

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Martin Lončarić

**TRANSPORTNA SVOJSTVA
VALA GUSTOĆE NA NISKIM
TEMPERATURAMA**

Diplomski rad

Zagreb, 2001.

Ovaj rad je izrađen na Institutu za fiziku pod vodstvom dr. Silvije Tomić kojoj zahvaljujem na svesrdnoj pomoći u svim etapama njegovog nastajanja.

Mr. Marku Pinteriću i Tomislavu Vuletiću puno hvala na strpljenju i podršci.

Prof. dr. Aleksi Bjelišu zahvaljujem na pomoći u izradi teorijskog dijela rada.

Mojoj velikoj obitelji veliko hvala na ukazanom povjerenju.

Sadržaj

Uvod	4
1 (DCNQI)₂Cu organski vodiči	5
1.1 Molekularni vodiči	5
1.2 (R ₁ R ₂ -DCNQI) ₂ X	6
1.3 (DCNQI) ₂ Cu	8
2 Teorija	22
2.1 Val gustoće naboja	22
2.1.1 Peierlsov prijelaz	23
2.1.2 Jednočestična i kolektivna vodljivost	25
2.1.3 Sumjerljivi i nesumjerljivi VGN	26
2.1.4 Mehanizmi zapinjanja	26
2.1.5 Dinamika vala gustoće naboja	28
2.2 Teorijski model koji opisuje (DCNQI) ₂ Cu	30
2.2.1 Aproksimacija čvrste veze	30
2.2.2 Hubbardov model	32
2.2.3 Andersonov model	33
2.2.4 Elektron-fonon vezanje	33

2.2.5	(DCNQI) ₂ Cu u Andersonovom modelu s elektron- fonon interakcijom	37
3	Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze	43
3.1	Opis eksperimenta i rezultati	43
3.1.1	Ovisnost otpora o temperaturi	45
3.1.2	Nelinearna električna vodljivost	51
3.2	Rasprava	56
	Zaključak	61
	Bibliografija	62

Uvod

U znanstvenim istraživanjima fizike kondenzirane materije zbog svojih interesantnih strukturnih, električnih i magnetskih svojstava veliku pozornost pobuđuju niskodimenzionalni organski materijali. Ti materijali u osnovnom stanju pokazuju obilje zanimljivih kolektivnih stanja kao što su supravodljivost, val gustoće naboja i spina, antiferomagnetizam i feromagnetizam. Po svojoj prirodi, neki od njih dozvoljavaju fino kontroliranje kemijskih i fizikalnih svojstava i stoga su vrlo podesni za eksperimentalna istraživanja. Među njima su i materijali iz obitelji $(\text{DCNQI})_2\text{X}$.

Predmet istraživanja u ovom diplomskom radu su svojstva električnog transporta sumjerljivog vala gustoće naboja na niskim temperaturama u monokristalima $(1\text{-D},4\text{-D},2,5\text{-(CD}_3)_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$ i $[(2,5\text{-(CH}_3)_2\text{-DCNQI})_{0.70}\text{-(2,5-(CD}_3)_2\text{-DCNQI)}_{0.30}]_2\text{Cu}$ koji su članovi obitelji $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$. U prvom dijelu rada dan je prikaz poznatih fizikalnih svojstava šire obitelji $(\text{DCNQI})_2\text{X}$ i uže obitelji $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$. U drugom dijelu izloženi su teorija vala gustoće naboja i konkretan model za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$. U trećem dijelu predstavljeni su rezultati i razmatranja izvršenih mjerenja otpora u ovisnosti o temperaturi i jakosti električnog polja u području od sobne temperature do temperature tekućeg helija s naglaskom na istraživanje mehanizma kolektivnog vođenja sumjerljivog vala gustoće naboja na niskim temperaturama.

1. (DCNQI)₂Cu organski vodiči

1.1 Molekularni vodiči

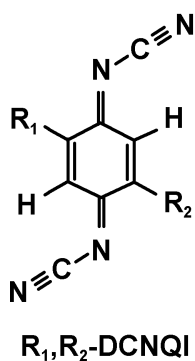
Od sredine 70-tih godina otkriven je velik broj kvazi-jednodimenzionalnih vodiča koji pokazuju fazni prijelaz u stanje vala gustoće naboja ili spina. Ti materijali su vrlo interesantni zbog nelinearnih i anizotropnih električnih svojstava, vrlo velike dielektrične konstante¹, neobičnih elastičnih svojstava i bogatog dinamičkog ponašanja.

Mogu biti anorganski (npr. NbSe₃, K_{0.3}MoO₃, (TaSe₄)₂I, KCP) i organski (npr. TTF-TCNQ, (TMTSF)₂PF₆). Osnovnu strukturu tih materijala čine linearni lanci. Značajne razlike u preklapanju elektronskih valnih funkcija u smjeru lanaca i onom okomitom na lance vode na anizotropiju u elektronskoj strukturi, tj. na stvaranje kvazi-jednodimenzionalnih elektronskih vrpce. Zbog djelomične popunjenosti vrpce imamo metalnu električnu vodljivost duž lanca iznad temperature faznog prijelaza u stanje vala gustoće [2, 3].

¹Obični dielektrici (npr. SiO₂) imaju dielektričnu konstantu reda 10, a kod ovih materijala je reda 10⁷–10⁹ pri niskim frekvencijama i veća od 10³ na mikrovalnim frekvencijama [1].

1.2 (R₁R₂-DCNQI)₂X

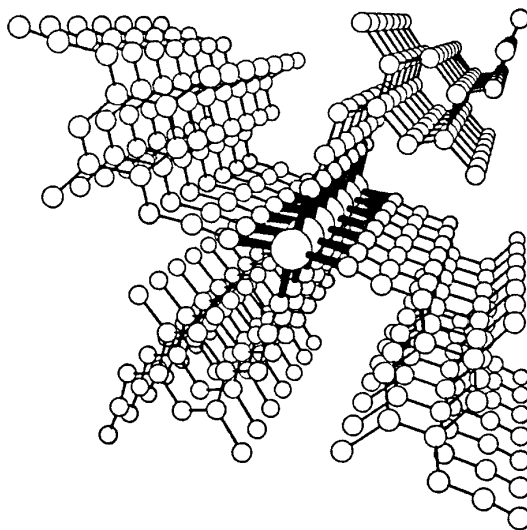
U ovom diplomskom radu proučavali smo svojstva vala gustoće naboja u monokristalima organskih materijala iz obitelji (R₁R₂-DCNQI)₂X (R₁ i R₂ mogu biti CH₃, CH₂O, Cl, Br, I, DCNQI je dicianokvinonediimine (slika 1.1), a X može biti anorganski kation kao npr. Li, Na, K, Ag, Rb, Tl, Cu).



Slika 1.1: Molekula DCNQI.

Materijali iz obitelji (DCNQI)₂X imaju kristalnu strukturu [4, 5] koju tvore lanci gotovo planarnih DCNQI molekula između kojih se protežu ogrlice metalnih kationa (slika 1.2). Molekule DCNQI se duž jednog lanca slažu paralelno jedna u odnosu prema drugoj, ali pod određenim kutom prema osi lanca. Lanci su povezani preko metalnih kationa tetraedarski koordiniranih prema dušikovim atomima cijano grupa.

U smjeru kojeg određuju četiri DCNQI molekule s metalnim kationom, molekule i atomi stvaraju kvaziravnine. Zbog velike udaljenosti između metalnih kationa preklapanje njihovih orbitala je vrlo slabo. Preklapanje s orbitalama DCNQI molekula u smjeru kvaziravnine također je slabo (osim kod (DCNQI)₂Cu čija će svojstva upravo zbog toga biti bitno različita od os-

Slika 1.2: Struktura rešetke (R₁R₂-DCNQI)₂X [5].

talih (DCNQI)₂X). Zato je u smjeru lanaca preklapanje najnižih nezauzetih $p\pi$ orbitala DCNQI molekula značajno. Tako kod DCNQI s jednovalentnim ionima poput Li ili Ag nastaju jednodimenzionalne vodljive vrpce čija četvrt-popunjenost proizlazi iz poznatog stehiometrijskog omjera 1 : 2 (svaki kation daje po jedan elektron na dvije organske molekule), a glavna svojstva elektronskog plina određena su karakteristikama organskih lanaca.

Vodljivost na sobnoj temperaturi je relativno niska ($50\text{--}80 (\Omega\text{cm})^{-1}$ za Ag, $150 (\Omega\text{cm})^{-1}$ za Li) i gotovo neovisna o temperaturi do oko $T=150$ K [6, 7]. Termoelektrična struja iznosi $S \approx -70 \mu\text{V/K}$ [8]. Izmjerena magnetska susceptibilnost na sobnoj temperaturi za Ag i Li $\chi_{para} \approx 5.5 \times 10^{-4}$ emu/mol je veća od teorijski predviđene Paulijeve susceptibilnosti [9]. To ukazuje na važnost lokalnog odbojnog međudjelovanja elektrona U i vodi na pojačanu, Hubbardovu susceptibilnost. U slučaju (DCNQI)₂Li $U \approx 0.12$ eV što je usporedivo sa širinom vrpce koja iznosi $W \approx 0.18$ eV [10].

Mjerenja s difuznim raspršenjem X-zračenja pokazala su postojanje dva strukturna fazna prijelaza [11]. Prvo se zajedno s metal-izolator faznim prijelazom pojavljuje superstruktura s valnim vektorom $4k_F$. Nakon daljnjeg smanjenja temperature dolazi do pojave superstrukture valnog vektora $2k_F$ koju prati nagli pad magnetske susceptibilnosti [7]. U istim mjerenjima jasno se uočavaju i fluktuacije iznad temperatura prijelaza kao predprijelazna pojava (pojava difuznih ravnina pri difuznom raspršenju X-zračenja).

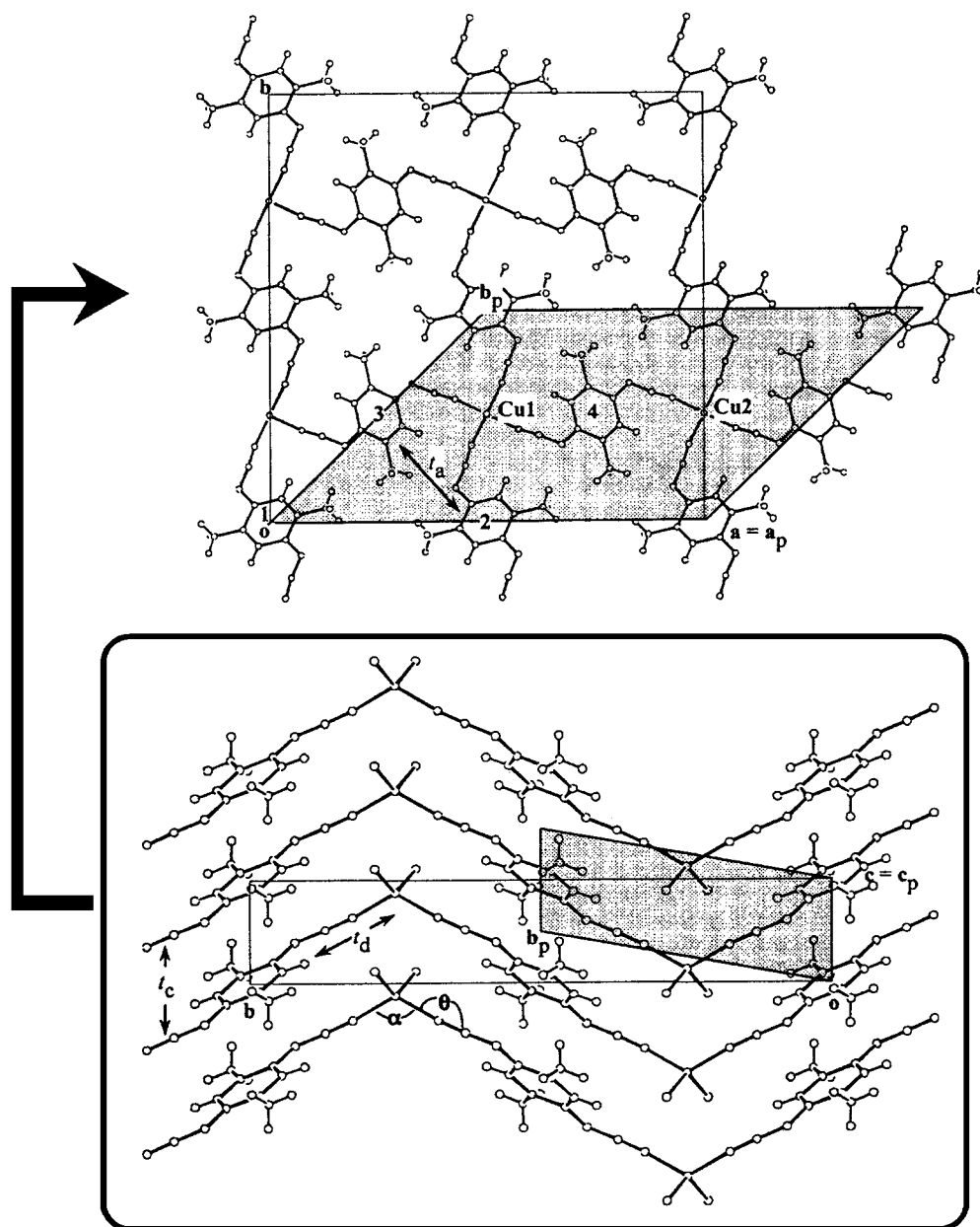
1.3 (DCNQI)₂Cu

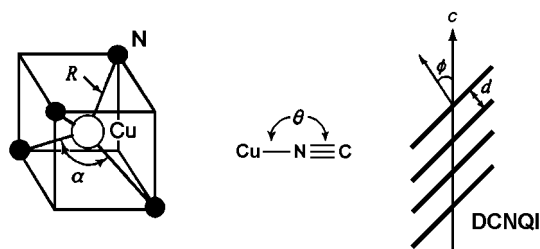
Među članovima (R₁R₂-DCNQI)₂X obitelji svojim se svojstvima posebno izdvajaju oni s X = Cu. Električna vodljivost (DCNQI)₂Cu na sobnoj temperaturi $\sigma \approx 1000 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ znatno je veća od one kod drugih (DCNQI)₂X. Dok je kod ostalih (DCNQI)₂X anizotropija vodljivosti $10^3\text{--}10^4 : 1$ (u smjeru lanaca : okomito na lance), kod (DCNQI)₂Cu je taj omjer oko 10 : 1 [4]. (DCNQI)₂Cu imaju vrijednost termoelektrične struje karakterističnu za metale $S \approx -30 \text{ } \mu\text{V/K}$ [8].

Magnetska susceptibilnost u metalnoj fazi pokazuje temperaturno neovisno ponašanje Paulijevog tipa i iznosi $\chi_{para} = 5\text{--}6 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ [6] što je veće od teorijski predviđenog iznosa. Uzrok tome je lokalno odbojno međudjelovanje elektrona. Primjećujemo da je vrijednost χ po iznosu bliska onoj od (DCNQI)₂Li (str. 7) jer u oba slučaja magnetska susceptibilnost potječe od elektrona iz vodljive π organske vrpce. Augerova spektroskopija potvrđuje jako efektivno lokalno Coulombsko međudjelovanje valentnih elektrona: $U(dd) = 8 \text{ eV}$ na Cu atomima i $U(pp) = 6.5 \text{ eV}$ na C

atomima [12]. Premda je magnetska susceptibilnost od elektrona iz π vrpce jednaka kod (DCNQI)₂Cu i (DCNQI)₂Li, uočavamo da je $U \approx 0.12$ eV kod (DCNQI)₂Li znatno manje od U kod (DCNQI)₂Cu. Veća vrijednost U kod (DCNQI)₂Cu je posljedica prisustva iona Cu i njihovog utjecaja na elektrone u vrpci. (DCNQI)₂Cu se izdvaja od ostalih (DCNQI)₂X i po tome što iako u metalnoj fazi ima pojačanu magnetsku susceptibilnost, ESR signal se ne može detektirati. Razlog leži u činjenici da kod (DCNQI)₂Cu u metalnoj fazi postoji i vodljivost između lanaca (kvazi-trodimenzionalna vodljivost) koja ESR signal čini širokim i onemogućuje njegovu detekciju. Ostali DCNQI materijali su u metalnoj fazi kvazi-jednodimenzionalni.

Kristalna struktura (DCNQI)₂Cu materijala na sobnoj temperaturi jednaka je već opisanoj strukturi ostalih (DCNQI)₂X materijala. Detaljnije ćemo opisati (2,5(CH₃)₂-DCNQI)₂Cu. Jedinična ćelija je prostorno centrirana tetragonalna prostorne grupe $I4_1/a$. Za potrebe proračuna vrpce (str. 13) umjesto jedinične ćelije s vektorima $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}; a = b)$ koristi se primitivna ćelija s $\mathbf{a}_p = \mathbf{a}$, $\mathbf{b}_p = (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$, $\mathbf{c}_p = \mathbf{c}$ u kojoj se nalaze dva iona Cu i četiri molekule DCNQI. Izgled jedinične i primitivne ćelije dan je na slici 1.3 (primitivna ćelija je osjenčana).

Slika 1.3: Kristalna struktura $[(\text{CH}_3)_2\text{-DCNQI}]_2\text{Cu}$ [4].



Slika 1.4: Strukturni parametri.

Strukturni parametri (prema slikama 1.3 i 1.4) su [4, 5]:

$$\begin{aligned}
 a = b &= 21.613(3) \text{ \AA} & \varphi &= 33.8 \text{ deg} \\
 c &= 3.883(1) \text{ \AA} & \alpha &= 124.7(1) \text{ deg} \\
 d &= 3.18 \text{ \AA} & \vartheta &= 170.6(1) \text{ deg} \\
 R &= 1.986(1) \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Od svih DCNQI jedino je u slučaju $X = \text{Cu}$ udaljenost metalnog kationa i njegovih tetraedarski koordiniranih CN susjeda takva da dolazi do preklapanja $p\pi$ organskih orbitala molekula DCNQI i d orbitala Cu kationa čime je aktivirana 3D mreža vodljivosti u kristalu.

$((\text{CH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ je prvi otkriveni molekularni vodič s trodimenzionalnom Fermijevom plohom [8]. To je karakteristika i drugih $(\text{R}_1\text{R}_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$ koja uvjetuje mnoštvo novih zanimljivih svojstava u odnosu na ostale članove $(\text{R}_1\text{R}_2\text{-DCNQI})_2\text{X}$ obitelji.

Fotoemisijska spektroskopija X-zraka pokazuje da u metalnoj fazi valencija Cu fluktuirá između one za Cu^+ i Cu^{2+} s omjerom $\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{2+} \approx 2 : 1$ odnosno da je prosječna valencija nešto manja od $+4/3$ [13]. To je potvrđeno i mjerenjem infracrvene spektroskopije [13]. Ovakvo stanje miješane valencije Cu iona (formalni naboj blizu $+4/3$) u metalnoj fazi ukazuje na interakciju između elektrona DCNQI lanca i elektrona s atoma Cu. Razlog

tome je blizina $3d$ Cu orbitala Fermijevom nivou organske $p\pi$ vrpce DCNQI lanca.

Uvid u strukturu vrpce može se dobiti korištenjem jednostavne aproksimacije čvrste veze [4]. Za potrebe računa koristi se primitivna ćelija sa slike 1.3 u kojoj se nalaze dva Cu iona i četiri DCNQI molekule. U razmatranje se uzimaju najniža nezauzeta molekularna orbitala (NNMO) DCNQI molekula i $3d_{xy}$ orbitala Cu atoma. Energija $\varepsilon(\mathbf{k})$ se dobiva se iz jednadžbe:

$$\begin{vmatrix} 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c} - \varepsilon & 0 & t_a + t_a e^{-i\mathbf{k}\mathbf{b}} & t_a e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} + t_a e^{-i\mathbf{k}\mathbf{b}} & t_d e^{-i\mathbf{k}(-\mathbf{b}+\mathbf{c})} & t_d e^{-i\mathbf{k}(-\mathbf{a}-\mathbf{c})} \\ * & 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c} - \varepsilon & t_a + t_a e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{a}-\mathbf{b}+\mathbf{c})} & t_a + t_a e^{i\mathbf{k}(-\mathbf{b}+\mathbf{c})} & t_d e^{i\mathbf{k}\mathbf{c}} & t_d e^{-i\mathbf{k}\mathbf{b}} \\ * & * & 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c} - \varepsilon & 0 & t_d e^{-i\mathbf{k}\mathbf{c}} & t_d e^{-i\mathbf{k}(-\mathbf{a}+\mathbf{c})} \\ * & * & * & 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c} - \varepsilon & t_d e^{-i\mathbf{k}\mathbf{c}} & t_d e^{-i\mathbf{k}\mathbf{c}} \\ * & * & * & * & \Delta - \varepsilon & 0 \\ * & * & * & * & * & \Delta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

gdje su t_c , t_a i t_d integrali preskoka prema slici 1.5 (NNMO...NNMO unutar DCNQI lanca, NNMO...NNMO između DCNQI lanaca i NNMO... d_{xy} respektivno), Δ je razlika energija između NNMO i d_{xy}

$$\Delta = \varepsilon(d_{xy}) - \varepsilon(\text{NNMO}),$$

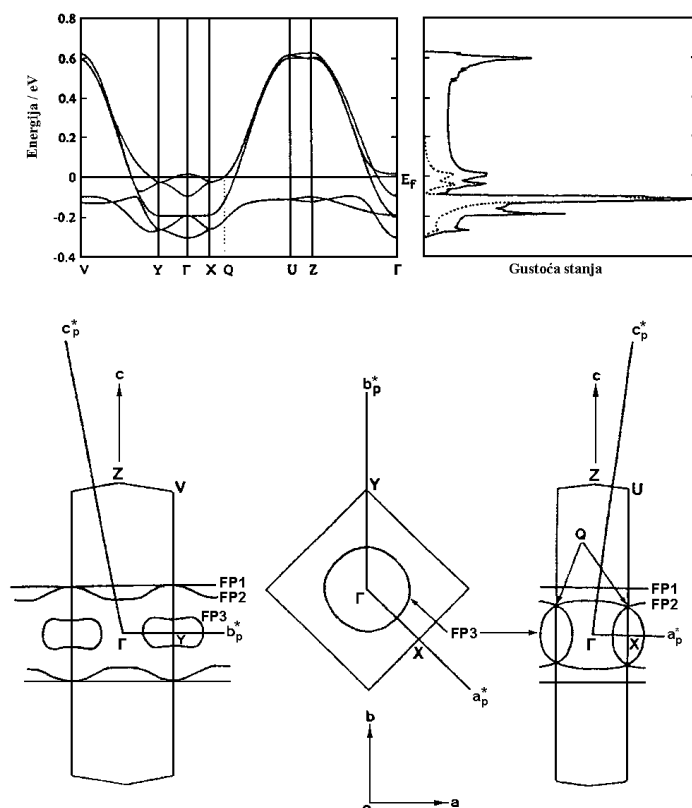
a simbol * označava kompleksno konjugirani član onome na položaju simetričnom obzirom na dijagonalu matrice. U slučaju ((CH₃)₂DCNQI)₂Cu autori uz pretpostavku da je t_a zanemariv dobivaju analitičko rješenje:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1,2} &= 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c}, \\ \varepsilon_{3,4,5,6} &= \frac{\Delta + 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta + 2t_c \cos \mathbf{k}\mathbf{c}}{2}\right)^2 + t_d^2(4 \pm \sqrt{D})} \end{aligned}$$

gdje je

$$\begin{aligned} D &= 4 + 2[\cos \mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{b} - 3\mathbf{c}) + \cos \mathbf{k}\mathbf{a} + \cos \mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{b} + 4\mathbf{c}) + \\ &\quad + \cos \mathbf{k}(\mathbf{b} - 4\mathbf{c}) + \cos \mathbf{k}(\mathbf{b} + 3\mathbf{c}) + \cos \mathbf{k}(\mathbf{a} - 2\mathbf{b} + \mathbf{c})] \end{aligned}$$

Energetska vrpca uključuje 1D $p\pi$ vrpce ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) koje su dvostruko degenerirane. Član Δ uzrokuje 3D disperziju i njegov je doprinos određen $p\pi$ - d interakcijom t_d . Izračunata struktura vrpce, gustoća stanja i izgled Fermijeve plohe dani su na slici 1.5. Fermijeva površina (FP) se sastoji od dvije otvorene plohe (FP1 i FP2) i jedne zatvorene koja ima 3D karakter (FP3). FP1 ima čisti $p\pi$ karakter. FP2 je također povezana s $p\pi$ vrpcom, ali je zakrivljena zbog $p\pi$ - d interakcije. FP2 dodiruje FP3 u točkama Q. Ovaj račun se dobro slaže s rezultatima de Haas-van Alphen (dHvA) eksperimenata sa ((CH₃)₂DCNQI)₂Cu [4]. Gustoća stanja na Fermijevom nivou je povećana miješanjem $p\pi$ i d orbitala i daje oko 80% izmjerene vrijednosti magnetske susceptibilnosti što ukazuje na utemeljenost modela. Pokazalo se da je kod deuteriranih sistema koji na niskim temperaturama ponovno ulaze u metalnu fazu (vidjeti fazni dijagram na slici 1.6, strana 16), Fermijeva površina u toj metalnoj fazi jednaka ovdje opisanoj za nedeuterirani sistem [4].



Slika 1.5: Izračunata struktura vrpca, gustoća stanja i Fermijeva ploha [4].

Premda su $(R_1R_2\text{-DCNQI})_2\text{Cu}$ materijali međusobno izomorfni, njihova fizikalna svojstva ovise o odabiru R_1 i R_2 . S obzirom na ponašanje električne vodljivosti u ovisnosti o temperaturi i tlaku možemo ih podijeliti u tri grupe. Grupa I pokazuje metalno ponašanje do milikelvinskih temperatura². Otpornost je proporcionalna s $T^{2.3}$ do oko 30 K i ostaje gotovo konstantna ispod 15 K. Grupa II ima metal-izolator fazni prijelaz prvog reda na temperaturama ispod sobne. U grupi I također možemo postići pojavu faznog prijelaza primjenom vanjskog tlaka (tablica 1.1).

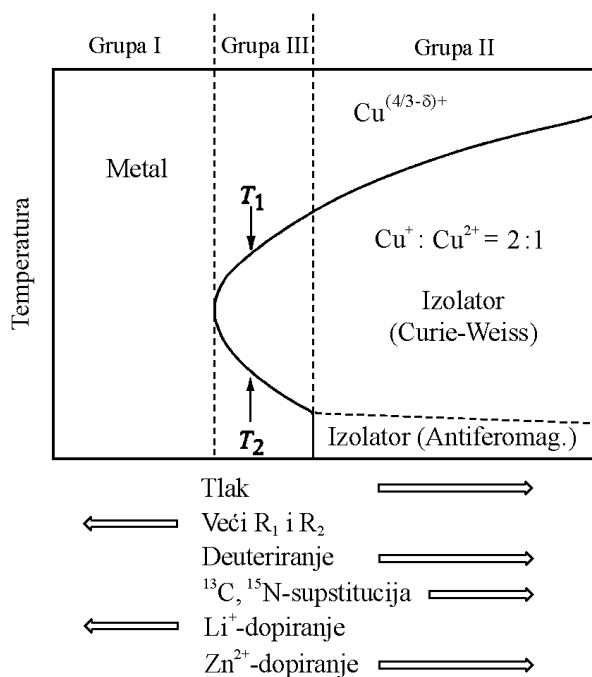
²Niskotemperaturna vodljivost za najčišće uzorke doseže vrijednost i do 10^6 Scm^{-1} .

		T_{M-I}/K	P_{M-I}/kbar
Grupa I	DMeO-DCNQI	—	8
	DI-DCNQI	—	15
	MeI-DCNQI	—	4
	BrI-DCNQI	—	3
	DMe-DCNQI	—	0.1
Grupa II	MeBr-DCNQI	155	—
	DBr-DCNQI	160	—
	MeCl-DCNQI	210	—
	BrCl-DCNQI	213	—
	DCl-DCNQI	230	—

Tablica 1.1: Temperatura prijelaza T_{M-I} i kritični tlak P_{M-I} [4].

Treba naglasiti da je stabiliziranje izolatorske faze pod tlakom u grupi I suprotno ponašanju uobičajenih molekularnih vodiča, npr. (TMTSF)₂X, kod kojih primjena tlaka potiskuje izolatorsku fazu prema nižim temperaturama. I kod DCNQI materijala s jednovalentnim kationima primjena tlaka proširuje područje metalne faze. Posebno je interesantno da nakon ulaska u izolatorsku fazu dio materijala (grupa III i članovi grupe I odmah iznad kritičnog tlaka) pokazuje na niskim temperaturama povratak u metalnu fazu u kojoj je ovisnost otpora o temperaturi slična onoj prije ulaska u izolatorsko stanje. To upućuje na jednakost metalne faze na visokim i niskim temperaturama. Kod grupe II nema povratka u metalnu fazu, ali na vrlo niskim temperaturama dolazi do uspostave antiferomagnetskog uređenja [4].

Sva spomenuta svojstva (DCNQI)₂Cu materijala mogu se precizno kontrolirati odabirom R₁ i R₂ grupa, zamjenom vodikovih atoma deuterijem, zamjenom C i N atoma njihovim izotopima ¹³C i ¹⁵N, dopiranjem Li⁺ ili Zn²⁺ te pravljenjem slitina različito deuteriranih uzoraka. Ove utjecaje možemo opisati uvodeći pojam "unutarnjeg" (kemijskog) tlaka p_0 koji može biti pozitivan ili negativan³ i koji u zbroju s vanjskim tlakom p daje efektivni tlak $p_{ef} = p_0 + p$. Ukupan kvalitativan prikaz opisanog daje *efektivni tlak* (P) – *temperatura* (T) fazni dijagram na slici 1.6 [4, 8].



Slika 1.6: Shematski "efektivni tlak"-temperatura fazni dijagram [4].

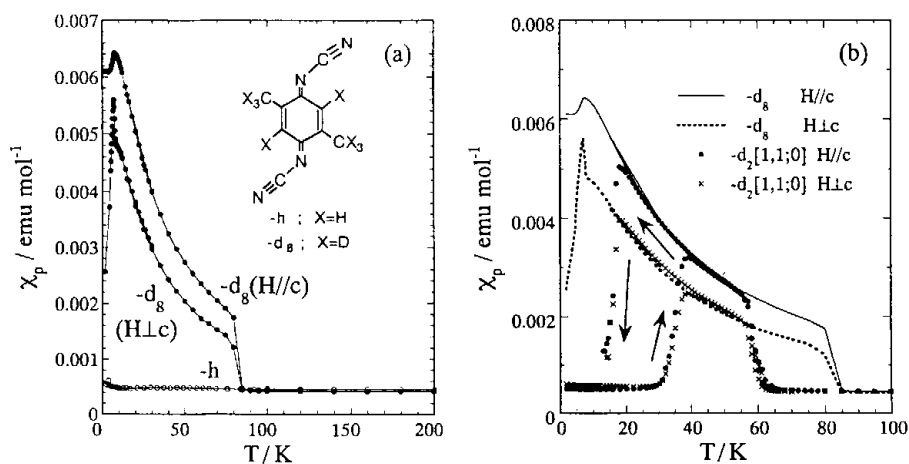
³Deuteriranje ima učinak pozitivnog kemijskog tlaka jer CD₃ grupa zauzima manje prostora od CH₃ grupe. Slabo dopiranje Li⁺ u Cu lanac povećava volumen ćelije u svojoj blizini što daje negativan kemijski tlak.

Distorzijom tetraedarske okoline Cu atoma navedeni utjecaji zapravo uzrokuju različit prijenos naboja s Cu atoma na DCNQI molekule. Da je Cu jednovalentan, formalni naboj DCNQI molekule bio bi $-1/2$ i imali bismo četvrt-popunjenu 1D $p\pi$ vrpcu. Međutim, istraživanja raspršenjem X-zraka [11] pokazuju stvaranje superstrukture ($a \times b \times 3c$) u izolatorskoj fazi (vide se satelitski maksimumi na $q=(0, 0, c^*/3)$ što upućuje na $1/3$ popunjenu 1D vrpcu i stanje valencije $-2/3$ za DCNQI i $+4/3$ za Cu (stanje miješane valencije). Uz to, prije temperature faznog prijelaza nema pojave difuznih linija u difrakcijskoj slici. Zaključujemo da metal-izolator fazni prijelaz kod (DCNQI)₂Cu nije jednostavan $2k_F$ ili $4k_F$ Peierls-ov prijelaz u stanje vala gustoće naboja.

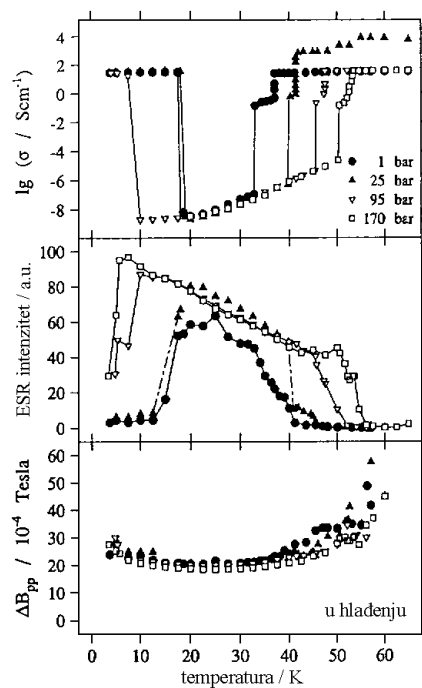
To potvrđuju mjerenja magnetske susceptibilnosti SQUID-om (slika 1.7) [14] i mjerenja elektronske spinske rezonancije (ESR) (slika 1.8) [15, 16] koja pokazuju da metal-izolator prijelaz u ovim sistemima nije jednostavan VGN prijelaz⁴, nego je ujedno i magnetski prijelaz s pojavom lokalnih magnetskih momenata. U metalnoj fazi magnetska susceptibilnost pokazuje temperaturno-neovisno ponašanje Paulijevo tipa [14] i dolazi od vodljivih elektrona u π vrpci. Njihova 3D vodljivost čini ESR signal širokim i onemogućuje njegovu detekciju (vidi str. 9).

Na T_{M-I} je prirodno očekivati gubitak magnetske susceptibilnosti koja pripada vodljivim elektronima, međutim eksperiment pokazuje da dolazi do skoka susceptibilnosti i pojave ESR signala što ukazuje na pojavu lokalnih magnetskih momenata. Detektirani ESR signal potječe od spinova na Cu^{2+} . Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi je Curie-Weisssovog tipa $\chi = C/(T - T_C)$. Vrijednost Curieve konstante je u skladu s omjerom $\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{2+} = 2 : 1$ (gdje Cu^{2+} ima spin $1/2$).

⁴Uobičajeni VGN prijelaz vodi sistem u nemagnetsko stanje.

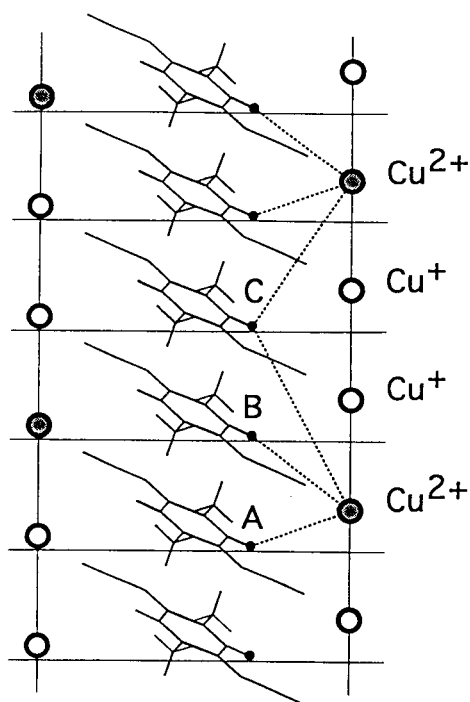


Slika 1.7: Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi [14].

Slika 1.8: Ovisnost vodljivosti σ , intenziteta ESR signala i širine ESR signala o temperaturi za slitinu (DCNQI)₂Cu h₈/d₆ 70% : 30% u hladenju za nekoliko vrijednosti vanjskog tlaka [16].

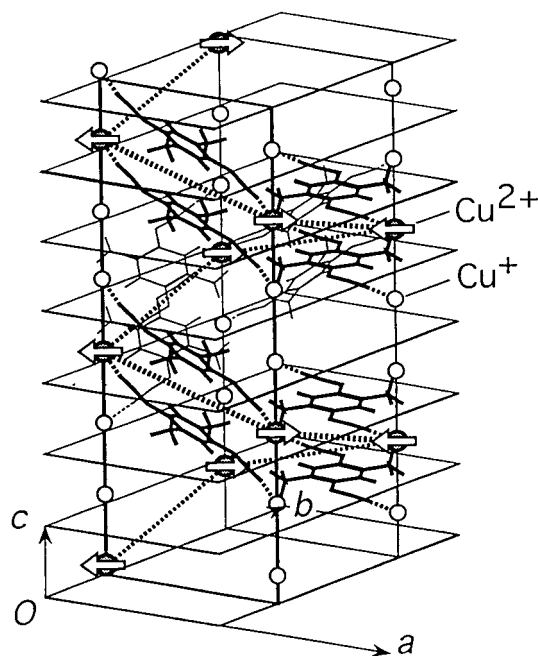
Metalna vodljivost, dakle, isključuje prisutnost ESR signala, osim u samoj blizini metal-izolator faznog prijelaza gdje pojava ESR signala, prije nego što vodljivost potpuno nestane, ukazuje na postepeno stvaranje područja izolatorske faze u materijalu [15].

Distorzija rešetke u izolatorskoj fazi uvijek pokazuje $3c$ periodičnost. Uzrok tome je formiranje statičkog uređenja naboja na mjestima Cu iona (...Cu⁺Cu⁺Cu²⁺...) duž c osi i vala gustoće naboja duž DCNQI lanca. C¹³ NMR mjerenja [17] potvrđuju sliku takvog poretka Cu⁺ i Cu²⁺ iona u izolatorskoj fazi (slika 1.9).



Slika 1.9: Redoslijed Cu⁺ i Cu²⁺ iona u izolatorskoj fazi [18].

Nakon faznog prijelaza u izolatorsku fazu dolazi do opisanog uređenja poretka Cu iona i zaključavanja omjera na 2 : 1. Na Cu²⁺ su lokalizirani spinovi koji nisu uređeni već fluktuiraju. Međutim, na vrlo niskoj temperaturi, ispod metal-izolator faznog prijelaza, dolazi do njihovog antiferomagnetskog uređenja (fazni dijagram 1.6 na strani 16). H¹ NMR mjerenja pokazala su da su magnetski momenti u antiferomagnetskoj fazi lokalizirani na položajima Cu²⁺ iona u trodimenzionalnom poretku prikazanom na slici 1.10 [18].



Slika 1.10: Redoslijed magnetskih momenata na položajima Cu²⁺ u antiferomagnetskoj fazi [18].

Učinke tlaka i supstitucijske učinke na metal-izolator fazni prijelaz možemo sažeti:

1. Valencija Cu u metalnoj fazi je malo manja od $+4/3$. Ta razlika u odnosu na $+4/3$ stabilizira metalnu fazu.
2. Primjena tlaka ili supstituenta manje veličine povećava deformaciju koordinacijskog tetraedra.
3. Deformacija podiže najviši d_{xy} nivo i inducira dodatni prijenos naboja s Cu na DCNQI.
4. Približavanje valencije Cu vrijednosti $+4/3$ uzrokuje metal-izolator fazni prijelaz prvog reda potaknut formiranjem vala gustoće naboja u prisustvu jake korelacije.

Zaključak je da je količina prenesenog naboja s atoma Cu ključan faktor koji određuje stabilnost metalne faze.

U ovom diplomskom radu istraživali smo konkretno: potpuno deuterirani sistem (1-D,4-D,2,5-(CD₃)₂-DCNQI)₂Cu (skraćeno d8) i djelomično deuterirani sistem – slitinu⁵ [(2,5-(CH₃)₂-DCNQI)_{0.70}(2,5-(CD₃)₂-DCNQI)_{0.30}]₂Cu (skraćeno h₈/d₆ 70% : 30%).

⁵Dosadašnja istraživanja su pokazala da se promjenom udjela x u slitinama [(2,5-(CH₃)₂-DCNQI)_{1-x}(2,5-(CD₃)₂-DCNQI)_x]₂Cu može lijepo kontrolirati položaj u generaliziranom faznom dijagramu.

2. Teorija

2.1 Val gustoće naboja

Val gustoće naboja (VGN) jedno je od mogućih osnovnih stanja kvazijednodimenzionalnih vodiča. Karakterizira ga slomljena translacijska simetrija. Osnovno svojstvo tog stanja je periodična deformacija kristalne rešetke koju prati uređivanje elektrona u pravilne obrasce, odnosno pojava periodične modulacije gustoće naboja duž lanca oblika:

$$\rho(x) = \rho_0 + \delta\rho \cos(Kx + \varphi(x, t)) \quad (2.1)$$

gdje je ρ_0 prosječna gustoća naboja, $\delta\rho$ i K su amplituda i valni vektor promjene, a φ je lokalno promjenjiva razlika faze između promjene gustoće elektrona i rešetke.

Val gustoće naboja kao osnovno stanje javlja se ispod određene temperature. Uz fazni prijelaz dolazi do otvaranja procjepa u jednočestičnom energetsom spektru. Pojava takvog procjepa karakterizira i druga moguća osnovna stanja - stanje vala gustoće spina i supravodljivo stanje. Dok kod supravodljivosti imamo koherentnu superpoziciju elektron-elektron parova (paralelnih ili antiparalelnih spinova), kod vala gustoće naboja i spina radi

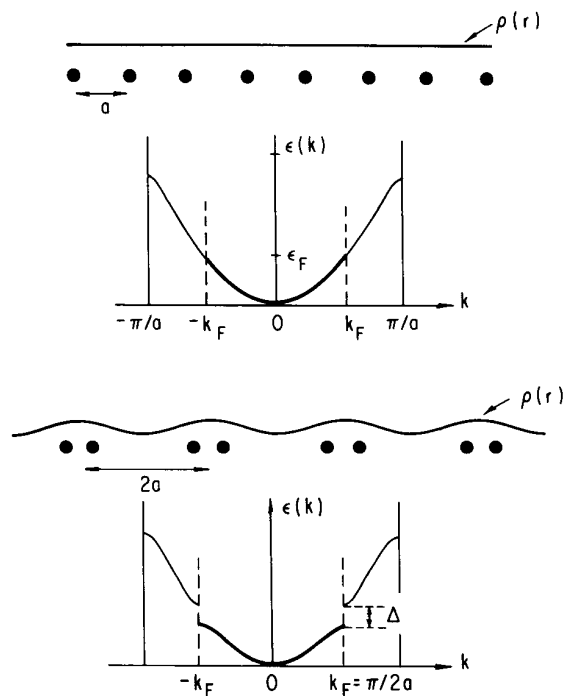
se o parovima elektron-šupljina. Što se tiče mehanizma vezanja koji dovodi do njihovog nastajanja, kod VGSA se najčešće radi o elektron-elektron, a kod VGNa o elektron-fonon vezanju.

Unatoč tome što se val gustoće naboja pojavljuje i u materijalima s dvodimenzionalnom i trodimenzionalnom strukturom vrpce, on je pretežno jednodimenzionalni fenomen. Stoga se većina razmatranja zasniva na idealiziranim, jednodimenzionalnim modelima, u kojima se vezanja u transverzalnim smjerovima tretiraju kao popravci.

2.1.1 Peierlsov prijelaz

Razmotrimo u aproksimaciji čvrste veze 1D metal na $T = 0$ gdje su elektronska stanja popunjena do Fermijevog nivoa energije ε_F i valnog vektora k_F . Kristalnu rešetku čini periodični niz atoma s konstantom rešetke a . Ovisnost energije o valnom vektoru je $\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2J \cos ka$. Uvedimo slabi vanjski potencijal porijeklom od periodički deformirane rešetke oblika $V(x) = 2\Delta \cos qx$ gdje je $q = \pm 2k_F$. U slučaju polupopunjene vrpce to odgovara periodičnoj deformaciji rešetke čiji je period povezan s Fermijevim valnim vektorom $\lambda = \pi/k_F = 2a$. Takav potencijal uzrokuje miješanje nesmetane valne funkcije $|k\rangle_0$ proizvoljnog k sa valnim funkcijama $|k \pm 2k_F\rangle_0$ neposredno i $|k \pm n2k_F\rangle_0$ posredno. Dominantnu popravku spektra dobivamo za stanja s $|k \approx \pm k_F\rangle$, odnosno na rubu Fermijeve plohe gdje dolazi do otvaranja procjepa u energiji širine 2Δ . Širina procjepa 2Δ je proporcionalna amplitudi deformacije rešetke u . Energija elektrona blizu

Fermijeve površine smanji se zbog nastanka procjepa. Za mali u smanjenje elektronske energije proporcionalno je s $u^2 \ln u$. Istovremeno dolazi do povećanja elastične energije zbog deformacije rešetke proporcionalnog s u^2 . U slučaju malih pomaka, dakle, zbog elektron-fonon vezanja dolazi do smanjenja ukupne energije sistema i on će prijeći u energetski povoljnije stanje - stanje VGNa. Prijelaz se naziva Peierlsov ili $2k_F$ prijelaz.



Slika 2.1: Energetska vrpca, gustoća elektrona i kristalna rešetka u: a) metalnoj fazi i b) stanju VGNa na $T = 0$ za slučaj polupopunjene vrpce.

Kvalitativno jednake rezultate prethodnih razmatranja dobili bismo i za drugačiji oblik disperzije $\epsilon(k)$ (npr. u modelu gotovo slobodnih elektrona). U slučaju proizvoljnog stupnja popunjenosti vrpce periodi VGNa i pripadne deformacije rešetke su nesumjerljivi, odnosno omjer λ/a je iracionalan broj.

2.1.2 Jednočestična i kolektivna vodljivost

Zbog nastanka procjeka u elektronskom energetsom spektru nakon Peierlsovog prijelaza, u osnovnom stanju VGNa očekuje se poluvodičko ponašanje vodljivosti određeno pobuđenjima pojedinih elektrona preko procjeka. Takav način vođenja daje jedan doprinos ukupnoj vodljivosti.

Kad je Fröhlich 1954. predvidio VGN, budući da se radi o električki nabijenom kondenzatu naboja s varijacijom gustoće, mislio je da se takav kondenzat može slobodno gibati što bi predstavljalo mogući mehanizam supravodljivosti. No, u realnom slučaju val gustoće je na neki način zapet za pozadinu, bilo da se radi o uređenoj rešetki ili nasumično raspoređenim nečistoćama u toj rešetki, te prigušen disipativnim procesima u samom materijalu. Samo uz primjenu dovoljno jakog električnog polja kondenzat se može "odlijepiti" od pozadine i prenositi električnu struju. Tako uz poluvodičku jednočestičnu vodljivost možemo imati i drugi, kolektivni doprinos ukupnoj vodljivosti.

Vanjsko električno polje kod kojeg se VGN odlijepi od pozadine i počne voditi struju naziva se *polje praga* E_P . Njemu odgovara energija jednaka energiji zapinjanja. Vodljivost ispod polja praga je jednočestična, a iznad i kolektivna. Budući da veličina kolektivne vodljivosti ovisi o veličini primjenjenog vanjskog polja, kolektivna vodljivost je nelinearna (neohmska). Mala električna polja (ona ispod E_P) uzrokuju velike pomake VGN pa materijali s VGNom imaju jako veliku dielektričnu konstantu (vidi napomenu 1 na strani 5). Takvi "superkondenzatori" propuštaju struju iznad polja praga.

2.1.3 Sumjerljivi i nesumjerljivi VGN

O *sumjerljivom* valu gustoće naboja govorimo u slučaju kad varijacija gustoće elektrona ima valnu duljinu koja je višekratnik valne duljine osnovne rešetke. N elemenata rešetke koji su prije faznog prijelaza imali svaki po m elektrona, međusobno se udruži kako bi podijelili dva elektrona, odnosno $N = 2/m$.

U slučaju da N nije cjelobrojan govorimo o *nesumjerljivom* valu gustoće naboja. To da li će VGN biti sumjerljiv ili nesumjerljiv ovisi o stupnju popunjenosti vrpce. U ranije opisanom slučaju polupopunjene vrpce ($m = 1$) imamo $N = 2$ sumjerljiv VGN (valna duljina osnovne rešetke je a , dok su valne duljine superrešetke i vala gustoće naboja $2a$).

2.1.4 Mehanizmi zapinjanja

Postoje dva osnovna mehanizma zapinjanja. Prvi je zapinjanje za periodički uređenu rešetku, a drugi je zapinjanje za nasumično raspoređene nečistoće u rešetki ili druge defekte rešetke.

Nesumjerljivi VGN ne osjeća jak utjecaj rešetke već zapinje za nečistoće u njoj. On prilagođava prostornu promjenu svoje faze kako bi što bolje "pristajao" na nasumično raspoređene nečistoće u kristalu. Ukupna energija VGNa je tada zbroj energije interakcije s nečistoćama i elastične energije deformacije VGNa. U granici jakog zapinjanja za nečistoće VGN se prilagođava svakoj pojedinačnoj nečistoći pa je područje jedne faze kojeg opisujemo efektivnom dužinom vala l_{LR} (takozvana Lee-Rice domena) dobro određeno. Efektivna dužina vala l_{LR} je u tom slučaju obrnuto proporcionalna gustoći

nečistoća $l_{LR} \propto 1/n_i$. U granici slabog zapinjanja faza se mijenja preko područja na kojem se nalazi više nečistoća pa l_{LR} određujemo minimizacijom ukupne energije po l_{LR} .

Kod sumjerljivog VGNa kolektivni mod može biti zapet zbog svoje sumjerljivosti. Tu teorija razlikuje slučaj sumjerljivosti $N = 2$ od $N \geq 3$. Za VGN se definira kompleksan parametar uređenja

$$\Delta = |\Delta|e^{i\varphi} = g(2k_F)\langle b_{2k_F} + b_{-2k_F}^\dagger \rangle \quad (2.2)$$

(g je konstanta elektron-fonon vezanja, a b^\dagger i b su operatori stvaranja i poništenja fonona, koje ćemo razmatrati u poglavlju 2.2.4). Njegova amplituda je povezana s veličinom procjepa u jednočestičnom spektru, a faza opisuje relativan položaj VGNa i rešetke. Za $N = 2$ kompleksan parametar uređenja postaje čisto realan (ima samo amplitudu, a ne i fazu) pa se očekuje dinamika uvjetovana promjenama amplitude. Za $N \geq 3$ parametar uređenja je kompleksan i, za razliku od nesumjerljivog slučaja, postoje dobro definirani energetske povoljni položaji u odnosu na rešetku za koju je VGN zapet. Energija zapinjanja ovisi o fazi parametra uređenja koja određuje relativan položaj VGNa i rešetke. Ovisnost energije zapinjanja o fazi jako pada s porastom N i glavni doprinos postaje onaj od nečistoća. Zbog toga model klasične čestice opisan u narednom poglavlju relativno dobro opisuje dinamiku $N \geq 3$ VGNa.

2.1.5 Dinamika vala gustoće naboja

Istosmjerna električna vodljivost u stanju vala gustoće naboja je poluvo-
dičkog tipa za električna polja manja od polja praga. Temperaturna ovisnost
određena je pobuđivanjem nosilaca preko procjepa u jednočestičnom energet-
skom spektru prema Arrheniusovom izrazu $\sigma_0 \propto e^{-\Delta/T}$. Iznad polja praga
dolazi do klizanja VGNa što daje kolektivni doprinos ukupnoj vodljivosti.
Kolektivna vodljivost je nelinearna jer ovisi o jakosti električnog polja nari-
nutog na uzorak.

Postoji krajnje pojednostavljen model nelinearnog transporta VGNa, *mo-
del klasične čestice*, koji ipak daje neka predviđanja u skladu s eksperimental-
nim rezultatima. Model zanemaruje unutrašnju dinamiku VGNa i promatra
ga kao kruti kondenzat naboja. Pretpostavlja se da utjecaj nečistoća možemo
opisati potencijalom nečistoća koji zapinje VGN za pozadinsku rešetku, što
vodi na ravnotežni položaj $x = 0$ VGNa tom potencijalu. Zbog periodičnosti
VGNa pretpostavlja se da je potencijal interakcije između VGNa i nečistoća
jednostavna periodična funkcija pomaka x (u detaljnim razmatranjima ova
se pretpostavka pokazuje problematičnom). Cijeli sistem VGNa promatra se
kao jedna čestica u periodičkom potencijalu. Polazište modela je jednačba
gibanja čestice efektivne mase m^* u harmoničkom potencijalu, pod utjecajem
vanjskog polja E uz gušenje opisano s γ

$$m^* \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \gamma \frac{d\varphi}{dt} + m^* \omega_P^2 \sin \varphi = eE \quad (2.3)$$

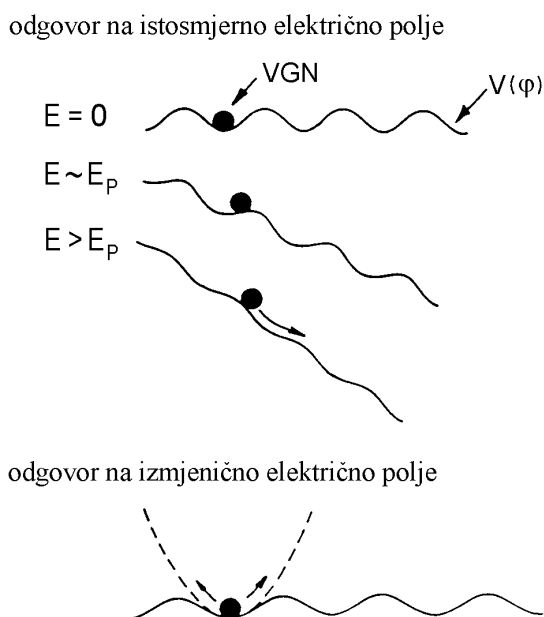
gdje položaju klasične čestice x zapravo odgovara faza $\varphi = \frac{2\pi x}{a}$ (a je valna
duljina rešetke), a ω_P je frekvencija zapinjanja čija je eksperimentalna vri-
jednost za većinu sistema $\omega_P = 1 - 10$ GHz. Na osnovi te jednačbe možemo
izvesti velik broj dinamičkih svojstava VGNa. Tako za statičko električno

polje dobivamo učinak kolektivne vodljivosti, obrnuto proporcionalan prigušenju

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{e^2 \rho_0}{\gamma} \left(1 - \frac{E_T}{E} \right) \quad (2.4)$$

gdje je ρ_0 prosječna gustoća elektrona u kondenzatu (tipično $\rho_0 \approx 10^{27} \text{ m}^{-3}$).

Slika 2.2 prikazuje vođenje struje u modelu klasične čestice u slučaju istosmjernog i izmjeničnog vanjskog električnog polja.



Slika 2.2: Električni transport VGNa u modelu klasične čestice [3].

Vidimo da model klasične čestice objašnjava i eksperimentalno uočen fenomen postojanja izmjenične komponente struje čak i kad je narinut istosmjerni napon. Radi se jednostavno o kotrljanju čestice (zapravo se radi o klizanju kondenzata) niz konstantno nagnuti sinusoidalni potencijal rešetke.

2.2 Teorijski model koji opisuje $(DCNQI)_2Cu$

Najpotpuniji teorijski model $(DCNQI)_2Cu$ sistema dali su T. Ogawa et al. [19]. Slijedi uvod u kojem će biti opisani pojmovi potrebni za cjelovito predstavljanje tog modela.

2.2.1 Aproksimacija čvrste veze

Kod kristala u kojima su elektroni uglavnom lokalizirani na položajima atoma u kristalnoj rešetki, a mehanizam gibanja elektrona kroz kristal se temelji na tuneliranju s jedne vanjske orbitale na nekom atomu prema nekoj drugoj vanjskoj orbitali na jednom od susjednih atoma, primjenjujemo *aproksimaciju čvrste veze*.

Blochove valne funkcije elektrona u takvim kristalima $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = c_{\mathbf{k}}^\dagger|0\rangle$ su linearne kombinacije lokaliziranih atomskih orbitala $|\varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle = c_{i,l}^\dagger|0\rangle$ (orbitala indeksa l pripada atomu smještenom na čvoru kristalne rešetke \mathbf{R}_i , spinski indeks σ je izostavljen) oblika

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \sum_l \lambda_l |\varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle \quad (2.5)$$

Za kristale sa samo jednom orbitalom po primitivnoj ćeliji, operatori stvaranja Blochovog stanja i lokaliziranog stanja u formalizmu druge kvantizacije (uz uključenje spinskog indeksa σ) imaju oblik

$$c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{i,\sigma}^\dagger \quad (2.6)$$

$$c_{i,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \quad (2.7)$$

Hamiltonijan elektrona u kristalu u aproksimaciji čvrste veze, čija su vlastita stanja gore navedena Blochova stanja, je

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \quad (2.8)$$

odnosno u formalizmu druge kvantizacije

$$H = \sum_{i,j,\sigma} W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (2.9)$$

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} W(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.10)$$

$$W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.11)$$

gdje je $W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = W(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = W_\delta$ matrični element (integral) preskoka između orbitala $\varphi(\mathbf{r})$ lokaliziranih na susjednim atomima na \mathbf{R}_i i \mathbf{R}_j . W_δ za $\delta \neq 0$ predstavlja proces u kojem elektron prelazi s položaja $\mathbf{R}_{i+\delta}$ na \mathbf{R}_i , a $W_0 = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_0$ je zbroj energije atomskog nivoa $\varepsilon_0 = \langle \varphi(\mathbf{R}_i) | V_{0,\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_i) \rangle$ i pomaka energije atomskog nivoa $\Delta\varepsilon_0 = \langle \varphi(\mathbf{R}_i) | U - V_{0,\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_i) \rangle$ zbog djelovanja kristalnog polja (V_{0,\mathbf{R}_i} je potencijal atoma na mjestu \mathbf{R}_i).

Budući da je forma Hamiltonijana bilinearna, može se dijagonalizirati i dobiva se sljedeća energija vrpce

$$W(\mathbf{k}) = \sum_{\delta} W_\delta \exp(i\mathbf{k} \cdot \delta) \quad (2.12)$$

Unutar aproksimacije čvrste veze, vrlo često se koristi i aproksimacija prvih susjeda kada se gledaju samo integrali preskoka na najbliže susjede za koje se pretpostavlja da su jednaki, $W_\delta = t$.

2.2.2 Hubbardov model

U model čvrste veze možemo ugraditi i interakciju između elektrona čiji je opći oblik

$$\frac{1}{2} \sum_{ijklm\sigma\sigma'} V_{ijklm} c_j^\dagger c_m^\dagger c_l c_i \quad (2.13)$$

$$V_{ijklm} = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_j) \varphi^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_m) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_l) \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)$$

gdje četiri orbitale mogu biti smještene na četiri različita mjesta u rešetki. Ipak, u obzir se uzimaju samo najveći Coulombski članovi.

Hubbardov model uzima u obzir samo najveći Coulombski član kod kojeg su sve četiri orbitale $\varphi(\mathbf{r})$ smještene na istom položaju u rešetki. To opisuje interakciju dvaju elektrona na istom atomu. Ako pretpostavimo samo jedno orbitalno stanje na svakom atomu, ta dva elektrona moraju imati različite spinove, jedan spin gore, drugi dolje. Hubbardov model opisan je sljedećim Hamiltonijanom

$$H_{Hubbard} = \sum_{i,\delta \neq 0,\sigma} t c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\sigma} + W_0 \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \quad (2.15)$$

Parametar U je Coulombska interakcija između dva elektrona na istom atomu. Model se najčešće primjenjuje na čvrsto vezane orbitale poput d orbitala. U tom slučaju U je velik, tipično 6 – 10 eV.

2.2.3 Andersonov model

Andersonov model opisuje sisteme u kojima su vodljivi elektroni u interakciji s lokaliziranim elektronima uz prisustvo jakog lokalnog Coulombskog međudjelovanja. Ako je vodljiva vrpca nastala od lokaliziranih orbitala u modelu čvrste veze, Hamiltonijan modela ima oblik

$$\begin{aligned}
 H_{Anderson} = & \sum_{i,\sigma} t (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \\
 & + V \sum_{i,\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i^N d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} \quad (2.16)
 \end{aligned}$$

gdje prvi član predstavlja vrpcu nastalu u modelu čvrste veze s aproksimacijom prvih susjeda, drugi član prikazuje lokalizirane elektrone energije ε_d , treći član predstavlja međudjelovanje lokaliziranih elektrona s vodljivim elektronima, odnosno hibridizaciju vrpce gdje je V energija hibridizacije, a četvrti član (Hubbardov) je odbojno Columbsko međudjelovanje na mjestu lokaliziranih elektrona.

2.2.4 Elektron-fonon vezanje

U realnom slučaju ne možemo izostaviti razmatranje utjecaja kristalne rešetke na ponašanje sistema. Razmatrat će se utjecaj titranja rešetke unutar aproksimacije čvrste veze.

Kao polaznu pretpostavku za opis dinamike kristalne rešetke uzimamo da efektivno međudjelovanje atoma uključuje samo doprinos vodljivih elektrona koji dolazi od srednjeg broja elektrona po atomu. U nultoj aproksimaciji elektronske orbitale stoga kruto slijede svoje atome. Doprinos koji dolazi od

prelijevanja elektrona iz ćelije u ćeliju (zbog ovisnosti integrala prekrivanja orbitala $W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ o razlici $(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_{\mathbf{R}_i}) - (\mathbf{R}_j + \mathbf{u}_{\mathbf{R}_j})$) nakon pomaka iona od ravnotežnih položaja \mathbf{R}_i i \mathbf{R}_j bit će uključen kao popravka tek nakon razvoja po malim pomacima $\mathbf{u}_{\mathbf{R}_i}$ i $\mathbf{u}_{\mathbf{R}_j}$. Doprinos od promjene $\Delta\varepsilon_0 = \langle \varphi(\mathbf{R}_i) | U - V_{0,\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_i) \rangle$ sa \mathbf{R}_i se uzima u obzir uz $n_{\mathbf{R}_i} = \langle c_{\mathbf{R}_i}^\dagger c_{\mathbf{R}_i} \rangle = n_0$. Taj član predstavlja međudjelovanje elektrona na čvoru \mathbf{R}_i sa okolnim ionima.

Polazni Hamiltonijan je:

$$H = \sum_i \frac{P_{\mathbf{R}_i}^2}{2M} + \sum_{i,j} V_{ion,ion}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_i \varepsilon_0 n_0 + \sum_{i,j} n_0 \langle \varphi(\mathbf{R}_j) | U - V_{0,\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_j) \rangle + \sum_{i,j} n_0^2 V_{el-el}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (2.17)$$

Zamjena svih članova nakon prvog sa efektivnom potencijalnom energijom $V_{efek}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ i razvoj do kvadratnog člana u pomacima $u_{\mathbf{R}}$ vodi na harmonički Hamiltonijan koji se dijagonalizira Fourierovom transformacijom, tj. uvođenjem ravnih valova. Svaki pomak $u_{\mathbf{R}}$ možemo razviti po vlastitim pomacima koji slijede iz 2.17

$$u_{\mathbf{R}}(t) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega(\mathbf{k})t)} \quad (2.18)$$

Svako vlastito rješenje $u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ predstavlja jedan mod titranja rešetke. Napisan u dijagonaliziranim koordinatama Hamiltonijan sada ima oblik sume po svim valnim vektorima unutar I Brillouinove zone

$$H_{ph} = \sum_k \left(\frac{P_k P_{-k}}{2M} + \frac{M\omega^2(k)}{2} u_k u_{-k} \right) \quad (2.19)$$

Ako za svaki oscilator uvedemo operatore stvaranja i poništenja

$$u_k = \left(\frac{\hbar}{2M\omega(k)} \right)^{1/2} (b_k + b_{-k}^\dagger) \quad (2.20)$$

$$P_k = \left(\frac{\hbar M\omega(k)}{2} \right)^{1/2} (b_k^\dagger - b_{-k}) \quad (2.21)$$

dobivamo fononski Hamiltonijan

$$H_{ph} = \sum_k \hbar\omega(k) (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) \quad (2.22)$$

Svaki mod je time kvantiziran. Kvantna stanja svakog moda definirana su kvantnim brojem. Kada se određeni mod nalazi u n-tom pobuđenom stanju, govorimo da je stvoreno n fonona u tom modu.

Sada treba razmotriti i doprinose koji nisu uključeni u polazni Hamiltonijan:

$$\sum_{i,j} \langle \varphi(\mathbf{R}_j) | V_{\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_j) \rangle (c_j^\dagger c_j - n_0) + \sum_{i,j} W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) (c_i^\dagger c_j + H.c.) \quad (2.23)$$

Matrične elemente razvijamo po malim relativnim pomacima

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \varphi(\mathbf{R}_j) | V_{\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_j) \rangle &= \Delta\varepsilon_0 + \sum_j \nabla_{\mathbf{R}_i} \langle \varphi(\mathbf{R}_j) | V_{\mathbf{R}_i} | \varphi(\mathbf{R}_j) \rangle (\mathbf{u}_{\mathbf{R}_i} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}_j}) \\ W(\mathbf{R}'_i, \mathbf{R}'_j) &= W(\mathbf{R}'_i - \mathbf{R}'_j) = W(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \nabla_{\mathbf{R}'_i} W(\mathbf{R}'_i) (\mathbf{u}_{\mathbf{R}_i} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}_j}) \end{aligned}$$

gdje je pretpostavljeno da oba matrična elementa ovise o razlici $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$.

Uz razvoj pomaka u_R po vlastitim pomacima 2.18 možemo srediti članove 2.23 koji su dodani polaznom Hamiltonijanu

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_0 (c_i^\dagger c_i - n_0) + \sum_{i,j} W(R_{0i}, R_{0j}) (c_i^\dagger c_j + H.c.) + \\ \sum_{k,i,j} (\nabla_{R_i} \langle \varphi(R_i) | V_{R_j} | \varphi(R_i) \rangle) u_k (e^{ikR_i} - e^{ikR_j}) [c_{R_i}^\dagger c_{R_i} - n_0] + \\ \sum_{k,i,j} (\nabla_{R_i} W(R_i)) u_k (e^{ikR_i} - e^{ikR_j}) c_{R_i}^\dagger c_{R_j} + H.c. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Prvi redak predstavlja elektronske doprinose, dok druga dva sadrže vezanje elektrona s deformacijama kristalne rešetke. Član sa $\nabla_{R_i} W(R_i - R_j)$ predstavlja doprinos zbog lokalnih varijacija širine vrpce, a član sa

$\nabla_{R_i} \langle \varphi(R) | V_{R_j} | \varphi(R_i) \rangle$ je član elektron-fonon vezanja zbog lokalne varijacije centra vrpce. Uz zamjenu 2.20 i $c_i = \sum_k e^{ikR} c_k$, te $\delta = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ gdje se gledaju samo δ za najbliže susjede, doprinos zbog varijacija širine vrpce dobiva oblik

$$\sum_{k,q,\delta} 2i \nabla W(\delta) \frac{\sin(q-k)\delta - \sin q\delta}{\sqrt{2M\omega(k)}} (b_{-k}^\dagger + b_k) c_q^\dagger c_{q-k} \quad (2.27)$$

gdje se vidi da je operator fononskog pomaka $b_{-k}^\dagger + b_k$, uz pojednostavljenje da možemo zanemariti k i q ovisnost u konstanti vezanja, vezan sa k komponentom gustoće elektrona $\rho_k = \sum_q c_q^\dagger c_{q-k}$. Slično se dobiva i član od varijacije centra vrpce koji se također veže s ρ_k samo što konstanta vezanja ima drugačiji oblik.

Konačno, elektron-fonon vezanje u aproksimaciji čvrste veze ima oblik:

$$H_{el-ph} = \sum_{i,k} g_k e^{ik \cdot R_i} c_i^\dagger c_i (b_k + b_{-k}^\dagger) \quad (2.28)$$

gdje g_k predstavlja konstantu elektron-fonon vezanja.

Ako imamo vodljivu elektronsku vrpcu i uračunamo elektron-fonon interakciju dobiva se poznati Fröhlichov Hamiltonijan

$$H = \sum_{i,\delta} t c_i^\dagger c_{i+\delta} + \sum_k \hbar\omega_k (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) + \sum_{i,k} g_k e^{ik \cdot R_i} c_i^\dagger c_i (b_k + b_{-k}^\dagger) \quad (2.29)$$

koji u jednodimenzionalnom slučaju kao rezultat elektron-fonon interakcije pri $k = 2k_F$ daje Peierlsov prijelaz uz stvaranje procjepa u energetskom spektru na rubu Fermijeve plohe, formiranje vala gustoće naboja i pojavu superrešetke.

2.2.5 (DCNQI)₂Cu u Andersonovom modelu s elektron-fonon interakcijom

T. Ogawa et al. [19] iscrpno su teorijski istraživali pojavu faznog prijelaza prvog reda u (DCNQI)₂Cu sistemima sa srednjom vrijednošću valencije Cu iona +4/3. Kao pojednostavljeni model uzeli su jednodimenzionalni sistem koji se sastoji od dva DCNQI lanca povezana preko lanca Cu atoma. Takav sistem su istraživali primjenom teorije srednjeg polja i metode pomoćnog bozona u Andersonovom modelu s dvije vrpce i elektron-fonon interakcijom, koji je opisan Hamiltonijanom

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{l=1}^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} w (C_{i\sigma}^{l\dagger} C_{i+1\sigma}^l + \text{H.c.}) + \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \\
& + \sum_{|k|<\pi} \omega_k (B_k^\dagger B_k + \frac{1}{2}) \\
& - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,i,\sigma} \sum_{|k|<\pi} g_\pi e^{ikr_i} C_{i\sigma}^{l\dagger} C_{i\sigma}^l (B_k + B_{-k}^\dagger) \\
& - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,\sigma} \sum_{|k|<\pi} g_d e^{ikr_i} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} (B_k + B_{-k}^\dagger) \\
& + V \sum_{l,i,\sigma} (C_{i\sigma}^{l\dagger} d_{i\sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_i d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} \quad (2.30)
\end{aligned}$$

i je indeks položaja u rešetki, l je indeks lanca. $C_{i\sigma}^{l\dagger}$ je operator stvaranja za π elektron DCNQI molekule s energijom preskoka t . $d_{i\sigma}^\dagger$ je operator stvaranja za lokalizirani elektron Cu atoma s energijom ε_d . g_π i g_d su konstante vezanja elektron-fonon međudjelovanja za π i d elektrone. V je energija π - d hibridizacije, a U lokalno odbojno međudjelovanje za d elektron. Usput, valencija Cu atoma na i -tom mjestu u rešetki je Cu^{+X_i} , $X_i = 1 + \sum_\sigma \langle d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rangle$.

Pretpostavka je da Peierlsov prijelaz postoji za fonon s $Q = 2\pi/3$, što je eksperimentalno potvrđeno. Molekularna polja za π i d elektrone, koja su nastala zbog elektron-fonon interakcije, iznose:

$$\begin{aligned} W &= \frac{g_\pi}{\sqrt{N}} \langle B_Q + B_{-Q}^\dagger \rangle, \\ W_d &= \frac{g_d}{\sqrt{N}} \langle B_Q + B_{-Q}^\dagger \rangle = (g_d/g_\pi) W. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Ovdje je primjenjena aproksimacija srednjeg polja.

Iz V člana u Hamiltonijanu 2.30 može se zaključiti da se d elektron veže s veznim stanjem π elektrona, gdje su operatori stvaranja veznog i protuveznog stanja ($C_{i\sigma}$ i $\bar{C}_{i\sigma}$) definirani kao:

$$\begin{bmatrix} C_{i\sigma} \\ \bar{C}_{i\sigma} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{i\sigma}^1 \\ C_{i\sigma}^2 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

U svrhu razmatranja jako koreliranog slučaja kada je U mnogo veći od širine vrpce, koristi se *metoda pomoćnog bozona*¹ [20] uzimajući $d_{i\sigma} = f_{i\sigma} b_i^\dagger$ gdje su b_i i $f_{i\sigma}$ operatori poništenja pomoćnog bozona i pseudofermiona. U kristalima s miješanom valencijom imamo atome prijelaznog metala (ovdje Cu) koji mogu biti u dva valentna stanja od kojih je jedno singlet (ovdje d^0), a drugo je $2j + 1$ degenerirano spina j (ovdje d^1). Postoji i još jedna elektronska vrpca (ovdje π vrpca DCNQI lanca) koja se miješa s d elektronima što mijenjanjem zaposjednuća d nivoa $d_n \rightleftharpoons d_{n-1} + e^-$ uzrokuje fluktuacije valencije. Opisane hibridizacije opisuje V dio Hamiltonijana 2.30 u petom retku, a problem predstavlja to što u njemu prisutni operatori ne zadovoljavaju standardna komutacijska pravila za fermione.

Ideja metode pomoćnog bozona je u tome da te operatore zamijenimo produktom fermionskog $f_{i\sigma}$ i bozonskog b_i operatora koji zadovoljavaju standardna komutacijska pravila. Fizikalna interpretacija ove zamjene je da je

¹slave-boson

d stanje bez spina sada opisano bozonom koji je stvoren kad elektron skoči van s Cu atoma i poništen kad elektron skoči u Cu ion. Fluktucija valencije $d^1 \rightleftharpoons d^0 + e^-$ je opisana rezoniranjem između bozona i fermiona spina j gdje uvijek vrijedi $n_b + n_f = 1$ (ukupan broj d elektrona i bozona, a time i naboja je sačuvan).

Uvjet isključenja mogućnosti dvostruke zaposjednutosti d -elektrona je:

$$b_i^\dagger b_i + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} f_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger = 1 \quad (2.33)$$

Sada koristeći izraze 2.31-2.33 možemo preurediti Hamiltonijan 2.30.

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} \{ w (C_{i\sigma}^\dagger C_{i+1\sigma} + \text{H.c.} + \bar{C}_{i\sigma}^\dagger \bar{C}_{i+1\sigma} + \text{H.c.}) \\ & + V_1 (C_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} b_i^\dagger + \text{H.c.}) + 2W \cos Qr_i (C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} + \bar{C}_{i\sigma}^\dagger \bar{C}_{i\sigma}) \\ & + (\varepsilon_d - 2W_d \cos Qr_i) f_{i\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} \} + NW^2/g + \sum_i \lambda_i \left[\sum_{\sigma} f_{i\sigma} f_{i\sigma}^\dagger + b_i^\dagger b_i - 1 \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

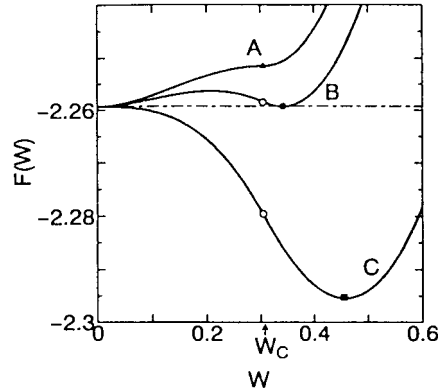
gdje je $g = 2g_\pi^2/\omega_Q$ i $V_1 = \sqrt{2}V$. Uvjet 2.33 je unesen preko Lagrangeovih multiplikatora λ_j . Na pomoćni bozon primjenjujemo aproksimaciju srednjeg polja, odnosno $b_i \rightarrow \langle b_i \rangle$. Uvjet periodičnosti vodi na pretpostavku $\langle b_j \rangle = \langle b_{j+3n} \rangle$ i $\lambda_j = \lambda_{j+3n}$. Sad se iz jednadžbi gibanja za b_j i B_k dobivenih iz Hamiltonijana mogu dobiti jednadžbe samosuglasnosti za $\langle b_j \rangle$, W i λ_j . Stabilnost njihovih rješenja može se dobiti računanjem Helmholtzove slobodne energije F po čvoru rešetke u ovisnosti o W . U slučaju $\langle b_j \rangle = 0$, d elektron je razvezan od π elektrona i lokalni spin se pojavljuje na mjestima $j + 3n$. Dobitak u energiji d elektrona od člana W_d je najveći za $j = 3$, pa je posebno razmatran slučaj $\langle b_3 \rangle = 0$. Svaki treći elektron je razvezan od π vrpce što daje eksperimentalno utvrđeni poredak Cu kationa u lancu ($\dots \text{Cu}^+ \text{Cu}^+ \text{Cu}^{2+} \dots$).

Radeni su numerički proračuni gdje su t , \hbar i konstante rešetke uzeti kao jedinice. Pokazalo se da vezna i protuvezna stanja imaju procjep u energiji zbog prisustva W u izolatorskoj fazi.

Promatrana je ovisnost $\langle b_j \rangle$ o W kao parametru. Povećanjem W , $\langle b_3 \rangle^2$ pada i postaje 0 za $W = W_C$. Razmatranje energetske vrpce i kemijskog potencijala μ pokazalo je da za vezno stanje elektrona u slučaju $W < W_C$ imamo metalnu fazu, a u slučaju $W > W_C$ izolatorsku fazu s lokalnim spinom na Cu^{++} .

Uvrštavanjem samosuglasnih rješenja za $\langle b_j \rangle$ i W u izraz za slobodnu energiju $F(W)$ ispitivano je ponašanje sistema na određenoj temperaturi za različite odabire veličine g .

Slika 2.3 prikazuje ovisnost $F(W)$ za tri kritične vrijednosti konstante elektron-fonon vezanja g na metal-izolator faznom prijelazu.

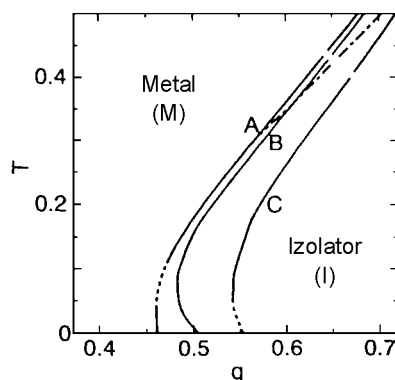


Slika 2.3: Ponašanje slobodne energije $F(W)$ za tri kritične vrijednosti konstante elektron-fonon vezanja $g = 0.47$ (A), $g = 0.48$ (B), $g = 0.45$ (C), za $T = 0.1$, $V = 0.4$ i $g_d/g_\pi = 0.7$. Otvoreni kružići su točke gdje $\langle b_3 \rangle \rightarrow 0$. Pune točke su položaji lokalnih minimuma s $W \neq 0$ [19].

Te kritične vrijednosti odgovaraju sljedećim promjenama temperature: slučaju brzog padanja temperature (A), kvazistatičnom slučaju (B) i slučaju brzog rasta temperature (C).

Metal-izolator prijelaz je prvog reda i prati ga skok vrijednosti W . Kritična vrijednost W_C , pri kojoj $\langle b_3 \rangle \rightarrow 0$, prikazana je otvorenim kružićem. Budući da je W koji odgovara minimumu $F(W)$ veći od W_C , stanje u kojem bi bilo $\langle b_3 \rangle \neq 0$ i $W \neq 0$, odnosno metalno stanje uz prisustvo Peierlsovog procjepa, ne postoji.

Nadalje je pomoću samosuglasnih jednadžbi promatran W kao funkcija g uz konstantnu temperaturu T . Kritične vrijednosti g kakve odgovaraju onima na slici 2.3 mogu se dobiti na osnovi $F(W)$. Primjenom tog postupka dobiva se $g - T$ fazni dijagram na slici 2.4.



Slika 2.4: Fazni dijagram u $g - T$ ravnini [19].

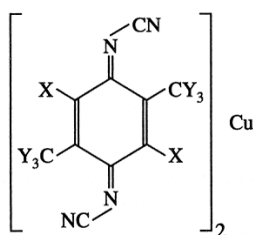
Krivulje A, B i C predstavljaju granice koje odgovaraju metal-izolator prijelazima prikazanim sa krivuljama A, B i C na slici 2.3. Prijelaz iz izolatorske (metalne) faze u metalnu (izolatorsku) fazu događa se na granicama A i B (B i C). Rješenje sa $W = 0$ i $\langle b_3 \rangle \neq 0$ odgovara metalnoj fazi, a rješenje sa $W \neq 0$ i $\langle b_3 \rangle = 0$ izolatorskoj fazi. U području između A i C moguća su i metalna i izolatorska faza, ovisno o vrsti promjene g i/ili T .

Na osnovi slike 2.4 možemo razumjeti različite vrste faznih prijelaza kao funkciju temperature T pri konstantnom g . Za kvazistatičnu promjenu T (krivulja B), imamo metalnu fazu za $g < 0.48$, Metal-izolator-metal prijelaz za $0.48 < g < 0.51$, i metal-izolator prijelaz za $0.51 < g$. U slučaju brzog padanja T , metalna faza ostaje do $T = 0$ za $g < 0.46$, a metal-izolator prijelaz je prisutan u slučaju $0.46 < g$. Za brzi porast T imamo metalnu fazu za $g < 0.54$, metal-izolator-metal prijelaz za $0.54 < g < 0.55$ i izolator-metal prijelaz za $0.55 < g$. Teorija dakle predviđa opažene fazne prijelaze $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ sistema iz grupa I, II i III sa slike 1.6 i opisuje njihovu ovisnost o brzini promjene temperature.

3. Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze

3.1 Opis eksperimenta i rezultati

Proučavali smo visokokvalitetne monokristale štapičastog oblika sličnih dimenzija, od toga dio uzoraka 70% h₈ + 30% d₆ (DCNQI)₂Cu, a dio d₈ (DCNQI)₂Cu.



Slika 3.1: Strukturna formula (X i Y mogu biti vodik H i deuterij D).

X	Y	sistem	skraćenica
H	H	[(2,5-(CH ₃) ₂ -DCNQI) ₂ Cu	h ₈
H	D	[(2,5-(CD ₃) ₂ -DCNQI) ₂ Cu	d ₆
D	D	[1-D,4-D,2,5-(CD ₃) ₂ -DCNQI) ₂ Cu]	d ₈

Tablica 3.1: Položaji atoma vodika i deuterija u molekuli.

Slika 3.1 i tablica 3.1 pojašnjavaju oznake kojima označavamo broj i mjesto izotopnih supstitucija atoma deuterija s atomima vodika u osnovnoj molekuli $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$. Omjer 70%:30% označava udio navedenih komponenta u prvom sistemu koji je njihova slitina.

Duljine uzoraka bile su 1.5–4.6 mm, dok je poprečni presjek bio 0.001–0.05 mm². Radi mogućnosti provođenja četverokontaktne mjerenja električne vodljivosti korišten je nosač s četiri 20 μm žice na koje su uzorci lijepljeni srebrnom ili grafitnom pastom. Nosač je hlađen unutar dvostrukog (tekući dušik - tekući helij) kriostata. Temperatura je mjerena baždarenom poluvodičkom diodom. Brzina hlađenja od sobne temperature do temperature tekućeg N₂ bila je za dio uzoraka 3–5 K/h, a za ostale 20–50 K/h. Nakon toga, brzine hlađenja i grijanja tijekom normalnih ciklusa iznosile su 60–100 K/h. U ciklusima naglog hlađenja brzina je bila 1000–2500 K/h.

Otpor u ovisnosti o temperaturi mjerili smo dvokontaktno i četverokontaktno, a otpor u ovisnosti o struji na zadanoj temperaturi četverokontaktno pomoću standardne istosmjerne tehnike (I-V metoda). Kao izvor struje korišten je KEITHLEY 220, a kao voltmetar KEITHLEY 196. Pri mjerenju otpora većih od 10 M Ω koristili smo i elektrometar KEITHLEY 617 koji može direktno mjeriti otpor V-I metodom (na uzorak se narine određeni napon i zatim mjeri struju kroz njega). Otpor kontakata je u svim mjerenjima bio zanemariv u odnosu na otpor uzorka.

3.1.1 Ovisnost otpora o temperaturi

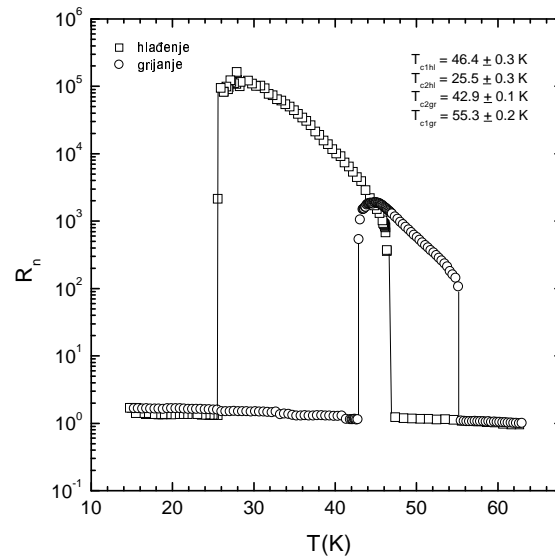
Ovisnost jednočestične vodljivosti o temperaturi ispitivana je mjerenjem otpora uzorka tijekom hlađenja i grijanja u cijelom temperaturnom području od sobne temperature do temperature tekućeg helija vodeći računa o tome da je napon na uzorku uvijek manji od odgovarajućeg polja praga VGNa.

Mjerenja su vršena na više uzoraka, a svaki je uzorak prošao nekoliko ciklusa hlađenja i grijanja. Uzorci su pokazali vrlo bogato ponašanje.

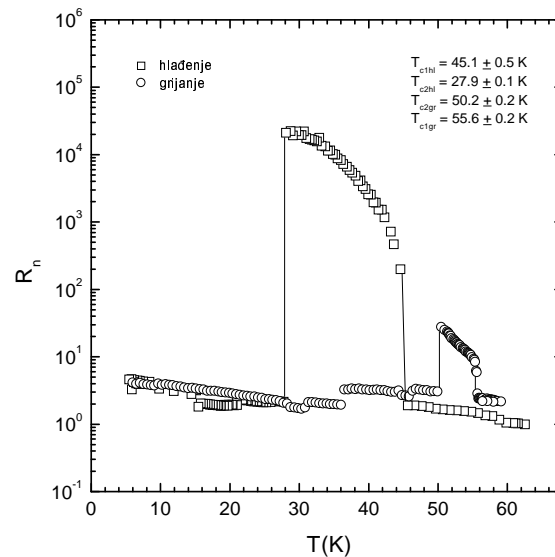
Budući da su uzorci $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ h_8/d_6 70%:30% i $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ d_8 pokazali jednako kvalitativno ponašanje u svim ciklusima, u nastavku su prikazani uglavnom ciklusi za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ h_8/d_6 70%:30%.

Slika 3.2 prikazuje jedan tipičan ciklus. U hlađenju na T_{C1hl} dolazi do ulaska u izolatorsku fazu, a kasnije na T_{C2hl} do povratka u metalnu fazu. U grijanju uzorak na T_{C2gr} ulazi ponovno u izolatorsku fazu da bi se konačno na T_{C1gr} vratio u metalnu fazu. Svi fazni prijelazi su prvog reda.

Dva područja izolatorske faze su u različitim ciklusima pokazala različit stupanj prekrivanja, od djelomičnog prekrivanja (slika 3.2) do slučaja kada prekrivanja nema (slika 3.3).



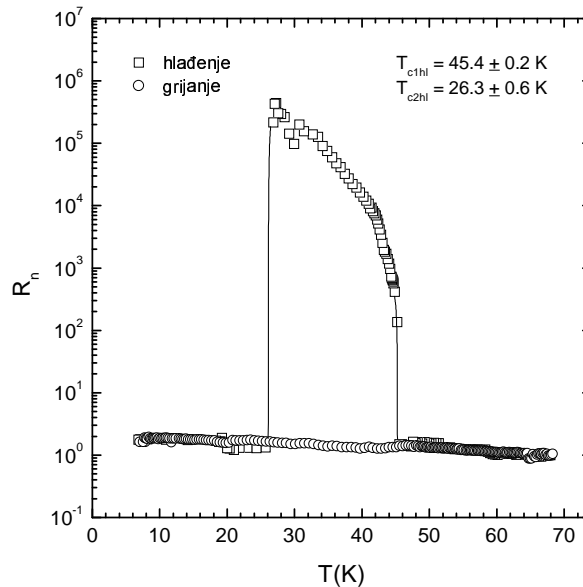
Slika 3.2: Normalizirani otpor u ovisnosti o temperaturi u tipičnom ciklusu za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu h}_8/\text{d}_6$ 70%:30%.



Slika 3.3: Ciklus u kojem nema prekrivanja područja izolatorskih faza za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu h}_8/\text{d}_6$ 70%:30%.

Za ilustraciju, vrijednosti temperatura faznih prijelaza za h_8/d_6 bile su: T_{C1hl} između 54 i 44 K, T_{C2hl} između 30 i 24 K, T_{C2gr} između 41 i 50 K te T_{C1gr} između 54 i 60 K.

Iznimke od tipičnih ciklusa čine ciklusi kod kojih u grijanju nije bilo izolatorske faze (slika 3.4) i ciklusi naglog hlađenja brzinom 1000–2500 K/h kod kojih uopće nije bilo izolatorske faze. Zabilježen je i jedan slučaj kada se u grijanju nakon naglog hlađenja ipak pojavila izolatorska faza.



Slika 3.4: Ciklus bez izolatorske faze u grijanju kod $(\text{DCNQI})_2\text{Cu } h_8/d_6$ 70% : 30%.

Obzirom na različito pojavljivanje dviju faza i temperatura faznih prijelaza u različitim ciklusima očito je da postoje čimbenici koji utječu na stabiliziranje metalne i izolatorske faze. Kao moguće čimbenike razmatrali smo utjecaj vremena zadržavanja na niskoj temperaturi blizu T_{C1hl} prije ciklusa, vrijeme zadržavanja na najnižoj dostignutoj temperaturi te iznos najniže dostignute temperature. Na osnovi naših mjerenja nismo mogli ustanoviti pravu vezu između navedenih čimbenika i rezultata.

Postoje naznake da duži boravak na temperaturama nižim od T_{C2hl} utječe na stabiliziranje metalne faze što se očitovalo pomakom izolatorske faze u grijanju prema višim temperaturama ili čak izostankom izolatorske faze u grijanju. Izostanak izolatorske faze u hlađenju za cikluse naglog hlađenja očekivana je obzirom na nedostatak vremena za stabiliziranje izolatorske faze. Postojale su i pojedinačne iznimke od navedenih pretpostavki zbog kojih ne dajemo jednoznačne zaključke. Jedan od mogućih uzroka iznimkama mogao bi biti zamor uzorka nakon više ciklusa grijanja i hlađenja. Buduća mjerenja mogla bi razjasniti opisana ponašanja.

Razmatrane su dvije moguće ovisnosti otpora o temperaturi u izolatorskoj fazi: Arrheniusova poluvodička i *variable-range hopping* ovisnost.

Budući da je fazni prijelaz u VGN stanje praćen otvaranjem procjepa u jednočestičnom energetsom spektru očekujemo poluvodičko ponašanje otpora koje slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}}$$

gdje je Δ aktivacijska energija (2Δ je širina procjepa u energiji), R_0 je parametar prilagodbe i $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K je Boltzmanova konstanta.

Osim Arrheniusovog ponašanja, saturaciju promjene otpora na niskim temperaturama moguće je pripisati *variable-range hopping* ponašanju kada poluvodička komponenta vodljivosti padne toliko da dominantan način vođenja preuzimaju nosioci lokalizirani na nasumično raspoređenim nečistoćama. U energetsom prostoru takva situacija odgovara preskakivanju nosilaca između bliskih energetske stanja unutar procjepa.

Tada ponašanje otpora ima sljedeću ovisnost:

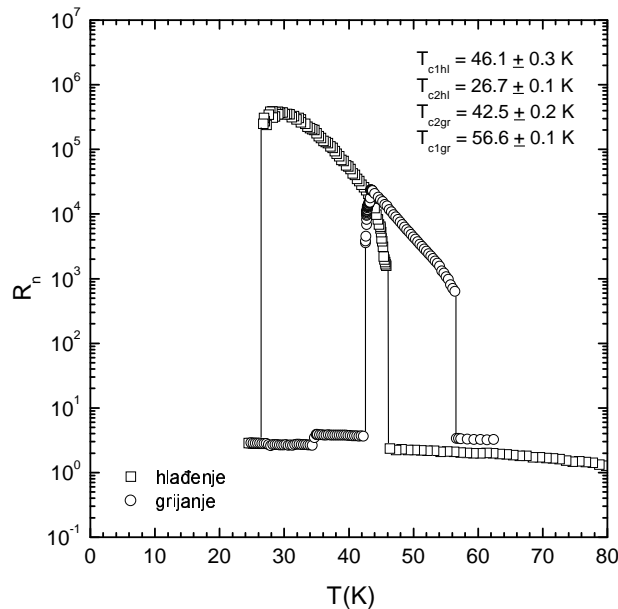
$$R = R_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}} \quad (3.1)$$

gdje je d dimenzionalnost preskakivanja, R_0 je parametar prilagodbe, a T_0 je dan izrazom

$$T_0 = \frac{16\alpha^3}{n_i(E_F)k_B} \quad (3.2)$$

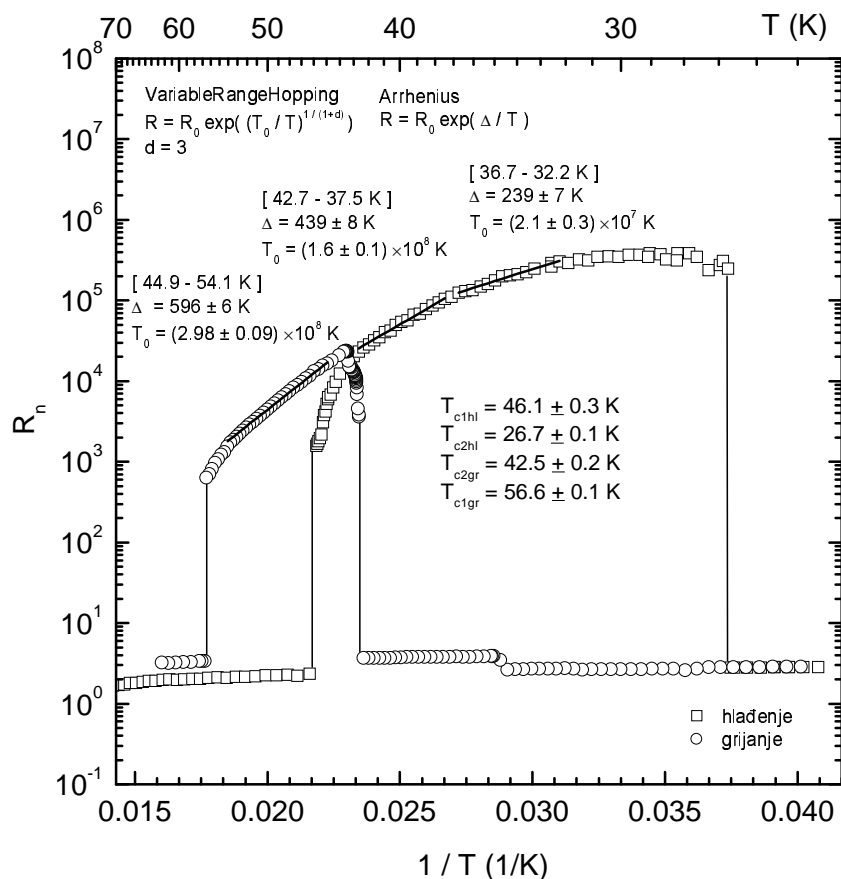
u kojem je $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K Boltzmannova konstanta, $n_i(E_F)$ je energetska-volumna gustoća nosilaca na Fermijevom nivou, a α je parametar koji opisuje prostornu dužinu valne funkcije lokaliziranih stanja, odnosno $\alpha^{-1} \approx l$, gdje je l prosječna udaljenost među nečistoćama.

Na slici 3.5 je ciklus čije su prilagodbe temperaturne ovisnosti otpora na Arrheniusovu i variable-range hopping ovisnost prikazane u nastavku.



Slika 3.5: Ovisnost normaliziranog otpora o temperaturi za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ h_8/d_6 70% : 30%.

Slika 3.6 prikazuje ovisnost logaritma otpora o $1/T$ i linije odgovarajućih prilagodbi.



Slika 3.6: Prilagodba na Arrheniusovu i variable-range hopping ovisnost ($(\text{DCNQI})_2\text{Cu } h_8/d_6$ 70% : 30%).

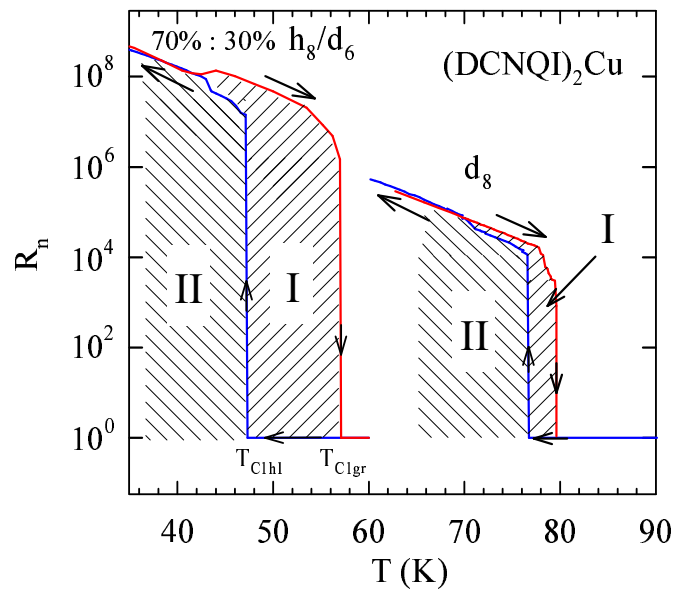
Vidimo da aktivacijska energija ne može biti dobro definirana u širem temperaturnom području. Zato su prilagodbe rađene na intervalima temperatura udaljenim od područja faznog prijelaza gdje se očekuje da je izolatorska faza stabilizirana. Na istom grafu su prikazani parametri od prilagodbe na Arrheniusovu ovisnost i variable-range hopping ovisnost s $d=3$ (obzirom na dimenzionalnost sistema) zbog toga jer se linije prilagodbe potpuno preklapaju.

3.1.2 Nelinearna električna vodljivost

Ispod temperature faznog prijelaza u VGN stanje pojavljuje se učinak kolektivne vodljivosti. Naime, ako povećavamo struju j , a time i električno polje E kroz uzorak, vodljivost će se iznad određenog polja praga početi povećavati zbog proklizavanja VGN kondenzata.

Da bismo dobili pouzdane podatke o nelinearnom učinku kolektivne vodljivosti, morali smo paziti na dvije stvari. Prvo, vremensku konstantu pojedinog mjerenja $\tau = RC$ podešavali smo sukladno s povećanjem otpora. Drugo, trebalo je paziti da zbog ohmskog zagrijavanja uzorka ne dođe do gradijenta temperature između uzorka i termometra na nosaču uzorka jer u tom slučaju termometar više ne mjeri stvarnu temperaturu uzorka. Iz prijašnjeg iskustva odabrana granica vrijednosti I^2R bila je $0.5 \mu W$.

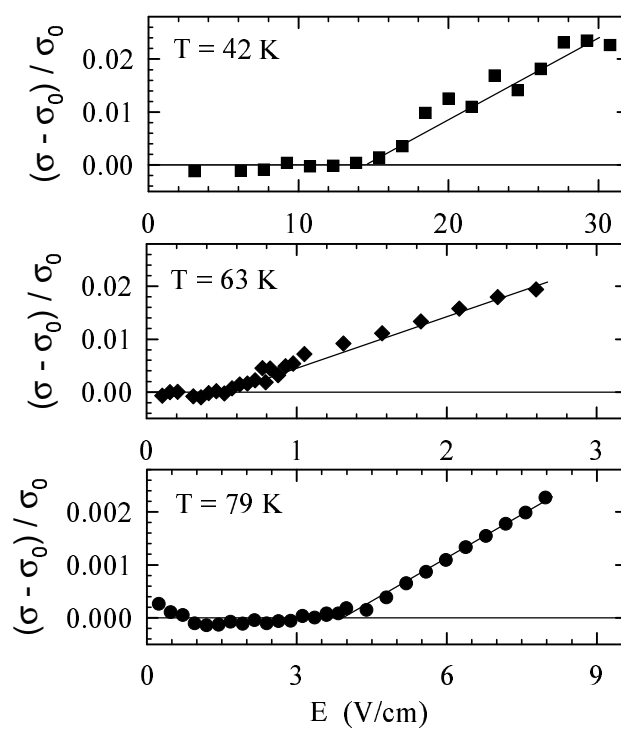
Nelinearna električna vodljivost je mjerena na nekoliko temperatura za vrijeme grijanja uzorka, prije dostizanja T_{C1gr} . Tome je prethodilo hlađenje uzorka od 100 K do 35 K, uz metal-izolator fazni prijelaz pri T_{C1hl} (slika 3.7).



Slika 3.7: Ciklusi u kojima je mjerena nelinearna električna vodljivost.

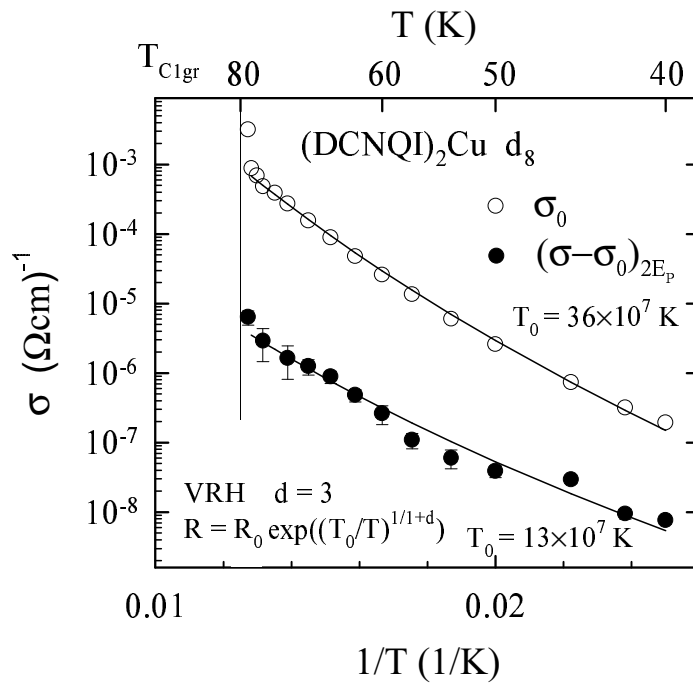
Za d_8 $T_{C1gr} \approx 80$ K i $T_{C1hl} \approx 77$ K, a za h_8/d_6 70% : 30% $T_{C1gr} \approx 55.6$ K i $T_{C1hl} \approx 47$ K. U područjima temperature 70 K– T_{C1gr} i 40 K– T_{C1gr} postoji razlika između otpora u hlađenju i otpora u gijanju.

Na slici 3.8 prikazana je ovisnost vodljivosti o električnom polju za d_8 na tri različite temperature. Vodljivost je normalizirana na svoju ohmsku vrijednost. Nelinearni učinak je vrlo slab, no polje praga E_P je jasno određeno.



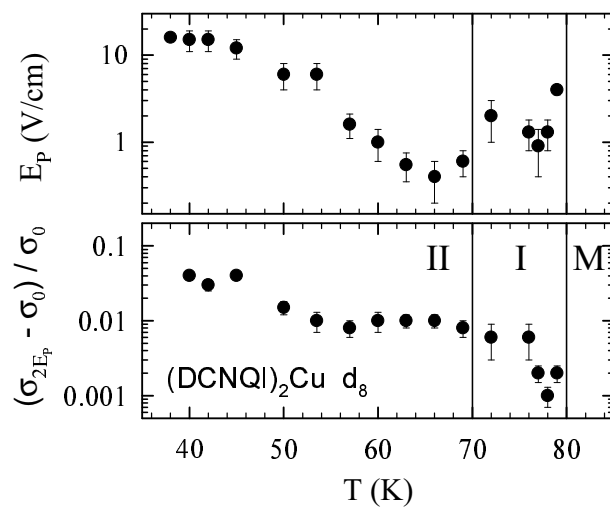
Slika 3.8: Neohmska vodljivosti *vs.* električno polje za $(DCNQI)_2Cu$ d_8 .

Slika 3.9 prikazuje ohmsku vodljivost i neohmsku vodljivost pri električnom polju jednakom dvostrukoj vrijednosti polja praga, za d_8 . Za prilagodbu je odabrana Mott-ova variable range hopping (VRH) ovisnost otpora o temperaturi koja se primjenjuje kada dominantan mehanizam vođenja predstavlja vođenje nosiocima lokaliziranim na nečistoćama. To je u skladu s jako malom koncentracijom slobodnih elektrona u izolatorskoj fazi. Kolektivna i jednočestična vodljivost pokazuju isti tip ovisnosti o temperaturi.

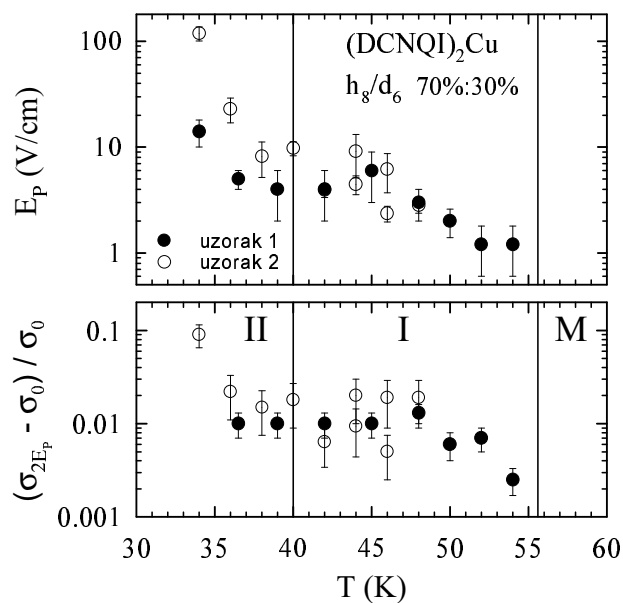


Slika 3.9: Ohmska vodljivost i neohmska vodljivost pri dvostrukoj vrijednosti polja praga u ovisnosti o temperaturi za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu } d_8$.

Slijede dvije slike koje daju prikaz ovisnosti polja praga i jakosti nelinearnosti o temperaturi za oba razmatrana sistema (d_8 i h_8/d_6 70% : 30%).



Slika 3.10: Ovisnost polja praga i jakosti nelinearnosti o temperaturi za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu } d_8$.



Slika 3.11: Ovisnost polja praga i jakosti nelinearnosti temperaturi za $(\text{DCNQI})_2\text{Cu } h_8/d_6$ 70%:30%.

Za d_8 E_P se smanjuje ispod T_{C1gr} , postiže minimalnu vrijednost od 0.4 V/cm na pri oko 66 K i nakon toga ponovno raste sa smanjenjem temperature. Nelinearni učinak je konstantan u širokom temperaturnom području između 55 K i 75 K, a na niskim temperaturama dolazi do njegovog porasta (slika 3.10).

Kod h_8/d_6 70%:30% je naglašen porast E_P na niskim temperaturama, a iznos tog porasta je ovisan o uzorku (slika 3.11). Za ove sisteme nema porasta E_P u blizini T_{C1gr} . Nelinearni učinak, kao i kod d_8 , pada prema T_{C1gr} .

Potrebno je istaknuti da istovremeni porast polja praga i nelinearnog učinka na niskim temperaturama nije uobičajena pojava kod VGNa i VGSa. Kvalitativno jednako ponašanje sumjerljivog VGSa u κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl objavili su M. Pinterić et al. [22]. Kada učinak slobodnih elektrona na niskim temperaturama postane zanemariv, kod nesumjerljivog VGNa i $N = 4$ sumjerljivog VGNa očekuje se istovremeno porast polja praga i iščezavanje nelinearnog učinka. Takvo ponašanje je opaženo za $N = 4$ VGN u (DCNQI)₂Li (M. Pinterić et al. [23]).

3.2 Rasprava

Na osnovi podataka dobivenih mjerenjem ovisnosti otpora o temperaturi i nelinearne vodljivosti možemo dobiti procjene veličina važnih za opisivanje mehanizma vodljivosti u istraživanim sistemima. Na sobnoj temperaturi vodljivost uzoraka bila je $\sigma \approx 1000 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$. Koristeći to u izrazu za vodljivost u metalima

$$\sigma = \frac{2e^2}{h/2} \cdot \frac{M}{S} \cdot \Lambda \quad (3.3)$$

$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ (uzevši u obzir da je površina jedinične ćelije okomita na lance $S = a^2 = 500 \text{ \AA}$ te da joj pripada $M = 8$ lanaca), možemo dobiti procjenu srednjeg slobodnog puta elektrona $\Lambda = 4 \text{ \AA} \approx c$ gdje je c parametar rešetke. Srednji slobodni put reda veličine konstante rešetke $\Lambda \sim c$ karakterističan je za niskodimenzionalne organske vodiče.

Efektivnu dužinu VGNa u Maki teoriji opisuje izraz [24]

$$L_{VGN} \approx \frac{\pi}{6} \left(\frac{\hbar v_F}{eE_P} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

gdje je $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Planckova konstanta}$, $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ naboj elektrona i $v_F \approx 10^5 \text{ m/s}$ brzina elektrona na Fermijevoj plohi. L_{VGN} odgovara Lee-Rice domeni l_{LR} definiranoj na strani 26.

Za sistem $(\text{DCNQI})_2\text{Cu d}_8$ u minimumu E_P vs T ovisnosti na $T = 66 \text{ K}$ za $E_P = 0.4 \text{ V/cm}$ dobivamo $L_{VGN} \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$.

Kod $(\text{DCNQI})_2\text{Cu h}_8/\text{d}_6 \text{ 70\% : 30\%}$ sistema E_P je neovisan o T u području temperatura od 38 do 46 K i iznosi $E_P \approx 5 \text{ V/cm}$. Efektivna dužina VGNa ovdje iznosi $L_{VGN} \approx 0.1 \text{ }\mu\text{m}$.

Interesantno je tu veličinu usporediti s dužinom koja pripada jednom slobodnom elektronu. Pretpostavimo da su na temperaturi na kojoj je otpornost minimalna svi elektroni slobodni. U tom slučaju imamo jedan slobodni elektron na dvije DCNQI molekule. Linearna gustoća elektrona iznosi $\lambda(T_{R_{min}}) = 1/2c$. To možemo iskoristiti u izrazu koji intuitivno povezuje otpor $R(T)$ i linearnu gustoću elektrona $\lambda(T)$

$$\frac{R(T)}{R_{min}(T)} = \frac{\lambda(T_{R_{min}})}{\lambda(T)} = \frac{l(T)}{2c} \quad (3.5)$$

Ako uzmemo u obzir da je skok otpora na temperaturi faznog prijelaza bio za 4 do 6 redova veličine, dobiva se vrijednost l između 0.01 i 1 mm. Kada je gustoća slobodnih elektrona, kao u našem slučaju, takva da na efektivnu dužinu VGN dolazi manje od jednog slobodnog elektrona, možemo smatrati da VGN nije zasjenjen slobodnim elektrona. Ovom zaključku u prilog idu i već objavljeni rezultati niskofrekventne dielektričke spektroskopije na istim uzorcima koji su navedeni u nastavku [25]. U tim mjerenjima promatran je odgovor vala gustoće u osnovnom stanju, to jest u stanju kad je val gustoće zapet za pozadinu. Na uzorak je djelovalo vanjsko izmjenično električno polje manje od polja praga. Dobiven je snažan dielektrični odziv kao posljedica činjenice da je val gustoće, kao velik kolektiv naboja, relativno slabo (u usporedbi s lokaliziranim elektronima) zapet za pozadinu, pa mala električna polja uzrokuju velike pomake velike količine naboja, odnosno veliku polarizaciju materijala.

Budući da se radi o disipativnim procesima, pogodno ih je promatrati kroz oblik frekventno zavisne kompleksne dielektrične funkcije $\varepsilon(\omega)$. U granici *velikog prigušenja* titranja (vidi izraz 2.3), $\gamma/m^* \gg \omega_P$, tipičan izgled te funkcije za jedan môd, sastoji se od zvona u imaginarnom dijelu, dok stan-

dardni rezonantni oblik u realnom dijelu dielektrične funkcije jednostavno postaje stepenica. Ukoliko nemamo samo jedno, nego distribuciju relaksacijskih vremena, zvono i stepenica se šire, a onda jedan môd matematički opisuje Havriliak-Negami funkcija

$$\varepsilon_{\text{HN}}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.6)$$

u kojoj se nalaze sljedeći parametri:

$\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ naziva se *intenzitet titranja*, a proporcionalan je površini pod zvonom u imaginarnom dijelu, odnosno visini stepenice u realnom dijelu. Ta veličina odgovara jakosti dielektričnog môda.

$\varepsilon(\infty)$ je vrijednost dielektrične funkcije za beskonačnu frekvenciju, znači zbroj doprinosa visokofrekventnih môdova u uzorku.

$\varepsilon(0)$ je vrijednost dielektrične funkcije za nultu frekvenciju, nazvana *statička dielektrična konstanta*.

τ_0 se naziva *srednje relaksacijsko vrijeme titranja*, a $\nu_0 = 1/2\pi\tau_0$ označava frekvenciju na kojoj je môd centriran.

$(1 - \alpha)$ naziva se *parametar oblika*, te je obrnuto proporcionalan širini distribucije relaksacijskih vremena.

U granici pregušenosti $\gamma/m^* \gg \omega_P$ izraz za dielektričnu funkciju dodatno se pojednostavljuje u Debye-evu aproksimaciju (vidimo da za $(1 - \alpha) = 1$ izraz prelazi u Debyeev izraz), odnosno u izraz za disipativan proces sa samo jednim relaksacijskim vremenom:

$$\varepsilon_{\text{Debye}}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_0} \quad (3.7)$$

Dielektrička mjerenja pokazuju širok relaksacijski mod jačine $\Delta\varepsilon = 10^3 - 10^4$ centriran na $\nu_0 = 1 - 10$ kHz. Na nižim temperaturama mod se sužava i poprima Debyeov oblik za slučaj pregušenog odgovora sistema s jednim stupnjem slobode. Širina distribucije relaksacijskih vremena karakterizirana parametrom oblika $(1 - \alpha)$ velika je u blizini T_{C1gr} . Na nižim temperaturama, u području II na slici 3.7 sužava se i $(1 - \alpha)$ se približava vrijednosti 1. Srednje vrijeme relaksacije $\tau_0 \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ s pokazuje za oba sistema temperaturno neovisno ponašanje u cijelom promatranom području temperatura što ukazuje da je interakcija VGNa sa slobodnim elektronima zanemariva što je u skladu s ranijim razmatranjem efektivne dužine VGNa i dužine koja pripada slobodnom elektronu. Vrijeme relaksacije je predugo da bi ga pripisali slobodnim nosiocima. Ono je svojstvo VGNa. Eksperimentalno opažene vrijednosti dielektrične konstante (reda 10^3) mnogo su manje od onih uobičajenih za nesumjerljivi VGN (reda 10^7).

Ponašanje otpora u ovisnosti o temperaturi s faznim prijelazima prvog reda i histerezom ukazuje na koegzistenciju dviju faza (vidi područje I na slici 3.7). U području I sa slike 3.7 izolatorska VGN faza postoji samo na kratkoj skali budući da imamo i otoke metalne faze. Makroskopski gledano, sistem se sastoji od nasumično raspoređenih područja izolatorske (VGN) faze i područja metalne faze. Dinamički korelirana VGN područja daju široku relaksaciju. U prilog toj slici idu rezultati paralelnog mjerenja električne vodljivosti i ESR signala [15], koji pokazuju da dok je stupanj nereda veći od određene vrijednosti (koja ide s 20% volumena uzorka koji je prešao u izolatorsku fazu na T_{C1hl}), izolatorska faza dominira u električnom transportu. Polje praga E_P tu iznosi oko 1 V/cm i najvažniji utjecaj u zapinjanju VGNa

ima neuređena pozadina. Na nižoj temperaturi (područje II) VGN uređenje uspostavljeno je na cijelom području kristala, mod se sužava i poprima Debyeov oblik, a E_P raste do 10–100 V/cm. To pokazuje da do izražaja dolazi sumjerljivo zapinjanje očekivano za $N = 3$ VGN.

Zaključak

Prikazani su rezultati mjerenja jednočestične i kolektivne vodljivosti kristala potpuno deuteriranog sistema $(1\text{-D},4\text{-D},2,5\text{-(CD}_3)_2\text{-DCNQI)}_2\text{Cu}$ i djelomično deuteriranog sistema $[(2,5\text{-(CH}_3)_2\text{-DCNQI)}_{0.70}(2,5\text{-(CD}_3)_2\text{-DCNQI)}_{0.30}]_2\text{Cu}$ koji na niskim temperaturama pokazuju stanje $N = 3$ sumjerljivog vala gustoće naboja. Dobiveni su očekivani fazni prijelazi prvog reda između metalne i izolatorske faze praćeni histerezom, ali pojedinačni slučajevi neočekivanog izostanka ili pojave izolatorske faze zahtijevaju daljnje istraživanje kako bi se jasnije odredila priroda stabiliziranja faza. Rezultati mjerenja nelinearne vodljivosti pokazali su jasno uočljivo polje praga E_P reda 1 V/cm uz slab učinak nelinearnosti, a na nižim temperaturama E_P je raslo sve do $10\text{--}100\text{ V/cm}$. Ovi rezultati zajedno s rezultatima niskofrekventne dielektrične spektroskopije ukazuju na domensku strukturu izolatorske faze blizu faznog prijelaza u kojoj metalni otoci djeluju kao domenski zidovi u nasumičnoj pozadini izolatorske faze VGNa. Kad se na nižim temperaturama uspostavi dugodosežno uređenje VGNa u cijelom kristalu, dolazi do povećanja E_P do vrijednosti $10\text{--}100\text{ V/cm}$ očekivanih za sumjerljivi VGN reda sumjerljivosti $N = 3$. S povećanjem E_P na niskim temperaturama raste i učinak nelinearnosti što nije uobičajeno za VGN jer kod nesumjerljivog VGNa s porastom E_P na niskim temperaturama dolazi do iščezavanja učinka nelinearnosti, a isto je opaženo i za $N = 4$ VGN kod DCNQI-Li [23].

Bibliografija

- [1] **R.E. Thorne**
Charge-Density-Wave Conductors
Physics Today **5** (1996) 42.

- [2] **S. Brown and G. Grüner**
Charge and Spin Density Waves
Scientific American **4** (1994) 28.

- [3] **G. Grüner**
Density Waves in Solids
Addison-Wesley, New York (1994).

- [4] **R. Kato**
Bull. Chem. Soc. Jpn. **73** (2000) 515.

- [5] **A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig,
J. U. von Schütz, H-P. Werner**
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8** (1986) 25.

- [6] **H-P. Werner, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. Kremer,
M. Gehrke, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig**
Solid. State Commun. **65** (1988) 809.

-
- [7] **S. Tomić, N. Biškup, M. Pinterić, J. U. von Schütz, H. Schmitt, R. Moret**
Europhys. Lett. **38** (1997) 219.
- [8] **S. Tomić, D. Jérôme, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz**
Synth. Met. **27** (1988) B281.
- [9] **J. U. von Schütz, M. Bair, H-P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig**
preprint (1987).
- [10] **M. Pinterić**
Diplomski rad, PMF, Zagreb (1997).
- [11] **R. Moret, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz**
J. Phys. (Paris) **49** (1988) 1925.
- [12] **A. Tanaka, A. Chainani, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Miyazaki, S. Hasegawa, T. Mori**
Phys. Rev. B **52** (1995) 7951.
- [13] **H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, F. Sakai, A. Kobayashi, Y. Yamakita, Y. Furukawa, M. Tasumi, T. Watanabe**
Phys. Rev. B **47** (1993) 3500.
- [14] **M. Tamura, H. Sawa, S. Aonuma, R. Kato, M. Kinoshita**
J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 429.
- [15] **J. U. von Schütz, D. Bauer, H. Wachtel, H. C. Wolf**
Synthetic Metals **71** (1995) 2089.

-
- [16] **J. U. von Schütz, D. Gómez, H. Wachtel, H. C. Wolf**
J. Chem. Phys. **105** (1996) 15.
- [17] **A. Kawamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda**
Phys. Rev. B **58** (1998) 1243.
- [18] **K. Hiraki, Y. Kobayashi, T. Nakamura, T. Takahashi,
S. Aonuma, H. Sawa, R. Kato, H Kobayashi**
J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 2203.
- [19] **T. Ogawa, Y. Suzumura**
Phys. Rev. B **51** (1995) 10293.
- [20] **P. Coleman**
Phys. Rev. B **29** (1984) 3035.
- [21] **G. Grüner**
Rev. Mod. Phys. **60** (1988) 1129.
- [22] **M. Pinterić, M. Miljak, N. Biškup, O. Milat, I. Aviani,
S. Tomić, D. Schweitzer, W. Strunz, I. Heinen**
Eur. Phys. J. B **11** (1999) 217.
- [23] **M. Pinterić, N. Biškup, S. Tomić, J. U. von Schütz**
Synthetic Metals **103** (1999) 2185.
- [24] **A. Bjeliš, K. Maki**
Phys. Rev. B **44** (1991) 6799.
- [25] **M. Pinterić, T. Vuletić, M. Lončarić, S. Tomić, J. U. von Schütz**
Eur. Phys. J. B **16** (2000) 487.