7: Temperaturna ovisnost otpornosti α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ za $\mathbf{E} \parallel a$ i $\mathbf{E} \parallel b$. [13]

Tamura *et al.* su na uzorcima α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ mjerili nelinearnu vodljivost ispod T_{CO} u smjeru sve tri kristalografske osi. [14] Ne samo da je izmjerena velika nelinearna vodljivost, nego je nađena i pojava negativnog diferencijalnog otpora (slika 2.8). U području struja koje daju negativni diferencijalni otpor pojavljuju se i oscilacije napona (slika 2.9). Izmjereni oblik nelinearne vodljivosti kao i negativni diferencijalni otpor nisu tipični za konvencionalni VGN, međutim slične oscilacije napona karakteristične su za VGN.



2.8: Strujno-naponska karakteristika α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ mjerena pulsnom tehnikom u smjeru osi a . Sivi pravokutnik označava područje u kojem se javljaju oscilacije napona. [14]



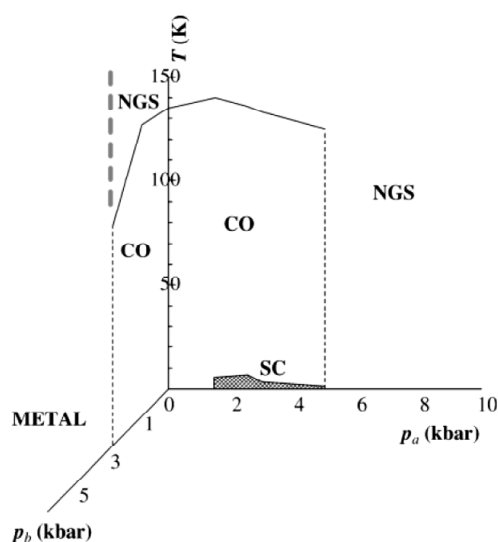
Slika 2.9: Izgled naponskog profila kod pojave oscilacije napona. [14]

Dielektričnu spektroskopiju α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ u ab ravnini radili su Ivek *et al.* i njihova mjerenja ukazuju na prisustvo dielektrične relaksacije koja je slična faznoskoj relaksaciji u konvencionalnim 1D VGN. [13] Tome u prilog idu i mjerenja sinkrotronske rendgenske difrakcije od Kakiuchi *et al.* [7] koja ukazuju na sinusoidalnu modulaciju naboja i veza. Ti rezultati su u skladu s teorijskim modelom Clay *et al.* [15] koji kaže da se na trokutastoj rešetci s uređenjem naboja poput one u

θ -(BEDT-TTF) $_2$ X i α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ pojavljuju vodoravne pruge naboja duž osi b te da je takvo uređenje delokalizirane prirode u obliku vala gustoće naboja i veza (dakle blisko konvencionalnom valu gustoće), a ne potpuno lokalizirano Wignerovog tipa. Wignerov kristal i val gustoće naboja će biti objašnjeni u sljedećem poglavlju.

2.4. Svojstva pod tlakom

Organski vodič α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ komprimiran duž različitih kristalografskih osi pokazuje razne tipove elektronskih faza (slika 2.10). Na niskim temperaturama, elektronsko stanje uzorka se mijenja od izolatorskog uređenja naboja pri malom tlaku duž osi a (ispod 1.5 kbar) do poluvodiča s uskim procjepom pri velikom tlaku duž osi a (iznad 5 kbar). Između tih dvaju stanja pojavljuje se supravodljivo stanje ispod temperature $T_C = 7$ K. S druge strane pod tlakom duž osi b uzorak se ponaša kao tipičan kvazi-2D metal. Pri tom je otpornost neovisna o temperaturi, međutim mjerenja Hallovo efekta istovremeno pokazuju jaku temperaturnu ovisnost mobilnosti i broj nosilaca. [16]



Slika 2.10: Fazni dijagram α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ pri tlaku u smjeru a osi i b osi. CO označava fazu uredjenog naboja (eng. *charge order*), SC supravodljivost (eng. *superconductivity*), a NGS poluvodič s uskim procjepom (eng. *narrow gap semiconductor*). [16]

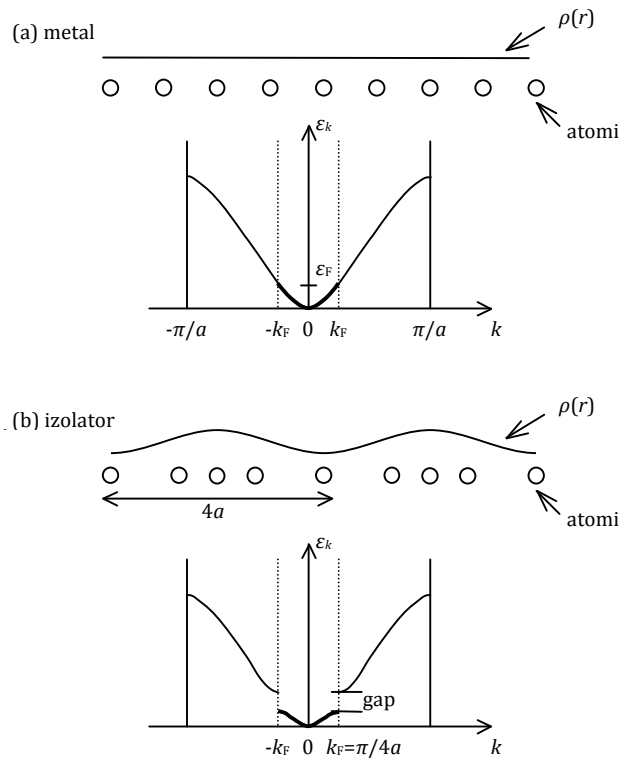
3. Uređenje naboja

3.1. Uređenje itinerantnih nosioca naboja u 1D: Val gustoće naboja

Pri niskim temperaturama vodljivi sustavi s jako anizotropnom strukturom vrpce zbog korelacijskih efekata prelaze u razna kolektivna elektronska stanja poput supravodljivosti ili vala gustoće naboja, ovisno o tome koje interakcije prevladavaju.

Prije nego što pređemo na izolatorska osnovna stanja koja su posljedica jakih Coulombovih interakcija među elektronima, promotrimo prvo relativno jednostavan slučaj u kojem prevladava elektron-fonon interakcija. 1955. godine Peierls je previdio da jednodimenzionalni elektronski plin vezan na kristalnu rešetku ne može biti stabilan na niskim temperaturama. Osnovno stanje tog sustava nije metalno nego ima jednočestični procjep u spektru. Pojavljuje se kolektivno osnovno stanje koji se može opisati parovima elektrona i šupljina udaljenih za dvostruki Fermijev vektor $2k_F$. Gustoća naboja takvog sustava mijenja se sinusoidalno s vektorom modulacije $2k_F$. Sada ćemo objasniti jednostavan jednodimenzionalni model i pokazati njegova elektrodinamička svojstva.

Krenimo od jednodimenzionalnog metala konstante rešetke a na niskoj temperaturi. U odsutnosti elektron-elektron ili elektron-fonon interakcije osnovno stanje takvog sustava odgovara jednostavnoj situaciji prikazanoj na slici 3.1 - elektroni popunjavaju sva najniža stanja do Fermijeve energije E_F bez utjecaja na rešetku tj. položaji atoma u kristalu su ekvidistantni.



Slika 3.1: Prikazan je jednodimenzionalni (1D) metal s četvrtopunjenom vrpcom (a) i 1D izolator s valom gustoće naboja koji se formira ispod Peierlsovog prijelaza (b).

U prisutnosti elektron-fonon interakcije postaje energetski povoljnije uvesti sinusoidalno izobličenje kristalne rešetke. Nova periodičnost pozitivno nabijene ionske rešetke (superrešetka) u pozadini elektronskog plina direktno utječe na strukturu elektronskih vrpca - uvođenjem takve superrešetke kao smetnje otvara se procjep na Fermijevoj plohi (slika 3.1). To znači da će se energija elektrona uz Fermijevu plohu smanjiti pa će se i cijela unutrašnja energija elektronskog plina smanjiti.

Energetski procjep na Fermijevoj plohi k_F nastaje na vektoru nove recipročne rešetke $\pi/4a$. Kolektivno osnovno stanje se formira spajanjem elektron-šupljina parova s različitih strana Fermijeve plohe, koji su u impulsnom prostoru razmaknuti za $2k_F$. Zato se Peierlsov prijelaz zove i $2k_F$ prijelaz.

Do spomenutog prijelaza će doći samo ako je ukupna promjena energije negativna. Budući da se energija elektrona uz Fermijevu energiju smanjila, smanjio se

i elektronski doprinos ukupnoj energiji. Za male pomake rešetke, može se pokazati da je jednočestični procjep Δ proporcionalan amplitudi malog pomaka rešetke u , a da je smanjenje energije elektronskog plina proporcionalno $-u^2 \ln u$. [17] Pri tom je povećanje unutrašnje energije rešetke proporcionalno s u^2 , tako da se ukupna unutrašnja energija smanji. Dakle, jednodimenzionalni metal s ekvidistantnim čvorovima rešetke je nestabilan na statičke $2k_F$ deformacije perioda $\lambda = 2\pi/2k_F$.

Varijacija gustoće elektronskog naboja $\rho(x)$ je nejednolika i sinusoidalna u prostoru s valnom duljinom koja odgovara valnoj duljini ionske superrešetke $\lambda = \pi/k_F$. Na temperaturi 0 K možemo pisati:

$$\rho(x) \approx \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi(x))$$

gdje je ρ_0 uniformna gustoća. Nastalo stanje naziva se val gustoće naboja (VGN). Prostorna varijabla x je u smjeru prostiranja $2k_F$ valnog vektora VGN-a. Amplituda oscilatornog dijela ρ_1 određuje veličinu elektronskog procjepa i pomak čvorova kristalne rešetke, a prostorno ovisna faza $\phi(x)$ opisuje deformaciju VGN-a.

Valna duljina vala gustoće naboja, izražena u pojmovima originalne konstante rešetke a , dana je s $\lambda = \pi/k_F = Na$. Ako je N cjelobrojan valna duljina vala gustoće naboja je višekratnik valne duljine osnovne rešetke pa dobivamo sumjerljiv val gustoće naboja. Ako N nije cjelobrojan, dobivamo nesumjerljiv VGN.

Iznad temperature Peierlsovog prijelaza T_P sustav se ponaša kao metal, a ispod temperature Peierlsovog prijelaza kao poluvodič s temperaturno ovisnim procjepom $\Delta(T)$. Ispod temperature prijelaza elektroni više neće moći lako preskakivati u viša slobodna stanja. Jednočestična vodljivost ovisit će o vjerojatnosti preskakanja stvorenog procjepa za pojedini elektron. Doći će do termalnih pobuđenja i poznatog poluvodičkog ponašanja.

Teorija srednjeg polja za 1D lanac daje konačnu temperaturu faznog prijelaza:

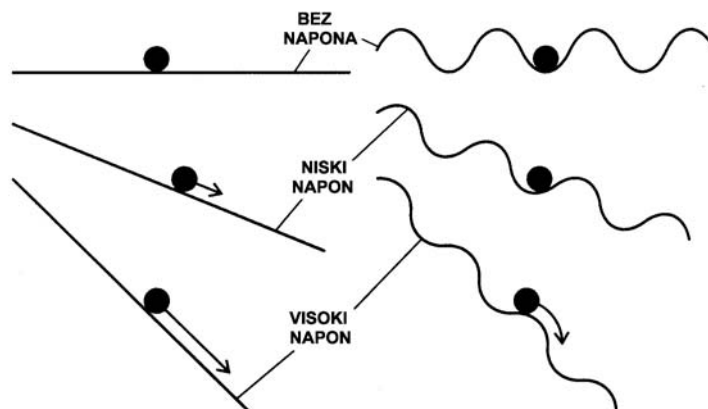
$$T_P = \epsilon_F e^{-1/\Lambda}$$

gdje je Λ bezdimenzionalna konstanta elektron-fonon vezanja. Međutim uključivanje fluktuacija pomiče T_P na apsolutnu nulu. Treba primjetiti da se realni materijali u kojima se opaža VGN mogu modelirati kao 3D sistemi vezanih lanaca (kvazi-1D sistemi) u kojima dugodosežne Coulombove sile omogućuju međulančano vezanje koje vodi na pojavu faznog prijelaza na konačnoj temperaturi.

3.1.1. Svojstva vala gustoće naboja: Nelinearna vodljivost

Već je Frölich 1955. korištenjem jellium modela predvidio postojanje valova gustoće naboja koji bi se u odsutnosti zapinjanja i prigušivanja mogli gibati bez disipacije. U realnom slučaju VGN je vezan za pozitivnu pozadinu (superrešetku i nečistoće), no pod određenim uvjetima može kolektivno prenositi električnu struju. Naime, ukoliko na VGN djelujemo dovoljno jakim električnim poljem, masivan kondenzat VGN-a može se otkaciti od pozadine (rešetke) i prenositi električnu struju. Energija zapinjanja i polje potrebno za oslobađanje, ovise o karakteristikama samog vala gustoće naboja.

Dinamiku sumjerljivog VGN-a možemo opisati 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. Ako na krajeve materijala nametnemo istosmjerni napon tj. polje, ono će prouzročiti nagib osnovnog potencijala (slika 3.2).



Slika 3.2: Lijevo je prikazana klasična nabijena čestica u vanjskom električnom polju, a desno VGN kao klasična čestica u sinusoidalnom potencijalu rešetke i vanjskom električnom polju.

Razmotrimo taj model i matematički. Jednadžba čestice analogna je onoj za prigušeni harmonički oscilator:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + eKV_0 \sin Kx = -eE$$

Ovdje je m^* je efektivna masa čestice, x njezin pomak, γ konstanta gušenja, V ukupni potencijal, V_0 poludubina osnovnog sinusoidalnog potencijala valnog vektora K , e naboj elektrona, a E vanjsko električno polje.

Kada je vanjsko električno polje dovoljno veliko da više nema lokalnih minimuma u ukupnom potencijalu (kada su sve derivacije $d^i x/dt^i$ jednake nula), VGN se otkaçi od pozitivne pozadine te počinje proklizavati i voditi struju. Tako dobivamo tzv. polje praga (eng. *threshold field*):

$$E_T = KV_0.$$

Na poljima manjim od E_T samo jednočestična vodljivost doprinosi ukupnoj vodljivosti. Iznad E_T kondenzat proklizava te se tako povećava ukupna vodljivost. Vodljivost je ispod polja praga samo jednočestična, a iznad i kolektivna. Odlika kolektivne vodljivosti je da njezina veličina ovisi o primijenjenom polju. To znači da je vođenje električne struje nelinearno, to jest neohmsko. Doprinos VGN-a električnoj struji možemo procijeniti u stacionarnom slučaju ($d^2x/dt^2 = 0$):

$$\gamma \frac{dx}{dt} + eKV_0 = eE$$

$$\gamma v = -eE_T + eE$$

$$\text{za } E \geq E_T: j_{VGN} = e\rho_0 v = \frac{e^2 \rho_0}{\gamma} (E - E_T)$$

Za nesumjerljivi VGN, zapinjanje o rešetku je infinitezimalno malo budući da periodi VGN-a i rešetke nisu kompatibilni pa ne postoji jasan prostorni minimum njihove interakcije. Ukupna energija vala gustoće je zbroj dva člana, jednog koji opisuje elastičnu energiju uslijed deformacije vala gustoće naboja E_E , te drugog koji daje samu energiju zapinjanja na nečistoće E_P . Budući da su nečistoće nasumično raspoređene unutar kristala, val gustoće će prostornom promjenom faze bolje "pristati" uz njih, te tako smanjiti svoju energiju. U tom slučaju postaje dominantno zapinjanje na nasumično raspoređene nečistoće, što rezultira malim poljem praga; tipično $E_T \sim 10$ mV/cm na 10 K, $E_T \sim 100$ mV/cm na 100 K. [17, 18]

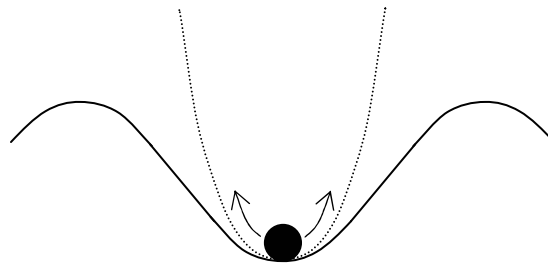
Ukoliko je val sumjerljiv, on će zapinjati na pravilnu superrešetku, kojoj jako dobro "pristaje". Očito je takvo zapinjanje puno pravilnije i jače pa možemo

pretpostaviti da će energija vezanja biti puno veća. U tom slučaju nema potrebe prilagođavanja faze, pa ukupna energija ima samo jedan član, to jest energiju zapijanja E_p . Također treba primijetiti da veliku ulogu igra i parametar $N = \lambda/a$, koji je omjer valnih duljina vala gustoće i rešetke. Za manji N efekt zapijanja bi trebao biti veći. Kod $N = 2$ val je opisan samo amplitudom. U slučaju $N = 3$ postaje važna faza i dominantno je sumjerljivo zapijanje. Za $N \geq 4$, što je čest slučaj u realnim materijalima, zapijanje za pravilnu superrešetku se smanjuje, a dominantno postaje zapijanje za nečistoće.

3.1.2. Svojstva vala gustoće naboja: Dielektrični odziv

Val gustoće naboja utječe i na dielektrična svojstva materijala. Budući da je VGN relativno slabo zakačen za rešetku, mala električna polja prouzročit će velike pomake naboja, te će njegova dielektrična konstanta biti vrlo velika. Mjerenjima se uistinu utvrdilo da je dielektrična konstanta i do šest redova veličine veća od one za poluvodiče.

Izmjenični napon će prouzrokovati njihanje potencijala, pa time i njihanje čestice oko lokalnog minimuma (slika 3.3).



Slika 3.3: Nabijena čestica titra oko minimuma statičkog potencijala zbog prisustva vanjskog oscilirajućeg napona.

Česticu promatramo u potencijalnoj jami u blizini ishodišta. Budući da nas zanimaju mali oscilatorni pomaci, derivirani potencijal razvijamo u red:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + eKV_0 \sin Kx = -eE$$

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

Ako vanjsko električno polje titra s određenom frekvencijom ω i amplitudom E_0 , stacionarno rješenje diferencijalne jednačbe gibanja čestice je iste frekvencije ω i amplitude x_0

$$E(\omega) = E_0(\omega)e^{-i\omega t} \Rightarrow x(\omega) = x_0(\omega)e^{-i\omega t}$$

$$x_0(\omega) = \frac{-eE(\omega)}{-m^* \omega^2 - i\gamma\omega + eK^2V_0}$$

Kada se uzme u obzir relacija koja povezuje lokalno električno polje E i polarizaciju P , te relacija koja povezuje polarizaciju P i prosječnu gustoću nabijenih čestica u materijalu ρ_0 , dobije se relacija za dielektričnu funkciju $\varepsilon(\omega)$:

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

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

gdje je ε_0 permeabilnost vakuuma.

Ukoliko koristimo oznake

$$\omega_p^2 = \frac{eK^2V_0}{m^*}$$

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

$$\tau_0 = \frac{\gamma}{m^* \omega_p^2}$$

izraz poprima jednostavniji oblik

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

gdje je ω_p karakteristična frekvencija zapinjanja, τ_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 velikog prigušenja, $\gamma / m^* \gg \omega_p$ izraz za dielektričnu funkciju dodatno se pojednostavljuje u Debyeovu aproksimaciju:

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

Nesumjerljivi VGN koji zapinje na nasumično raspoređenim nečistoćama može se opisati generaliziranom Debyeovom funkcijom

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (1 - \alpha) \leq 1$$

i ima veliku jakost dielektričnog odziva $\Delta\varepsilon$. U eksperimentu na frekvencijama ispod 1 MHz vidi se široki relaksacijski mod centriran na $\tau_0^{-1} = (V_0\rho_0^2/\sigma)^{-1}$. Gušenje τ_0^{-1} je proporcionalno vodljivosti $\sigma(T)$ pa je zato ovisno o temperaturi.

3.2. Uređenje naboja u prisustvu Coulombove interakcije: Wignerov kristal

Do sada smo promatrali samo elektron-fonon interakciju da bismo objasnili prijelaz iz metala u VGN. Pri tom nismo uzimali u obzir elektron-elektron interakciju. Međutim, upravo je Coulombova interakcija među elektronima zaslužna za mnoge fenomene, poput visokotemperaturne supravodljivosti, Mottovog izolatora i uređenja naboja.

Jedan od najranijih primjera koji demonstrira važnost elektron-elektron interakcije je rijetki elektronski plin. E. Wigner je 1934. godine predvidio da će se elektronski plin kristalizirati i formirati rešetku ako je gustoća manja od određene kritične vrijednosti. [19] Kada bi se elektroni ponašali kao klasične čestice, interakcija pri malim gustoćama bile bi zanemarive jer male gustoće znače velike razmake između elektrona, a budući da interakcije opadaju s udaljenošću (s inverznom udaljenošću za Coulombov zakon, a eksponencijalno ako imamo zasjenjenje), mogu se zanemariti ili računati perturbativno.

Međutim, elektroni su kvantne čestice, a kvantna teorija daje fundamentalno drugačije rezultate. Ako je prosječna gustoća elektrona n , to znači da je prosječna udaljenost između elektrona $a \sim n^{-1/3}$. Tipična skala potencijalne energije za Coulombske interakcije je $E_{\text{Coulomb}} \sim e^2/a$. Kinetička energija je uvijek $E_{\text{kin}} = k^2/2m$, ali za elektrone kao fermione bitne su samo vrijednosti impulsa uz Fermijevu površinu.

Fermijev vektor možemo procijeniti preko gustoće elektrona kao $\propto \hbar/a$. Tada je kinetička energija reda veličine $E_{\text{kin}} \sim \hbar^2/(2ma^2) \propto 1/a^2$. Dobivamo da na malim gustoćama n (velikim udaljenostima a) dominantan doprinos ukupnoj energiji dolazi od interakcijskog člana.

Osnovno stanje elektronskog sustava male gustoće je izolatorski elektronski kristal, tzv. Wignerov kristal. Kvantne Monte Carlo simulacije su pokazale da homogeni 3D elektronski plin kristalizira u prostorno centriranu kubičnu rešetku konstante rešetke $a = 106r_b$ (r_b je Bohrov radijus), a da 2D elektronski plin kristalizira u trokutastu rešetku konstante $a = 35r_b$. U 1D sustav kristalizira u raspored jednako udaljenih lokaliziranih elektrona.

Vidimo da elektron-elektron interakcija ima važnu ulogu u uređenju naboja rijetkog elektronskog plina. U gušćim elektronskim sustavima, elektron-elektron interakcija postaje kompliciranija.

U sustavima poput α -(BEDT-TTF)₂I₃ javlja se modulacija naboja koju zovemo uređenje naboja ili skraćeno CO (eng. *charge ordering*). Ona je poput Wignerovog kristala i potječe od jakog Coulombovog odbijanja na istom mjestu U . Prema tome, CO najčešće zamišljamo kao alternirajući lokalizirani naboj različitih valencija uređen u kristalnu rešetku.

Razna uređenja naboja (CO) s preraspodjelom naboja pronađena su u organskim vodičima (poput α -(BEDT-TTF)₂I₃) koji su karakterizirani različitim anizotropnim mrežama. Ti sustavi imaju četvrt popunjenu vodljivu vrpcu i zbog toga niti veliko Coulombovo odbijanje na istom položaju U u odnosu na integral preskoka elektrona t nije dovoljno da promijeni osnovno stanje iz metalnog u izolatorsko. Da bi stabilizirali fazu poput Wignerovog kristala potrebne su Coulombova interakcija među različitim položajima V . [20] Iako se čini da karakteristike uređenja naboja (CO) direktno upućuju na potpuno lokaliziran alternirajući naboj, neka teorijska [15] i eksperimentalna [13] istraživanja osporavaju ovaj konvencionalan pogled i ukazuju da bi delokalizirana slika VGN-a mogla biti prikladnija u opisu ovog uređenja naboja.

4. Eksperimentalno istraživanje faze uređenja naboja

4.1. Uzorak

Monokristali α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ orijentirani su koristeći infracrvenu spektroskopiju u laboratoriju 1. Physikalisches Institut Sveučilišta u Stuttgartu. [13] Monokristali su zatim izrezani u štapičaste oblike duž kristalne osi a da bismo osigurali homogeni tok struje \mathbf{j} kroz uzorak, $\mathbf{j} \parallel a$, za električno polje $\mathbf{E} \parallel a$. Dimenzije uzorka su $1.6 \times 0.4 \times 0.03 \text{ mm}^3$. U Laboratoriju za dielektričnu spektroskopiju i magnetotransport Instituta za fiziku na uzorak su ugljikovom pastom spojene četiri zlatne žice za strujne i naponske kontakte (slika 4.1) tako da je električno polje orijentirano $\mathbf{E} \parallel a$. Pri tom smo vodili računa da na strujnim kontaktima ugljikova pasta prekrije i rubove uzorka za što bolji tok struje kroz uzorak. Zlatne žice su zatim srebrnom pastom spojene na središnje vodiče koaksijalnih kabela na nosaču.

4.2. Nosač i kontrola temperature

Nosač je predviđen za četverokontaktno mjerenje otpora i dvokontaktno mjerenje dielektrične spektroskopije. Građen je tako da su provučena četiri koaksijalna kabela koja se koriste kao vodiči za strujne i naponske kontakte. Štitovi koaksijalnih kabela su međusobno kratko spojeni na dnu nosača. Grijač je napravljen od žice od manganina opletene tkaninom. Na nosaču se nalazi baždareni termometar Pt-100 čiji se otpor mjeri četverokontaktno.



Slika 4.1: Fotografija uzorka sa zlatnim žicama.

Mjerenja su rađena u dvostrukom staklenom kriostatu (tekući dušik – tekući helij). U vanjskoj posudi nalazi se tekući dušik u kojeg je uronjen helijev kriostat koji je ispumpan na difuzijski vakuum ($3 \cdot 10^{-6}$ mbar), a u njemu se nalazi tekući helij (ukoliko želimo ići na temperature ispod 77 K). Vanjski i unutarnji lonac preplavljeni su plinom helija. U unutrašnjem loncu nalazi se nosač, a plin helija u unutrašnjem loncu spojen je na povratnu liniju.

Željena temperatura postiže se temperaturnim kontrolerom LakeShore 340 koji mjeri temperaturu na uzorku pomoću termometra i kontrolira snagu grijača. Promjenom tlaka para helija u vanjskom loncu dodatno se kontrolira izmjena topline između uzorka i kriogene tekućine. Tlak helija u vanjskom loncu mijenja se otpumpavanjem ili puštanjem helija iz povratne linije pomoću dva odvojena ventila.

Zbog geometrije nosača prisutan je mali toplinski gradijent između termometra i uzorka (do oko 0.1 K). Zbog tog gradijenta može se desiti da na nominalno istoj temperaturi za različite snage grijanja uzorak ima različitu stvarnu temperaturu. U slučaju da želimo fino stabilizirati temperaturu reguliramo tlak helija u vanjskom loncu tako da se snaga grijača ne mijenja značajno s vremenom (tipično se mijenja između 100 i 200 mW u periodu od 30 min).

4.3. Istosmjerna otpornost

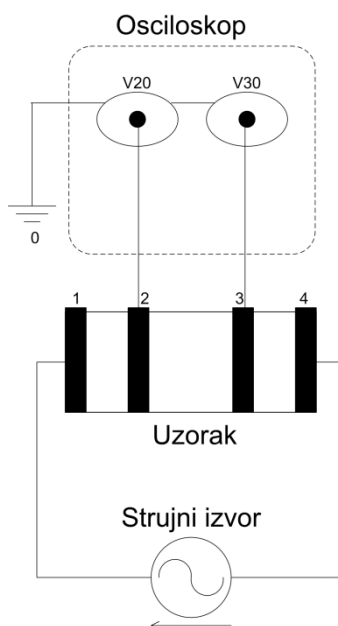
Ovisnost otpornosti uzorka o temperaturi mjerena je četverokontaktnom metodom od sobne temperature do 50K standardnom istosmjernom tehnikom. Kroz uzorak se pusti struja I i na naponskim kontaktima se mjeri pad napona U . No mjereni napon U ima osim ohmskog doprinosa IR i dodatni član U_0 zbog sistematske pogreške instrumenta i termoelektričnog efekta na kontaktima uzorka, $U = IR + U_0$. Zbog toga se otpor mjeri tako da se prvo kroz uzorak pušta struja pozitivnog polariteta I i pritom mjeri pad napona na uzorku U_+ (koji je pozitivan broj), a zatim struja suprotnog polariteta $-I$ i napon U . (negativan broj). Otpor uzorka tada je dan izrazom $R = (U_+ - U_-) / 2I$.

Istosmjerni strujni izvor Keithley 220 i voltmetar Keithley 181 (unutarnjeg otpora 1 G Ω) korišteni su za mjerenje do 10 M Ω s točnošću do 1%. Za mjerenje otpora većih od 10 M Ω voltmetar Keithley 181 zamijenjen je elektrometrom Keithley 617 (unutarnjeg otpora 200 T Ω). Međutim, taj postav ima jako dugu vremensku

konstantu RC . Unutarnji kapacitet elektrometra je $C \sim 1$ nF, a otpor uzorka ispod 70 K je $R > 10$ G Ω što rezultira vremenom mjerenja jedne točke reda minute. Sva mjerenja vršena su u tzv. linearnom režimu, tako da je pad napona na naponskim kontaktima uzorka uvijek bio manji od 2 mV, što odgovara polju od 40 mV/cm. Kao što će se vidjeti, na taj način smo osigurali da nema nelinearnih doprinosa vodljivosti. Kontrolom kontakata utvrdili smo da imamo dobar protok struje kroz uzorak tijekom cijelog mjerenja. Naime, neugniježđeni (eng. *unnested*) napon, koji pokazuje koliko nepravilno struja teče kroz uzorak, mjeri se tako da se strujni izvor spaja na kontakte 1 i 2 (na slici 4.2), a voltmetar na kontakte 3 i 4 (ili obrnuto), na svim temperaturama je iznosio oko 11% pada napona mjerenog četverokontaktnom metodom.

4.4. Pulsno mjerenje nelinearne vodljivosti

Pulsna mjerenja uz pomoć strujnog izvora rađena su četverokontaktnom metodom. Na strujne kontakte (označene s brojevima 1 i 4 na slici 4.2) spojen je strujni izvor Keithley 6221 koji je korišten za generiranje kratkih pravokutnih strujnih pulseva. Na naponske kontakte (označene brojevima 2 i 3 na slici 4.2) spojen je osciloskop Tektronix TDS 3014C za mjerenje pada napona na uzorku u vremenu. Svi instrumenti dijele zajedničku zemlju kroz napajanje. Iz struje i napona lako izračunamo vodljivost uzorka. Način mjerenja prikazan je slikom 4.2.



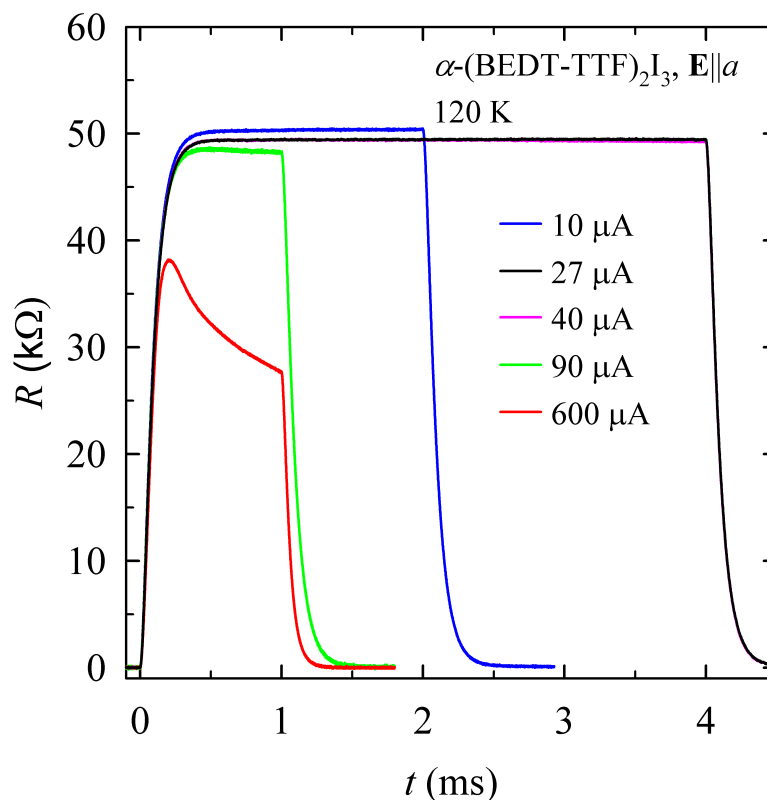
Slika 4.2: Shema pulsno mjerenja strujnim izvorom. Strujni kontakti na uzorku označeni su brojevima 1 i 4, a naponski kontakti brojevima 2 i 3.

Štitovi na koaksijalnim priključcima kanala osciloskopa su uzemljeni. Zbog toga nije moguće direktno mjeriti pad napona na uzorku koristeći samo jedan kanal osciloskopa (štit spojimo na naponski kontakt 3, a središnji vodič na naponski kontakt 2) jer bi tada jedan od kontakata (u ovom slučaju kontakt 3) bio uzemljen pa dio struje ne bi tekao kroz uzorak nego bi curio u zemlju.

Problem je riješen tako da je naponski kontakt 2 spojen na jedan kanal osciloskopa (na kojem smo mjerili pad napona između kontakta 2 i zemlje, V_{20}), a naponski kontakt 3 na drugi kanal osciloskopa (na kojem smo mjerili pad napona između kontakta 3 i zemlje, V_{30}). Matematičkim programom ugrađenim u osciloskop dobiven je pad napona između naponskih kontakata 2 i 3 oduzimanjem dvaju mjerenih signala, $V_{23} = V_{20} - V_{30}$.

Da bismo smanjili šum tako dobivenog signala, potrebno je uzeti srednju vrijednost što većeg broja uzastopnih pulseva. Međutim, da bi stanje kriostata ostalo nepromijenjeno između uzastopnih mjerenja, poželjno je da vrijeme trajanja mjerenja bude što kraće. Kao što će niže biti objašnjeno, pravokutni su pulsevi trajanja 1 ms s pauzom između pulseva od 499 ms. Odabrano je da se usrednjavanje vrši mjerenjem 128 uzastopnih pulseva što znači da je mjerenje za svaku struju trajalo ukupno 64 sekunde. To je bilo dovoljno dugo da se smanji šum, a dovoljno kratko da se pri tom ne promijene uvjeti u kriostatu. Konačni napon određen je računanjem srednje vrijednosti napona unutar pulsa u periodu od 0.1 ms (500 točaka).

Mjerenja su rađena na fiksima temperaturama u području od 115 K do 136 K, što odgovara otporima od 90 k Ω do 1.5 k Ω u linearnom režimu na malim poljima.



Slika 4.3: Oblici pulseva na osciloskopu za različite jakosti struje i duljine pulseva. Prikazana je vremenska ovisnost napona podijeljenog sa strujom koju daje strujni izvor.

Strujni izvor programiran je da šalje pravokutne pulseve. Na slici 4.3 prikazan je pad napona na osciloskopu normiran na jakost struje za nekoliko različitih pulseva na temperaturi 120 K. Uočavamo da su dijelovi pulsa u kojima napon raste od 0 do maksimalne vrijednosti eksponencijalno deformirani. Karakteristično vrijeme porasta (eng. *rise time*) τ , koje opisuje brzinu uspostavljanja struje kroz uzorak, povećava se kako se povećava otpor ili efektivni kapacitet kruga, $\tau = R \cdot C$. Budući da vrijeme porasta ovisi o otporu uzorka, posredno ovisi i o temperaturi, a na 120 K (oko 50 k Ω) iznosi oko 0.2 ms. Trajanje pravokutnog pulsa dakle mora biti duže od 0.2 ms.

Na slici 4.3 uočavamo i da se na višim strujama (40 μA , 90 μA), nakon što se uspostavi maksimalna vrijednost napona, pojavljuje blagi pad napona u vremenu. Taj efekt je još izraženiji kod izrazito visokih struja (600 μA) gdje se već unutar vremena porasta vidi nagli pad napona. Razlog pada napona s vremenom je grijanje. Dakle, unutar pulsa uzorak se zagrijava, smanjuje mu se otpor, što rezultira smanjenjem

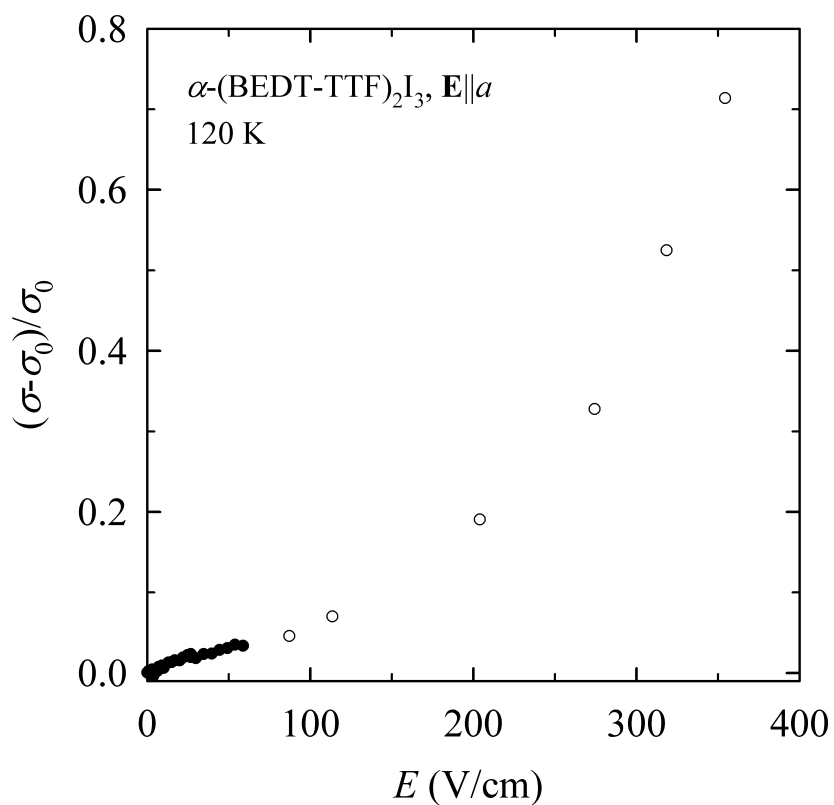
napona na osciloskopu u vremenu. Za naš uzorak grijanje se u pravilu primjećuje na snagama iznad $150 \mu\text{W}$, a očituje se kao značajna deformacija oblika naponskog pulsa. Stoga ta mjerena nisu uzeta u obzir pri određivanju nelinearne specifične vodljivosti σ . Na slici 4.4 kao primjer pokazujemo ovisnost relativne specifične vodljivosti $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ o polju na 120 K. Prazni krugovi prikazuju mjerenja pod utjecajem grijanja. Slična provjera obavljena je na svim ostalim temperaturama. Sada slijedi nekoliko riječi o grijanju.

Toplina koja se razvija pri prolasku električne struje kroz uzorak naziva se Jouleova toplina. Proizvedena toplina Q proporcionalna je kvadratu struje I , otporu R i vremenu t kroz koje struja teče kroz otpor, $Q = I^2 R t$. Ukoliko kroz vodič pustimo veliku struju, Jouleova toplina se ne može disipirati kroz površinu uzorka, što rezultira grijanjem uzorka. Otpor uzorka u poluvodičkoj fazi jako ovisi o temperaturi i smanjuje se s povećanjem temperature.

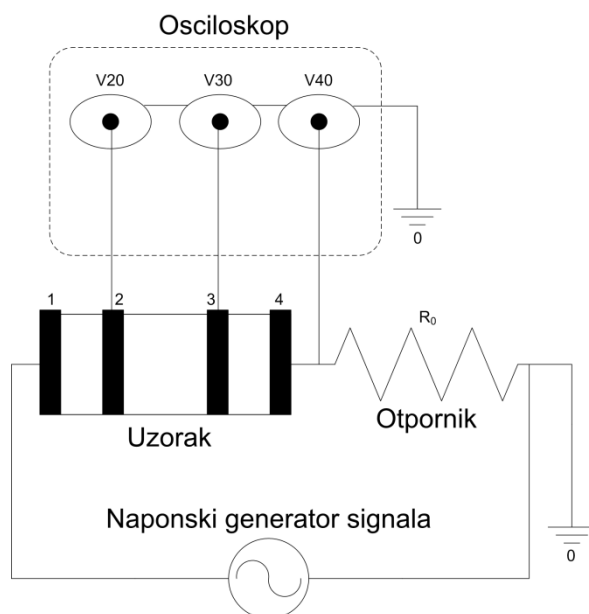
Efekti Jouleovog grijanja su na prvi pogled slični onima koji se očekuju u mjerenju nelinearne vodljivosti usljed gibanja VGN-a. Stoga, sličnosti između pojava uzrokovanih proklizavanjem VGN-a i Jouleovog grijanja mogu dovesti do zabune. Srećom, postoji jedna ključna razlika: termalni procesi su mnogo sporiji od električnih; zato mjerenja odziva u vremenskoj domeni omogućuju razlikovanje ovih dvaju fenomena.

Grijanje se ne može detektirati mjerenjem temperature u blizini uzorka jer je distribucija struje u uzorku nehomogena. Tehnika za prevenciju Jouleovog grijanja u mjerenjima pri visokom polju je mjerenje kratim pulsevima i pri tom praćenje odgovora na osciloskopu kako se ponaša u vremenu. Za pravokutne pulseve s kratkim vremenom porasta (eng. rise time) Jouleovo grijanje je zanemarivo ako je odgovor neovisan o vremenu. U slučaju da napon na osciloskopu pada u vremenu – uzorak se grije.

Konačno, kako bismo bili sigurni da je željena struja uspostavljena, a da pri tom izbjegnemo grijanje, koristili smo kratke pravokutne pulseve duljine 1 ms s pauzom između pulseva od 499 ms (2 pulsa u sekundi).



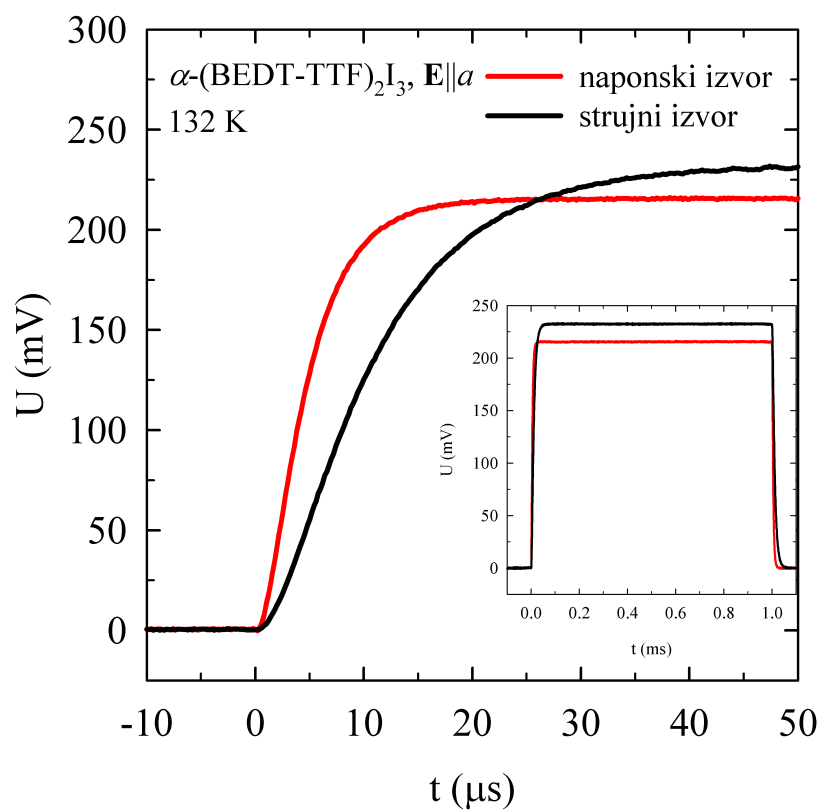
Slika 4.4: Relativna promjena vodljivosti uzorka α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ za $\mathbf{E} \parallel a$ na 120 K. Puni krugovi prikazuju mjerenja bez grijanja, a prazne točke prikazuju mjerenja u prisustvu Jouleovog grijanja.



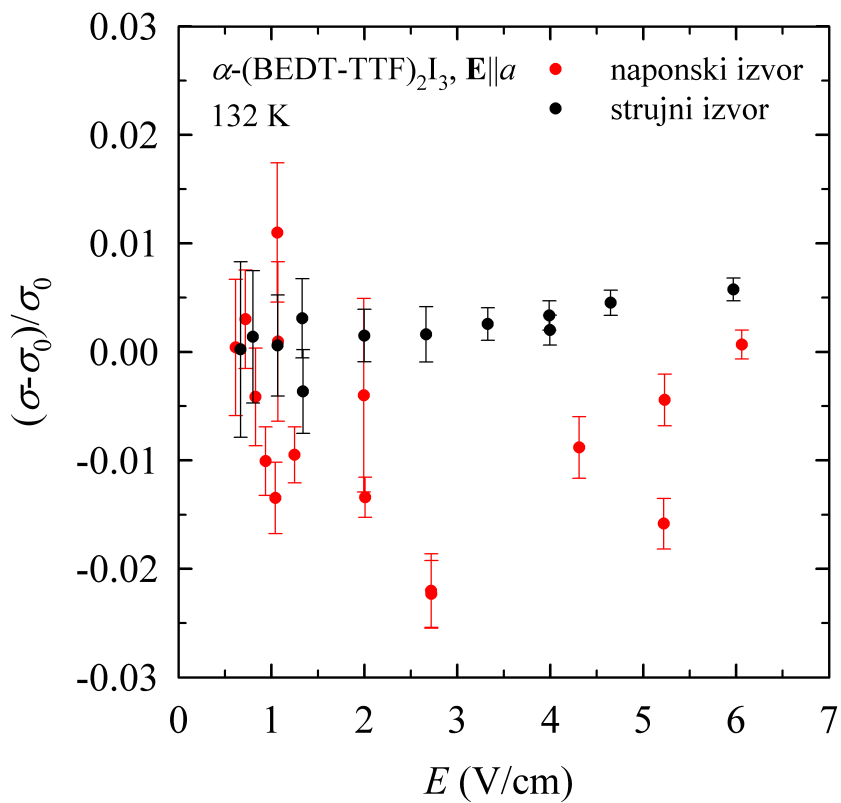
Slika 4.5: Shema pulsno mjerenja naponskim generatorom signala s poznatim otporom u seriji.

Zanimalo nas je kako nelinearna vodljivost ovisi o naponu kada koristimo naponski izvor. Naponske pulseve proizvodio je generator signala Tabor 8023. U seriju s uzorkom na naponski generator signala spojen je otpornik poznatog otpora kako je prikazano na shemi na slici 4.5. Struju koja teče kroz uzorak izračunali smo mjerenjem pada napona na otporniku poznatog otpora. Jedan kraj otpornika spojen je na zemlju preko naponskog generatora signala i njegov pad napona V_{40} mjeri se pomoću jednog kanala osciloskopa. Pad napona na uzorku mjeren je spajanjem naponskih kontakata 2 i 3 na osciloskop i oduzimanjem tih signala.

Usporedbom signala na osciloskopu dobivenih mjerenjem naponskim i strujnim izvorom (slika 4.6) uočavamo da pulsevi proizvedeni naponskim generatorom signala imaju kraće vrijeme porasta. Dulje vrijeme porasta strujnog izvora posljedica je njegove unutarnje povratne veze koja osigurava dobro određenu struju kroz krug. Na slici 4.6 visine napona nisu potpuno iste, iako su oba mjerenja rađena na nominalno 132 K. Teško je postići točno iste termodinamičke uvjete kriostata, a time i stvarnu temperaturu uzorka, budući da mjerenja nisu napravljena neposredno jedno za drugim. Osim toga, moguće je da je u vremenu između dva uspoređena mjerenja došlo do pucanja unutar uzorka koje također uzrokuje promjenu apsolutnog otpora uzorka, zbog smanjenja dostupnog poprečnog presjeka toku struje.



Slika 4.6: Usporedba pulseva proizvedenih naponskim generatorom signala i strujnim izvorom na 132 K.



Slika 4.7: Usporedba pogreške mjerenja vodljivosti strujnim izvorom i naponskim generatorom signala.

Činilo se da je mjerenje naponskim generatorom signala u prednosti nad mjerenjem strujnim izvorom jer je pokazivalo manje vrijeme porasta. To znači da nakon kraćeg vremena možemo očitati pad napona na uzorku pa možemo smanjiti trajanje pulsa te na taj način smanjiti grijanje uzorka i ukupno vrijeme mjerenja.

Međutim, kada se uspoređi preciznost mjerenja vodljivosti strujnim izvorom i naponskim generatorom signala (slika 4.7) vidi se da je mjerenje strujnim izvorom puno preciznije. Moguće je da je uzrok nepreciznosti to što napon računamo oduzimanjem dva velika broja $V_{23} = V_{30} - V_{20}$. Pokušali smo poboljšati preciznost mjerenja naponskim generatorom signala zamjenom mjesta otpornika i uzorka. Na uzemljeni kontakt naponskog generatora signala spojen je strujni kontakt uzorka 4. Na taj način su smanjeni padovi napona na V_{20} i V_{30} pa je preciznije izračunat $V_{23} = V_{20} - V_{30}$. No time je smanjena preciznost mjerenja napona na otporniku, tj. struje, što opet daje veliku nepreciznost mjerenja. Točan uzrok manje preciznosti ovakvog načina mjerenja još nije jasan i zaslužuje daljnje istraživanje.

Mjerenja prikazana u nastavku rada načinjena su pomoću strujnog izvora.

4.5. Dielektrična spektroskopija

Dielektrična spektroskopija je tehnika mjerenja frekventne ovisnosti kompleksne vodljivosti. Služimo se analizatorima impedancije dvokontaktno mjereći realni i imaginarni dio impedancije u zadanom frekventnom području na fiksnim temperaturnim točkama.

Služili smo se analizatorima impedancije Agilent 4294A i Hewlett-Packard 4284A. Od 20 Hz do 1 MHz korišten je Hewlett-Packard 4284A, a od 100 Hz do 8MHz Agilent 4294A.

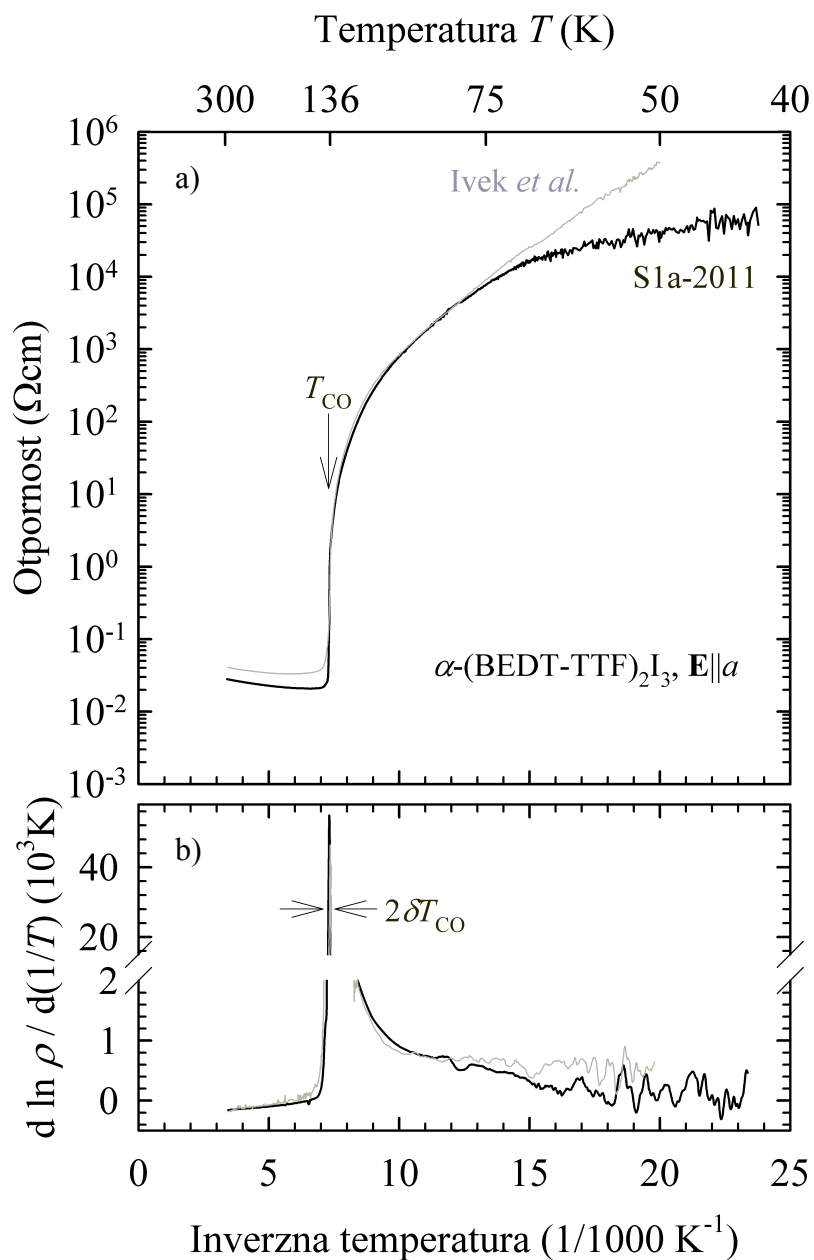
Na dnu nosača strujni i naponski kabeli su u parovima kratko spojeni (1 i 2, 3 i 4), a zatim je na njih uzorak spojen dvokontaktno koristeći strujne kontakte.

Prije mjerenja na uzorku određena je pozadinska admitancija samog nosača kako bi se njenim oduzimanjem uklonio parazitski doprinos kapaciteta nosača uzorka, kabela i zlatnih žica.

U ovom radu nećemo ulaziti u detalje obrade podataka dielektrične spektroskopije, ali detalji se mogu naći u priručniku za dielektričnu spektroskopiju [22] i diplomskom radu od T. Ivek. [23]

5. Rezultati

5.1. Istosmjerna otpornost



Slika 5.1: a) Otpornost i b) logaritamska derivacija otpornosti α -(BEDT-TTF)₂I₃ u ovisnosti o inverznoj temperaturi za smjer električnog polja \mathbf{E} duž kristalografske osi a .

Prvo smo izmjerili istosmjernu otpornost uzorka α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ orijentiranog duž kristalografske osi a kako bi saznali istosmjerna transportna svojstva našeg uzorka.

Mjerenja otpornosti prikazana su na slici 5.1.a) punom crnom linijom. Budući da otpornost uzorka u izolatorskoj fazi (kada se uzorak ponaša kao poluvodič s procjepom u jednočestičnom spektru) eksponencijalno raste kako hladimo uzorak, vodljivost smo prikazali u logaritamskoj skali, a temperaturu u $1/T$ skali da bismo bolje razlučili promjenu otpornosti na niskim temperaturama u izolatorskoj fazi koju istražujemo.

Metalno ponašanje otpornosti prisutno je od sobne temperature, gdje je otpornost $\rho_{RT} = 0.028 \text{ } \Omega\text{cm}$ ($\sigma_{RT} = 36 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Na slici 5.1.a) vidimo da otpornost pada s temperaturom, što je karakteristika metalne faze, dok ne dosegne minimum na 152 K, a zatim počinje rasti u blizini faznog prijelaza. Temperaturu na kojoj je najstrmiji porast otpornosti sa smanjenjem temperature detektiramo kao temperaturu faznog prijelaza iz metalne u izolatorsku fazu T_{CO} .

Da bismo preciznije izučili fazni prijelaz i neke karakteristike izolatorske faze na slici 5.1.b) prikazana je logaritamska derivacija otpornosti. Temperatura faznog prijelaza T_{CO} određena je vrhom u logaritamskoj derivaciji otpornosti $d(\ln\rho)/d(1/T)$ i iznosi $T_{CO} = 136.6 \text{ K}$. Širina derivacije na pola visine u našem slučaju iznosi $2\delta T_{CO} = 1.5 \text{ K}$. Širina derivacije na pola visine podijeljena s temperaturom iznosi $2\delta T_{CO}/T_{CO} = 0.011$ što je tipična vrijednost za organske vodiče koji nisu namjerno onečišćeni. [18] Osim toga, prikaz derivacije otpornosti pogodan je za određivanje jednočestičnog transportnog procjepa u spektru 2Δ . Iako je aktivacija temperaturno ovisna $\rho \sim \exp(2\Delta/2k_B T)$, može se procijeniti da transportni procjep ispod 65 K iznosi oko $2\Delta = 600 \text{ K}$, što odgovara $2\Delta = 50 \text{ meV}$. Procjep podijeljen s temperaturom faznog prijelaza iznosi $2\Delta/T_{CO} = 4.4$ što je vrijednost bliska vrijednosti koju predviđa BCS teorija za $2\Delta/T_{CO} = 3.5$.

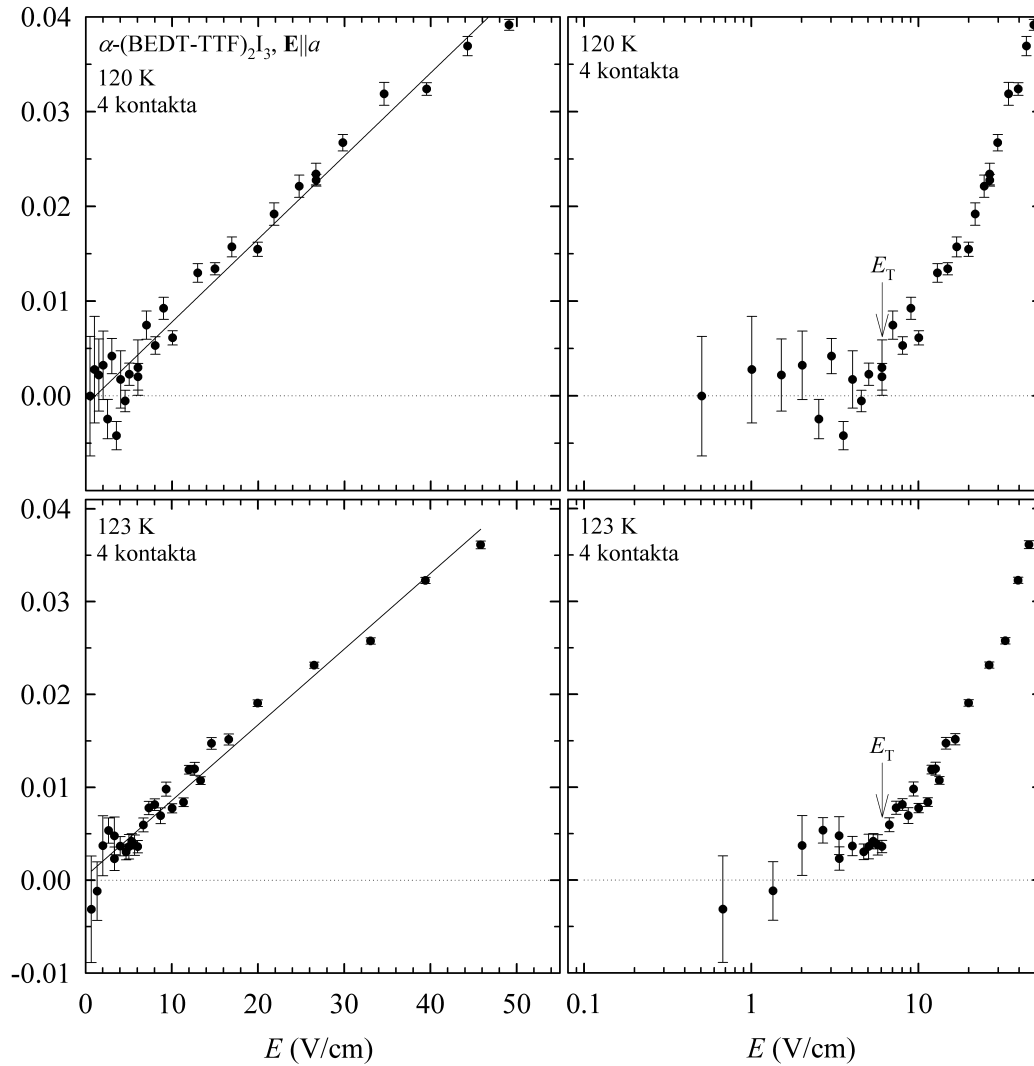
Mjerenja smo usporedili s već objavljenim mjerenjima otpornost α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ orijentiranog duž osi a od Ivek *et al.* [13] koja su prikazana tankom sivom linijom. Vidimo da se oko faznog prijelaza naša mjerenja slažu jako dobro s mjerenjima od Ivek *et al.*, dok je u metalnoj i izolatorskoj fazi novi uzorak nešto manje otpornosti. Iz slike je vidljivo da se T_{CO} “poklapa” s mjerenjem od Ivek *et al.* U

mjerenjima od Ivek *et al.* nagib krivulje otpornosti je strmiji, pa je procjep nešto veći $2\Delta = 80$ meV.

Pretpostavljamo da je za sporiji rast otpornosti pri niskim temperaturama odgovoran mjerni instrument Keithley 617, budući da smo naknadno utvrdili da on mjeri niži napon od stvarnog u mjernom području u kojem je korišten (otpori uzorka veći od $1\text{M}\Omega$, što odgovara temperaturama od 85 K do 40 K).

5.2. Pulsno mjerenje nelinearne vodljivosti

U standardnom 1D VGN-u pojavljuje se velika nelinearna vodljivost (vodljivost koja se mijenja u ovisnosti o električnom polju) kao posljedica proklizavanja kolektivnog stanja elektrona na velikim električnim poljima. Možda bismo mjerenjem nelinearne vodljivosti mogli bolje razumjeti pobuđenja i u 2D sustavima uređenog naboja.



Slika 5.2: Normalizirana specifična vodljivost $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ u ovisnosti o primijenjenom električnom polju E duž kristalografske osi a .

Mjerenja smo radili tako da smo primijenili pravokutni strujni puls u smjeru kristalografske osi a . Mjerenja su napravljena na temperaturama od 115 K do 137 K. Budući da su rezultati kvalitativno bili jako slični na svim temperaturama odabrali smo dvije reprezentativne temperature 120 K i 123 K za prikaz rezultata mjerenja.

Slika 5.2 prikazuje ovisnost normalizirane specifične vodljivosti $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ (σ_0 je ohmska vodljivost u režimu malih električnih polja) u ovisnosti o električnom polju (E). Takav prikaz rezultata mjerenja omogućuje nam da najlakše uočimo nelinearnu vodljivost. Polje praga E_T detektiramo kao polje na kojem normalizirana specifična vodljivost postaje veća od nule. Pogreška mjerenja je na slici prikazana okomitim crtama oko točki mjerenja. Prikazane su točke do snage Jouleovog grijanja

$P_H \approx 150 \mu\text{W}$, kada grijanje uzorka počinje utjecati na rezultate mjerenja. Na lijevim grafovima je prikazana ovisnost normalizirane specifične vodljivosti o električnom polju u linearnoj skali, a na desnim grafovima je prikazana ovisnost normalizirane specifične vodljivosti o električnom polju u logaritamskoj skali.

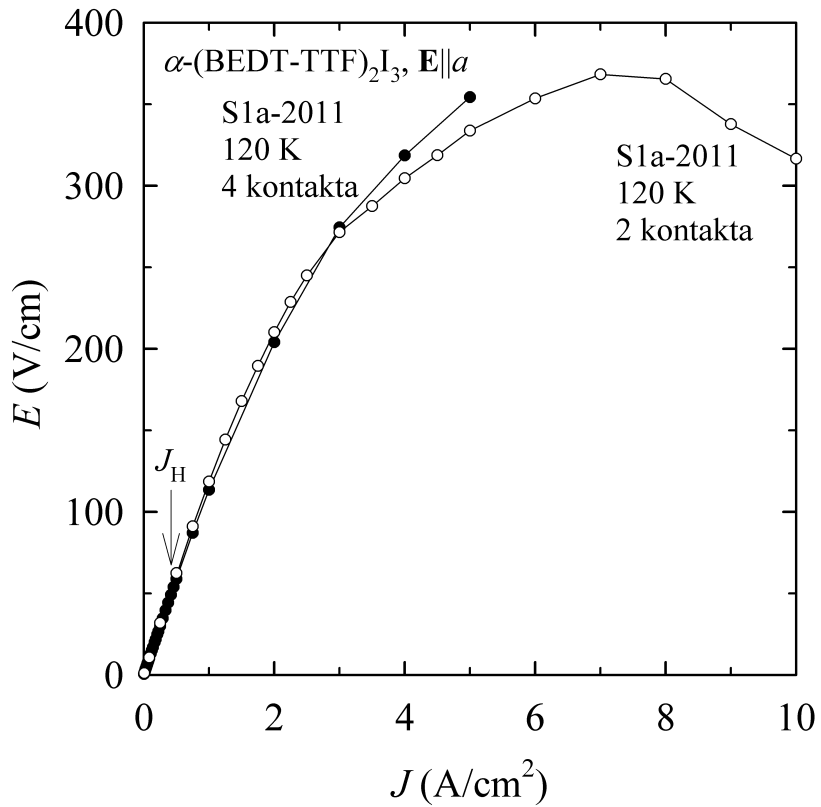
Na linearnoj skali, na slici 5.2, prikazana je prilagodba pravca na rezultate mjerenja. Vidimo da se ovisnost normalizirane specifične vodljivosti o polju može dobro opisati linearnom ovisnošću. Budući da pravac linearne regresije siječe os polja na otprilike 0 V/cm , mogli bismo reći da nema polja praga.

Logaritamski graf nam može pomoći da odredimo polje praga. Pri tom treba biti oprezan jer logaritamski prikaz deformira oblik podataka, pa nas može navesti na krive zaključke. Na taj način određeno polje praga na temperaturama 120 K i 123 K iznosi oko $E_T \approx 6 \text{ V/cm}$. Kao što je prikazano u tablici 5.1 u rasponu temperatura od 118 K do 125 K polje praga ne pokazuje trend ovisnosti o temperaturi i u prosjeku iznosi $E_T = (5 \pm 2) \text{ V/cm}$.

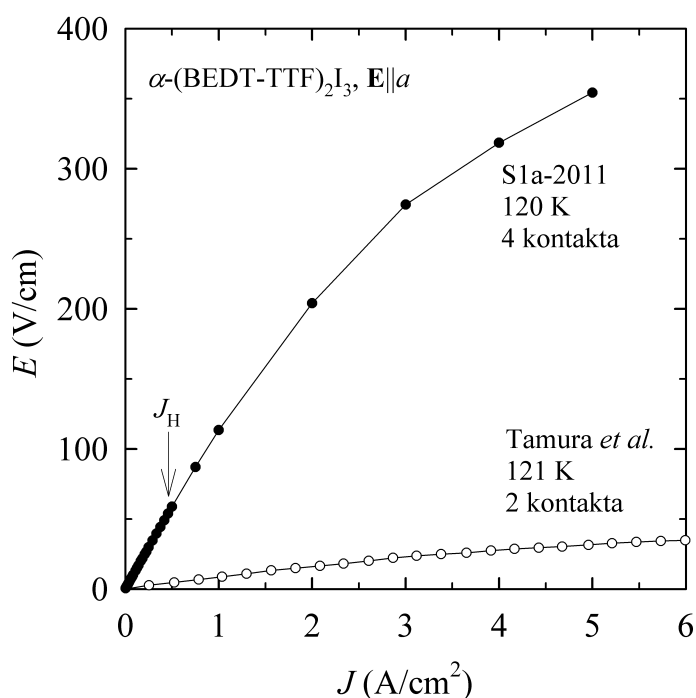
Tako veliko polje praga nije standardno, budući da polje praga u konvencionalnim sustavima u kojima se pojavljuje proklizavanje VGN-a iznosi oko $E_T \approx 100 \text{ mV}$ na oko 100 K . [18] Netipična je i jako mala promjena normalizirane specifične električne vodljivosti (4%) na poljima od 50 V/cm , dakle na poljima koja su oko 10 puta veća od polja praga.

$T \text{ (K)}$	$E_T \text{ (V/cm)}$
118	4 ± 1
120	6 ± 1
122	5.5 ± 1
123	6 ± 1
125	4.5 ± 1

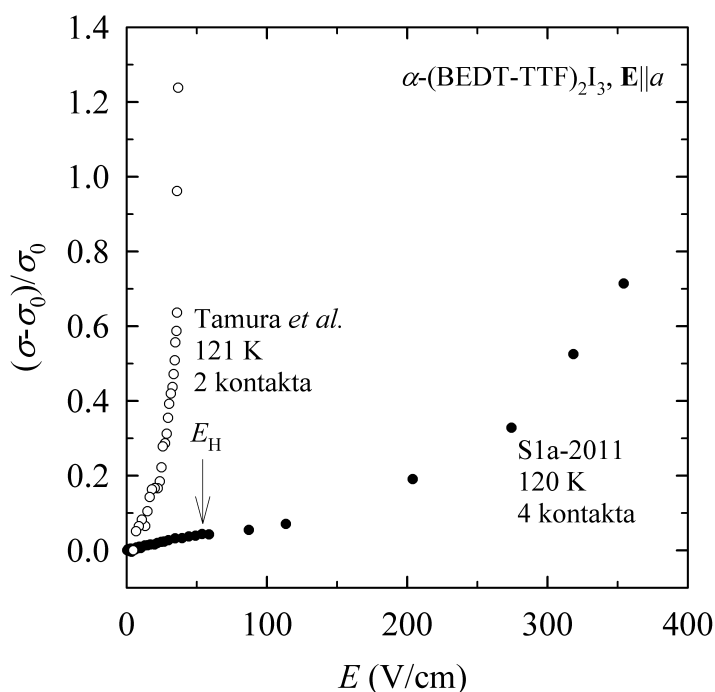
Tablica 5.1: Izmjerena vrijednost polja praga (E_T) na nekoliko reprezentativnih temperatura.



Slika 5.3: Mjereno električno polje E u ovisnosti o primijenjenoj gustoći struje J . Naši rezultati pri 120 K mjereni četverkontaktnom metodom prikazani su punim kružićima, a dvokontaktnom metodom otvorenim kružićima. Na gustoćama struje većim od J_H primijećeno je grijanje uzorka.



Slika 5.4: Mjereno električno polje E u ovisnosti o primijenjenoj gustoći struje J . Naši rezultati pri 120 K su prikazani punim kružićima, a rezultati od Tamura *et al.* [14] pri 121 K otvorenim kružićima. Na gustoćama struje većim od J_H primijećeno je grijanje uzorka.



Slika 5.5: Normalizirana specifična vodljivost $(\sigma - \sigma_0) / \sigma_0$ u ovisnosti o električnom polju \mathbf{E} primijenjenom duž kristalografske osi a . Naši rezultati pri 120 K su prikazani punim kružićima, a rezultati od Tamura *et al.* [14] pri 121 K otvorenim kružićima. Na poljima većim od E_H primijećeno je grijanje uzorka.

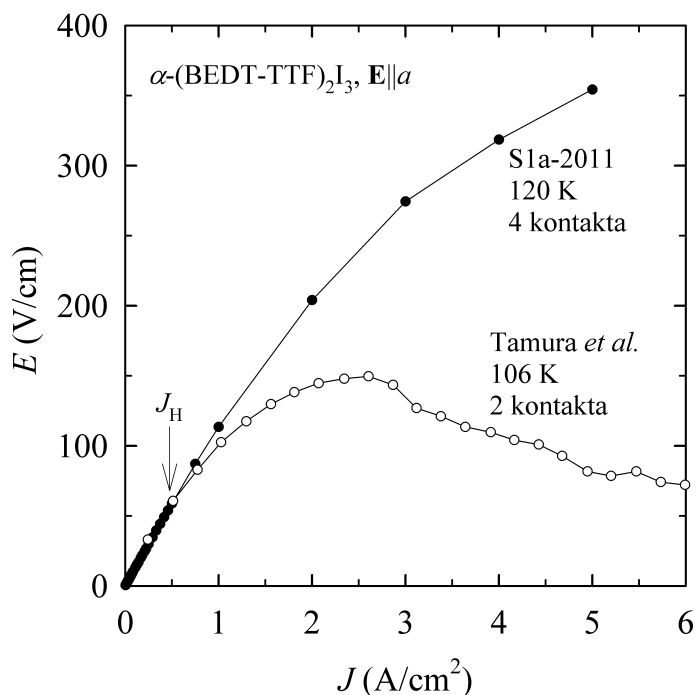
Htjeli smo usporediti naša četverokontaktna mjerenja s dvokontaktnim mjerenjima nelinearne vodljivosti α -(BEDT-TTF)₂I₃ u smjeru osi a od Tamura *et al.* [14] Budući da na slici 5.3 vidimo da ne postoji bitna razlika u našim dvokontaktnim i četverokontaktnim mjerenjima, možemo usporediti naša četverokontaktna mjerenjima s dvokontaktnim mjerenjima od Tamura *et al.* [14]

Prvo smo napravili usporedbu naših mjerenja na 120K s mjerenjima od Tamura *et al.* [14] na najbližoj mjerenoj temperaturi - 121 K. Usporedba je prikazana na slikama 5.4 i 5.5. Slika 5.4 prikazuje ovisnost električnog polja E o gustoći struje J ($J = \sigma E$), dok slika 5.5 prikazuje normaliziranu specifičnu vodljivost.

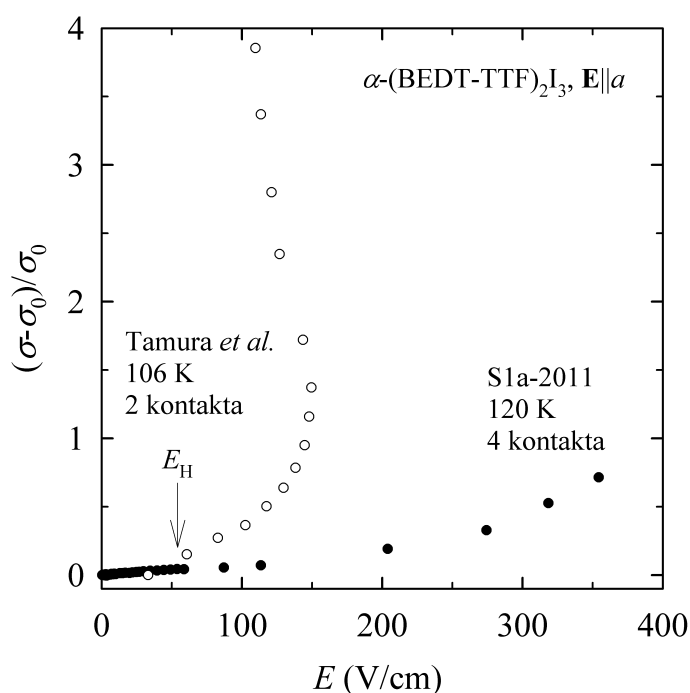
Na slici 5.4 vidimo da se vodljivosti uzoraka bitno razlikuju, iako su uzorci na približno istim temperaturama (120 K i 121 K). Naši uzorci su drugačiji i bitno veće otpornosti od uzoraka koje su koristili Tamura *et al.* [14] Zbog toga je teško napraviti usporedbu na $E - J$ grafu.

Ukoliko usporedimo nelinearnu vodljivost, koja je prikazana na slici 5.5, vidimo da je efekt nelinearne vodljivosti u mjerenjima od Tamura *et al.* [14] mnogo veći nego u našim mjerenjima.

Bitno je naglasiti da smo mi na strujama većim od J_H (što odgovara poljima većim od E_H , odnosno snazi većoj od $P_H \approx 150 \mu\text{W}$) primijetili grijanje uzorka unatoč kratkim strujnim pulsevima, što je uzrokovalo povećanje vodljivosti. Stoga je u našim mjerenjima efekt povećane nelinearnosti na poljima većim od E_H u biti umjetan tj. posljedica je Jouleovog grijanja uzorka velikim strujama koje teku kroz uzorak.



Slika 5.6: Mjereno električno polje E u ovisnosti o primijenjenoj gustoći struje J . Naši rezultati pri 120 K su prikazani punim kružićima, a rezultati od Tamura *et al.* [14] pri 106 K otvorenim kružićima. Na gustoćama struje većim od J_H primijećeno je grijanje uzorka.



Slika 5.7: Normalizirana specifična vodljivost $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ u ovisnosti o električnom polju \mathbf{E} primijenjenom duž kristalografske osi a . Naši rezultati pri 120 K su prikazani punim kružićima, a rezultati od Tamura *et al.* [14] pri 106 K otvorenim kružićima. Na poljima većim od E_H primijećeno je grijanje uzorka.

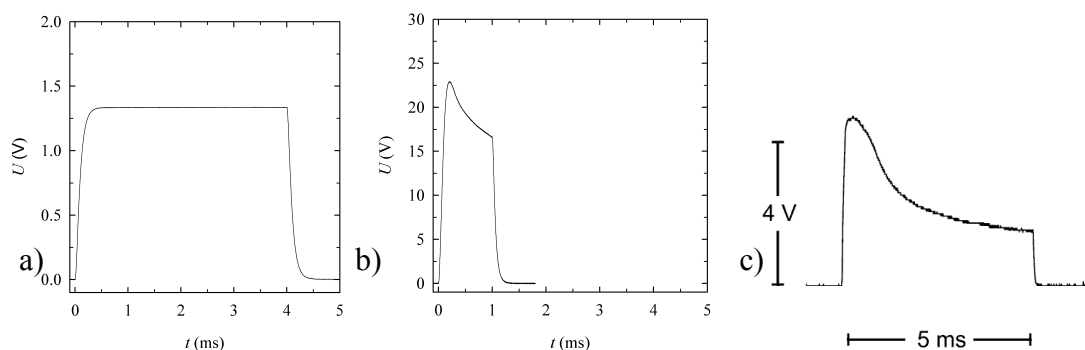
Budući da su naši uzorci manje vodljivosti od uzoraka koje je koristio Tamura *et al.* [14] pokušat ćemo napraviti usporedbu na temperaturama na kojima uzorci imaju istu vodljivost. To dakako ne znači da bi i nelinearnost trebala biti ista budući da je proklizavanje VGN-a također ovisno o temperaturi. Ipak, zanimljivo je pogledati tu usporedbu.

Rezultati su prikazani na slikama 5.6 i 5.7. Naš uzorak na 120 K, pri gustoćama struje do 0.5 A/cm^2 , pokazuje otprilike jednaku otpornost (nagib pravca u $E - J$ grafu) kao i uzorak od Tamura *et al.* [14] na temperaturi 106 K, što se dobro vidi na slici 5.6.

Na slici 5.7 vidimo da je nelinearnost koju su izmjerili Tamura *et al.* [14] puno veća od one koju smo mi izmjerili. Na slici 5.6 vidimo da se kod mjerenja od Tamura *et al.* [14] pojavljuje negativni diferencijalni otpor, tj. da napon (odnosno polje) počinje padati s povećanjem (gustoće) struje. Pojava negativnog diferencijalnog otpora je netipična za VGN čak i kada dolazi do proklizavanja VGN-a tj. nelinearne vodljivosti.

Nelinearnost koju smo mi izmjerili u području bez grijanja je vrlo mala. Čak i ako uzmemo u obzir točke u kojima imamo efekt grijanja (dakle iznad E_H), naša nelinearnost je još uvijek bitno manja. Objašnjenje možemo potražiti u činjenici da su Tamura *et al.* [14] koristili pulseve duljine 5 ms, što je vjerojatno uzrokovalo veće grijanje od naših pulseva koji su trajali samo 1 ms.

Zanimljivo je primijetiti da se na slici 5.6 velika nelinearnost kod Tamura *et al.* [14] počinje javljati na onim strujama J_H , tj. snagama po volumenu na kojima mi počinjemo primijećivati grijanje. Usporedba je valjana budući da su vodljivosti uzoraka iste. To ukazuje da bi nelinearnost objavljena u radu Tamura *et al.* [14] mogla biti dominantno uzrokovana Jouleovim grijanjem.

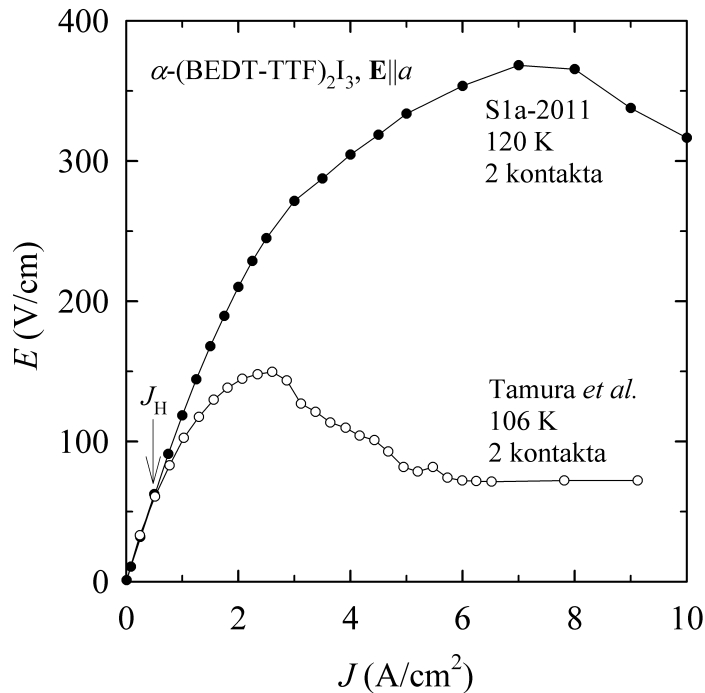


Slika 5.8: a) i b) Primjeri oblika odziva koje smo izmjerili osciloskopom na reprezentativnoj temperaturi 120 K pri gustoćama strujama a) $J = 0.225 \text{ A/cm}^2$, b) $J = 5 \text{ A/cm}^2$. c) Primjer oblika odziva objavljenog u radu od Tamura *et al.* [14] na 88 K pri gustoći struje $J = 34.5 \text{ A/cm}^2$.

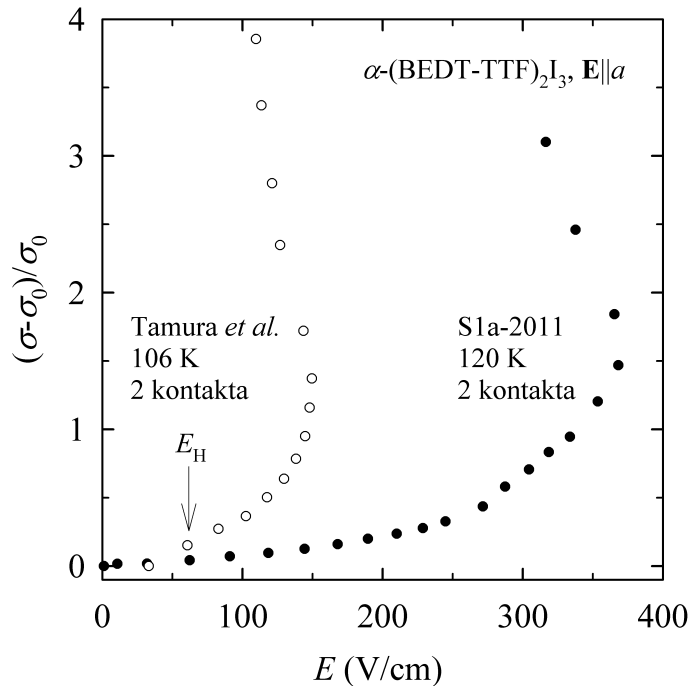
Kod jako visokih struja, kod kojih se pojavljuje velika nelinearnost i negativni diferencijalni otpor, na osciloskopu se može opaziti opadanje napona u vremenu, što je potpis Jouleovog grijanja. [21]

Na slici 5.8 je prikazan izmjereni odziv na osciloskopu, dakle ovisnost napona o vremenu. Slika 5.8.a) prikazuje oblika napona na osciloskopu koji je konstantan u vremenu, dakle nema Jouleovog grijanja. Slika 5.8.b) prikazuje ovisnost napona u vremenu u prisustvu Jouleovog grijanja, dok uzorkom teče jako visoka struja. Ako to usporedimo s odzivom kakvog su objavili Tamura *et al.* [14] vidimo da je jako sličan odzivu na slici 5.8.b), što ukazuje na mogućnost Jouleovog grijanja.

Osim toga, postavlja se pitanje kako je očitavan napon na osciloskopu kod takvog odziva. U članku od Tamura *et al.* [14] nije rečeno je li vrijednost napona očitana u najvišoj točki (koja je ionako već atenuirana grijanjem) ili je uzeta vrijednost na kraju pulsa (na 5 ms), kada je već signal pao bitno ispod najviše vrijednosti. Ukoliko se uzima vrijednost napona na kraju pulsa nije čudno da se pojavljuje negativni diferencijalni otpor i velika nelinearnost.



Slika 5.9: Mjereno električno polje E u ovisnosti o primijenjenoj gustoći struje J . Naši rezultati mjereni dvokontaktnom tehnikom pri 120 K su prikazani punim kružićima, a rezultati od Tamura *et al.* [14] pri 106 K otvorenim kružićima. Na gustoćama struje većim od J_H primijećeno je grijanje uzorka.



Slika 5.10: Normalizirana specifična vodljivost $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ u ovisnosti o električnom polju E primijenjenom duž kristalografske osi a . Naši rezultati mjereni dvokontaktnom tehnikom pri 120 K su prikazani punim kružićima, a rezultati od Tamura *et al.* [14] pri 106 K otvorenim kružićima. Na poljima većim od E_H primijećeno je grijanje uzorka.

Nadalje je bitno naglasiti da su Tamura *et al.* [14] mjerili dvokontaktnom tehnikom (dok smo mi mjerili četverokontaktno). Zbog toga je moguće da na spoju metala i izolatora dolazi do stvaranja Schottkyjeve diode koja ima ispravljачka svojstva i nelinearnu E - J karakteristiku, tj. da nelinearnost dolazi od utjecaja kontakata.

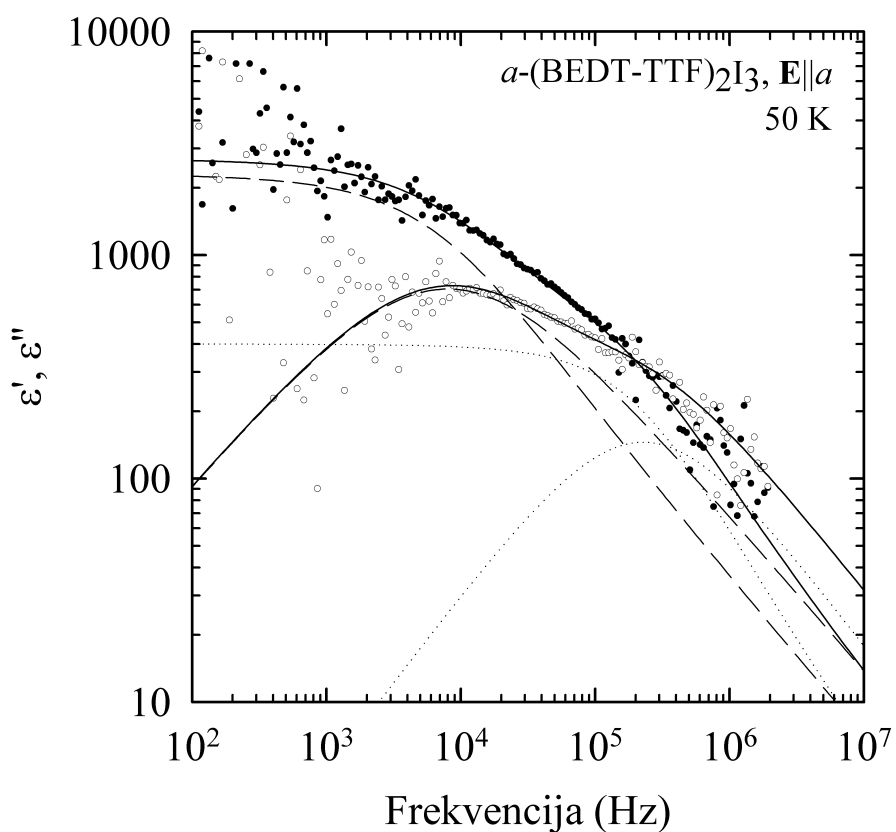
Željeli smo istražiti da li dvokontaktним mjerenjem na našem uzorku možemo dobiti negativni diferencijalni otpor ako s jako visokim strujama dođemo duboko u područje grijanja.

Nakon što smo završili sva mjerenja na ovom uzorku, mogli smo dozvoliti rizik da visoke struje možda unište uzorak, pa smo napravili i mjerenje dvokontaktnom metodom na 120 K do visokih vrijednosti gustoće struje (10 A/cm^2), kao što su radili Tamura *et al.* [14] Pri tom smo koristili pulseve duge 1 ms. Usporedba podataka prikazana je na slikama 5.9 i 5.10.

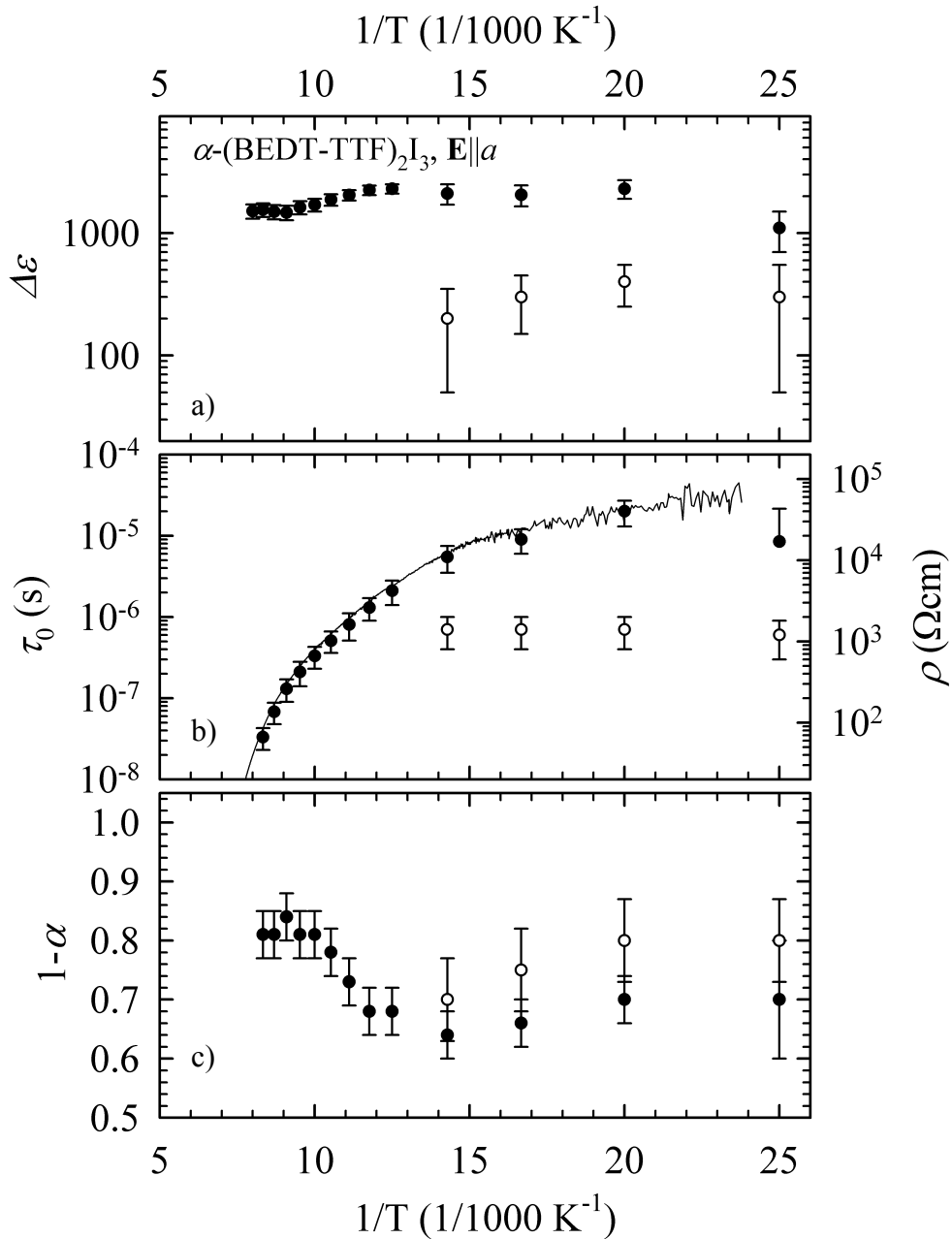
Na slici 5.9 se vidi da se kod našeg uzorka na strujama većim od 7 A/cm^2 pojavljuje negativni diferencijalni otpor. Negativni diferencijalni otpor, u našem slučaju, posljedica je Jouleovog grijanja.

Tamura *et al.* [14] su na određenim strujama primijetili i oscilacije napona u profilima odziva na osciloskopu (slika 2.9). Takve oscilacije napona su karakteristične za 1D VGN. Međutim, u našim mjerenjima nisu detektirane oscilacije napona na mjerenim strujama.

5.3. Dielektrični odziv



Slika 5.11: Dvostruki logaritamski prikaz frekventne ovisnosti realnog (ϵ') i imaginarnog (ϵ'') dijela dielektrične funkcije α -(BEDT-TTF)₂I₃ na temperaturi 50 K. Realni dio izmjerene dielektrične funkcije (ϵ') prikazuju pune točke, a imaginarni dio (ϵ'') prazne točke. Prilagodba sume dvije generalizirane Debyeve funkcije (veliki i mali mod) na izmjerene podatke prikazana je punim linijama. Imaginarni i realni dio velikog moda prikazan je crticama, a malog moda točkicama.



Slika 5.12: a) Intenzitet dielektrične relaksacije, b) srednje relaksacijsko vrijeme i istosmjerna otpornost (točke i linija, tim redom) i c) parametar širenja kao funkcija inverzne temperature u α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ za \mathbf{E} duž kristalografske osi a . Puni i prazni krugovi redom označavaju parametre velikog i malog moda.

Niskofrekventna dielektrična spektroskopija napravljena je u rasponu temperatura od 40 K do faznog prijelaza, 136 K. Na slici 5.11 prikazan je reprezentativan primjer spektra na 50 K. Između 40 K i 70 K možemo razlučiti dva relaksacijska moda. Spektri $\epsilon(\omega)$ se mogu opisati kao suma dvije generalizirane Debyeve funkcije

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\Delta\varepsilon_{LD}}{1 + (i\omega\tau_{0,LD})^{1-\alpha_{LD}}} + \frac{\Delta\varepsilon_{SD}}{1 + (i\omega\tau_{0,SD})^{1-\alpha_{SD}}}$$

gdje je ε_{∞} visokofrekventna dielektrična konstanta, $\Delta\varepsilon$ intenzitet dielektrične relaksacije, τ_0 srednje vrijeme relaksacije, a $1 - \alpha$ parametar simetričnog proširenja distribucije relaksacijskih vremena s mali (eng. smal, SD) i veliki dielektrični mod (eng. large, LD).

Parametri velikog i malog moda prikazani su na slici 5.12. Prilagodba na generalizirane Debyeve funkcije rezultira pogreškama parametara prikazanima okomitim slikama na slici 5.12. Dielektrični intenzitet modova nije ovisan o temperaturi ($\Delta\varepsilon_{LD} \approx 2000$, $\Delta\varepsilon_{SD} \approx 300$). Međutim, srednje vrijeme relaksacije velikog moda $\tau_{0,LD}$ pomiče se prema nižim vrijednostima kako povećavamo temperaturu. Na približno 80 K dolazi do preklapanja velikog i malog dielektričnog moda, pa iz izmjerenog spektra ne možemo reći je li mali relaksacijski mod nestao ili je prekriven velikim relaksacijskim modom. Iznad 100 K kada se veliki mod pomiče na dovoljno visoke frekvencije da bi se mali mod opet mogao vidjeti, nema indikacije malog moda u rasponu od 10^5 - 10^6 Hz. Zato smo iznad 80 K prilagodbu radili na samo jednu generaliziranu Debyevu funkciju koju povezujemo s velikim relaksacijskim modom. Svi parametri velikog moda mogu se dobiti prilagodbom sve dok ne izađe van našeg frekventnog prozora na oko 120 K. Jedino intenzitet dielektrične relaksacije $\Delta\varepsilon$ možemo razlučiti i nakon 120 K mjerenjem kapaciteta.

Veliki dielektrični mod prepoznajemo kao široku zasjenjenu relaksaciju, koja je karakteristična za sustave s konvencionalnim VGN-om. Taj se mod pripisuje dugovalnim pobuđenjima sličnima fazonu.

Na slici 5.12.b) vidimo da temperaturno ponašanje $\tau_{0,LD}$ blisko slijedi temperaturnu ovisnost istosmjerene vodljivosti. Očito su nosioci aktivni u jednočestičnoj istosmjernoj otpornosti odgovorni za opaženo zasjenjenje relaksacije tj. velikog dielektričkog moda.

Parametar širenja relaksacijskog moda $1 - \alpha$ označava stupanj nereda u sustavu (što je manji $1 - \alpha$ to je veći nered). Primijećen je porast $1 - \alpha$ od 0.7 na nižim temperaturama prema 0.8 na višim temperaturama. Tipična vrijednost $1 - \alpha$ za sustave čija se dielektrična funkcija može opisati generaliziranom Debyevom funkcijom je 0.75.

Mali dielektrični mod je temperaturno neovisan, što je karakteristično za kratkovalna pobuđenja naboja. Porijeklo ovakve relaksacije može biti postojanje dva tipa domena. Jedan tip domena grade jedinične ćelije koje imaju molekula A i B bogate nabojem, a drugi tip su domena grade ćelije koje imaju molekule A' i B bogate nabojem. Između tih domena pojavljuju se domenski zidovi. Mali dielektrični mod može se pripisati kretanju nabijenih defekata – solitona ili domenskih zidova u teksturi uređenog naboja.

6. Rasprava

Nelinearni efekt u električnoj vodljivosti se može pripisati kolektivnom odgovoru uređenja naboja. Da bismo to provjerili trebalo je prvo napraviti sljedeće procjene.

Usljed velikog električnog polja moguće je da se elektronima iz kolektivnog elektronskog stanja preda dovoljno velika energija tako da svi preskoče energetski procjep u pobuđena jednočestična stanja. Zbog toga smo provjerili je li energija koju elektroni ubrzani poljem praga E_T dobiju duž najvećeg mogućeg slobodnog puta manja od energije procjeka u izolatorskoj fazi. Srednji slobodni put na sobnoj temperaturi možemo ocijeniti kao duljinu jedinične ćelije koja je otprilike $l = 1\text{ nm}$. Budući da se vodljivost od sobne temperature do temperature maksimalne vodljivosti (152 K) poveća za oko 1.35, isto toliko se poveća i srednji slobodni put $l(152\text{K}) = l(136\text{K}) \cdot 1.35$. Ukoliko duž srednjeg slobodnog puta l elektron ubrzavamo poljem praga E_T elektronu će se predati energija $W = l \cdot E_T \cdot e$, gdje je e jedinični naboj elektrona. Izračunata energija je $W \approx 1\ \mu\text{eV} \approx 10^{-4}\ \text{K}$. Ako to usporedimo s energijom procjeka $2\Delta = 50\ \text{meV}$, vidimo da je $50\ \text{meV} \gg 1\ \mu\text{eV}$ pa ne postoji opasnost od “razbijanja” kolektivnog elektronskog stanja.

Da bismo otklonili mogućnost da su uzrok nelinearnih efekata tzv. *vrući elektroni*, usporedili smo procijenjenu energiju koju bi slobodni elektroni dobili ubrzani poljem praga E_T duž slobodnog puta (gore izračunato oko $10^{-4}\ \text{K}$) s termalnom energijom elektrona na temperaturama na kojima smo mjerili (oko 100 K). Budući da je $100\ \text{K} \gg 10^{-4}\ \text{K}$ to očito nije uzrok nelinearnosti.

Pažljivim pregledom pulseva utvrdili smo da na snagama višim od $150\ \mu\text{W}$ nelinearnost uzrokovana Jouleovim grijanjem maskira intrinzičnu nelinearnost uzorka. Mjerenja nelinearne vodljivosti koja smo napravili pazeći da nismo u režimu Jouleovog grijanja su pokazala malu nelinearnu vodljivost i veliko polje praga. Primjetimo da mala nelinearna vodljivost i veliko polje praga nisu karakteristični za sustave s konvencionalnim VGN-om koji obično imaju $E_T \approx 100\ \text{mV/cm}$ na temperaturi oko 100 K i promjenu normalizirane specifične vodljivosti $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ izmjerenu na $E = 2E_T$ reda 10%. [18]

Tamura *et al.* [14] su na uzorku $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ izmjerili veliku nelinearnu vodljivost (ali netipičnu za konvencionalni VGN) i oscilacije napona (tipične za

konvencionalne za VGN) te ih interpretirali kao kolektivno gibanje dvodimenzionalnog uređenja naboja analogno proklizavanju VGN-a. Budući da nismo bili u mogućnosti nabaviti uzorke na kojima su Tamura *et al.* radili mjerenja, ne možemo sa sigurnošću opovrgnuti njihove rezultate.

Treba naglasiti da određena svojstva α -(BEDT-TTF)₂I₃ pokazuju sličnost sa standardnim 1D valom gustoće naboja. Primijećeni široki zasjenjeni dielektrični mod, sličan Peierlsovom VGN-u, ukazuje da uređenje naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃ ne može biti potpuno lokaliziranog Wignerovog tipa kako predviđaju neki teorijski modeli. [24, 20] Model koji su razvili Clay *et al.* [15] govori da uređenje naboja s horizontalnim prugama odgovara modulaciji veza i naboja odnosno kombiniranom $2k_F$ valu gustoća naboja i veza u vodljivim molekulskim ravninama. Objašnjenje porijekla fazonskog odziva možemo potražiti u takvom $2k_F$ valu gustoće. Međutim, srednje vrijeme relaksacije tog zasjenjenog moda je anizotropno u vodljivoj *ab* ravnini [13] što nije karakteristično za konvencionalni VGN. Uz to, pojavljuje se mali dielektrični mod, što također nije tipično za konvencionalni VGN.

U budućim mjerenjima bismo htjeli istražiti nelinearnost na nižim poljima, budući da se polje praga obično nalazi na poljima manjim od 1 V/cm. Da bismo mogli mjeriti tako mala polja u budućim mjerenjima planiramo povećati preciznost postava pomoću diferencijalnog pojačala. Time ćemo riješiti dva problema. Prvo, signal će biti pojačan pa ćemo biti u području veće osjetljivosti osciloskopa. Pojačalo će također riješiti problem što nam je uzemljen štit osciloskopa budući da će diferencijalno pojačalo analogno oduzeti V+ i V- te na izlazu dati njihovu razliku u odnosu na zemlju koju ćemo moći direktno mjeriti na jednom kanalu osciloskopa, pa neće biti potrebe za digitalnim oduzimanjem koje unosi šum i smanjuje preciznost mjerenja.

Osim toga strujni izvor Keithley 6221 pruža mogućnost dva dodatna naponska izlaza koje drži na istim potencijalima kao i strujne priključke, no nisu s njima galvanski spojeni. Kada bismo te izlaze spojili na štitove koaksijalnih kabela koji kroz središnje vodiče vode struju do uzorka, na taj bismo način smanjili kapacitet strujnog kruga i dobili manju vremensku konstantu (RC) tj. manje vrijeme porasta. To bi nam omogućilo mjerenje na većim otporima tj. nižim temperaturama. Za to su potrebne određene preinake na nosaču uzorka.

Nadalje, planiramo mjerenja duž kristalografske osi *b* i osi [110] (za koju bismo mogli očekivati najveći efekt imajući u vidu model Clay *et al.* [15] koji

predviđa val gustoće veza u tom smjeru). Konačno, planiramo mjerenja na drugim uzorcima da provjerimo mogućnost da nelinearni efekt ovisi o porijeklu uzorka.

7. Zaključak

Istraživali smo električna transportna svojstva organskog vodiča α -(BEDT-TTF)₂I₃. U metalnoj fazi opazili smo blago temperaturno ovisnu istosmjernu vodljivost duž a smjera vodljivih ravnina. Na temperaturi faznog prijelaza $T_{CO} = 136$ K detektirali smo nagli porast otpornosti koji označava prijelaz u fazu uređenog naboja.

Izmjerena je nelinearna vodljivost koja se javlja iznad polja praga, što je karakteristika sustava s konvencionalnim VGN-om. Dobivene vrijednosti polja praga i porasta normalizirane vodljivosti ne ovise o temperaturi. Međutim, nelinearna vodljivost je jako mala u usporedbi s onom izmjerenom u sustavima s konvencionalnim VGN-om. Osim toga, opaženo polje praga je nekoliko puta veće od konvencionalnog. Usprkos tome, te vrijednosti su još uvijek dovoljno male da se opisani nelinearni efekti mogu pripisati kolektivnom odzivu faze uređenja naboja.

Niskofrekventnom dielektričnom spektroskopijom opažena su dva dielektrična relaksacijska moda u kHz-MHz području. Veliki dielektrični mod pokazuje karakteristično fazonsko ponašanje dok je mali mod temperaturno neovisan i podsjeća na solitonski odziv. Fazonski odziv, tipičan za VGN, upućuje na to da je uređenje naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃ bliže slici kooperativnog vala gustoće naboja i veza, nego slici potpuno lokaliziranog Wignerovog kristala.

Očito postoje neke sličnosti između kvazijednodimenzionalnih valova gustoće i dvodimenzionalnih uređenja naboja, međutim postoje i bitne razlike. Potrebna su dodatna teoretska i eksperimentalna istraživanja da bi se poboljšao mikroskopski opis faze uređenog naboja α -(BEDT-TTF)₂I₃.

8. Literatura

- [1] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 108, 359 (1984)., K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, I. Hennig, H. J. Keller, H. W. Schäfer, and D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107, 45 (1984).
- [2] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1984, 957 (1984).
- [3] H. Seo, C. Hotta and H. Fukuyama, *Chem. Rev.* 104, 5005-5036 (2004).
- [4] M. Dressel, G. Grüner, J. P. Pouget, A. Breining, and D. Schweitzer, *J. de Physique I (France)* 4, 579 (1994).
- [5] M. Przybylski, H. W. Helberg, D. Schweitzer, and H. J. Keller, *Synth. Met.* 19, 191 (1987).
- [6] Y. Hasegawa and H. Fukuyama, *Physica B* 184, 498 (1993).
- [7] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 113702 (2007).
- [8] Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, *J. Phys. Chem. Solids* 62, 393 (2001).
- [9] J. Moldenhauer, C. Horn, K. I. Pokhodnia, D. Schweitzer, I. Heinen, and H. J. Keller, *Synth. Met.* 60, 31 (1993).
- [10] M. Dressel and N. Drichko, *Chem. Rev.* 104, 5689 (2004).
- [11] N. Drichko, S. Kaiser, Y. Sun, C. Clauss, M. Dressel, H. Mori, J. Schlueter, E. I. Zhyliaeva, S. A. Torunova, and R. N. Lyubovskaya, *Physica B* 404, 490 (2009).
- [12] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, and H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* 109, 15226 (2005).
- [13] T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* 83, 165128 (2011)., T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, *Phys. Rev. Lett.* 104, 206406 (2010).
- [14] K. Tamura, T. Ozawa, Y. Bando, T. Kawamoto, and T. Mori, *J. Appl. Phys.* 107, 103716 (2010).
- [15] R. T. Clay, S. Mazumdar, and D. K. Campbell, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 1816 (2002).

- [16] N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 1832 (2002).
- [17] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* 60, 1129 (1988).
- [18] S. Tomić, J. R. Cooper, W. Kang, D. Jérôme, and K. Maki, *J. Phys. France* 1, 1603 (1991).
- [19] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [20] H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 051009 (2006).
- [21] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, G.M. Reisner, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, (2010).
- [22] Priručnik za dielektričnu spektroskopiju, grupa za dielektričnu spektroskopiju i magnetotransport Instituta za fiziku.
- [23] Diplomski rad, T. Ivek, (2004).
- [24] H. Kino, H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65, 2158 (1996).