

Kazalo

Kazalo	1
Uvod	2
1. Poznata svojstva (2,5(OCH ₃) ₂ DCNQI) ₂ Li	3
1.1. Kristalna i elektronska struktura na sobnoj temperaturi	3
1.2. Jačina međudjelovanja elektrona	6
1.3. Promjena kristalne i elektronske strukture na nižim temperaturama	8
2. Teorija pojave vala gustoće naboja	10
2.1. Peierlsov prijelaz	10
2.2. Spin-Peierlsov i 4k _F prijelaz	12
2.3. Dinamika valova gustoće naboja	13
2.4. Dinamika sumjerljivog vala gustoće naboja	15
3. Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze i osnovnog stanja .	22
3.1. Opis eksperimenta	22
3.2. Jednočestična vodljivost	23
3.3. Neohmska vodljivost	26
3.4. Dielektrična funkcija	30
4. Diskusija	37
Zaključak	41
Literatura	42

Uvod

Mnogi kvazi-jednodimenzionalni metali pokazuju velik broj neobičnih svojstava, kao što su izrazito nelinearna i anizotropna električna svojstva, gigantska dielektrična konstanta i bogato dinamičko ponašanje. Utvrđeno je da se elektroni u njima uređuju u pravilne obrasce, tako da se gustoća elektrona, pa onda i naboja, duž lanca u njima mijenja na način:

$$\rho(x) = \rho_0 + \Delta\rho \cos(Kx + \varphi) \quad (1)$$

ρ_0 je prosječna gustoća elektrona, $\Delta\rho$ veličina, a K valni vektor promjene. Razlika faze između rešetke i promjene gustoće elektrona φ općenito nije konstantna, to jest mijenja se u prostoru. Takvu periodičnu modulaciju naboja zovemo *val gustoće naboja*. Pokazuje se da postoje različite vrste valova gustoće i svaki od njih pokazuje do neke mjere drukčije ponašanje.

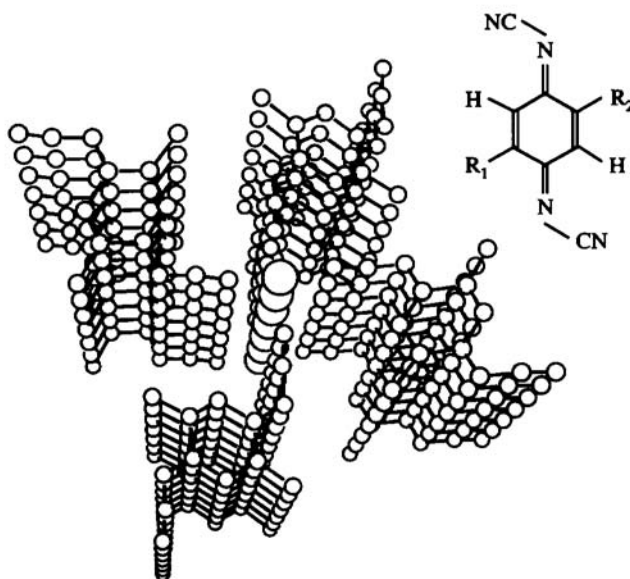
Gore opisano osnovno stanje metala pojavljuje se ispod određene temperature, a fazni prijelaz je popraćen otvaranjem procjepa u jednočestičnom energetsom spektru. To je svojstveno i drugim osnovnim stanjima, kao što su supravodljivo stanje i val gustoće spina, što daje toj pojavi posebnu privlačnost. Daljna sličnost nalazi se u činjenici da se u sva tri slučaja radi o stvaranju međusobno povezanih parova, u slučaju supravodljivosti singletnih parova elektrona, u slučaju vala gustoće naboja singletnih parova elektron-šupljina, a u slučaju vala gustoće spina tripletnih parova elektron-šupljina.

U ovom diplomskom radu proučavali smo val gustoće naboja i njegova svojstva u organskom materijalu iz obitelji $(2,5R_1R_2DCNQI)_2X$, gdje su R_1 i R_2 CH_3 ili OCH_3 grupe, a X metali Li, Ag, Cu, K ili Na.

1. Poznata svojstva $(2,5(\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$

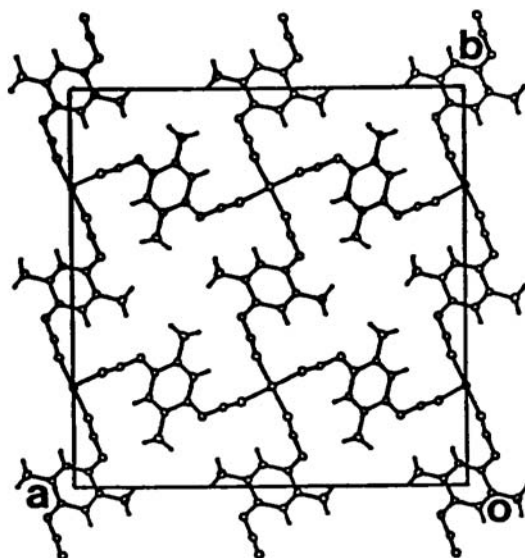
1.1. Kristalna i elektronska struktura na sobnoj temperaturi

Osnovnu strukturu $(\text{DCNQI})_2\text{Li}$ rešetke⁽¹⁾ na sobnoj temperaturi čine međusobno paralelni lanci DCNQI molekula (slika 1). DCNQI (dicianokvinonediimine) je oznaka za organske molekule, koje su skoro posve planarne, a njihove ravnine su unutar jednog lanca paralelne. Između lanaca nanizane su ogrlice od litijevih atoma, preko kojih su molekule pojedinih lanaca povezane. Koordinacijski broj litijevog iona je 4, a koordinacijska geometrija tetraedarska.



Slika 1. Struktura molekule DCNQI i rešetke $(2,5(\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$.

Konstanta rešetke u smjeru lanaca $(2,5(\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$ ⁽²⁾ iznosi $c = 3.808\text{Å}$. U smjeru kojeg označavaju veze četiri DCNQI molekule s atomom litija, molekule i atomi stvaraju kvaziravnine, koje imaju kvadratnu osnovnu ćeliju s konstantom rešetke $a = b = 22.7\text{Å}$ (slika 2).



Slika 2. Kristalna struktura $(2,5(\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$ u kvaziravnini. U osnovnoj ćeliji nalaze se 4 litijeva atoma i 8 DCNQI molekula.

U smjeru kvaziravnine preklapanje litijevih orbitala s orbitalama DCNQI molekula je vrlo slabo.⁽³⁾ Zbog velike međusobne udaljenosti malih litijevih atoma preklapanje među njihovim orbitalama još je manje. No u smjeru lanaca DCNQI molekula međusobno preklapanje najnižih nezauzetih $p\pi$ orbitala puno je veće. Tako se stvaraju jednodimenzionalne vodljive vrpce, koje su četvrt popunjene. Popunjenost vrpce proizlazi iz poznatog stehiometrijskog omjera 1 : 2, iz kojeg možemo zaključiti da litijev atom predaje jedan elektron dvjema DCNQI molekulama, što znači da imamo jedan elektron na dva mjesta jednodimenzionalne rešetke. Anizotropija u preklapanju između lanaca i ravnina vodi u anizotropiju u vodljivosti. To je stvarno potvrđeno i mjerenjem elektronske spinske rezonancije.⁽⁴⁾ Naime, utvrđeno je da je omjer vremena raspršenja elektronskih spinova, inače proporcionalan s omjerom vodljivosti, uzduž lanaca i okomito na njih $\tau_{||}/\tau_{\perp} \sim 10^3\text{-}10^4$. Ujedno je procijenjeno vrijeme raspršenja uzduž lanaca na oko $\tau = 2 \cdot 10^{-15}$ s.

Treba još procijeniti integral preklapanja orbitala. Za vodljivost u metalima općenito vrijedi:

$$\sigma_{MET} = \frac{2e^2\tau}{\hbar(2\pi)^n} \frac{\int d^n x}{V} \int_{E_F} v ds_k \quad (2)$$

τ je vrijeme raspršenja, n dimenzionalnost vođenja, x prostorna koordinata, V volumen sistema, v brzina elektrona, s_k površina u recipročnom prostoru, a E_F Fermijeva energija. Za jednodimenzionalne $n = 1$ sisteme prostorni dio je omjer volumena i dužine lanca, to jest njegov na smjer lanca okomiti presjek. Plohu se reducira na dvije točke s vrijednostima k_F i $-k_F$, tako da je iznos drugog integrala dvostruka vrijednost Fermijeve brzine $2v_F$. Tako dobivamo:

$$\sigma_{MET} = \frac{2e^2\tau}{\hbar\pi} \frac{1}{S} v_F \quad (3)$$

Ovdje je S površina lanca. Uzevši u obzir da je površina osnovne ćelije okomita na lance S i da joj pripada M lanaca, možemo konačni izraz za vodljivost duž c osi pisati u obliku:

$$\sigma_{MET} = \frac{2e^2\tau}{\hbar\pi} \frac{M}{S} v_F \quad (4)$$

U aproksimaciji čvrste veze energija $E(k)$ ovisi o integralu prekrivanja t kao $E(k) = -2t \cos kc$. Koristeći taj izraz, možemo izračunati brzinu elektrona na Fermijevoj plohi:

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{dE(k)}{dk} \right|_{k_F} = \frac{2tc}{\hbar} \sin k_F c \quad (5)$$

Konačno:

$$\sigma = \frac{4Me^2\tau tc}{\hbar^2\pi S} \sin k_F c \quad (6)$$

Znajući da je za naš materijal $M = 8$ (slika 2), $S = a^2$, a za četvrt popunjenu vrpcu $k_F = \frac{\pi}{4c}$, te da eksperimentalno izmjerena vodljivost na sobnoj temperaturi iznosi $\sigma_{EXP} \sim 1.5 \cdot 10^4 \text{ 1}/\Omega\text{m}$, integral preklapanja može se procijeniti na $t \sim 0.038 \text{ eV}$. Dobivena

vrijednost je u dobrom slaganju s teorijskim računom strukture vrpce.⁽⁵⁾ Njime je dobiveno za širinu vrpce $W = 4t \sim 0.18$ eV.

Množeći brzinu elektrona na Fermijevoj plohi s procijenjenim vremenom raspršenja uzduž lanaca dobivamo srednji slobodni put elektrona $\Lambda = v_F \cdot \tau \sim 0.62 \text{ \AA}$. To je otprilike 1/6 konstante rešetke. Srednji slobodni put reda veličine rešetke $\Lambda \sim c$ je općenito svojstvo niskodimenzionalnih organskih vodiča. No posebno kratki srednji slobodni put $\Lambda < c$ nađen je u nekim $\beta(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ solima⁽⁶⁾, u kojima vodljivost iznosi $\sigma \sim 3 \cdot 10^3$ 1/ Ωm , što odgovara srednjem slobodnom putu od 1/10 konstante rešetke. Iznenađujuće je i još neriješeno da to svojstvo ne sprječava metalno ponašanje temperaturno ovisne otpornosti.

1.2. Jačina međudjelovanja elektrona

Termoelektrična struja na sobnoj temperaturi⁽⁷⁾ iznosi oko $S = -60 \mu\text{V/K}$. Ako je teoretski izračunamo u granici jakog međudjelovanja elektrona u Hubbardovom modelu za sistem s ρ elektrona po DCNQI molekuli dobivamo:

$$S = \frac{k_B}{e} \ln \left[\frac{2(1-\rho)}{\rho} \right] \quad (7)$$

Za četvrt popunjenu vrpcu ($\rho = 1/2$) izračunata termoelektrična struja iznosi $-58.9 \mu\text{V/K}$ i izvrsno se slaže s izmjerenim rezultatom.

Molarna susceptibilnost na sobnoj temperaturi⁽⁸⁾ iznosi $\chi_{\text{mol}} = 6.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$). Pokušajmo to usporediti s teoretskom vrijednošću. Energetska gustoća stanja $N(E)$ u aproksimaciji čvrste veze dobiva se integracijom stanja:

$$\begin{aligned}
N(E) &= \frac{dN}{dE} = \sum_{k'} \delta(E - E(k')) \\
E(k') &= 2t \cos k'c, \quad E \equiv 2t \cos(\pm kc) \\
N(E) &= \frac{2}{2\pi} c \int_{-k_F}^{k_F} \delta(E - 2t \cos k'c) dk' = \frac{1}{\pi t \sin kc}
\end{aligned} \tag{8}$$

Koristeći $t = 0.038\text{eV}$ i $k_F = \frac{\pi}{4c}$, dobivamo za energetska gustoću stanja na Fermijevom nivou $N(E_F) \sim 7.4 \cdot 10^{19} \text{ 1/J}$.

Izraz za Paulijevu susceptibilnost χ^{Pauli} isnosi

$$\begin{aligned}
\chi^{\text{Pauli}} &= \mu_0 \mu_B^2 n(E_F) = \mu_0 \mu_B^2 \rho_0 N(E_F) \\
\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}} &= \frac{N_A}{\rho_0} \chi^{\text{Pauli}} = \mu_0 \mu_B^2 N_A N(E_F)
\end{aligned} \tag{9}$$

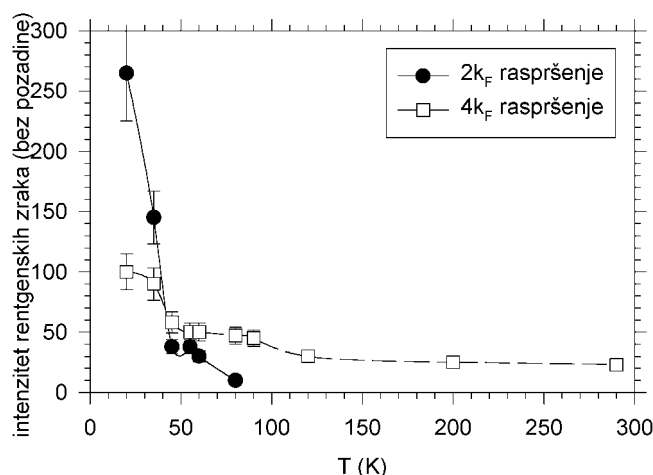
gdje su $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$ permeabilnost vakuuma, $\mu_B = 5.8 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ Bohrov magneton, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$, ρ_0 prosječna gustoća elektrona, a $n(E_F)$ energetska-volumenska gustoća stanja na Fermijevu nivou. Izračunavajući gornji izraz dobivamo za Paulijevu susceptibilnost $\chi^{\text{Pauli}} = 1.88 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($1.5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$), što je manje od eksperimentalnog rezultata. Očito treba uzeti u obzir i međudjelovanje elektrona U , koje vodi na pojačanu, Hubbardovu susceptibilnost, dobivenu u eksperimentu:

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{Hub}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N_A N(E_F)}{1 - \frac{1}{2} U N(E_F)} \tag{10}$$

Uzevši $\chi^{\text{Hub}} \sim 6.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$) dobivamo za elektron-elektron međudjelovanje $U \sim 0.12\text{eV}$. Vidimo dakle da se ono ne može zanemariti, jer je usporedivo s širinom vrpce to jest $U \sim W = 4t$.

1.3. Promjena kristalne i elektronske strukture na nižim temperaturama

Proučavanje strukture srodne $(2,5(\text{CH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$ rešetke difuznim raspršenjem rentgenskih zraka (slika 3) ukazalo je na dva strukturalna prijelaza. Počevši biti primjetna već na sobnoj temperaturi kao jednodimenzionalne fluktuacije, ispod $T_{C1} \sim 50\text{-}60\text{K}$ uspostavlja se nova superstruktura s recipročnim vektorom $4k_F$. Slično, počevši od 80K , ispod $T_{C2} \sim 45\text{-}50\text{K}$ nastaje još i $2k_F$ superstruktura. Naime, podaci su otkrili postojanje slabih difuznih ravnina na valnim vektorima $0.5c^*$ i $0.25c^*$, koji kod četvrt popunjene vrpce odgovaraju baš kvazi-jednodimenzionalnim $4k_F$ i $2k_F$ raspršenjima i koje se na temperaturama T_{C1} i T_{C2} kondenziraju u točke (satelite).

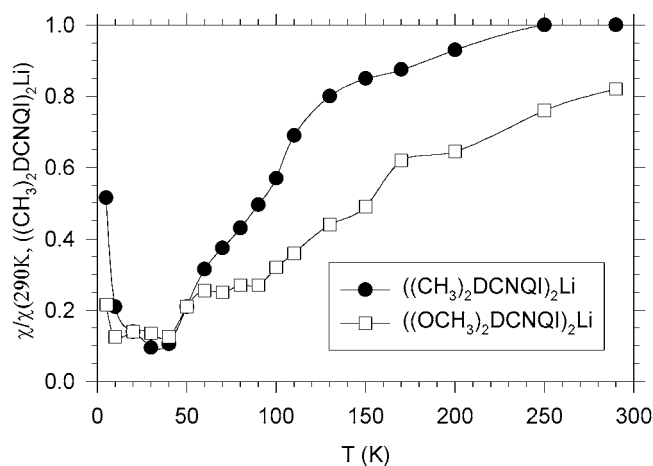


Slika 3. Raspršenje rentgenskih zraka na uzorku $(2,5(\text{CH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$.⁽⁹⁾

Pretpostavljamo da se ti rezultati mogu primjeniti i na naš $(2,5(\text{OCH}_3)\text{DCNQI})_2\text{Li}$ sistem. U mjerenju dielektrične funkcije i susceptibilnosti za ovaj i naš sistem (slika 4) postoji iznenađujuće poklapanje rezultata. Očito su ti sistemi praktički identični, kad su u pitanju fizikalna svojstva elektronskog plina. To nije ni čudno s obzirom na činjenicu da su gustoće naboja i spina koncentrirane na NCN grupama DCNQI⁽¹⁰⁾ (slika 1), te izbor CH_3 i OCH_3 bitno ne utječe na njih. Štoviše, utvrđeno je da je međudjelovanje spina i staze jednako za obje

molekule.

Vrijednost termoelektrične struje $(2,5(\text{OCH}_3)\text{DCNQI})_2\text{Li}$ sistema⁽¹¹⁾ na sobnoj temperaturi zadržava se sve do temperature od 50-60K, kad ona počinje naglo padati. Očito se radi o promjeni koja utječe na prostorni stupanj slobode elektronskog plina, to jest stvara procjep u spektru energetskih pobuđenja naboja. Prijelaz odgovara $4k_F$ prijelazu.



Slika 4. Usporedba promjene susceptibilnosti u temperaturi za sisteme $((\text{CH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$ i $((\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$.⁽¹²⁾

Susceptibilnost pokazuje blagi pad sa snižavanjem temperature već od sobne temperature (slika 4). Taj pad postaje značajniji ispod 100K. Konačno na oko 45-50 K susceptibilnost naglo iščezava. Dakle, u tom temperaturnom području dolazi do sparivanja spinova, to jest otvaranja procjeka u spektru spinskih pobuđenja. Prijelaz odgovara $2k_F$ prijelazu.

2. Teorija pojave vala gustoće naboja

2.1. Peierlsov prijelaz

Prijelaz, koji je već 1955 predložio R. E. Peierls, odnosi se na jednodimenzionalne metalne sisteme. Za očekivati je, naime, da će se u takvim metalnim sistemima na niskoj temperaturi na Fermijevoj plohi pojaviti energetski procjep kako bi se energija elektrona tik uz nju, pa onda i cijela unutrašnja energija elektronskog plina smanjila. Jedna od mogućnosti pojavljivanja takvog procjeka nudi nam se upotrebom Blochovih stanja koja vrijede za slabo međudjelujuće elektrone. Naime, nova periodičnost pozitivno nabijene rešetke (*superrešetka*) u pozadini elektronskog plina direktno utječe na strukturu elektronskih vrpca. Ako izjednačimo gustoću elektrona, dobivenu integrirajući po stanjima s uvjetom za punu vrpcu odnosno dva elektrona po ćeliji duljine C , dobit ćemo vrlo jednostavan izraz za recipročni vektor superrešetke K :

$$n = \frac{1}{C} \frac{2}{2\pi} \int_0^C dx \int_{-k_F}^{k_F} dk = \frac{2k_F}{\pi} = \frac{2}{C} \quad (11)$$
$$K = \frac{2\pi}{C} = 2k_F$$

Tu je k_F Fermijev vektor, a n gustoća naboja. Dakle, da bismo dobili energetski procjep na Fermijevoj plohi, novi vektor recipročne rešetke mora iznositi $2k_F$. Zato se Peierlsov prijelaz zove i *$2k_F$ prijelaz*.

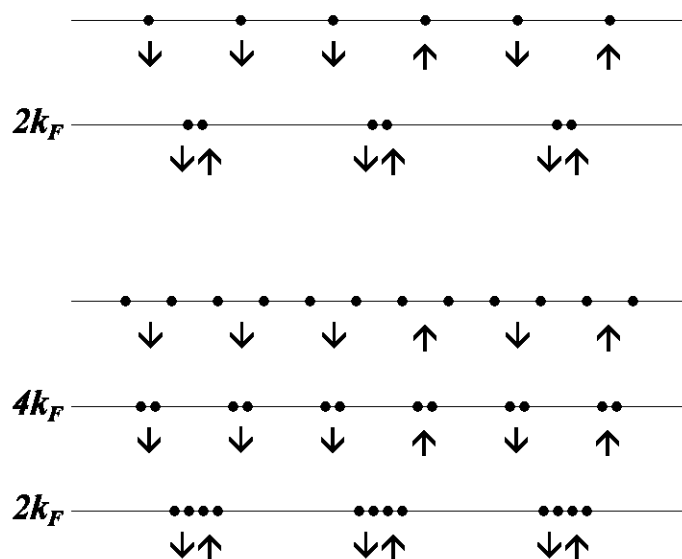
Do spontanog prijelaza doći će samo u slučaju da je ukupna promjena energije negativna. Detaljni proračuni⁽¹³⁾ pokazuju da se kod širine procjeka od $2|\Delta|$ unatoč povećanju unutrašnje energije rešetke, proporcionalnom $|\Delta|^2$, ukupna unutrašnja energija smanji, pošto se energija elektronskog plina smanji proporcionalno s $-|\Delta|^2 \ln|\Delta|$. Znači, kod snižavanja temperature sistem će nastojati spontano prijeći u novo, energetski povoljnije stanje. No, ispod temperature prijelaza elektroni više neće moći lako preskakivati u viša slobodna stanja. Jednočestična vodljivost ovisit

će o mogućnosti preskakivanja stvorenog procjepa za pojedini elektron. Doći će dakako do termalnih pobuđenja i poznatog poluvodičkog ponašanja.

Većina naboja ostat će vezana za rešetku, te će varijacija gustoće naboja pratiti raspodjelu pozitivnog naboja pozadine. Dakle, varijacija gustoće naboja bit će nejednakomjerna i sinusoidalna s valnom duljinom koja će odgovarati valnoj duljini ionske superrešetke. Tako smo dobili *val gustoće naboja* (VGN). Već je Fröhlich korištenjem jellium modela predvidio postojanje takvih valova, no oni su se mogli slobodno gibati, pa bi trebali biti nositelji supravodljivosti. Ipak, u realnom slučaju oni su vezani za pozitivnu pozadinu (superrešetku i/ili nečistoće), no pod određenim uvjetima svejedno mogu kolektivno prenositi struju. Ta mogućnost bit će razmatrana kao dio dinamike vala gustoće naboja u poglavlju 3.3.

Lokalno gledano, N elemenata rešetke, koji su prije prijelaza imali po q elektrona, međusobno će se udružiti kako bi podijelilo dva elektrona, dakle $N = 2/q$. Ukoliko je N cjelobrojan, dakle ako je valna duljina vala gustoće naboja višekratnik valne duljine osnovne rešetke, dobivamo *sumjerljiv val gustoće naboja*. Ako N nije cjelobrojan, val je *nesumjerljiv*. Približavanjem N elemenata rešetke također će se sparivati elektroni, pa će radi veće blizine njihovi prije slobodni spinovi zauzimati singletna stanja. Dakle, uz gubljenje stupnja slobode naboja, prijelaz uključuje i gubitak spinskog stupnja slobode, pa ispod temperature prijelaza susceptibilnost naglo opada.

Jednostavan primjer Peierlsovog prijelaza za polupopunjenu rešetku - dakle za $q = 1$ elektron po mjestu u rešetci prikazan je na slici 5. Dobiven val gustoće naboja je sumjerljiv, jer će se svaka $N = 2$ elementa rešetke međusobno približiti, te će valna duljina superrešetke i tako dobivenog vala gustoće naboja iznositi $2c$.



Slika 5. Pojednostavljeni prikaz Peierlsovog (gore), te $4k_F$ i spin-Peierlsovog prijelaza (dolje). Točke predstavljaju elemente rešetke, a strelice spinove elektrona.

2.2. Spin-Peierlsov i $4k_F$ prijelaz

Situacija se može donekle iskomplicirati zbog jakog Coulombskog (odbojnog) međudjelovanja elektrona.⁽¹⁴⁾ U granici $U \gg W = 4t$, elektroni izbjegavaju dvostruku zauzetost stanja, pa sistem ima tendenciju stvoriti međustanje - elementi rešetke će se prvo približiti tako da podijele samo jedan elektron. To stanje je analogno molekuli s jednim slobodnim elektronom - elektroni su vezani za svoju "molekulu", te su izgubili stupanj slobode naboja. Dakle, granica $U \gg W$ odgovara granici jako lokaliziranih sistema. No spinovi su još slobodni. Dakle došlo je do prijelaza metal-poluvodič. Analognim računom dobivamo da recipročni vektor superrešetke takvog prijelaza iznosi $4k_F$, tako da taj prijelaz nazivamo $4k_F$ prijelaz.

No spinovi još uvijek ostaju slobodni. Tek na nižim temperaturama, kad se javlja potreba

još dodatnog smanjivanja energije, doći će do približavanja dvije po dvije takve "molekule", odnosno do dimerizacije prethodnog stanja. Pošto će elementi sad podijeliti dva elektrona, spinovi će se morati spariti u singletno stanje i susceptibilnost će naglo opasti. Ovaj prijelaz ima recipročni vektor superrešetke $2k_F$, ali kod njega elektroni gube samo spinski stupanj slobode. Zato $2k_F$ prijelaz u tom slučaju nazivamo *spin-Peierlsov prijelaz*.

Jednostavan primjer takvih prijelaza za četvrt-popunjenu rešetku - dakle za $q = \frac{1}{2}$ elektrona po mjestu u rešetci prikazan je na slici 5. Kod prvog, $4k_F$ prijelaza $N = 2$ elementa rešetke će se približiti, a kod drugog $2k_F$ prijelaza $N = 4$ elementa rešetke. Dobiveni valovi gustoće naboja su sumjersljivi, jer će valne duljine superrešetaka i tako dobivenih valova gustoće naboja iznositi $2c$ i $4c$.

Na kraju treba istaknuti da se fazni prijelaz u fazu vala gustoće naboja s djelomičnim karakterom spin-Peierlsovog prijelaza očekuje i u granici slabo lokaliziranih sistema, to jest u granici $U \sim W = 4t$.⁽¹⁵⁾

2.3. Dinamika valova gustoće naboja

U poglavlju 3.1. već smo naglasili da je val gustoće naboja vezan na diskretnu pozitivnu pozadinu. No on ipak može kolektivno voditi. Naime, ukoliko djelujemo na njega dovoljno velikim električnim poljem, on se može "odlijepiti" od pozadine i prenositi električnu struju.

Energija zapinjanja i dakako potrebno polje za oslobađanje, uvelike ovisi o karakteristikama samog vala gustoće naboja. Kod nesumjersljivih valova gustoće, oni ne osjećaju jak utjecaj pravilne superrešetke, pa će se zapinjati isključivo na nečistoće u njoj. Ukupna energija vala gustoće bit će zbroj dva člana, jednog koji opisuje elastičnu energiju uslijed deformacije vala gustoće naboja E_E , te drugog koji daje samu energiju interakcije, to jest

zapijanja na nečistoće E_p . Pošto su nečistoće nasumično raspoređene unutar kristala, val gustoće će prostornom promjenom svoje faze bolje "pristati" uz njih, te tako smanjiti svoju energiju.

Razlikujemo dva slučaja zapijanja na nečistoće. Ako je zapijanje jako, val gustoće prilagodit će se svakoj pojedinoj nečistoći, pa će područje koje pripada jednoj fazi i kojeg opisuje efektivna dužina vala (takozvana Lee-Rice domena) L_{VGN} , biti dobro određeno. To jest efektivna dužina vala bit će obratno proporcionalna gustoći nečistoća $L_{VGN} \propto 1/n_i$. Efektivnu dužinu vala L_{VGN} teže je odrediti kod slabog zapijanja. U tom slučaju se faza ne mijenja na području koje pokriva više nečistoća. Efektivnu dužinu sad možemo odrediti minimizacijom ukupne energije $E(L_{VGN}) = E_E(L_{VGN}) + E_P(L_{VGN})$ po efektivni dužini.

Ukoliko je val sumjerljiv, on će zapijati na pravilnu superrešetku, kojoj jako dobro "pristaje". Očito je takvo zapijanje 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 primjetiti da veliku ulogu igra i parametar N , koji je u skladu s definicijom od prije omjer valnih duljina vala gustoće i rešetke. Za manji N efekt zapijanja bi trebao biti veći, a kod velikih N zapijanje za pravilnu superrešetku moglo bi se toliko smanjiti, da bi zapijanje za nečistoće postalo dominantno.

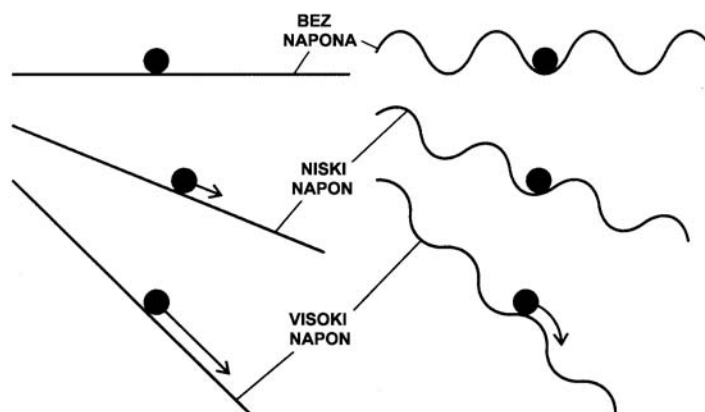
Vanjsko električno polje čija energija je jednaka energiji zapijanja odgovara polju praga E_T . To je polje kod kojeg se val gustoće odlijepi od pozitivne pozadine i počne prenositi struju. Vodljivost je ispod polja praga samo jednočestična, a iznad i kolektivna. Odlika kolektivne vodljivosti je da njezina veličina ovisi o primjenjenom polju. To znači da je vođenje električne struje nelinearno, to jest neohmsko. Val gustoće naboja utječe i na dielektrična svojstva materijala. Budući da je on relativno slabo zapet za rešetku, mala električna polja će prouzročiti velike pomake naboja, te će njegova dielektrična konstanta biti vrlo velika. Mjerenjima se stvarno i utvrdilo da je ona veća i za šest redova veličine od one za poluvodiče.

No takav "superkapacitor" propušta, jer kad je električno polje veće od polja praga, struja protječe između njegovih ploča.

2.4. Dinamika sumjerljivog vala gustoće naboja

U slučaju sumjerljivog vala gustoće naboja možemo njegovu dinamiku promatrati pomoću jednostavnog modela, zvanog *model klasične čestice*. U njemu je val gustoće naboja opisan kao točkasta nabijena masivna čestica, postavljena u sinusoidalno promjenljiv potencijal, valne duljine vala gustoće naboja, odnosno superrešetke. Već kod kvalitativnog promatranja taj model predviđa mnoga dinamična svojstva.

Ako na krajeve materijala nametnemo istosmjerni napon, on će prouzročiti nagib osnovnog potencijala (slika 6). Štoviše, za dovoljno veliki napon, čestica će se moći početi slobodno gibati i voditi struju. Izmjenični napon će međutim prouzrokovati njihanje osnovnog potencijala poput zipke i tako prouzrokovati njihanje čestice oko jednog od dna potencijala. Takvo kretanje vala gustoće naboja raspršit će svjetlost određenih frekvencija i omogućiti njegovu detekciju.



Slika 6. Usporedba modela klasične čestice za metal (lijevo) i val gustoće naboja (desno).

Kombinacija istosmjernog i izmjeničnog napona konstantne amplitude, prouzročit će nekolicinu platoa u strujno-naponskoj ovisnosti. Kod većeg istosmjernog napona čestica se brže kreće. Ako će se vrijeme, koje je potrebno čestici da prođe udaljenost višekratnika duljine superrešetke mC poklopiti s vlastitim vremenom oscilacija izmjeničnog napona, to će pogodovati preskoku m vrhova. Između dva takva poklapanja, vođenje će struje biti konstantno.

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

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = -e \frac{dV}{dx}; \quad V = -V_0 \cos Kx - Ex$$

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + eKV_0 \sin Kx = eE$$
(12)

m^* je efektivna masa čestice, x njezin pomak, γ konstanta gušenja, V ukupni potencijal, V_0 polu-dubina osnovnog sinusoidalnog potencijala valnog vektora K , a E lokalno električno polje. $e = 1.6 \cdot 10^{19} \text{As}$ je naboj elektrona. Česticu promatramo u potencijalnoj jami u blizini ishodišta. Budući da nas zanimaju mali oscilatorni pomaci, derivirani potencijal razvijamo u red, dobivajući jednadžbu:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + eK^2V_0x = eE$$
(13)

U slučaju da vanjsko odnosno lokalno električno polje titra s određenom frekvencijom ω i amplitudom E_0 , rješenje diferencijalne jednadžbe je stacionarno njihanje čestice iste takve frekvencije i amplitude x_0 :

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

$$x_0(\omega) = \frac{eE_0(\omega)}{m^* \omega^2 - i\gamma\omega + eK^2V_0}$$
(14)

Uzimajući u obzir relaciju koja povezuje lokalno električno polje E i polarizaciju P

dobiva se relacija za dielektričnu funkciju ε :

$$P(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - 1)E(\omega); \quad P(\omega) = e\rho_0 x$$

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{e^2 \rho_0}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\frac{eK^2 V_0}{m^*} - \omega^2 - i \frac{\gamma}{m^*} \omega} \quad (15)$$

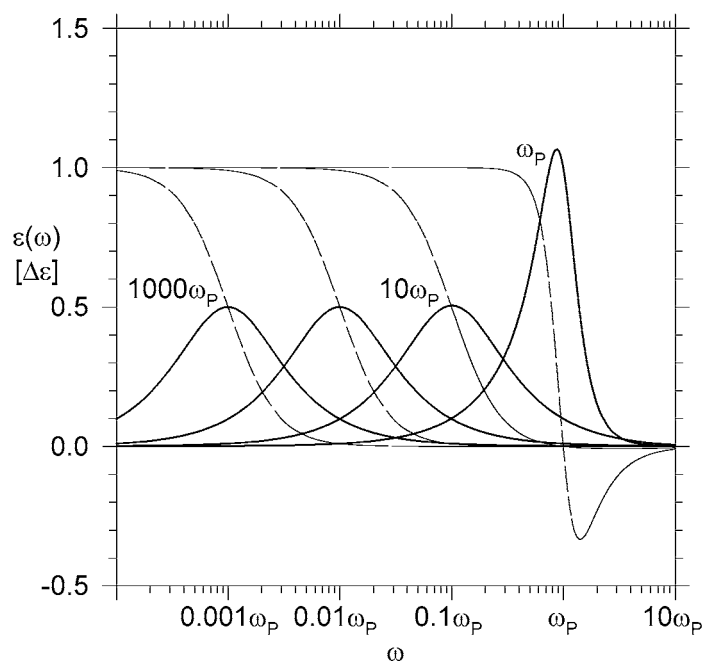
ρ_0 je prosječna gustoća elektrona u materijalu, a $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ permeabilnost vakuuma.

Prikladnim zamjenama izraz se može pojednostaviti:

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} - i\tau_0\omega} \quad (16)$$

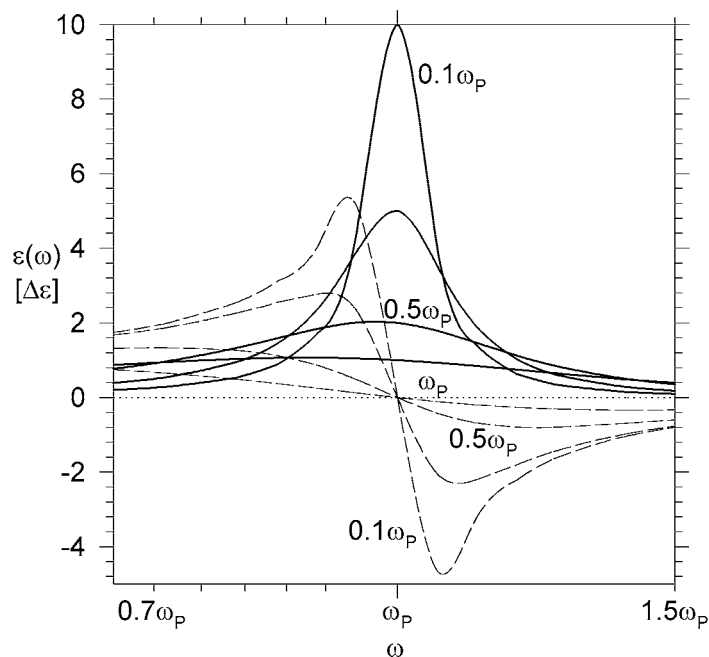
$$\omega_p^2 = \frac{eK^2 V_0}{m^*}, \quad \Delta\varepsilon = \frac{e^2 \rho_0}{\varepsilon_0 m^* \omega_p^2}, \quad \tau_0 = \frac{\gamma}{m^* \omega_p^2}$$

gdje su ω_p karakteristična frekvencija zapinjanja, τ_0 relaksacijsko vrijeme titranja, te $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ razlika vrijednosti dielektrične funkcije za $\omega = 0$ i $\omega = \infty$, odnosno *intenzitet titranja*.



Slika 7. Izgled dielektrične funkcije u granicama $\gamma/m^* \gg \omega_p$. Pune linije označavaju imaginarni, a crtkane realni dio dielektrične funkcije, dok su uz njih navedene vrijednosti γ/m^* .

Za gušenje $\gamma/m^* \sim \omega_p$, dielektrična funkcija je centrirana na $\tau_0^{-1} = \omega_p$. Pojačavanjem gušenja, τ_0^{-1} se pomiče prema nižim frekvencijama, a s njime i centar funkcije. No ona na niskim frekvencijam ima istu jakost, to jest $\Delta\epsilon$ se ne mijenja, ali je puno šira (te joj je amplituda manja) od môda zapinjanja centriranog na ω_p .



Slika 8. Izgled dielektrične funkcije u granicama $\gamma/m^* \ll \omega_p$. Pune linije označavaju imaginarni, a crtkane realni dio dielektrične funkcije, dok su uz njih navedene vrijednosti γ/m^* .

Môd u granici malog prigušenja $\gamma/m^* \ll \omega_p$ je uzak i centriran na ω_p . Smanjivanjem gušenja amplituda mu se povećava, a širina smanjuje, no jakost ostaje ista.

Dielektrična funkcija je dakako neposredno povezana s vodljivošću. Struja u takvim sistemima može se podijeliti na dio vezan uz jednočestično vođenje j_0 i dio uz kolektivno vođenje, odnosno promjenu polarizacije dP/dt :

$$\begin{aligned} j(\omega) &= j_0(\omega) - i\omega P(\omega) = \sigma_0(\omega)E(\omega) - i\omega\epsilon_0[\epsilon(\omega) - 1]E(\omega) \\ \sigma(\omega) &= \sigma_0(\omega) - i\omega\epsilon_0[\epsilon(\omega) - 1] \end{aligned} \quad (17)$$

Ako pretpostavimo da je jednočestična vodljivost σ_0 neovisna o frekvenciji možemo uspostaviti tražene relacije:

$$\operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)-1] = -\frac{\operatorname{Im} \sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega}, \quad \operatorname{Im} \varepsilon(\omega) = \frac{\operatorname{Re} \sigma(\omega)-\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (18)$$

U granici malog prigušenja $\gamma/m^* \leq \omega_p$ dobit ćemo u realnoj vodljivosti oštar vrh oko frekvencije ω_p . To odgovara môdu imaginarnog dijela dielektrične funkcije centriranom na $\tau_0 = \omega_p$ (slika 8). Pokazuje se da je za slučaj supravodiča ta singularnost pomaknuta na $\omega = 0$, što također odgovara Fröhlichovom valu gustoće naboja, to jest $\omega_p = 0$.

U granici pregušenosti $\gamma/m^* \gg \omega_p$, koju smo istraživali u našem sistemu, izraz za dielektričnu funkciju dodatno se pojednostavljuje u Debye-evu aproksimaciju:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta \varepsilon}{1 - i\omega\tau_0} \quad (19)$$

Sljedeće svojstvo od interesa je električno polje praga E_T . To polje treba biti toliko veliko da nagne osnovni potencijal, tako da on više nema lokalnih maksimuma (slika 6). Da bismo dobili taj uvjet uzimamo stacionarni slučaj diferencijalne jednadžbe (12), te izjednačimo sile na mjestu gdje je sila osnovnog potencijala najveća:

$$\frac{d^n x}{dt^n} = 0, \quad \sin Kx = 1 \quad (20)$$

$$E_T = KV_0$$

Ako dobiven izraz uvrstimo u izraze za $\Delta \varepsilon$ i ω_p (16), utvrdit ćemo da je za val gustoće naboja produkt $\Delta \varepsilon$ i E_T konstantan:

$$\Delta \varepsilon = \frac{e\rho_0}{\varepsilon_0 K E_T} \quad (21)$$

Prosječna gustoća naboja je broj elektrona po elementarnoj rešetki (umnožak broja DCNQI molekula po elementarnoj rešetki M i broja elektrona po DCNQI molekuli q), podijeljen s volumenom rešetke:

$$\rho_0 = \frac{Mq}{abc} \quad (22)$$

$N = 2/q$ elementa rešetke će se međusobno približiti, pa će valni vektor recipročne rešetke iznositi:

$$K = 2k_F = 2\frac{\pi}{C} = 2\frac{q\pi}{2c} \quad (23)$$

Uzimajući to u obzir, za $\Delta\varepsilon$ ćemo dobiti:

$$\Delta\varepsilon = \frac{Me}{\pi ab \varepsilon_0 E_T} \quad (24)$$

a i b su konstante rešetke u okomitim smjerovima, a c u paralelnom smjeru. q i M su u skladu s prethodnim definicijama broj elektrona po DCNQI molekuli i broj DCNQI molekula u elementarnoj ćeliji.

Zanima nas i vodljivost prouzrokovana klizanjem vala gustoće naboja. U stacionarnom slučaju zanemarit ćemo akceleraciju čestice te maksimizirati "otpor" osnovnog potencijala iz početne diferencijalne jednačbe (12):

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} = 0, \quad \sin Kx = 1 \\ \gamma \frac{dx}{dt} + eKV_0 = eE \Rightarrow \gamma v = eE - eE_T \end{aligned} \quad (25)$$

$v = \frac{dx}{dt}$ je brzina vala gustoće naboja. Sada možemo izračunati struju i vodljivost vala gustoće naboja:

$$\begin{aligned}
j_{VGN} &= e\rho_0 v = \frac{e^2 \rho_0}{\gamma} \left(1 - \frac{E_T}{E} \right) E \\
\sigma_{VGN} &= \frac{e^2 \rho_0}{\gamma} \left(1 - \frac{E_T}{E} \right), \quad E \geq E_T
\end{aligned} \tag{26}$$

Koristeći izraze za $\Delta\varepsilon$ i τ_0 (16) te $\Delta\varepsilon$ (24), konačno dobivamo:

$$\sigma_{VGN} = \frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}{\tau_0} \left(1 - \frac{E_T}{E} \right) = \frac{Me}{\pi ab \tau_0} \left(\frac{1}{E_T} - \frac{1}{E} \right) \tag{27}$$

3. Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze i osnovnog stanja

3.1. Opis eksperimenta

Proučavali smo tri visokokvalitetna kristala $(2,5(\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$ štapićastog oblika, dužina 0.1 - 0.5 cm i presjeka $1 - 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. Svi uzorci su pokazali kvalitativno isto ponašanje.

Uzorci su bili pričvršćeni na nosač četverokontaktno. Dobri električni kontakti postignuti su upotrebom srebrne paste, tako da su otpor i kapacitet kontakata bili neusporedivo manji od onih samog uzorka. Nosač je hlađen unutar dvostrukog (tekući dušik - tekući helij) kriostata, a temperatura je mjerena baždarenom poluvodičkom diodom. Radi krhkosti materijala, oni su bili hlađeni odnosno grijani brzinom do 5 K/h.

Jednočestična otpornost u ovisnosti o temperaturi te neohmska vodljivost u ovisnosti o

struji mjerene su četverokontaktno pomoću standardne istosmjerne tehnike. Korišteni su izvor struje KEITHLEY 220, voltmetri KEITHLEY 181, 182 i 196 te ohmmetar KEITHLEY 617. Kompleksna vodljivost u ovisnosti o frekvenciji mjerena je dvokontaktno analizatorom impedancije Hewlett-Packard HP4284A. Rezultati, imaginarni i realni dio vodljivosti bili su pomoću relacija (18) pretvoreni u imaginarni i realni dio dielektričke funkcije.

3.2. Jednočestična vodljivost

Da bismo dobili ovisnost jednočestične otpornosti o temperaturi, mjerili smo otpor uzorka tijekom hlađenja, odnosno grijanja, i to tako da je primijenjeni napon na uzorak stalno bio manji od odgovarajućeg polja praga vala gustoće naboja. Na taj smo način postigli da se je uzorak čitavo vrijeme nalazio u linearnom području otpornosti, to jest, mjerena otpornost bila je bez utjecaja valova gustoće naboja. Mjerenja su obavljena u opsegu od sobne temperature sve do 14K. Ispod te temperature otpor je bio toliko velik ($R > 10^8 \Omega$) da se nije mogao pravilno izmjeriti. Veličina otpora se približila, odnosno čak dostigla ulaznu impedanciju instrumenata. Također je zbog visokog otpora dolazilo do rasipanja struje izvan uzorka. Kod hlađenja i grijanja između 14 K i 100 K nije opažena histereza.

Hlađenjem od sobne temperature otpor je polako opadao i postigao minimalnu vrijednost na oko 130K ($R(293K)/R(130K) \sim 2$). No od otprilike 100K otpor počinje rasti. U tom području, prikazanom na slici 9, utjecaj poluvodičkog ponašanja nadvladava metalno ponašanje. Tipično poluvodičko, Arrheniusovo ponašanje, otpor slijedi do temperature saturacije $T_0 = 25K$:

$$T > T_0: \quad R = R_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (28)$$

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ je Boltzmanova konstanta, Δ aktivacijska energija, odnosno 2Δ širina stvorenog procjepa, a R_0 parametar fita. Fitanjem izraza, za aktivacijsku energiju dobivamo $\Delta = 0.020\text{eV}$.

Ispod $T_0 = 25\text{K}$ porast otpora počinje slabiti i pokazuje tendenciju saturacije. To je posljedica činjenice da otpor usljed poluvodičkog vođenja struje toliko poraste, da dominantan način vođenja preuzimaju nosioci lokalizirani na nasumično raspoređenim nečistoćama. U energetskom prostoru takva situacija odgovara preskakivanju nosilaca između bliskih energetskih stanja unutar procjepa. Ponašanje otpora u tim uvjetima opisuje Mottov *variable-range hopping* (VRH) izraz, koji glasi:

$$T < T_0: \quad R = R_0 e^{\left(\frac{E_0}{k_B T}\right)^{\frac{1}{1+d}}} \quad (29)$$

d označava dimenziju preskakivanja, dok je E_0 dan izrazom:

$$E_0 = \frac{16\alpha^3}{n_i(E_F)} \quad (30)$$

$n_i(E_F)$ je energijsko-volumenska gustoća nosioca na Fermijevom nivou, a α parametar koji opisuje prostornu dužinu valne funkcije lokaliziranih stanja. Konkretno, $\alpha^{-1} \sim \langle l \rangle$, gdje je $\langle l \rangle$ prosječna udaljenost među nečistoćama.

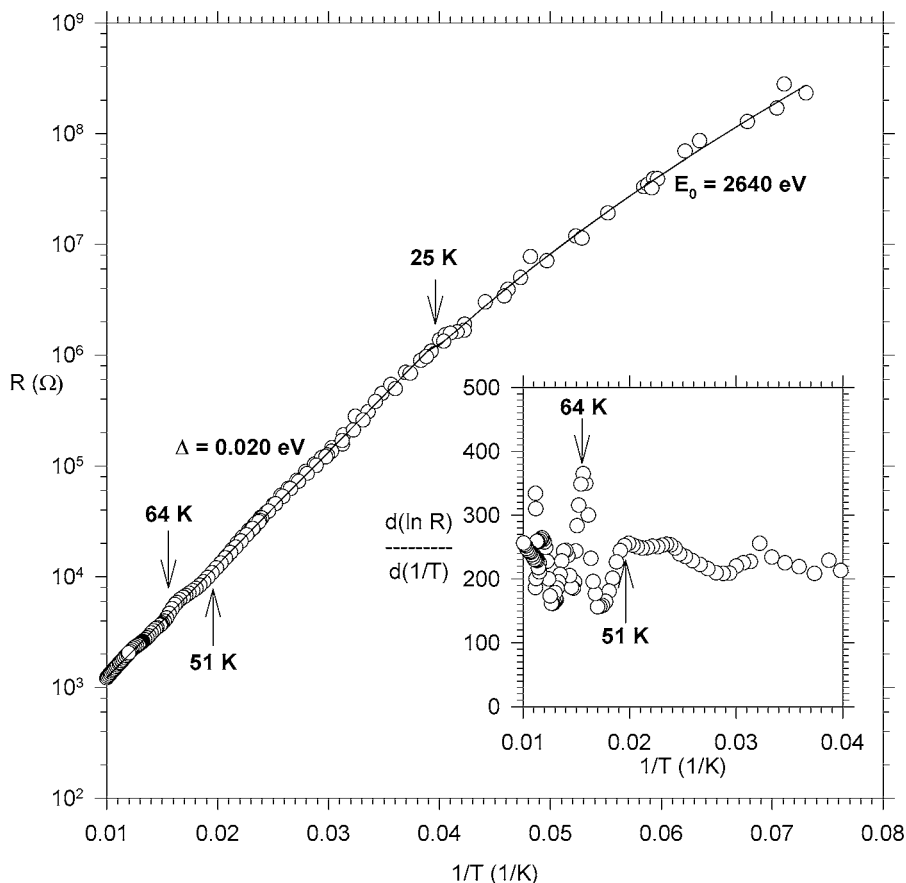
Razumno je pretpostaviti da gustoća nečistoća ρ_i normalizirana na gustoću elektrona u vrpci na sobnoj temperaturi ρ_0 iznosi $\eta = \rho_i/\rho_0 \leq 10^{-6}$. Tada možemo procijeniti prosječnu udaljenost među nečistoćama aproksimirajući prostor oko pojedine nečistoće s kuglom radiusa $\langle l \rangle/2$:

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\langle l \rangle}{2}\right)^3 = V_i = \frac{1}{\rho_i} = \frac{1}{\eta \rho_0} \quad (31)$$

Izračunavajući volumensku gustoću elektrona (22), možemo procijeniti prosječnu udaljenost na $\langle l \rangle \sim 970\text{\AA}$. Fitanjem Mottovog VRH izraza za trodimenzionalno preskakivanje $d = 3$ dobivamo $E_0 = 2640\text{eV}$, te možemo procijeniti $n_i(E_F) \sim 4.1 \cdot 10^{37} \text{ 1/Jm}^3$.

Na slici 9 vide se kompleksni sklop prijelaza, koji su toliko bliski da ih je relativno teško međusobno razlučiti. Procijenjujemo da do prijelaza dolazi na temperaturama $T_{Cl} \sim 64\text{K}$ ($4k_F$)

i $T_{C2} \sim 51\text{K}$ ($2k_F$). Prijelaz na T_{C1} je vidljiv kao anomalija u logaritmu otpora te kao vrh u njegovoj derivaciji. Prijelaz na T_{C2} u ovom mjerenju je manje izrazit. Međutim, u kasnijim mjerenjima je T_{C2} prijelaz bio jasnije izražen kao koljeno u logaritmu otpora te kao vrh u njegovoj derivaciji.

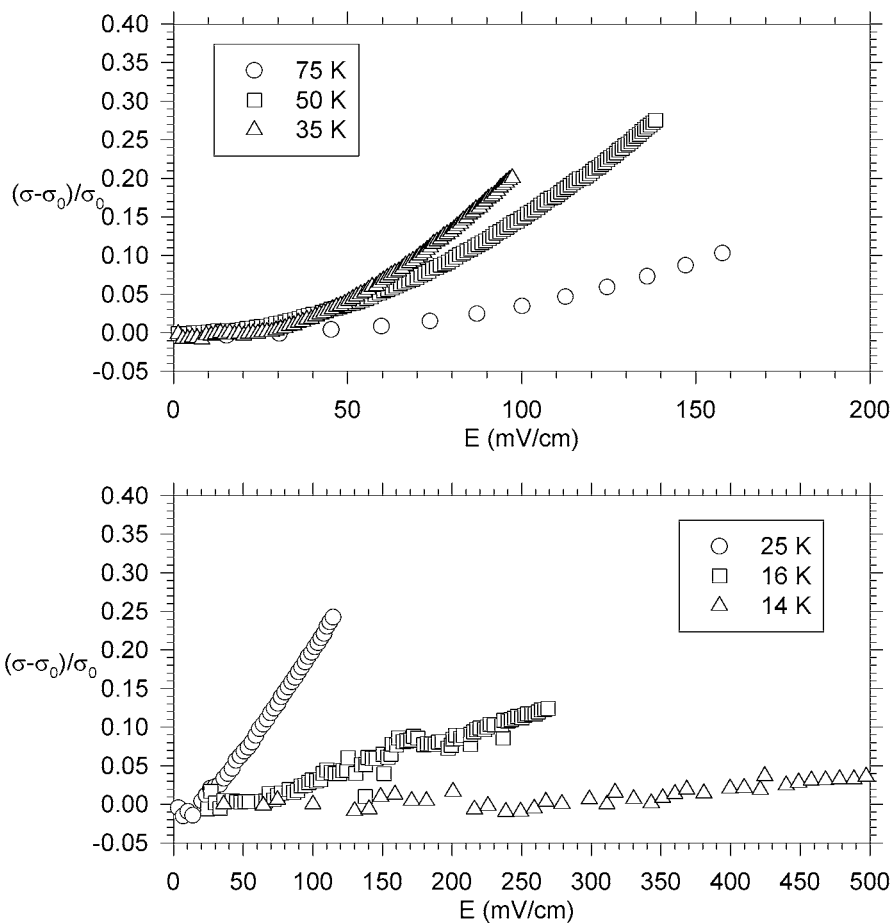


Slika 9. Logaritam otpora u ovisnosti o inverznoj temperaturi (točke) te prikladni Arrheniusov i VRH fit (linija). Insert prikazuje derivaciju logaritma otpora i procijenjene temperature prijelaza.

3.3. Neohmska vodljivost

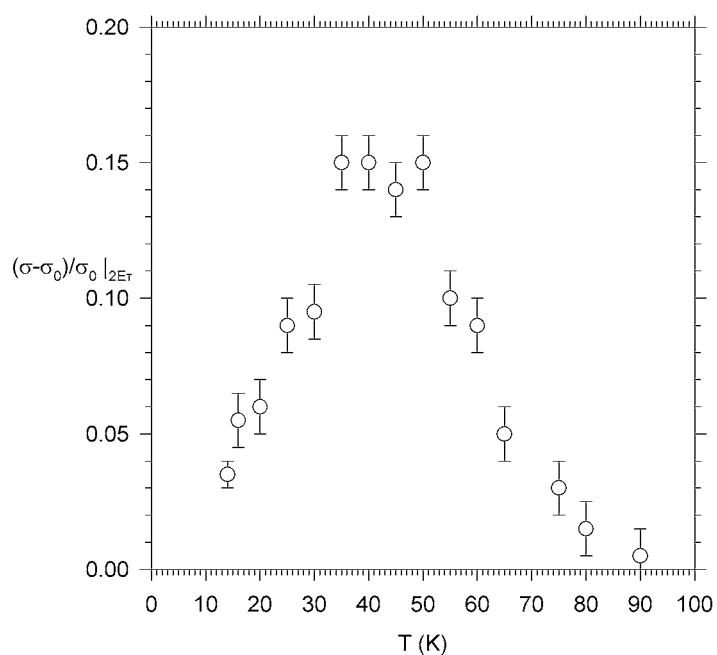
Na pojedinim temperaturama proučavali smo neohmski učinak mjerenjem istosmjernog otpora. Snižavanjem temperature otpor raste, pa se i vremenska konstanta $\tau = RC$ povećava. Vodeći računa o tome, sukladno smo produžavali vremena pojedinih mjerenja otpora na niskim temperaturama te su ona iznosila čak i nekoliko minuta. Čitavo vrijeme vodili smo računa i o ohmskom zagrijavanju uzorka. Struje kroz uzorak su bile dovoljno male, tako da ga nisu zagrijavale do mjere da bi došlo do gradijenta temperature prema poluvodičkoj diodi i pogrešnog očitavanja temperature ($I^2R \leq 0.3\mu W$).

Do polja praga E_T otpor je konstantan, a ispod njega opada. Nekolicina tipičnih krivulja prikazano je na slici 10.



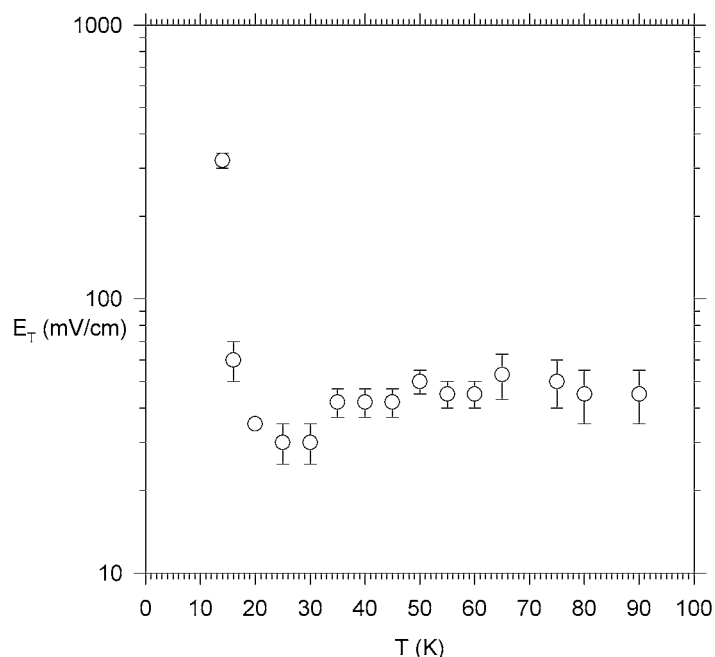
Slika 10. Relativna promjena vodljivosti u ovisnosti o električnom polju kod izabranih temperatura.

Padom temperature učinak raste do otprilike 40K, a onda opet počinje opadati, što je vidljivo na slici 11. Na višim i nižim temperaturama učinak je premalen da bi se još mogao pratiti. Nadalje treba primjetiti da se relativno zaobljeni porast voljivosti za $E \sim E_T$ na višim temperaturama, jasno izoštava na temperaturama $T \leq 25K$.



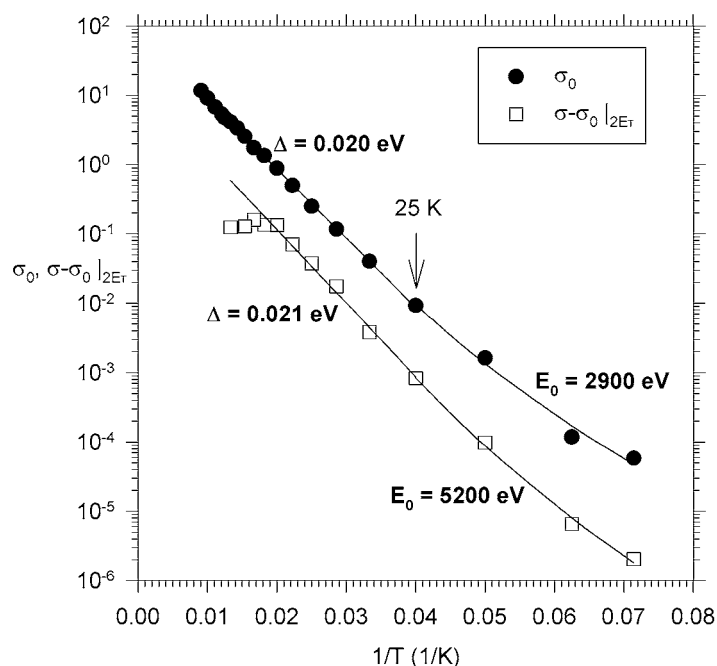
Slika 11. Učinak vala gustoće naboja na dvostrukoj vrijednosti polja praga u ovisnosti o temperaturi.

Dobivena ovisnost polja praga o otpornosti prikazana je na slici 12. Vrijednosti su praktički nepromijenjene do otprilike 30K, gdje polje praga postiže minimum a ispod 20K počinje vrtoglavo rasti. Ispod te temperature se val gustoće naboja praktički zamrzava.



Slika 12. Logaritam polja praga u ovisnosti o temperaturi.

Učinci kolektivne vodljivosti, $\sigma - \sigma_0$ za $E > E_T$, su zasjenjeni jednočestičnom vodljivošću, σ_0 . To se može lako uočiti na slici 13 sličnošću temperaturne promjene kolektivne i jednočestične vodljivosti. Na temperaturama iznad $T_0 = 25\text{K}$, parametri u Arrheniusovom fitu za ohmsku σ_0 i neohmsku $\sigma - \sigma_0$ vodljivost, iznose 0.020 eV odnosno 0.021 eV. Ispod te temperature parametri za VRH fitove iznose 2900 eV odnosno 5200 eV. Slabije slaganje je vjerojatno posljedica malog broja točaka u tom području, što povećava pogrešku pri određivanju parametra. U svakom slučaju ponašanje ispod $T_0 = 25\text{K}$ zahtijeva daljnje istraživanje.

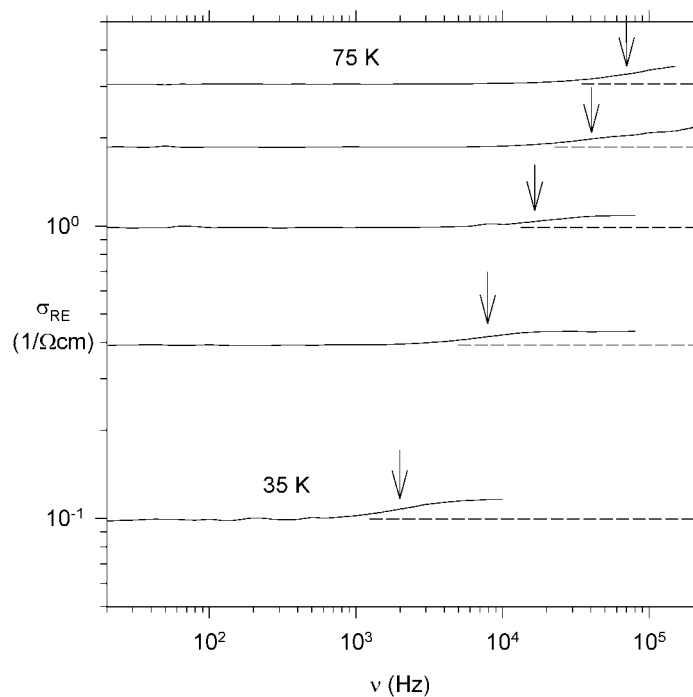


Slika 13. Usporedba promjene kolektivne i jednočestične vodljivosti s temperaturom. Točke su eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju vrijednosti dobivene Arrheniusovim i VRH fitom.

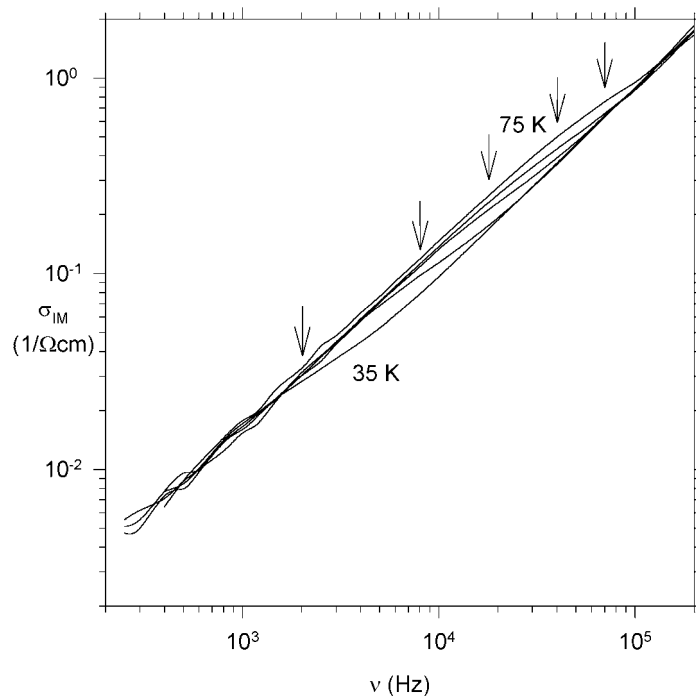
3.4. Dielektrična funkcija

Pomoću frekventnog analizatora mjerili smo realnu (slika 14) i imaginarnu (slika 15) vodljivost u opsegu od 20 Hz do 1 MHz. Čitavo vrijeme vodili smo računa da se nalazimo u linearnom području, to jest maksimalna amplituda primjenjenog izmjeničnog napona bila je manja od odgovarajućeg polja praga. Koristeći izraze za proračun iz kompleksne vodljivosti (18), za nekoliko odabranih temperatura dobili smo imaginarni (slika 16) i realni (slika 17) dio dielektrične funkcije. Mjesto môda se pomiče na niže frekvencije smanjivanjem temperature. Iznad 75K, odnosno za frekvencije veće od $2 \cdot 10^5$ Hz môd je prikriven artefaktom nosača uzorka,

a ispod 30K, odnosno na niskim frekvencijama môd biva zasjenjen šumom aparature.



Slika 14. Realna vodljivost u ovisnosti o frekvenciji za nekoliko tipičnih temperatura. Crtkane linije na desnoj strani grafa označavaju osnovni nivo σ_0 radi lakšega uočavanja promjene. Strelice označavaju mjesto môda, odnosno $\tau_0/2\pi$.



Slika 15. Imaginarna vodljivost u ovisnosti o frekvenciji za nekoliko tipičnih temperatura. Strelice označavaju mjesto môda, odnosno $\tau_0/2\pi$.

Dosad poznato općenito ponašanje niskofrekventne ($\nu \leq 1\text{MHz}$) dielektrične funkcije kod valova gustoće slijedi ponašanje generalizirane Debye-eve funkcije (19), poznate kao Hevriliak-Negami (HN) funkcija

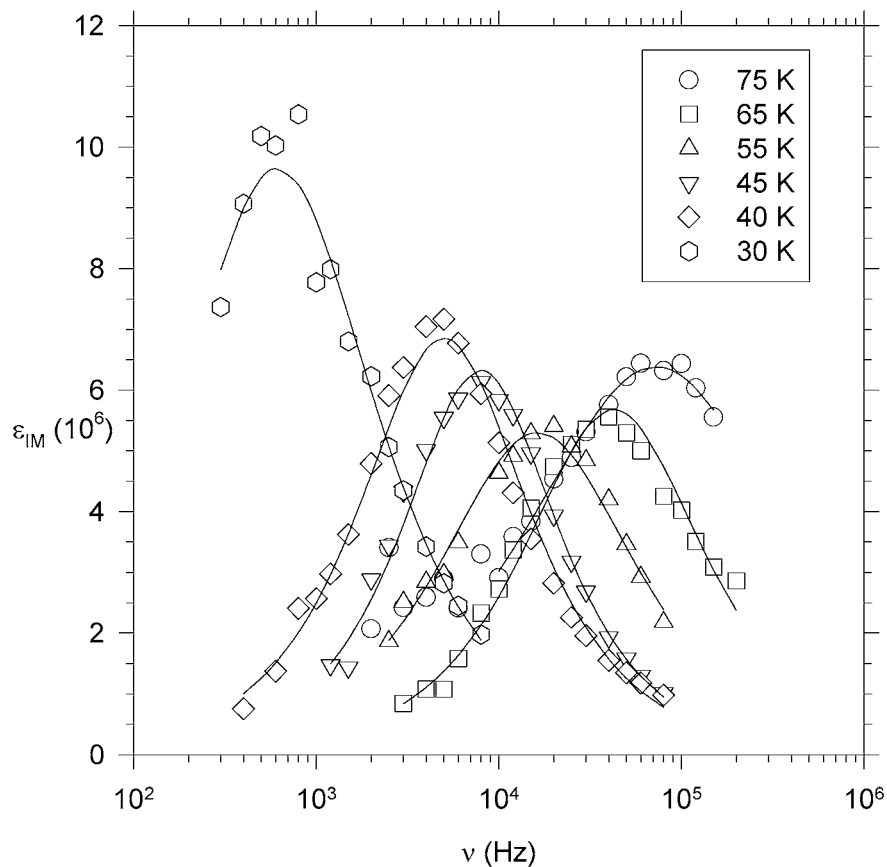
$$\epsilon^{HN}(\omega) - 1 = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (32)$$

gdje je $1 - \alpha$ parametar oblika.

Troparametarskim fitanjem imaginarnog dijela HN-funkcije

$$\epsilon_{IM}^{HN}(\omega) = -\frac{\Delta\epsilon(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi}{2}(1-\alpha)}{1+(\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}+2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (33)$$

na eksperimentalne rezultate za imaginarni dio dielektrične funkcije (slika 16), dobiva se očekivano ponašanje u skladu s Debye-evom funkcijom. Naime, parametar oblika $1 - \alpha$ se kreće u blizini vrijednosti 1, točnije $1 - \alpha = 0.94 \pm 0.15$. Za intenzitet titranja $\Delta\epsilon$, što odgovara vrijednosti dielektrične konstante $\epsilon(0)$, dobivamo $\Delta\epsilon \sim \epsilon(0) = (1.54 \pm 0.59) \cdot 10^7$, dok su vrijednosti za relaksacijsko vrijeme titranja prikazani na slici 18.

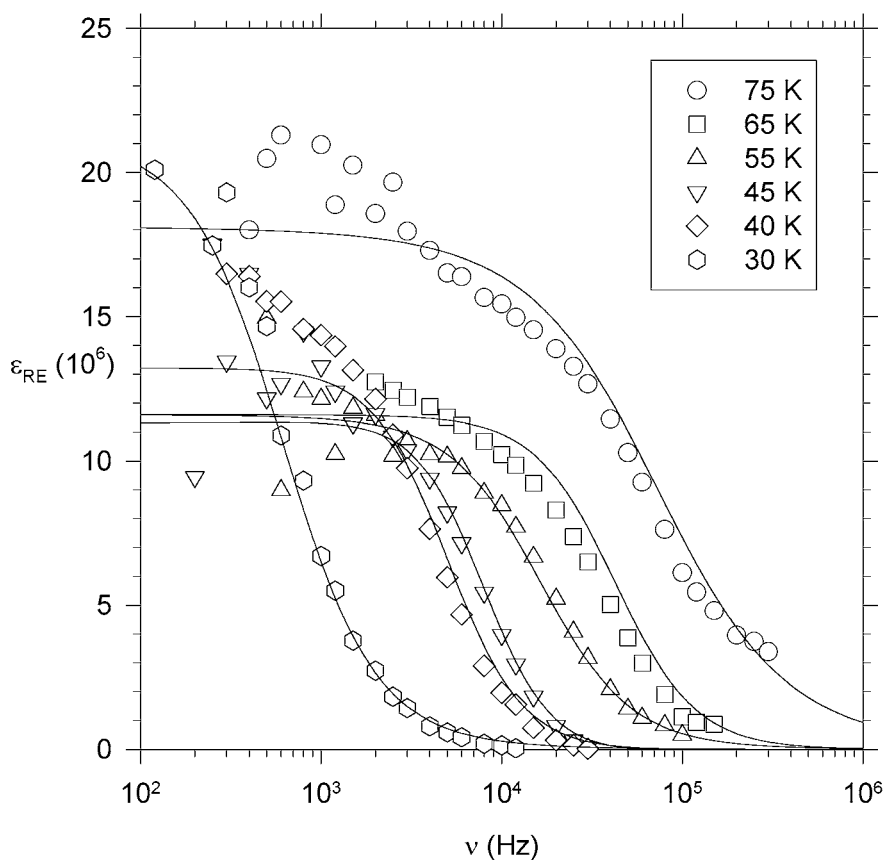


Slika 16. Imaginarni dio dielektrične funkcije za neke od odabranih temperatura. Točke su eksperimentalne vrijednosti, a linije HN fitovi.

Eksperimentalne rezultate za realni dio dielektrične funkcije nije se moglo jednostavno fitati realnim dijelom HN-funkcije:

$$\epsilon_{RE}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon \left| 1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha) \right|}{1 + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (34)$$

Zbog prisutnosti parazitskih kapaciteta kontakata i nosača, također temperaturno ali ne i frekventno ovisnih, eksperimentalne vrijednosti su uvećane za određen konstantan iznos. Uzimajući to u obzir, eksperimentalne vrijednosti smo fitali s realnim dijelom HN-funkcije, ali s uvrštenim konstantnim parametrima, dobivenim iz fitanja imaginarnog dijela HN-funkcije i umanjenim za parametar parazitske dielektrične konstante ϵ_p . Dakle, fitali smo funkciju $\epsilon_{RE}^{HN}(\Delta\epsilon, \tau_0, 1-\alpha) - \epsilon_p$, gdje je jedini slobodni parametar bila parazitska dielektrična konstanta ϵ_p , dok su $\Delta\epsilon$, τ_0 , $1-\alpha$ konstante uzete iz ϵ_{IM}^{HN} . Tim postupkom mogli smo odrediti njezinu vrijednost, koja se nalazila u rasponu od $1.1 \cdot 10^7$ (75K) do $1.7 \cdot 10^7$ (30K). Ti rezultati se slažu s očekivanim i prethodno izmjerenim parazitskim kapacitetima ($C \sim 100\text{pF}$). Nakon oduzimanja parazitskog dijela, vidimo da se "pročišćene" eksperimentalne vrijednosti lijepo slažu s linijama fitova (slika 17).

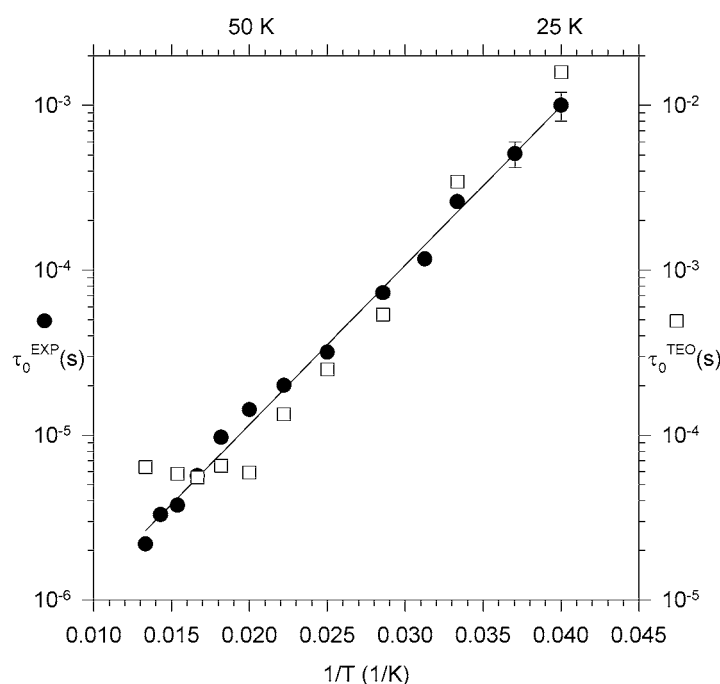


Slika 17. Realni dio dielektrične funkcije za neke od odabranih temperature. Točke su eksperimentalne vrijednosti, umanjene za parazitsku dielektričnu konstantu, a linije HN fitovi imaginarnog dijela dielektrične funkcije.

Razmotrimo promjene relaksacijskog vremena u ovisnosti o temperaturi na slici 18. I u ovom slučaju je u tom istom temperaturnom području ($25\text{K} \leq T \leq 75\text{K}$) ponašanje Arrheniusovo, a aktivacijska energija dobivena fitom $\Delta = 0.019\text{eV}$ odgovara onoj dobivenoj za jednočestičnu vodljivost. To pokazuje da je ponašanje vala gustoće naboja, ali sada učvršćenog, uvjetovano slobodnim elektronima. Fizikalno gledano možemo zaključiti da slobodni elektroni, čiji je broj proporcionalan jednočestičnoj vodljivosti σ_0 , zasjenjuju gušenje vala gustoće naboja

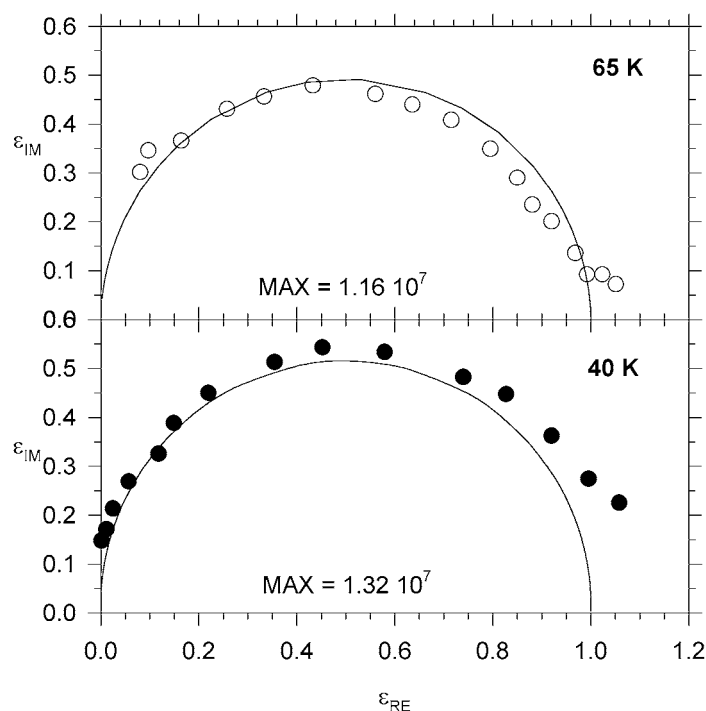
γ (16), tako da ono postaje temperaturno zavisno, to jest $\gamma_{ZAS} \propto \sigma_0^{-1}$, pa slijedi da je:

$$(\tau_0)_{ZAS} = \frac{\gamma_{ZAS}}{m \cdot \omega_p^2} = \frac{\gamma}{m \cdot \omega_p^2} e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (35)$$



Slika 18. Logaritam relaksacijskog vremena titranja u ovisnosti o inverznoj temperaturi. Pune točke su eksperimentalne vrijednosti, a linija provučena kroz njih Arrheniusov fit. Prazne točke su teoretske vrijednosti dobivene koristeći eksperimentalne vrijednosti za vodljivost vala gustoće naboja i polje praga.

Konačno, koristeći te informacije, dielektričnu funkciju možemo prikazati i na Cole-Cole grafovima (slika 19). Visokofrekventno područje nalazi se na lijevoj a niskofrekventno na desnoj strani grafa. Sjecište linije s apcisolom na lijevoj strani daje vrijednost $\epsilon(\infty)$, a na desnoj $\epsilon(0)$. Oblik polukružnice odlika je Debye-eve dielektrične funkcije, pa tako možemo još jednom, ali direktno zaključiti da je ponašanje stvarno Debye-evo.



Slika 19. Cole-Cole grafovi za izdvojene temperature 65K i 40K. Točke su eksperimentalne vrijednosti, a linije HN fitovi imaginarnog dijela dielektrične funkcije. Eksperimentalne vrijednosti za realni dio dielektrične funkcije su umanjene za parazitsku dielektričnu konstantu.

4. Diskusija

Usprkos sličnosti između Peierlsove i spin-Peierlsove nestabilnosti, prvi teorijski opis vezanja rešetke i spinskih fluktuacija u posljednjem slučaju dali su tek nedavno B. Dumoulin et al.⁽¹⁶⁾ Eksperimentalno dobiveno temperaturno ponašanje spinske susceptibilnosti (slika 4) i jednodimenzionalnog fononskog raspršenja vidljivog u difuznom raspršenju rentgenskih zraka

(slika 3) dobro se slaže s predviđanjima tog teorijskog modela. Naime, istovremeno s pojavom jednodimenzionalnih difuznih ravnina na valnom vektoru $0.25c^*$ (dakle pojavom $2k_F$ fluktuacija rešetke) na temperaturama ispod 100K, spinska susceptibilnost počinje brže padati usljed otvaranja pseudoprocjepa u spinskom spektru pobuđenja. S druge strane treba uočiti da iako jednodimenzionalne $4k_F$ fluktuacije rešetke počinju biti vidljive već na sobnoj temperaturi, stupnjevi slobode naboja ostaju prividno neosjetljivi na njih sve do oko 100K, gdje električni otpor postiže minimum i počinje rasti s daljnjim snižavanjem temperature.

Dakle, na $T < 100K$ postoje dva vala gustoće naboja s različitim sumjerljivim valnim vektorima, $N = 2$ ($4k_F$) i $N = 4$ ($2k_F$). Ta pojava bitno mijenja ponašanje mjerenih veličina.

Doprinosi mjerenja dielektrične funkcije nedvojbeno su posljedica ponašanja vala gustoće naboja. Prije svega dielektrična konstanta $\epsilon(0) \sim \Delta\epsilon$ je reda 10^7 , što je tipična vrijednost za valove gustoće naboja. Za usporedbu ilustrativno je procijeniti doprinos dielektričnoj funkciji jednočestičnih pobuđenja u osnovnom stanju vala gustoće naboja. Taj doprinos je dan izrazom koji se koristi za poluvodiče:

$$\epsilon_{PV} = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_{PL}}{\Delta} \right)^2, \quad \omega_{PL}^2 = \frac{e^2\rho_0}{\epsilon_0 m^*} \quad (36)$$

$\Delta = 0.038eV$ je širina procjepa, a ω_{PL} frekvencija plazme. Procijenjujući efektivnu masu vala gustoće naboja s uobičajenih 10^3 masa elektrona, $m^* = 10^3 \cdot m_e$, za doprinos dobivamo $\epsilon_{PV} = 8.0$, što je neusporedivo manje od doprinosa vala gustoće naboja $\epsilon \sim 1.54 \cdot 10^7$.

Drugo, ponašanje relaksacijskog vremena titranja τ_0 doduše prati ponašanje jednočestične vodljivosti, no ono i u limesu beskonačne temperature za fit (slika 18) $\tau_{00} = 1.37 \cdot 10^{-7}s$ iznosi neusporedivo više od eksperimentalno izmjenjenog relaksacijskog vremena za pojedine elektrone $\tau = 2 \cdot 10^{-15}s$.

Dielektrična funkcija puno govori o načinu zapinjanja valova gustoće za rešetku. Naime,

iz njezinog oblika možemo zaključiti da li se radi o zapinjanju za superrešetku ili nasumično raspoređene nečistoće. Širina te funkcije odgovara rasprostranjenosti aktivacijskih energija, svojstvenih energetskim procjepima metastabilnih stanja. Ta stanja odgovoraju lokalnoj promjeni faze s obzirom na rešetku. U slučaju zapinjanja za nasumične nečistoće val gustoće naboja ima različite faze i često ih mijenja, kako bi se im prilagodio, što uvjetuje široku dielektričnu funkciju ($1 - \alpha < 1$). U slučaju vezanja za superrešetku, faza se ne mijenja zbog uniformnog rasporeda mjesta, pa je dielektrična funkcija uska ($1 - \alpha \sim 1$).

Polazeći od pretpostavke da su $N = 2$ valovi gustoće naboja prejako zapeti za rešetku da bi mogli utjecati na dielektričnu funkciju, začuđujuć je jako uzak, Debye-ev izgled funkcije. To znači da se radi o zapinjanju za rešetku $N = 4$ vala gustoće naboja. Takav izgled se zadržava i na niskim temperaturama, gdje ga je nemoguće prikriti termalnim fluktuacijama. Naime kod $N = 4$ vala gustoće bi po dosadašnjim rezultatima prevladavajuće trebalo biti zapinjanje na nečistoće, koje bi davalo širok odgovor. Postoje dva moguća objašnjenja tog rezultata. Najjednostavnije objašnjenje je da se radi o izvanredno čistim uzorcima. No vjerojatnijim držimo da se radi o interakciji $N = 4$ i $N = 2$ valova gustoće. Potonji mijenja potencijal na prethodnog na način da on osjeća slabo " $N = 2$ " zapinjanje.

Zanimljivo je i teoretski procijeniti temperaturu T_0 , ispod koje ponašanje vala gustoće naboja više neće biti određeno otporom slobodnih elektrona. Pretpostavljamo da ta temperatura odgovara onoj temperaturi, ispod koje slobodni elektroni više ne mogu efektno zasjenjivati val gustoće naboja. Efektivnu dužinu vala gustoće naboja opisuje izraz⁽¹⁷⁾:

$$L_{VGN} \sim \frac{\pi}{6} \left(\frac{\hbar v_F}{eE_T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

Kad na efektivnu dužinu vala dolazi manje od jednog slobodnog elektrona, možemo smatrati da val gustoće naboja nije efektno zasjenjen. Želimo sada ocijeniti kako se područje samo jednog elektrona $l(T)$ mijenja u ovisnosti o temperaturi. Prvo pretpostavimo da su kod minimalne otpornosti na $T_{\min} = 100K$ svi elektroni slobodni, to jest da imamo jedan slobodni

elektron na dvije DCNQI molekule, dakle da je linearna gustoća elektrona $\lambda(T_{\min}) = 1/2c$. Tu pretpostavku iskoristimo u relaciji koja intuitivno povezuje otpor $R(T)$ i linearnu gustoću elektrona $\lambda(T)$:

$$\frac{R(T)}{R(T_{\min})} = \frac{\lambda(T_{\min})}{\lambda(T)} = \frac{l(T)}{2c} \quad (38)$$

Koristeći da su $c = 3.8\text{\AA}$, $t = 0.038\text{ eV}$, dobivamo za brzinu na fermijevoj plosi $v_F = 3 \cdot 10^4$ (5). Znajući da je $R(T_{\min}) = 1200\Omega$ možemo uspoređivati $\lambda(T)$ i $l(T)$ na raznim temperaturama, uvrštavajući konkretne vrijednosti gornje izraze. Najbolje slaganje dobivamo ako uvrstimo vrijednosti za polje praga ($E_T = 3\text{V/m}$) odnosno otpor ($R = 1.37 \cdot 10^6\Omega$) baš na temperaturi $T_0 = 25\text{K}$. U tom slučaju dobivamo da su $L_{\text{VGN}} \sim 1.37\mu\text{m}$, te $l = 0.87\mu\text{m}$. Na osnovi toga možemo procijeniti da elektroni prestaju efektivno zasjenjivati val gustoće naboja na temperaturama $T \leq 24\text{K}$, što se izvrsno slaže s eksperimentalnim rezultatima.

Korisno je usporediti kvantitativna predviđanja teoretskog modela izloženog u poglavlju 3.4. s eksperimentalno dobivenim vrijednostima. Uzimajući $a = b = 22.7\text{\AA}$, teoretski produkt $\Delta\varepsilon \cdot E_T$ (24) iznosi $8.9 \cdot 10^9\text{ V/m}$. Eksperimentalne vrijednosti polja praga E_T (slika 12) i jakosti titranja $\Delta\varepsilon = (1.54 \pm 0.59) \cdot 10^7$ su u temperaturnom području $25\text{K} \leq T \leq 75\text{K}$ više manje konstantne, tako da i za eksperimentalnu vrijednost produkta dobivamo uski spektar vrijednost $\Delta\varepsilon \cdot E_T = (5.4 \pm 1.1) \cdot 10^7\text{V/m}$. Međutim, kvantitativno je taj produkt dva reda veličine manji od teoretski predviđene vrijednosti.

Ako iz izraza za vodljivost vala gustoće naboja (27) u granici $E = 2E_T$ izračunamo relaksacijsko vremena titranja τ_0 , koristeći eksperimentalne vrijednosti za vodljivost $\sigma - \sigma_0$ (slika 13) i polje praga E_T (slika 12) vala gustoće naboja u temperaturnom području $25\text{K} \leq T \leq 75\text{K}$, dobivamo vrijednosti prikazane na slici 18. Pošto vrijednosti za vodljivost prate Arrheniusovu ovisnost o temperaturi, također i izračunato relaksacijsko vrijeme približno prati tu ovisnost, no u usporedbi s eksperimentalnim vrijednostima, te su vrijednosti za jedan red veličine veće.

Treba naglasiti da eksperimentalna odstupanja u odnosu na predviđanja teorijskog modela nisu iznenađujuća iz dva razloga. Mjerenja na drugim uzorcima su pokazala da tako $\Delta\epsilon$ i E_T , kako i sam τ_0 , mogu varirati do na red veličine. A također treba uzeti u obzir i ograničenje teorijskog modela, koji ne vodi računa o prisustvu slobodnih elektrona.

Zaključak

Istraživanje niskotemperaturne faze u materijalu $(2,5(\text{OCH}_3)_2\text{DCNQI})_2\text{Li}$ po prvi puta je identificiralo međudjelovanje dva različita vala gustoće naboja s $N = 2$ i $N = 4$, što rezultira u dominantno sumjerljivom zapinjanju. Rezultati naših mjerenja potvrđuju da relativno jednostavan model klasične čestice, odnosno Debye-eva dielektrična funkcija, vrlo dobro opisuju kvalitativno ponašanje takvog sumjerljivog zapinjanja. Slabosti modela se odnose prvenstveno na činjenicu da ne uzima u obzir prisustvo slobodnih elektrona, čija koncentracija slijedi za poluvodiče tipično Arrheniusovo ponašanje. Oni efikasno zasjenjuju procese vezane uz valove gustoće naboja i tek na temperaturama ispod 25K možemo govoriti o prestanku utjecaja. Zbog prisustva slobodnih elektrona i jednostavnosti modela nešto lošija kvantitativna slaganja s teoretskim predviđanjima nisu začuđujuća.

Ukazuje se i potreba za daljnjim istraživanjem u području temperatura ispod 25K, gdje se može promatrati sam val gustoće naboja. U tu svrhu treba istraživanja proširiti i na niskofrekventno područje, što uvjetuje korištenje boljih eksperimentalnih uređaja.

Literatura

- ⁽¹⁾ R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori and H. Inokuchi, Chemistry Letters, 1579-1582 (1987)
- ⁽²⁾ R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori and H. Inokuchi, zbornik ICSM konferencije
- ⁽³⁾ R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori and H. Inokuchi, Chemistry Letters, 1579-1582 (1987)
- ⁽⁴⁾ M. Krebs, W. Bietsch, J. U. von Schütz and H. C. Wolf, Synthetic Metals **64**, 187-196 (1994)
- ⁽⁵⁾ A. Kobayashi, usmeno priopćenje
- ⁽⁶⁾ S. Dolanski Babić, N. Biškup, S. Tomić and D. Schweitzer, Phys. Rev. B **46**, 11765 (1992)
- ⁽⁷⁾ T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi, R. Kato and H. Kobayashi, Phys. Rev. B **38**, 5916-5917 (1988)
- ⁽⁸⁾ H. Schmitt, neobjavljeni rezultati
- ⁽⁹⁾ S. Tomić, N. Biškup, M. Pinterić, J. U. von Schütz, H. Schmitt and R. Moret, objavljeno u Europhysics Letters (20. travnja 1997)
- ⁽¹⁰⁾ W. Bietsch, Ph. D. Thesis, University Stuttgart (1994)
- ⁽¹¹⁾ T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi, R. Kato and H. Kobayashi, Phys. Rev. B **38**, 5916-5917 (1988)
- ⁽¹²⁾ H. Schmitt, neobjavljeni rezultati
- ⁽¹³⁾ H. J. Schulz, "Low-Dimensional Conductors and Superconductors", D. Jerome and L. G. Caron Eds.; NATO ASI Series B (Plenum, New York, pp. 95-96, 1987)
- ⁽¹⁴⁾ J. Kommandeur, "Low-Dimensional Conductors and Superconductors", D. Jerome and L. G. Caron Eds.; NATO ASI Series B (Plenum, New York, pp. 87-94, 1987)

- ⁽¹⁵⁾ B. Dumoulin, C. Bourbonnais, J. Ravy, J. Pouget and C. Coulon, Phys. Rev. Lett. **76**, 1360 (1996)
- ⁽¹⁶⁾ B. Dumoulin, C. Bourbonnais, J. Ravy, J. Pouget and C. Coulon, Phys. Rev. Lett. **76**, 1360 (1996)
- ⁽¹⁷⁾ A. Bjeliš and K. Maki, Phys. Rev. B **44**, 6799 (1991)