

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Marko Pinterić

**NISKOFREKVENTNA
DIELEKTRIČNA
SPEKTROSKOPIJA I NELINEARNI
ELEKTRIČNI TRANSPORT VALA
GUSTOĆE SPINA**

Magistarski rad

Zagreb, 2000.

Zahvaljujem

dr. Silviji Tomić za njezinu strpljivost i pomoć u svim fazama mog znanstvenog puta od početaka mjerenja do konačne izrade ovog rada,

prof. dr. Aleksi Bjelišu i dr. Marku Miljku za korisne primjedbe i savjete kod pisanja rada,

prof. dr. Amiru Hamziću što je prihvatio biti predsjednik komisije i za susretljivost iskazanu u završnom dijelu izrade rada,

svim suradnicima na Institutu za fiziku za izvrsnu radnu i kolegijalnu atmosferu,

Gordani za podršku.

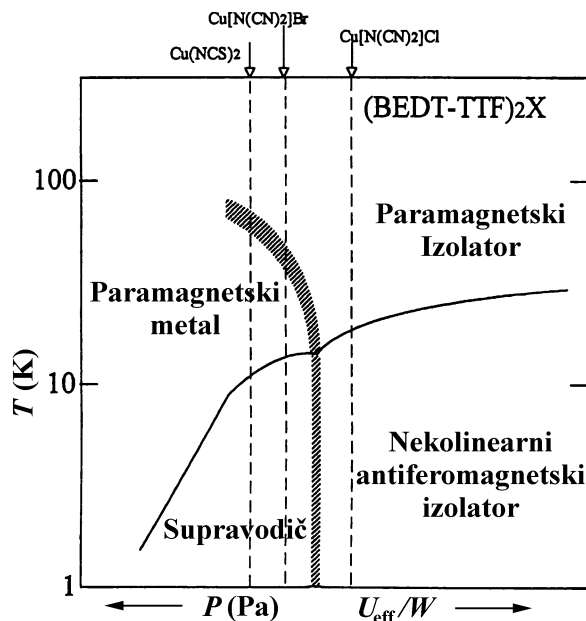
Sadržaj

Uvod	4
1 Poznata svojstva κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl	6
1.1 Kristalna svojstva na sobnoj temperaturi	6
1.2 Električna svojstva	9
1.2.1 Svojstva vrpce i Fermijeve plohe	10
1.2.2 Lokalno Coulombsko međudjelovanje	12
1.3 Magnetska svojstva	14
1.4 Magnetska svojstva izmjerena u okviru naših istraživanja	15
2 Teorija	21
2.1 Val gustoće spina	21
2.1.1 Kolektivna vodljivost	25
2.1.2 Dielektrični odziv u granici velikog prigušenja	26
2.1.3 Ostala svojstva	27
2.2 Dugovalna pobuđenja - fazoni	28
2.2.1 Sumjerljivo zapinjanje	28
2.2.2 Slabo zapinjanje na nečistoće	30
2.2.3 Veza vala gustoće spina i naboja	30
2.3 Kratkovalna pobuđenja	31
3 Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze	33
3.1 Opis eksperimenta	33
3.2 Utjecaj pozadine	34
3.2.1 <i>Open, short</i> i <i>load</i> mjerenja	35
3.2.2 Fizikalna interpretacija	36
3.3 Analiza podataka mjerenja dielektrične funkcije	36
3.3.1 Analiza podataka s jednim môdom	37
3.3.2 Analiza podataka s više môdova	39
3.4 Rezultati	40
3.4.1 Jednočestična vodljivost	40

Sadržaj	3
3.4.2 Neohmska električna vodljivost	42
3.4.3 Dielektrični odziv	44
4 Diskusija	52
4.1 Karakteristična svojstva nesumjerljivog vala gustoće spina: Bechgaardove soli	52
4.2 Karakteristična svojstva sumjerljivog vala gustoće spina: (TMTTF) ₂ Br	54
4.3 Karakteristična svojstva nekolinearnog antiferomagnetskog uređenja : κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	56
4.3.1 Objašnjenje dodatnih svojstava	60
Sažetak	61
Summary	64
Bibliografija	68
Objavljeni članci u znanstvenoj literaturi	71
Životopis	73
Popis slika	73
Indeks	76

Uvod

Niskodimenzionalni organski materijali, to jest materijali u kojima je vodljivost u jednom ili dva izabrana smjera puno veća nego u ostalima, pobuđuju veliku pozornost u znanstvenim istraživanjima fizike kondenzirane materije. Ti materijali u osnovnom stanju pokazuju obilje zanimljivih kolektivnih stanja, od supravodljivosti, vala gustoće spina i naboja do antiferomagnetizma i feromagnetizma.



Slika U.1: Fazni dijagram za obitelj z faze $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ kvazi-dvo-dimenzionalnih materijala. Povećanje omjera efektivnog Coulombskog međudjelovanja i širine vrpce (U_{eff}/W) odgovara smanjenju tlaka na uzorak. Crtkanim područjem označeno je područje u kojem je U_{eff}/W kritičan. [3]

U mnogim od tih jedno- i dvo-dimenzionalnih materijala izmjenjuju se različite faze ukoliko mijenjamo primijenjenu temperaturu, tlak ili anion u samom spoju. U nama interesantnim materijalima bliskost postoji

posebno između magnetske i supravodljive faze. Takva svojstva dosad su bila opažena kod kvazi-jednodimenzionalnih Bechgaardovih soli $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ i $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ [1, 2]. S druge strane takva svojstva pokazuje i obitelj kvazi-dvodimenzionalnih materijala, κ faze $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ materijala, u kojima se izmjenjuju osnovna stanja supravodljivosti i magnetskog izolatora [3] (slika U.1). Ako za anion izaberemo polimer $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$, na atmosferskom tlaku dobivamo supravodič s temperaturom supravodljivog prijelaza na oko 12 K [4]. Nasuprot tome, ako za polimer izaberemo $\text{X}=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, dobivamo magnetski izolator.

Po dvodimenzionalnoj strukturi obitelj κ faze BEDT-TTF materijala slična je novim keramičkim visokotemperaturnim supravodičima. Oni doduše postižu puno više temperature supravodljivog prijelaza, ali su organski materijali zanimljivi radi svoje jednostavne građe, te se mogu lakše teorijski opisivati. Možda nam ti materijali mogu biti ključ za pronalazak stvarnog mehanizma supravodljivosti i u drugim materijalima.

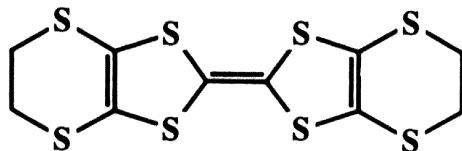
1 Poznata svojstva

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl

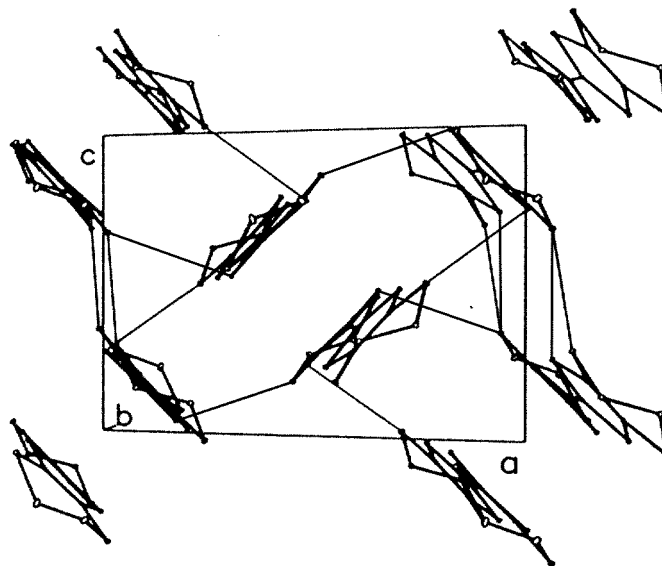
1.1 Kristalna svojstva na sobnoj temperaturi

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (skraćeno κ -ET-Cl) spoj sastavljen je od dvije organske, kvazi-planarne molekule BEDT-TTF (**bis(etilen-dithiolo)tetrathiofulvalen**, skraćeno ET) (slika 1.1), te polimeriziranog aniona. Materijal tog spoja pripada obitelji κ faze ET spojeva, u kojima međusobno okomito uređeni dimeri ET molekula formiraju 2D vodljive slojeve (slika 1.2), koji se izmjenjuju sa slojevima polimeriziranih aniona (slika 1.3). Osnovna ćelija sadrži po dva donorska i akceptorska sloja, dakle 4 dimera i 4 aniona (slika 1.4).

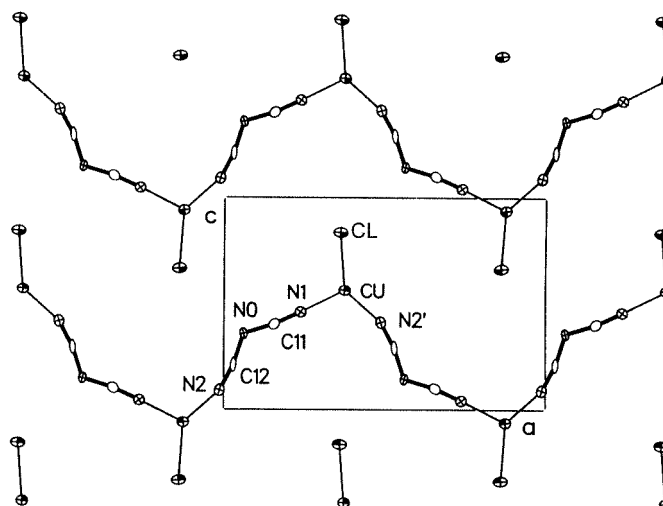
Donorske molekule formiraju međusobno okomite dimere, koji s osima *a* i *c* jedinične ćelije kristala zatvaraju kut oko 45°. Atomi bakra upotpunjuju svoju trigonalnu koordinaciju ostvarujući vezu s klorovim atomom. Dvodimenzionalni slojevi organskih donorskih molekula leže u kristalografskoj *ac* ravnini, a međusobno su razdvojeni od anionskih slojeva u smjeru *b* osi. Konstante rešetke iznose $a = 12.977 \text{ \AA}$, $b = 29.979 \text{ \AA}$ i $c = 8.480 \text{ \AA}$ [4].



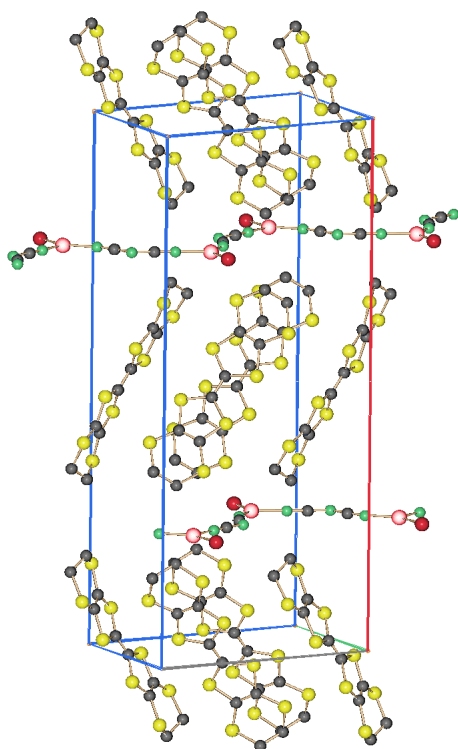
Slika 1.1: Molekula BEDT-TTF.



Slika 1.2: Donorski sloj u kristalu. S tankim crticama označeni su bliski S...S kontakti između dva različita dimera. [4]



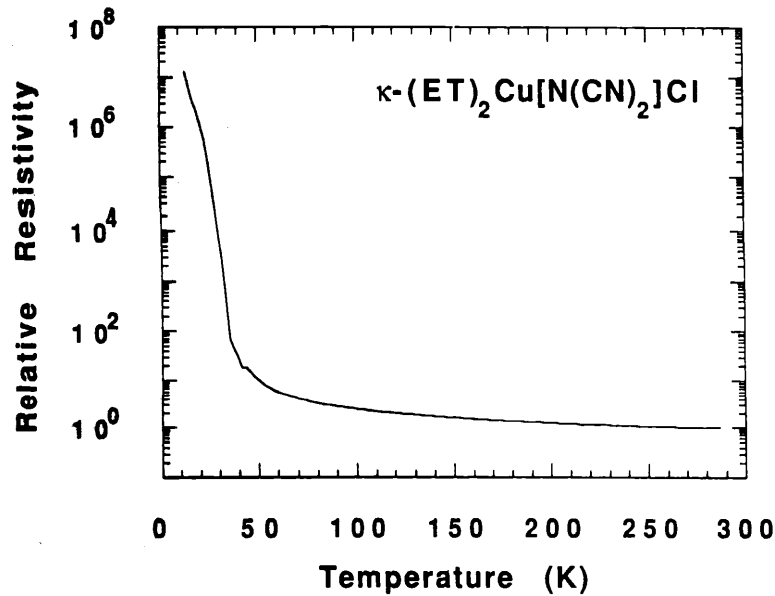
Slika 1.3: Akceptorski sloj u kristalu. [4]



Slika 1.4: Prostorni izgled jedinične ćelije.

1.2 Električna svojstva

Međusobno prekrivanje vanjskih ET molekularnih orbitala unutar slojeva je snažno, pa tako te molekularne orbitale formiraju dvodimenzionalnu vrpcu. Mjerenja anizotropije u vodljivosti još nisu obavljena, ali se može pretpostaviti da je anizotropija slična onoj za κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (skraćeno κ -ET-Br) materijal, za koji omjeri vodljivosti iznose $\sigma_a/\sigma_c \approx 1.5$ unutar ravnine i $\sigma_a/\sigma_b \approx 1000$ između ravnine i b smjera [5]. Električna vodljivost je dakle izrazito dvodimenzionalna, a vodljivost u ravnini možemo smatrati izotropnom.

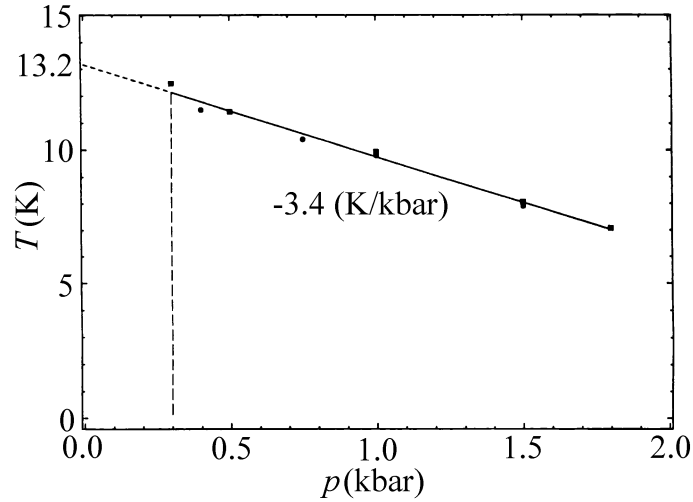


Slika 1.5: Relativni otpor $R(T)/R(300\text{K})$ u zavisnosti o temperaturi. [6]

Dosadašnja mjerenja pokazuju da vodljivost κ -ET-Cl materijala unutar ravnine na sobnoj temperaturi iznosi oko $3 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Otpor ispod sobne temperature prati poluvodičku temperaturnu zavisnost i to s malom (≈ 12 meV), a ispod 50 K i velikom aktivacijskom energijom (≈ 52 meV), kao što je prikazano na slici 1.5 [6]. Slične vrijednosti nalaze se i u [7]. U tom radu izmjerena vodljivost na sobnoj temperaturi iznosi oko $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$, a aktivacijske energije ispod i iznad 50 K iznose 20 meV i 70 meV.

Već smo spomenuli da zamjena atoma klora s atomom broma bitno mijenja karakteristike materijala. Izostrukturni κ -ET-Br na sobnoj temperaturi ima sličnu vodljivost, koja iznosi $1\text{--}50 (\Omega\text{cm})^{-1}$, ovisno o uvjetima sinteze [5]. Na osnovi vodljivosti na sobnoj temperaturi dakle nije moguće utvrditi fizikalnu pozadinu različitog ponašanja dva slična materijala.

Otpor ispod sobne temperature se smanjuje, a ispod otprilike 12 K uzorak prelazi u supravodljivo osnovno stanje.



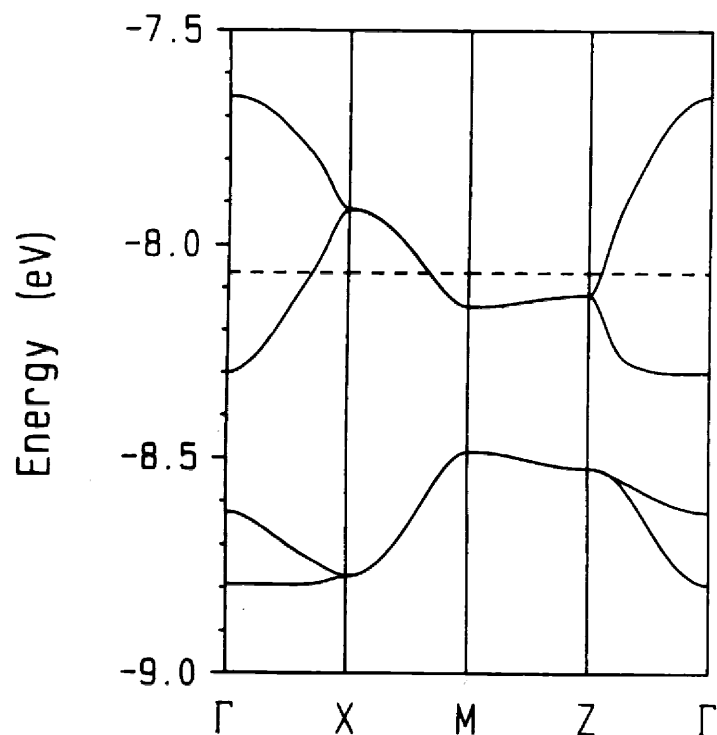
Slika 1.6: Temperatura supravodljivog prijelaza u zavisnosti o tlaku. [6]

Konačno, kao što je vidljivo već na slici U.1, povećanjem tlaka κ -ET-Cl prelazi iz izolatorskog u supravodljivo stanje. Taj tlak je relativno mali, oko 300 bara, a temperatura prijelaza T_C ovisi o samoj vrijednosti tlaka, kao što je prikazano na slici 1.6 [6].

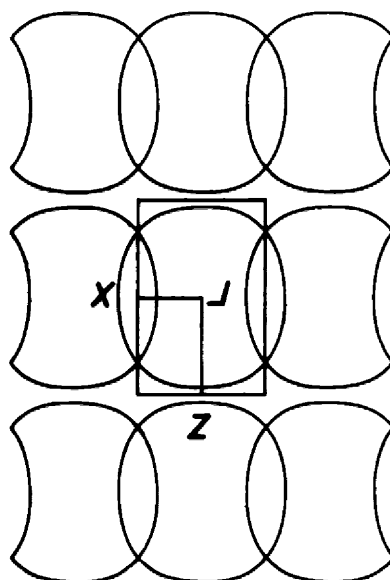
1.2.1 Svojstva vrpce i Fermijeve plohe

Geiser *et al.* [8] su pomoću rentgenskih difrakcijskih podataka na 127 K odredili kristalnu strukturu materijala κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (skraćeno κ -ET-X), gdje X označava Cl, Br ili I. Na osnovi tih podataka, pomoću računa čvrste veze baziranog na proširenoj Hückelovoj metodi, odredili su elektronsku strukturu. Po tom računu autori su dobili kvalitativno slične rezultate za sva tri monokristala, to jest dvije vrpce (slika 1.7), gdje je širina donje vrpce W_L , gornje W_U , a zajednička širina W . Podaci se mogu naći u tablici 1.1.

Formalni oksidacijski raspored smješta po dimeru jednu šupljinu, pa je gornja vrpca polu-popunjena. Tada se Fermijeve plohe sastoje od prekrivenih deformiranih kružnica (slika 1.8). Kao u slučaju ostalih κ ET materijala, imamo jednu unutrašnju dvodimenzionalnu i jednu vanjsku kvazi-jednodimenzionalnu vrpcu. Autori su također izračunali i energetska gustoću elektrona na Fermijevoj plohi $N(E_F)$ (tablica 1.1).



Slika 1.7: Numerički proračunat izgled vrpce na 127 K. Isprekidana crta označava Fermijev nivo. [8]



Slika 1.8: Numerički proračunat izgled Fermijeve plohe za polu-popunjenu vrpcu na 127 K. [8]

X	Br	Cl	I
W_U (eV)	0.66	0.65	0.66
W_L (eV)	0.31	0.31	0.31
W (eV)	1.14	1.14	1.10
$N(E_F)$ (eV ⁻¹)	0.91	0.91	0.97
U (eV)	0.96	0.97	–

Tablica 1.1: Podaci iz teorijski proračunate strukture na 127 K (širina gornje vrpce W_U , donje vrpce W_L , ukupna širina vrpce W , energetska gustoća stanja na Fermijevoj energiji po BEDT-TTF molekuli $N(E_F)$) i naš rezultat za lokalno Coulombsko međudjelovanje U za materijale κ -ET-X, gdje X označava Cl, Br ili I.

1.2.2 Lokalno Coulombsko međudjelovanje

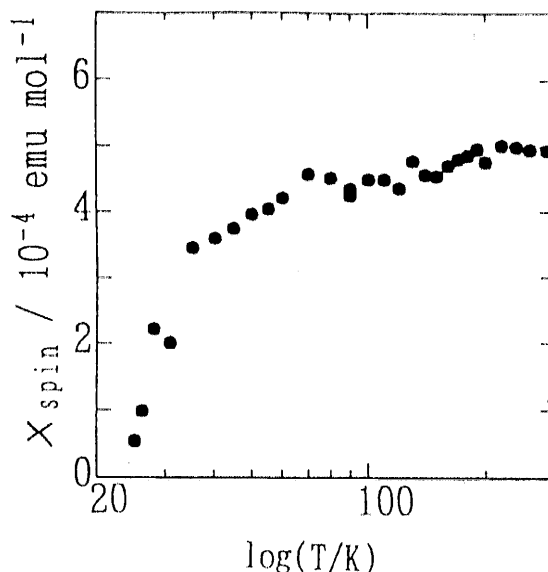
Molarnu magnetsku susceptibilnost pomoću tehnike elektronske spinske rezonancije (ESR) za materijal κ -ET-Cl izmjerili su Kubota *et al.* [9]. Njezino ponašanje se može razvrstiti u tri područja (slika 1.9). U prvom području, od sobne temperature do otprilike 60 K susceptibilnost blago pada i na 127 K iznosi oko $5.9 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($4.7 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$). U drugom području od 60 K do 35 K ona počinje brže padati na $4.4 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($3.5 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$). To ponašanje nam kaže da niskodimenzionalno antiferomagnetsko kratkodosežno uređenje raste sa snižavanjem temperature. Konačno u trećem području, od 35 K do 24 K susceptibilnost pada još jače i konačno postiže vrijednost nula, dok istovremeno širina ESR linije raste. To se može konzistentno objasniti s rastom trodimenzionalnog antiferomagnetskog uređenja.

Iz tih rezultata možemo izračunati lokalno Coulombsko međudjelovanje. Naime na 127 K ESR molarna magnetska susceptibilnost iznosi $\chi_{\text{mol}} \approx 5.9 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($4.7 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$). Ako pokušamo izračunati susceptibilnost uzimajući u obzir izraz za molarnu Paulijevu susceptibilnost

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}} = \mu_0 \mu_B^2 N_A N(E_F) \quad (1.1)$$

gdje su $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ permeabilnost vakuuma, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ Bohrov magneton, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ Avogadrov broj i $N(E_F) = 0.91 \text{ eV}^{-1}$ energetska gustoća stanja na Fermijevoj energiji (po BEDT-TTF molekuli), dobivamo vrijednost $\chi_{\text{mol}} = 0.33 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($0.26 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$). Vrijednost energetske gustoće stanja na 127 K uzeta je iz tablice 1.1 [8].

Vidimo da je izračunata vrijednost puno manja od eksperimentalne. Očito treba uzeti u obzir i lokalno Coulombsko međudjelovanje U (po BEDT-



Slika 1.9: Temperaturna zavisnost ESR molarne magnetske susceptibilnosti. [9]

TTF molekuli), koje vodi na pojačanu, Hubbardovu susceptibilnost, danu izrazom

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{Hub}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N_A N(E_F)}{1 - UN(E_F)}. \quad (1.2)$$

Uvrštavajući za Hubbardovu susceptibilnost eksperimentalni podatak, za lokalno Coulombsko međudjelovanje po BEDT-TTF molekuli dobivamo vrijednost $U \approx 1.04$ eV. Pošto smo izračunali Coulombsko međudjelovanje po BEDT-TTF molekuli, relevantno ga je usporediti s ukupnom širinom vrpce W , koja teorijski iznosi $W = 1.14$ eV. Vidimo da su te vrijednosti usporedive, pa zaključujemo da proračun vrpce u aproksimaciji čvrste veze (poglavlje 1.2.1) nije posve opravdan.

Slični proračun možemo napraviti i za κ -ET-Br materijal na osnovi podatka za ESR molarnu magnetsku susceptibilnost [10]. Pošto je ona u tom slučaju nešto veća, $\chi_{\text{mol}} \approx 6.3 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{mol}$ (5.0×10^{-4} emu/mol), istim argumentima kao i gore dobit ćemo nezamjetno veću vrijednost za lokalno Coulombsko međudjelovanje $U \approx 1.04$ eV. Autori u članku [9] pozivajući se na iste ulazne podatke dobivaju bitno drukčije vrijednosti, koje nismo mogli reproducirati. Na osnovi naših razmatranja, vrijednost lokalnog Coulombskog međudjelovanja je ista te ne može objasniti razlike u temperaturnoj ovisnosti vodljivosti između κ -ET-Br i κ -ET-Cl materijala.

1.3 Magnetska svojstva

Već u prvim mjerenjima magnetizacije, koja su napravili Welp *et al.* [11], zamijećeni su antiferomagnetski prijelaz na 45 K i slabi feromagnetski prijelaz ispod 22 K. U kasnijim mjerenjima magnetizacije pomoću nuklearne magnetske rezonancije (NMR), koja su izvršili Miyagawa *et al.* [12], relaksacija spin-rešetka pojačana je ispod 50 K te ima oštar vrh na 27 K. Autori interpretiraju prvu činjenicu kao znak antiferomagnetskih spinskih fluktuacija, a drugu kao znak antiferomagnetskog faznog prijelaza. Nadalje, NMR spektar iznad 27 K ima jednu izrazitu liniju, koja se ispod temperature prijelaza 27 K cijepa u tri oštre linije. Iz činjenice da se umjesto širenja linije pojavljuje cijepanje autori zaključuju da je uspostavljeno antiferomagnetsko uređenje *sumjerljivo* s rešetkom. Iz širine cijepanja oni također zaključuju da antiferomagnetsko stanje posjeduje veliki magnetski moment po spinu, iznosa $(0.4-1.0)\mu_B$. Toliki magnetski moment neobičan je za dosada proučavane nesumjerljive valove gustoće spina. Na primjer, u slučaju nesumjerljivog vala gustoće spina u (TMTSF)₂PF₆ on iznosi $(0.08)\mu_B$ [13]. Nadalje, pošto se radi o 2D materijalu, autori smatraju da ugnježđenje Fermi ploha nije pogodan uzročnik za nastanak magnetskog uređenja, te da umjesto toga uzrok treba pripisati jakim elektronskim korelacijama.

Mjerenje statičke susceptibilnosti pokazalo je vidljivu anizotropiju u ponašanju unutar ravnine i okomito na nju ispod 25 K [12]. Naime susceptibilnost okomito na ravninu iščezava, a unutar ravnine je pojačana. Prva činjenica ukazuje da je laka os paralelna s *b* osi, to jest da su antiferomagnetski uređeni spinovi usmjereni uzduž *b* osi. Druga činjenica je pak pokazatelj postojanja malog feromagnetskog momenta unutar ravnine, jer bi u slučaju običnog antiferomagnetskog prijelaza susceptibilnost unutar ravnine ostala nepromjenjena, to jest paramagnetska.

Usmjerenost lake osi možemo definitivno potvrditi pomoću mjerenja spin-flopa. Ako naime usmjerimo dovoljno veliko magnetsko polje u smjeru lake osi, za par suprotno usmjerenih spinova bit će energetski pogodnije da se zajedno okrenu za kut 90° i usmjere okomito na magnetsko polje. Time se energija smanji za iznos paramagnetskog doprinosa. Poslije spin-flopa laka os je dakle usmjerena u jednom od preostala dva prostorna smjera. Miyagawa *et al.* [12] su u svojim mjerenjima stvarno zamijetili pojavu spin-flopa u smjeru *b* osi i time potvrdili usmjerenost lake osi okomito na ravninu.

Nadalje, mali feromagnetski moment u ravnini potvrđuju i rezultati mjerenja magnetizacije u zavisnosti o magnetskom polju. U njima se pojavljuje za feromagnetske sisteme tipična histereza ispod 23 K, ali samo za magnetsko polje u smjeru ravnine.

Na osnovi svih tih činjenica autori su zaključili da je uzrok opaženog fe-

romagnetskog momenta naginjanje spinova, no u članku nisu ušli u teorijsko objašnjenje pojave tog fenomena.

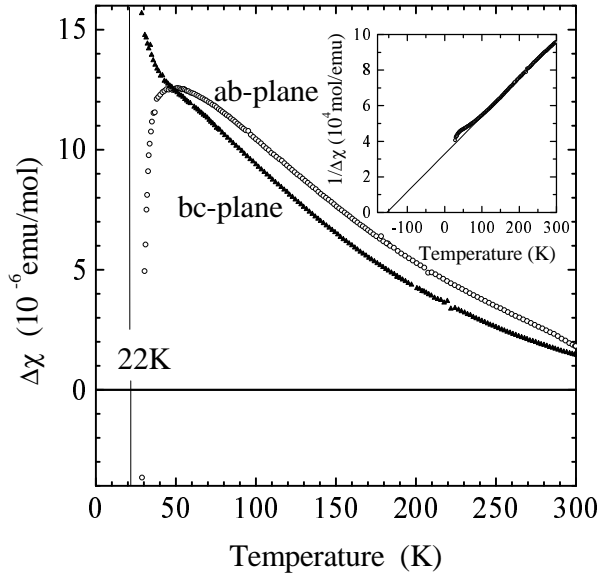
1.4 Magnetska svojstva izmjerena u okviru naših istraživanja

Preciznija magnetska karakterizacija obavljena je metodom magnetskog momenta na Institutu za fiziku, pod vodstvom dr. Marka Miljka [14]. Magnetski moment vektorski je umnožak magnetizacije i magnetskog polja, $\vec{\Gamma} = \vec{M} \times \vec{H}$. Lako se može pokazati da je magnetski moment u paramagnetskom i feromagnetskom stanju definiran kao

$$\Gamma_{\text{para}} = \frac{m}{2M_{\text{mol}}} \cdot \Delta\chi \cdot H^2 \cdot \sin(2\varphi) \quad (1.3)$$

$$\Gamma_{\text{fero}} = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \cdot M_f \cdot H \cdot \sin(\varphi) \quad (1.4)$$

gdje je m masa uzorka, M_{mol} molekularna težina i M_f permanentna magnetizacija. $\Delta\chi$ i φ su anizotropija susceptibilnosti i kut između magnetskog polja i određenog kristalografskog smjera unutar uzorka.

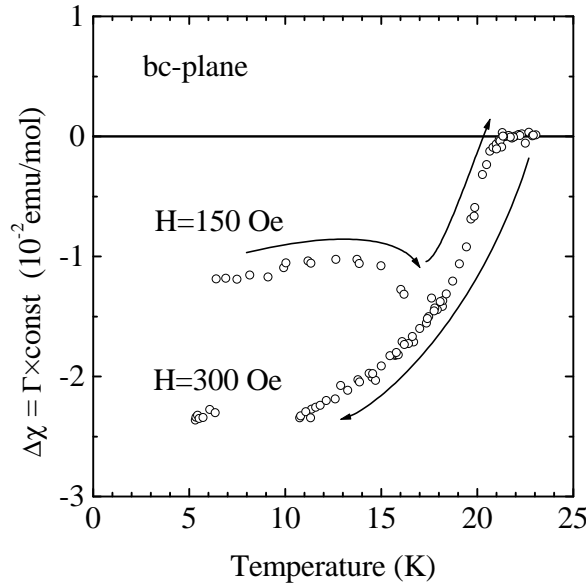


Slika 1.10: Temperaturna zavisnost anizotropije susceptibilnosti u ac i bc ravnini. Crta u umetku označava Curie-Weissov fit na anizotropiju susceptibilnosti.

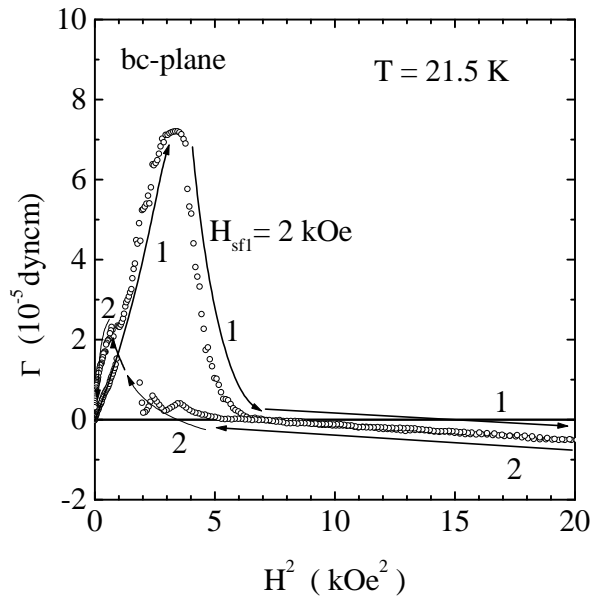
Slika 1.10 prikazuje anizotropiju susceptibilnosti u zavisnosti o temperaturi u ac i bc ravnini. Njezino ponašanje u oba slučaja zbroj je dva doprinosa $\Delta\chi(T) = \Delta\chi_0 + \Delta\chi_{CW}$, konstantnog doprinosa $\Delta\chi_0$ i Curie-Weissovog doprinosa

$$\Delta\chi_{CW} \propto \frac{C}{T - \vartheta_{CW}} \quad (1.5)$$

gdje su C Curieva konstanta i ϑ_{CW} Curie-Weissova temperatura. Fitom su dobivene vrijednosti $\Delta\chi_0 = 9 \times 10^{-6}$ emu/mol i $\vartheta_{CW} = -160$ K. Konstantan doprinos dolazi od dijamagnetizma i Van Vleckovog orbitalnog doprinosa na ET molekuli, dok je negativni predznak Curie-Weissove temperature indikacija antiferomagnetskog uređenja. Taj se efekt ne opaža kod ESR molarne susceptibilnosti i statičke susceptibilnosti [12, 16], koje su konstantne do otprilike 100 K, i onda padaju. To je posljedica činjenice da je Curie-Weissov doprinos, koji iznosi na sobnoj temperaturi oko 0.02×10^{-4} emu/mol (slika 1.10), oko dva reda veličine manji od statičke susceptibilnosti, koja na sobnoj temperaturi iznosi oko 5×10^{-4} emu/mol (slika 1.9). Iz g -faktora možemo zaključiti da su rezultati ESR susceptibilnosti, pa onda i antiferomagnetsko uređenje te slabi feromagnetski moment vezani za ET molekule. Uzrok za antiferomagnetsko uređenje na osnovi Curie-Weissove temperature potrebno je pak tražiti drugdje.



Slika 1.11: Temperaturna zavisnost anizotropije susceptibilnosti u bc ravnini kroz antiferomagnetski fazni prijelaz na 22 K.

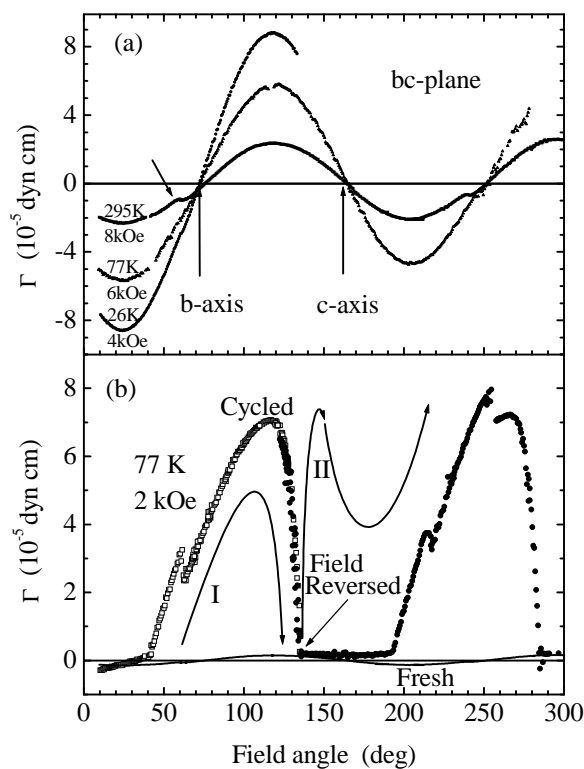


Slika 1.12: Magnetski moment u zavisnosti o kvadratu polja za magnetsko polje blizu b osi u bc ravnini.

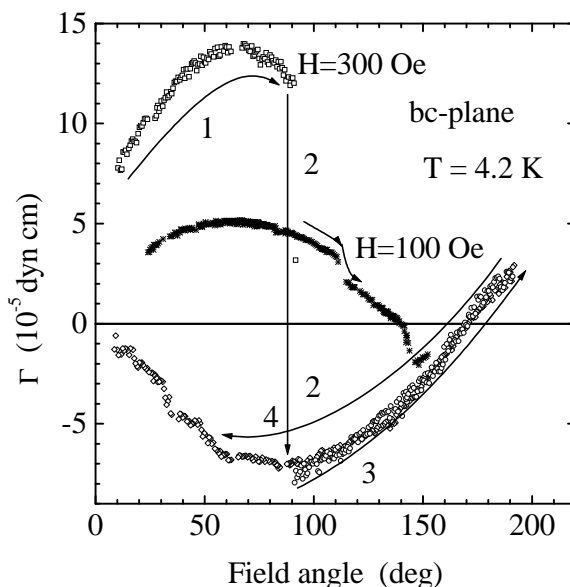
Slika 1.11 prikazuje mjerenje anizotropije susceptibilnosti u bc ravnini ispod 25 K. Vidimo da do antiferomagnetskog uređenja dolazi ispod 22 K. Kad se pak magnetsko polje stavi u bc ravninu u blizinu b osi, zamijeti se pojava spin-flopa (slika 1.12). Primjetimo da se magnetsko polje ne stavlja posve paralelno s b osi, jer bi u tom slučaju mjereni magnetski moment iznosio nula i prije i poslije spin-flopa (tu ne uzimamo u obzir zanemarivo mali magnetski moment od nagnjanja spinova). Najviša temperatura na kojoj je spin-flop zamijećen iznosi 21.5 K. Kao prvo, to je u skladu sa zaključkom o temperaturi antiferomagnetskog prijelaza iz mjerenja anizotropije susceptibilnosti. Kao drugo, ti rezultati ponovo potvrđuju rezultate dosadašnjih mjerenja, koja postavljaju laku os u b smjer. Osim toga u spin-flop prijelazu zamjećuje se postojanje jake histereze, koja je netipična za dosad mjerene sisteme s valom gustoće spina.

Ponašanje kutno zavisnog magnetskog momenta unutar bc ravnine različito je iznad 22 K (slika 1.13) i ispod 22 K (slika 1.14). Iz izraza (1.3) i (1.4) možemo zaključiti da je na visokim temperaturama ponašanje paramagnetsko, dok je ispod temperature prijelaza, koja iznosi 22 K, feromagnetsko.

Na slici 1.13 također vidimo mali, u odnosu na magnetsko polje nelinearni doprinos (označen strelicom), koji se cikliranjem između sobne temperature i temperature tekućeg dušika pojačava. Ponašanje nije u skladu s ponaša-



Slika 1.13: (a) Magnetski moment u zavisnosti o kutu u bc ravnini na tri temperature u normalnoj fazi. Strelicom je označeno postojanje malog, u odnosu na magnetsko polje nelinearnog doprinosa u magnetizaciji. (b) Nelinearni doprinos izmjeren na 77 K prije (Fresh) i nakon (Cycled) temperaturnog cikliranja.



Slika 1.14: Magnetski moment u zavisnosti o kutu u bc ravnini ispod temperature faznog prijelaza.

njem za permanentnu magnetizaciju (1.4) i ne mijenja predznak kod okretanja polja. No cikliranje i pojava nelinearnog doprinosa ne mijenjaju karakteristike izmjerene ispod temperature faznog prijelaza. Ta opažanja navode na zaključak da elektronski spinovi na ET molekulama ne mogu biti odgovorni za nelinearni doprinos. Njega povezujemo s Curie-Weissovim ponašanjem u anizotropiji susceptibilnosti, koje smo prije spomenuli.

Nadalje, na slici 1.14 vidimo skokove u magnetskom momentu. Kao što se može zaključiti iz izraza (1.4), oni su posljedica skokova u magnetizaciji, a ti skokovi ukazuju na postojanje feromagnetskih domena. Pošto takve kutne zavisnosti feromagnetskog ponašanja nismo primjetili mjerenjem magnetskog momenta unutar ab ravnine, zaključujemo da je feromagnetski moment usmjeren isključivo duž c osi.

Uzimajući maksimalnu vrijednost feromagnetskog momenta sa slike 1.14, koji iznosi $\Gamma = 5 \times 10^{-5}$ dyn cm za magnetsko polje $H = 100$ Oe, možemo izračunati kut naginjanja spinova. Ukupni feromagnetizam prema izrazu (1.4) iznosi $M_f = 2 \times 10^{-9}$ emu/cm³, što odgovara magnetizmu feromagnetski uređenih $N_f = 5 \times 10^{13}$ spinova. Pošto je taj broj samo oko jedna tisućina ukupnog broja spinova u materijalu, geometrijskim razmatranjem zaključujemo da je feromagnetizam prouzročen naginjanjem *svih* spinova za kut 6×10^{-2} stupnjeva.

Antiferomagnetizam i slabi feromagnetizam pojavljuju se istovremeno

na temperaturi 22 K, što ukazuje da bi za efekt nagnjanja spina moglo biti odgovorno Dzyaloshinsky-Moriya međudjelovanje [17, 18]. Tu pretpostavku potvrđuju naša simetrijska razmatranja, koja su u skladu s Dzyaloshinskyevom teorijom. Novo stanje, antiferomagnetsko uređenje s nagnutim spinovima nazvat ćemo *nekolinearno antiferomagnetsko uređenje*.

2 Teorija

2.1 Val gustoće spina

Unatoč tome što se val gustoće spina pojavljuje i u materijalima s dvo- i trodimenzionalnom strukturom vrpce, on je pretežno jednodimenzionalni fenomen. Zato se većina razmatranja bazira na idealiziranim, jednodimenzionalnim modelima.

U realnim elektronskim sistemima u niskodimenzionalnim materijalima Coulombsko međudjelovanje elektrona je toliko jako da ga više nije moguće tretirati perturbativno u teorijskim razmatranjima. Najjednostavniji model za opis takvih sistema predložio je Hubbard. U toj se aproksimaciji pretpostavlja da je u razmatranje dovoljno uzeti samo lokalno Coulombsko međudjelovanje dva elektrona suprotnih spinova, jer su vrpce u kojima se nalaze elektroni relativno uske pa se mogu zanemariti drugi Coulombski matricni elementi. Hamiltonijan međudjelovanja tada glasi

$$H_{\text{int}} = \frac{U}{N} \sum_{q,\sigma} n_{q,\sigma} n_{-q,-\sigma}, \quad (2.1)$$

gdje je s U opisano lokalno Coulombsko međudjelovanje, N je broj elektrona po jedinici duljine, a $n_{q,\sigma}$ operator broja čestica s valnim vektorom q i spinom σ .

U samosuglasnom vremenskom Hartree-Fock pristupu za susceptibilnost dobivamo

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - \frac{1}{2\mu_B^2} U \chi_0(q)}, \quad (2.2)$$

gdje je $\chi_0(q)$ statička paramagnetska susceptibilnost dana izrazom

$$\chi_0(q) = -2\mu_B^2 \sum_k \frac{f_k - f_{k+q}}{E_{k+q} - E_k}, \quad (2.3)$$

a f_k i E_k su Fermi-Diracova funkcija i energija elektrona za valni vektor k .

Vidimo da uvjet $\frac{1}{2\mu_B^2}U\chi_0(q) = 1$ u (2.2) vodi na nestabilnost paramagnetske faze. Za uniformnu magnetizaciju stavljamo $q = 0$ te iz (2.3) dobivamo

$$\chi_0(0) = 2\mu_B^2 n(E_F), \quad (2.4)$$

gdje je $n(E)$ energetska gustoća elektrona na energiji E , a E_F Fermijeva energija. Vidimo, dakle, da uvjet $Un(E_F) = 1$ vodi na feromagnetsko uređenje.

S druge strane, nas zanima nestabilnost s nenultim vektorom q . Računajući izraz (2.3) na niskim temperaturama u jednoj dimenziji vidimo da za $k \approx k_F$ i $q \approx 2k_F$ imamo najveće doprinose, jer kod njih nazivnik ispod sume ima vrijednost blisku nuli, a da je istovremeno brojnik različit od nule. Uzimajući dakle samo najvažnije doprinose bliske Fermijevoj plohi može se pokazati da statička paramagnetska susceptibilnost ima logaritamski singularitet [19]:

$$\chi_0(2k_F) = 2\mu_B^2 n(E_F) \ln \left(\frac{1.14E_F}{k_B T} \right). \quad (2.5)$$

Drugim riječima nenulti vektor q koji translata svu Fermijevu plohu s jedne strane Brillouinove zone u Fermijevu plohu na drugoj strani Brillouinove zone, dovest će do nestabilnosti koja vodi na nastanak novog stanja, koje zovemo *val gustoće spina*. Takav zaključak može se poopćiti i na višedimenzionalno strukturirane vrpce, no pitanja postojanja takvog prostornog vektora Q i njegovog izbora više nisu jednostavna. Ako takav vektor postoji, kažemo da je došlo do *ugnježđenja* Fermijevih ploha, a sam vektor zovemo vektor ugnježđenja.

Također možemo odrediti i temperaturu faznog prijelaza T_C , ako izraz za $\chi_0(2k_F)$ uvrstimo u jednadžbu (2.2):

$$k_B T_C = 1.14E_F e^{-\frac{1}{Un(E_F)}}. \quad (2.6)$$

U novonastalom stanju pojavljuje se gap u elektronskom energetskom spektru. To možemo pokazati ako primijenimo aproksimaciju srednjeg polja na ukupni Hubbardov hamiltonijan

$$H = \sum_{k,\sigma} E_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} + \frac{U}{N} \sum_{k,k',q,\sigma} a_{k,\sigma}^\dagger a_{k+q,\sigma} a_{k',-\sigma}^\dagger a_{k'-q,-\sigma}. \quad (2.7)$$

Aproksimacija srednjeg polja znači da u izrazu

$$A^\dagger B = (A^\dagger \langle B \rangle + \langle A^\dagger \rangle B) - \langle A^\dagger \rangle \langle B \rangle + (A^\dagger - \langle A^\dagger \rangle)(B - \langle B \rangle) \quad (2.8)$$

zanemarimo zadnji član, koji znači fluktuacije. Uvrštavajući (2.8) bez zadnjeg člana u (2.7) dobivamo

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{k,\sigma} E_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} + \frac{U}{N} \sum_{k,k',q,\sigma} \langle a_{k,\sigma}^\dagger a_{k+q,\sigma} \rangle a_{k',-\sigma}^\dagger a_{k'-q,-\sigma} \\
&+ \frac{U}{N} \sum_{k,k',q,\sigma} a_{k,\sigma}^\dagger a_{k+q,\sigma} \langle a_{k',-\sigma}^\dagger a_{k'-q,-\sigma} \rangle \\
&- \frac{U}{N} \sum_{k,k',q,\sigma} \langle a_{k,\sigma}^\dagger a_{k+q,\sigma} \rangle \langle a_{k',-\sigma}^\dagger a_{k'-q,-\sigma} \rangle.
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Ako pretpostavimo da su nam bitni samo doprinosi $q = 2k_F$ i uvedemo kompleksni parametar uređenja

$$\Delta e^{i\varphi} = \frac{U}{N} \sum_k \langle a_{k\uparrow}^\dagger a_{k+2k_F\uparrow} \rangle = -\frac{U}{N} \sum_k \langle a_{k\downarrow}^\dagger a_{k+2k_F\downarrow} \rangle \tag{2.10}$$

dobivamo konačno:

$$H = \sum_{k,\sigma} E_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} + \frac{2N\Delta^2}{U} - \sum_k \Delta e^{i\varphi} \left(a_{k+2k_F\uparrow}^\dagger a_{k\uparrow} - a_{k+2k_F\downarrow}^\dagger a_{k\downarrow} \right) + \text{h.c.} \tag{2.11}$$

Dijagonalizacijom dobivamo

$$H = \sum_{k,\sigma} E'_k b_{k,\sigma}^\dagger b_{k,\sigma} + \frac{2N\Delta^2}{U}, \tag{2.12}$$

$$E'_k = E_F - [\hbar^2 v_F^2 (|k| - k_F)^2 + \Delta^2]^{1/2} \tag{2.13}$$

što govori da smo dobili procjep 2Δ u elektronskom energetsom spektru. Njegovo stvaranje vodi do sniženja kinetičke energije elektrona, ali član $\frac{2\Delta^2}{U}$ uzrokuje povećanje ukupne energije. Ravnotežni procjep dobivamo minimiziranjem izraza za ukupnu energiju. Rezultat glasi:

$$\Delta(T=0) = 2E_F e^{-\frac{1}{U n(E_F)}}. \tag{2.14}$$

Uspoređujući s jednadžbom (2.6) vidimo da energetski procjep $2\Delta(T)$ na $T=0$ zadovoljava BCS uvjet

$$2\Delta(0) = 3.52 k_B T_C. \tag{2.15}$$

Ta jednadžba također vrijedi i za druga kolektivna osnovna stanja niskodimenzionalnih materijala, odnosno osnovna stanja sistema s tolikom

jakosti Coulombskog međudjelovanja da se više ne može tretirati perturbativno: uz val gustoće spina tu su i val gustoće naboja i supravodljivost. Takva sličnost nije začuđujuća ukoliko primjetimo da su sva ta tri osnovna stanja koherentna superpozicija parova: parova elektrona za supravodljivo stanje, parova elektron-šupljina s paralelnim spinovima za val gustoće naboja i parova elektron-šupljina s antiparalelnim spinovima za val gustoće spina.

Ako zapišemo operator gustoće spina zadržavajući samo relevantne članove $q = 2k_F$ vidimo da se gustoća spina mijenja sinusoidalno u prostoru

$$\langle S(x) \rangle = 4 \frac{N\Delta}{U} \cos(2k_F x + \varphi) \quad (2.16)$$

s valnom duljinom $\lambda = \pi/k_F$.

Tako dobiven val gustoće spina možemo zapisati kao zbroj dva vala gustoće naboja

$$\rho_\sigma(x) = \frac{1}{2}\rho_0 + \rho_1 \sin\left(2k_F x + \frac{\pi}{2}\sigma + \varphi\right), \quad (2.17)$$

gdje je ρ_0 ukupna gustoća elektrona, a σ je 1 za spinove usmjerene gore i -1 za spinove usmjerene dolje. Spin se sad stvarno mijenja u skladu s izrazom (2.16), no gustoća naboja je u prostoru konstantna $\rho(x) = \rho_0$. Ipak, računom u drugom redu računa smetnje dobiva se i modulacija naboja s valnim vektorom iznosa $4k_F$ [20, 21]:

$$\rho(x) = \rho_0 + \pi^2 n(E_F) \Delta \text{th}\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \cos(4k_F x + 2\varphi). \quad (2.18)$$

Tim svojstvom, koje omogućava kolektivni odgovor kondenzata, postaje razmatranje dinamike vala gustoće spina slično razmatranju dinamike vala gustoće naboja.

Ovisno o pojedinostima u strukturi Fermijevih ploha, vektor ugnježđenja Q će imati različitu vrijednost i smjer. Nadalje, ovisno o tom vektoru imat ćemo različitu valnu duljinu promjene gustoće spina. Kasnije ćemo vidjeti da je poznavanje tog valnog vektora, odnosno valne duljine bitno za predviđanje i objašnjenje svojstava osnovnog stanja. Općenito imamo dva slučaja. Kad je omjer valnih vektora pozadinske rešetke i vala gustoće, odnosno omjer valne duljine vala gustoće i pozadinske rešetke racionalni broj, takav val gustoće nazivamo sumjerljiv val gustoće. Ako je takav omjer iracionalni broj, val gustoće je nesumjerljiv. Redom sumjerljivosti nazivamo vrijednost tog omjera.

2.1.1 Kolektivna vodljivost

Zbog nastanka procjepa u elektronskom energetskom spektru, u osnovnom stanju vala gustoće očekuje se poluvodičko ponašanje vodljivosti, određeno pobuđenjima pojedinih elektrona preko procjepa. No, već je Fröhlich predvidio da bi doprinos vodljivosti moglo dati i kruto kretanje (klizanje) vala gustoće [22]. Pošto je također zaključio da energija nesumjerljivog vala gustoće nije ovisna o fazi, njegovo kretanje moglo bi pokrenuti zanemarivo malo DC električno polje, a uz nepostojanje gušenja, to bi dovelo do supravodljivog vođenja struje.

No u realnom slučaju val gustoće na neki je način zapet na pozadinu, bilo da se radi o uređenoj rešetki ili nasumično raspoređenim nečistoćama u toj rešetki, te prigušen disipativnim procesima u samom materijalu. Energija zapinjanja je tolika da klizanje kondenzata nije moguće. No prisustvo slobodnih naboja zasjenjuje zapinjanje i smanjuje njegovu energiju. Tako određena energija, koju opisujemo frekvencijom zapinjanja ω_P , konačno nam određuje minimalnu vrijednost električnog polja koje je potrebno da se val gustoće odlijepi od zasjenjene pozadine i počne se kretati. To polje se zove električno polje praga E_T [19, 23].

Pošto je val gustoće električki nabijen kondenzat s varijacijom gustoće, njegovo kretanje će doprinijeti vodljivosti u materijalu. Ukupna vodljivost ovisna je o električnom polju, te osnovno stanje vala gustoće pokazuje neohmske karakteristike. Doprinos vodljivosti radi klizanja kondenzata zovemo *kolektivna vodljivost*.

Prisustvo prigušenja, opisanog konstantom gušenja γ , ima dvije posljedice: Onemogućava da klizanje kondenzata dovede do supravodljivosti i dovodi do temperaturne ovisnosti vodljivosti. Naime, kolektivna vodljivost proporcionalna je njegovoj brzini, dok je brzina obrnuto proporcionalna gušenju sistema [24]. Temperaturno ovisno prigušenje utječe na temperaturnu ovisnost kolektivne vodljivosti.

Kako postojanje slobodnih elektrona, pobuđenih preko procjepa, utječe na mjerene veličine? U osnovnom stanju broj slobodnih elektrona, a s time i vodljivost pada s temperaturom prema Arrheniusovu izrazu $\sigma_0 \propto e^{-\Delta/T}$. Zasjenjenje prouzrokovano slobodnim elektronima utjecat će na prigušenje. Tako se ujedno smanjenjem temperature povećava prigušenje i smanjuje kolektivna vodljivost pa je i $\sigma - \sigma_0 \propto e^{-\Delta/T}$. Očekujemo dakle da će jednočestična (σ_0) i kolektivna vodljivost ($\sigma - \sigma_0$) imati jednaku temperaturnu ovisnost, pa čak i ako ta ovisnost neće biti Arrheniusova. Takvo očekivanje stvarno je potvrđeno u velikom broju istraživanih materijala s valom gustoće. S druge strane, potencijal zapinjanja neće biti zasjenjen, jer karakteristična frekvencija zapinjanja, koja mu

odgovara, iznosi oko 10^{10} Hz, što je u niskodimenzionalnim sistemima maksimalna granica za elektronsko zasjenjivanje.

2.1.2 Dielektrični odziv u granici velikog prigušenja

Pošto nas zanima odgovor vala gustoće u osnovnom stanju, to jest u stanju kad je on zapet za pozadinu, na njega djelujemo vanjskim izmjeničnim električnim poljem. Ono mora biti puno manje od polja praga, kako bismo se osigurali da se stvarno nalazimo u osnovnom stanju. U tom slučaju dobivamo snažan dielektrični odziv. To je posljedica činjenice da je val gustoće, kao velik kolektiv naboja, relativno slabo (u usporedbi s lokaliziranim elektronima) zapet za rešetku, pa će mala električna polja prouzročiti velike pomake velike količine naboja, odnosno veliku polarizaciju materijala.

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

$$\varepsilon_{\text{HN}}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.19)$$

u kojoj se nalaze sljedeći parametri:

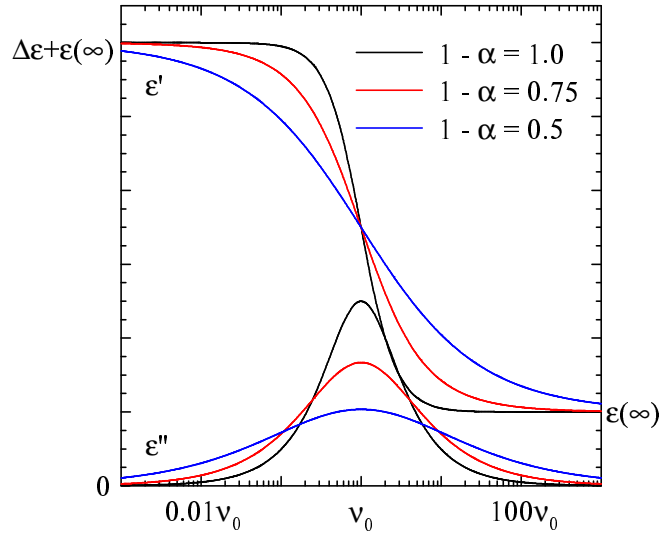
$\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ naziva se *intenzitet titranja*, a proporcionalan je površini pod zvonom u imaginarnom dijelu, odnosno visini stepenice u realnom dijelu. Ta veličina odgovara jakosti dielektričnog môda.

$\varepsilon(\infty)$ 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 obratno proporcionalan širini distribucije relaksacijskih vremena.



Slika 2.1: Tipičan izgled Havriliak-Negami funkcije za različite vrijednosti $(1 - \alpha)$ (vidi i sliku 3.1).

Vidimo da za $(1 - \alpha) = 1$ izraz prelazi u Debyeov izraz za dielektričnu funkciju, odnosno u izraz za disipativan proces sa samo jednim relaksacijskim vremenom. Izgled dielektrične funkcije za različite vrijednosti $(1 - \alpha)$ možemo vidjeti na slici 2.1.

Kao i u slučaju kolektivne vodljivosti, i ovdje treba uzeti u obzir posredovanje slobodnih elektrona kod dielektričnog odziva. Srednje relaksacijsko vrijeme titranja proporcionalno je samom prigušenju [24], pa možemo istim argumentima kao i u poglavlju 2.1.1 zaključiti da će ono imati suprotnu temperaturnu ovisnost od jednočestične vodljivosti, odnosno istu temperaturnu ovisnost kao otpornost.

2.1.3 Ostala svojstva

Još jedna važna zajednička karakteristika vala gustoće spina je i relativno malen magnetski moment po spinu. U slučaju jake lokalizacije spina, odnosno antiferomagnetskog ili feromagnetskog osnovnog stanja, magnetski moment po nosiocu spina iznosi oko 1, pošto su svi spinovi usmjereni uzduž iste osi. S druge strane, za val gustoće spina magnetski moment po nosiocu spina iz izraza (2.16) iznosi

$$\mu = \frac{4\Delta}{U} \mu_B. \quad (2.20)$$

Pošto valovi gustoće spina znače moduliranu spinsku gustoću, gdje spinovi nisu strogo uređeni uzduž određene osi, za njih je tipičan mali magnetski

moment po nosiocu spina. On može dakako poprimiti i vrijednosti između te dvije granice i s time nam reći u kojoj mjeri su svojstva nekog sistema bliža antiferomagnetskom uređenju lokaliziranih spinova ili antiferomagnetskom uređenju pokretnih (itinerantnih) spinova, koji daju moduliranu raspodjelu usmjerenosti spina.

2.2 Dugovalna pobuđenja - fazoni

O načinu zapinjanja za pozadinu i obliku pobuđenja odlučivat će natjecanje dvaju energija: energije potrebne za deformaciju, odnosno elastične energije vala gustoće te energije zapinjanja odnosno potencijalne energije rešetke. U našem razmatranju polazimo od Frenkel-Kontorova modela [25]. U tom modelu početni val gustoće pojednostavljeno opisujemo s nizom nabijenih čestica na položajima x_n , koje su međusobno udaljene za valnu duljinu vala gustoće a . U pozadini se pak suočavamo s potencijalom rešetke, kojeg aproksimiramo sa sinusoidalnom ovisnošću o valnoj duljini rešetke b :

$$V(x) = -V_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \quad (2.21)$$

gdje je V_0 amplituda potencijala.

No val gustoće nije nužno krut, te može za veliki potencijal rešetke doći do njegovog deformiranja, što u našoj slici odgovara međusobnom udaljavanju odnosno približavanju dvaju čestica. Ukupna potencijalna energija vala gustoće onda glasi:

$$U = \sum_n \left[\frac{1}{2} K (x_{n+1} - x_n - a)^2 + V(x_n) \right] \quad (2.22)$$

Konačno stanje ovisit će o minimizaciji ukupne potencijalne energije. Prvi, elastični, doprinos favorizira da položaj n -te čestice bude na , dok drugi, potencijalni, doprinos favorizira položaj n -te čestice u m -tom minimumu mb . Primjetimo još da u skladu s prethodnom definicijom iz poglavlja 2.1 za $a = Nb$ imamo sumjerljiv val gustoće ako je N racionalan, te nesumjerljiv val gustoće ako je N iracionalan broj.

2.2.1 Sumjerljivo zapinjanje

Može se lako pokazati da će se za N cijeli broj svaka nabijena čestica nalaziti u jednom od minimuma potencijala rešetke. Općenito u takvom slučaju zapinjanje vala gustoće je ogromno, jer se sve čestice nalaze u

minimumu potencijala i kod pomicanja vala gustoće za svaku česticu treba uložiti energiju. Takvo zapinjanje nazivamo *sumjerljivo zapinjanje*.

Očito ćemo najveće zapinjanje imati za $N = 1$, a ono će se povećanjem N smanjivati. Realnim teorijskim razmatranjima pokazuje se da za $N = 1$ i $N = 2$ radi prevelikog zapinjanja ne treba očekivati nikakav dielektrični odziv ili kolektivnu vodljivost. S druge strane za $N \geq 4$ zapinjanje bi trebalo biti toliko maleno da sumjerljivo zapinjanje više ne bi bilo dominantno zapinjanje.

Teorijski modeli ne pogoduju postojanju odgovora u skladu sa sumjerljivim zapinjanjem, no ukoliko u zapinjanju posreduju neki drugi procesi, ono se može ostvariti. Tada očekujemo da će jačina zapinjanja biti dovoljno velika da ćemo imati male vrijednosti intenziteta titranja $\Delta\varepsilon$ i ogromno električno polje praga E_T . Naime, da bi val gustoće počeo kliziti, svaka čestica mora savladati maksimalnu vrijednost barijere $2V_0$. Nadalje, zbog uređenog stanja postoji samo jedno relaksacijsko vrijeme, pa možemo zaključiti kako će parametar oblika iznositi $(1 - \alpha) \approx 1$.

S obzirom na teorijska razmatranja ne očekujemo da će sistemi sa sumjerljivim zapinjanjem biti česti, no mogućnost njihovog postojanja važna je iz razloga shvaćanja osnovnog stanja vala gustoće. Naime, u slučaju sumjerljivog zapinjanja, zbog translacijske invarijantnosti sve će se čestice jednako ponašati u slučaju dugovalnog pobuđenja, pa možemo problem pojednostaviti na način da promatramo samo jednu od čestica u sinusoidalnom potencijalu. Taj model naziva se *model klasične čestice*.

U tom modelu polazeći od jednadžbe prigušene čestice efektivne mase m^* u harmoničkom potencijalu pod utjecajem vanjskog polja E

$$m^* \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \gamma \frac{d\varphi}{dt} + em^* \omega_p^2 \sin \varphi = eE \quad (2.23)$$

može se reproducirati većina svojstava koja su gore kvalitativno opisana. Položaju klasične čestice x u stvari odgovara faza $\varphi = \frac{2\pi x}{b}$ iz izraza 2.18.

Ako pretpostavimo da električno polje E oscilira u vremenu, za dielektrični odziv u granici velikog prigušenja titranja, $\gamma/m^* \gg \omega_p$, dobivamo Debyeovu funkciju

$$\varepsilon_{\text{Debye}}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_0} \quad (2.24)$$

koja očito odgovara Havriliak-Negami funkciji za $(1 - \alpha) = 1$. Također zamjećujemo da je kao što smo spominjali u poglavlju 2.1.2 srednje relaksacijsko vrijeme proporcionalno prigušenju:

$$\tau_0 = \frac{\gamma}{m^* \omega_p^2} \quad (2.25)$$

Nadalje, za statičko električno polje dobivamo efekt kolektivne vodljivosti, obratno proporcionalan prigušenju, baš kao što smo najavili u poglavlju 2.1.1:

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{e^2 \rho_0}{\gamma} \left(1 - \frac{E_T}{E} \right) \quad (2.26)$$

Ovdje ρ_0 označava gustoću elektrona u kondenzatu.

2.2.2 Slabo zapinjanje na nečistoće

Za nesumjerljiv val gustoće situacija je nešto izmijenjena. Pretpostavimo da je potencijal rešetke puno manji od elastične energije za val gustoće, te da se on ne deformira. U tom slučaju val gustoće uopće nije zapet na rešetku. Naime, može se lako vidjeti da u tom slučaju imamo točno po jednu česticu na svakom položaju relativno od dna potencijala rešetke. Za proizvoljnu translaciju vala gustoće, čestica na vrhu potencijala će se spustiti i smanjiti energiju, ali postoji točno jedna čestica koja će se za tu translaciju popeti na vrh potencijala i povećati energiju za isti iznos. I prije i poslije translacije x_n mod b poprima sve vrijednosti između 0 i b , te potencijalni doprinos u (2.22) iznosi 0. Val gustoće uopće nije zapet, a električno polje praga potrebno za njegovo pokretanje je infinitezimalno maleno. Takvo pobuđenje s nultom energijom procjepa naziva se *fazon*.

Lee, Rice i Anderson [26] su naglasili da će val gustoće u realnom slučaju ipak biti zapet na rešetku kroz međudjelovanje s nečistoćama. Oni su promatrali granicu slabog zapinjanja na nečistoće, i utvrdili da će se pojaviti malen procjep u pobuđenju iz osnovnog stanja, tako da će postojati konačno, nenulto električno polje praga. Tako smo dobili fazonsko *zapinjanje na nečistoće*. Podsjetimo se, slično ponašanje očekujemo i za sumjerljiv val gustoće s velikom vrijednosti N , kad je zapinjanje za rešetku zanemarivo u usporedbi sa zapinjanjem na nečistoće (poglavlje 2.2.1).

Slabo zapinjanje za posljedicu će imati veliku vrijednost intenziteta titranja $\Delta\varepsilon$ i malo električno polje praga E_T . Kako su nečistoće u materijalu raspoređene nasumično, možemo zaključiti da ćemo imati široki pojas relaksacijskih vremena, što će dovesti do posljedice da će parametar oblika biti nešto manji nego kod sumjerljivog zapinjanja $(1 - \alpha) < 1$.

2.2.3 Veza vala gustoće spina i naboja

Komentirat ćemo i razliku između vala gustoće spina i naboja. Jedna od bitnih razlika je tip međudjelovanja koja dovode do formiranja vala gustoće. U slučaju vala gustoće spina imamo međudjelovanje dva elektrona, te očekujemo da se efektivna masa elektrona m^* neće bitno razlikovati od

dvostruke nominalne mase elektrona $2m$. No u slučaju vala gustoće naboja stvaranje osnovnog stanja uzrokuje međudjelovanje elektrona i rešetke, odnosno elektron-fonon međudjelovanje. U tom slučaju efektivna masa elektrona u međudjelovanju puno je veća od nominalne vrijednosti $m^* \approx 10^3 m$.

Promjena efektivne mase bitno utječe i na dielektrični odziv, posebno na intenzitet titranja $\Delta\varepsilon$ čiji izraz u modelu klasične čestice glasi [24]

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^2 \rho_0}{\varepsilon_0 m^* \omega_P^2} \quad (2.27)$$

gdje su ρ_0 gustoća elektrona u kondenzatu i ω_P frekvencija zapinjanja karakteristične veličine sistema. Ako znamo da su za većinu sistema eksperimentalne vrijednosti tih veličina slične, $\omega_P = 1-10$ GHz te $\rho_0 \approx 10^{27} \text{ m}^{-3}$, vidimo da efektivna masa m^* igra odlučujuću ulogu. Eksperimentalno je potvrđeno da je intenzitet titranja za val gustoće naboja u prosjeku manji za tri reda veličine od intenziteta titranja za val gustoće spina.

2.3 Kratkovalna pobuđenja

Već smo naglasili da će nesumjerljiv val gustoće ili sumjerljiv val gustoće s velikim N u realnom slučaju biti zapet za nasumično raspoređene nečistoće u materijalu. Jedan od uvjeta da do takog zapinjanja dođe jest da se val gustoće deformira. U slučaju da val gustoće ostaje krut, doprinosi pojedinih nečistoća zbog nasumičnosti njihovog rasporeda međusobno bi se poništili.

No pitanje jest na koji način zapinjanje utječe na deformaciju vala gustoće. U tom smislu može se pokazati da unutar preciznijeg modela postoje dvije suprotne granice: granica slabog i granica jakog zapinjanja. Sva dosadašnja razmatranja napravljena su u granici slabog zapinjanja, a sad ćemo ta razmatranja generalizirati.

Slično kao i u Frenkel-Kontorowa modelu, imamo natjecanje elastične energije vala gustoće i potencijalne energije nečistoća. No potencijalna energija više se ne može zapisati kao jednostavni sinusoidalni potencijal, nego je potrebno zbrajati pojedine nasumične doprinose. Umjesto doprinosa (2.21) imamo

$$V(x) = - \sum_i V(x - R_i) \quad (2.28)$$

gdje su R_i položaji pojedinih nečistoća.

Da bismo razmotrili dvije granice mogućeg ponašanja uvest ćemo udaljenost pojedine dobivene čestice φ_n iz Frenkel-Kontorowa modela od njezinog

osnovnog položaja na . Bez međudjelovanja s nečistoćama φ_n je jednaka za sve čestice te imamo jednu fazu φ , koja odgovara onoj u izrazu (2.18). No ukoliko se potencijalna energija nečistoća povećava i postaje usporediva s elastičnom energijom, φ_n će imati netrivialnu prostornu ovisnost, a to odgovara činjenici da φ u (2.18) postaje prostorno ovisan $\varphi(x)$. Ta se ovisnost može i eksplicitno izračunati minimizacijom ukupne potencijane energije.

Za *slabo zapinjanje*, čestice se lagano pomiču od osnovnog položaja pa je φ_n sporo promjenjiva funkcija u prostoru. U tom slučaju možemo pretpostaviti da je φ_n praktički konstantna i na jako velikim udaljenostima, koje se protežu čak preko nekoliko nečistoća. Područje u kojem se φ_n promijeni za vrijednost a nazivamo Lee-Rice domena.

To je u stvari slučaj koji smo razmatrali u poglavlju 2.2.2. Unatoč laganim deformacijama vala gustoće i dalje ćemo imati dugodosežno uređenje i dugovalna pobuđenja - *fazone*.

Za *slabo zapinjanje*, potencijalna energija nečistoća neusporedivo je veća od elastične energije vala gustoće. Tada će se φ_n oštro mijenjati za a na svakoj nečistoći, a između dvije nečistoće bit će konstantan. Dobit ćemo stanje podijeljeno u domene i s jako dobro definiranim domenskim čvorovima - jako malim Lee-Rice domenama. Pošto se sad javlja kratkodosežno uređenje, i sama pobuđenja bit će kratkovalna - u slučaju jedne dimenzije to su takozvani *solitoni*.

I u granici kratkovalnih pobuđenja, situacija je kvalitativno jednaka granici dugovalnih pobuđenja - i dalje se primjećuje kolektivna vodljivost i dielektrični odziv, ali ovisno o pojedinostima vezanima za osnovno stanje, parametri koji opisuju ta ponašanja bit će nešto drugačiji. Treba još napomenuti da u slučaju višedimenzionalnog sistema domene postaju višedimenzionalne, a razdvajaju ih *domenski zidovi*. U tom slučaju na vanjske pobude odgovara val gustoće spina putem kratkovalnih pobuđenja - pobuđenja domenskih zidova.

3 Eksperimentalno istraživanje niskotemperaturne faze

3.1 Opis eksperimenta

Proučavali smo dva visokokvalitetna monokristala κ -ET-Cl oblika pločice, površine oko 1.4 mm^2 i debljine oko 0.2 mm . Oba monokristala su pokazala kvalitativno isto ponašanje, osim što smo kod drugog uzorka zamijetili pojavu dodatnog dielektričnog môda.

Kristalografska orijentacija određena je uzimanjem dvije oscilatorne slike rentgenske difrakcije, dobivene pomoću Weissenbergove kamere. Izvor zračenja bila je $\text{Cu}_{K\alpha}$ linija dobivena filtriranjem s niklom. Utvrđeno je da je b os okomita na glavnu ravninu pločice, dok je a os paralelna simetrali tupog kuta (110°), a c os paralelna simetrali oštrog kuta (70°) glavne ravnine.

Dva, odnosno četiri kontakta pričvrstili smo na uzorak upotrebom srebrne paste. Mjerenjima smo utvrdili da su otpori kontakata bili značajno manji od otpora samog uzorka ($\lesssim 20\%$), te da takav otpor ne može utjecati na pouzdanost mjerenja. Na sobnoj temperaturi izmjereni otpor nije imao imaginarne komponente, a proučavanjem Cole-Cole plotova nismo zamijetili pojavu dodatnog širokog môda. Tako zaključujemo da je kapacitet kontakata bio zanemariv. Nosač je hlađen unutar dvostrukog (tekući dušik - tekući helij) kriostata, a temperatura je mjerena baždarenom poluvodičkom diodom. Da bi spriječili pucanje uzorka, između sobne temperature i temperature tekućeg dušika hladili odnosno grijali smo ih sporo, brzinom do 5 K/h .

Otpor u zavisnosti o temperaturi smo mjerili dvokontaktno i četverokontaktno, a otpor u zavisnosti o struji četverokontaktno pomoću standardne istosmjerne tehnike. Kao izvor struje korišten je KEITHLEY 220, a kao voltmetri KEITHLEY 181, 182 i 196. Kod visokih impedancija koristili smo i elektrometar KEITHLEY 617, koji može direktno mjeriti otpor V-I metodom, to jest fiksirajući pad napona na uzorku i mjereći struju kroz njega. Kompleksna vodljivost u zavisnosti o frekvenciji mjerena

je dvokontaktno analizatorom impedancije Hewlett-Packard HP4284A u frekventnom području od 20 Hz do 1 MHz.

3.2 Utjecaj pozadine

Kod mjerenja kompleksne vodljivosti uzorka, mjerimo i utjecaje, koji ne potječu od samog uzorka. Ovdje izdvajamo tri najvažnija utjecaja:

1. Ograničenja mjerne aparature: Ukoliko je omjer imaginarnog i realnog djela vodljivosti veći od 10^3 odnosno manji od 10^{-3} , kut između vektora vodljivosti i imaginarne odnosno realne osi toliko je malen da je mjerenje nepouzđano. Ta se greška naziva *greška nulte faze*. Osim toga vrlo se često događa da je frekventno područje u kojem aparatura pouzđano mjeri suženo, recimo za slučajeve malih vodljivosti uzorka.
2. Nesavršenosti nosača i dovodnih žica: Sve dovodne žice imaju određeni kapacitet i otpornost, pa čak i koaksijalni kablovi. Utječe također i otpor nosača uzorka, koji nikad nije idealno beskonačan, nego je reda $10^{10}\Omega$.
3. Kontakti na samim uzorcima: I sami kontakti imaju određeni kapacitet i otpornost. Njihov utjecaj je teže odrediti, jer za razliku od prethodnih utjecaja s uzorkom stvaraju cjelinu i ne možemo ih odvojeno tretirati. Ako je utjecaj prevelik, može zasjeniti sam efekt uzorka i dovesti u pitanje sva mjerenja.

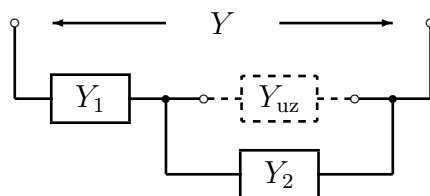
Kako možemo izbjeći odnosno ukloniti te utjecaje?

1. Podatke, koji su izvan područja u kojima mjerna aparatura mjeri pouzđano, treba isključiti iz razmatranja. Njih isključujemo dobrim poznavanjem mjerne aparature i testnim mjerenjima na standardnim "uzorcima".
2. Utjecaj nesavršenosti nosača i dovodnih žica može se ukloniti koristeći dodatna *open* i *short* mjerenja nosača.
3. Konačno, otpor kontakata možemo direktno izmjeriti, tako da struju puštamo između tog kontakta i njegovog lijevog susjeda, a napon mjerimo između tog kontakta i njegovog desnog susjeda. Prisutnost utjecaja kapaciteta očituje se kao imaginarna komponenta vodljivosti na sobnoj temperaturi. I otpor i kapacitet konačno mijenjaju sliku dielektrične funkcije. Tako se dodatni kapacitet očituje kao široki dielektrični môd u Cole-Cole plotu [27]. Za pouzđanost mjerenih podataka u normalnoj

fazi ne smije postojati imaginarna komponenta vodljivosti, odnosno dodatni dielektrični môd, a otpori kontakata moraju biti značajno manji od otpora uzorka.

3.2.1 *Open, short i load* mjerenja

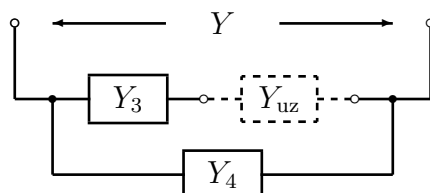
U realnom slučaju možemo pretpostaviti da se utjecaj nosača može svesti na doprinos dva otpora/dviije vodljivosti, jedne paralelno, a druge serijski spojene na uzorak. Jedna takva mogućnost nacrtana je na donjoj slici, gdje su vodljivosti Y_1 te Y_2 one koje dolaze od nosača, dok je Y_{uz} vodljivost samog uzorka s kontaktima.



Za zadani spoj možemo obaviti tri mjerenja. U *open* mjeranju ostavimo nosač prazan, te je vodljivost “uzorka” jednaka nuli. Tako dobivamo Y_{op} . U *short* mjeranju kratko spojimo kontakte na nosaču, te je vodljivost “uzorka” beskonačna. Tako dobivamo Y_{sh} . Konačno, u *load* mjeranju stavljamo uzorak kojeg želimo proučavati te dobivamo Y_{ld} . Poznavajući te tri vrijednosti vodljivosti možemo izračunati *točnu* vrijednost vodljivosti uzorka. Uz malo matematike možemo zaključiti:

$$Y_{uz} = \frac{Y_{sh}^2(Y_{ld} - Y_{op})}{(Y_{sh} - Y_{ld})(Y_{sh} - Y_{op})} \quad (3.1)$$

No, također postoji i druga moguća shema utjecaja nosača, nacrtana ispod. Na njoj su utjecaji nosača označeni s Y_3 i Y_4 .



Jednakim postupkom, opisanim prije, i ovaj put možemo izračunati *točnu* vrijednost vodljivosti uzorka, a ona iznosi:

$$Y_{uz} = \frac{(Y_{ld} - Y_{op})(Y_{sh} - Y_{op})}{Y_{sh} - Y_{ld}} \quad (3.2)$$

3.2.2 Fizikalna interpretacija

Vidimo da dva različita sklopa daju različite rezultate. Kako onda možemo znati da li naš nosač odgovara prvom ili drugom slučaju?

Rezultati za tri mjerenja vodljivosti se međusobno odnose na način $Y_{sh} > Y_{ld} > Y_{op}$. Ako uz to uzmemo u obzir fizikalnu činjenicu da je vodljivost u slučaju *short* mjerenja puno veća od vodljivosti u slučaju *open* mjerenja, $Y_{sh} \gg Y_{op}$, izrazi (3.1) i (3.2) svode se na isti izraz:

$$Y_{uz} = \frac{Y_{sh}(Y_{ld} - Y_{op})}{Y_{sh} - Y_{ld}} \quad (3.3)$$

U granici malih vodljivosti uzorka možemo još pretpostaviti i $Y_{sh} \gg Y_{ld} \gtrsim Y_{op}$. U tom se slučaju izraz (3.3) pojednostavi na jednostavno oduzimanje vodljivosti:

$$Y_{uz} = Y_{ld} - Y_{op} \quad (3.4)$$

Zanimljivo je vidjeti i što se događa u granici velikih vodljivosti uzorka $Y_{sh} \gtrsim Y_{ld} \gg Y_{op}$. U tom se slučaju izraz (3.3) pojednostavi na jednostavno oduzimanje otpornosti:

$$\frac{1}{Y_{uz}} = \frac{1}{Y_{ld}} - \frac{1}{Y_{sh}} \quad (3.5)$$

U našim mjerenjima sretali smo se uglavnom s granicom malih vodljivosti uzorka. No, vodljivost uzorka u cijelom je frekventnom području od interesa bila veća od vodljivosti nosača za bar red veličine. Tako nije bilo potrebe za oduzimanjem vrijednosti *open* mjerenja prema izrazu (3.4).

3.3 Analiza podataka mjerenja dielektrične funkcije

U sistemima, koji nas zanimaju, postoje dvije "vrste" nosilaca naboja: slobodni elektroni, te elektroni u kondenzatu. Tada struja kroz uzorak ima dva elektronska doprinosa, jednočestičnu vodljivost j_0 i promjenu polarizacije $-dP/dt$ uslijed prisutnosti kondenzata. Ako na takav uzorak

djeluje električno polje $E(\omega)$ određene kutne frekvencije ω , struja $j(\omega)$ će iznositi:

$$j(\omega) = j_0(\omega) - i\omega P(\omega) \quad (3.6)$$

$$= \sigma_0(\omega)E(\omega) - i\omega\varepsilon_0[\varepsilon(\omega) - 1]E(\omega) \quad (3.7)$$

gdje je $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m permitivnost vakuuma.

Struja, a onda i vodljivost postaju kompleksne veličine i povezane su s kompleksnom dielektričnom funkcijom. Pošto kompleksna dielektrična funkcija $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ bolje opisuje svojstva sistema, želimo naći vezu između nje i kompleksne vodljivosti $Y = G + iB$, koju direktno mjerimo. Kompleksnu specifičnu vodljivost $\sigma = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ možemo dobiti iz izraza 3.7, dijeleći s električnim poljem $E(\omega)$:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0(\omega) - i\omega\varepsilon_0[\varepsilon(\omega) - 1] \quad (3.8)$$

Kako je jednočestična specifična vodljivost σ_0 nezavisna o frekvenciji $\sigma_0(\omega) \equiv \sigma_0$, uzimajući u obzir geometrijske faktore uzorka, dužinu l i presjek s , možemo uspostaviti tražene relacije:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\sigma''(\omega)}{\varepsilon_0\omega} = \frac{l}{s} \frac{B(\nu)}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega) - \sigma_0}{\varepsilon_0\omega} = \frac{l}{s} \frac{G(\nu) - G_0}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad (3.10)$$

gdje je $\nu = \omega/2\pi$ frekvencija.

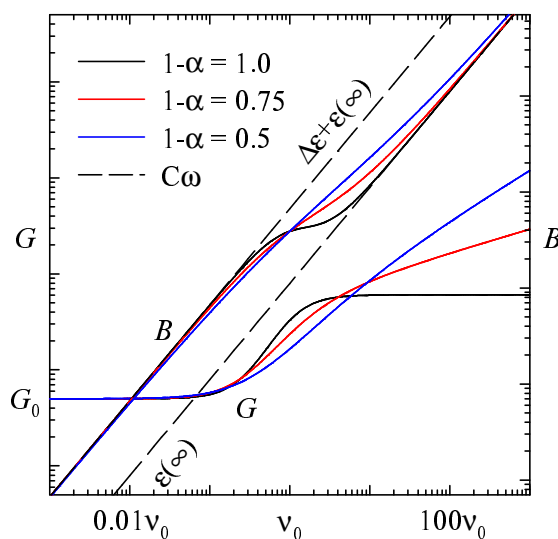
Kod računanja $\varepsilon''(\omega)$ treba paziti na određivanje istosmjerne specifične vodljivosti σ_0 , odnosno vodljivosti G_0 . Ona se dobiva očitavanjem vodljivosti u niskofrekventnom području, gdje je vodljivost praktički nezavisna o frekvenciji.

Radi osjećaja na slici 3.1 je prikazan tipičan izgled realnog i imaginarnog dijela vodljivosti, koji vodi preko izraza (3.9) i (3.10) na Havriliak-Negami funkciju (vidi i sliku 2.1, strana 27).

3.3.1 Analiza podataka s jednim môdom

Već u poglavlju 2.1.2 smo spomenuli da kod disipativnih procesa u granici velikog prigušenja kompleksnu dielektričnu funkciju matematički opisuje Havriliak-Negami funkcija (2.19):

$$\varepsilon_{\text{HN}}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.11)$$



Slika 3.1: Tipičan izgled realnog i imaginarnog dijela vodljivosti, koji daju Havriliak-Negami funkciju s različitim vrijednostima $(1-\alpha)$. Isprekidane crte označavaju imaginarnu vodljivost za slučaj običnog kapaciteta s relativnom dielektričnom konstantnom vrijednosti $\varepsilon(\infty)$ i $\varepsilon(0) = \Delta\varepsilon + \varepsilon(\infty)$ (vidi i sliku 2.1).

U prethodnom poglavlju smo utvrdili način računanja dielektrične funkcije, a sada nas zanima kako iz tih rezultata možemo dobiti pojedine parametre. Obično se problem rješava tako da se kompleksni izraz (2.19) rastavlja u komponente

$$\varepsilon'_{\text{HN}}(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon [1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)]}{1 + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} + \varepsilon(\infty) \quad (3.12)$$

$$\varepsilon''_{\text{HN}}(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi}{2}(1-\alpha)}{1 + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi}{2}(1-\alpha)} \quad (3.13)$$

pa jedan kompleksni račun provodimo u dva realna računa.

Standardni postupak za dobivanje svih parametara je sljedeći: prvo imaginarni dio dielektrične funkcije fitamo na izraz (3.13), te odredimo tri ($\Delta\varepsilon$, $(1-\alpha)$, τ_0) od četiri parametra. Potom realni dio dielektrične funkcije fitamo na izraz (3.12), uz fiksna prva tri parametra, te dobivamo i četvrti parametar $\varepsilon(\infty)$. Ako umjesto toga sva četiri parametra ostavimo slobodnima, možemo utvrditi koliko su vrijednosti parametara iz prvog i drugog fita međusobno sukladne, odnosno koliko je G_0 bio dobro odabran.

Važno je razmotriti slučaj, kada se u nekom temperaturnom području jačina dielektričnog môda ne mijenja bitno, to jest $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \approx \text{const.}$,

no istovremeno se mijenja, konkretno povećava sama jednočestična vodljivost G_0 . Tada iz relacija (3.13) i (3.10) vidimo da je $G(\infty) - G_0 \approx \text{const.}$, a omjer vodljivosti koji odgovara môdu i jednočestičnoj vodljivosti $(G(\infty) - G_0)/G_0$ postaje sve manji! Zaključujemo da kod povećanja jednočestične vodljivosti uzorka istosmjernu komponentu vodljivosti G_0 moramo odrediti relativno točnije.

3.3.2 Analiza podataka s više môdova

U slučaju dielektričnog odziva s dva môda rezultate opisuje zbroj dva Havriliak-Negami izraza:

$$\varepsilon_{\text{HN}}(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_{01})^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (i\omega\tau_{02})^{1-\alpha_2}} \quad (3.14)$$

U tim uvjetima prethodna analiza je otežana, jer uključuje istovremeno fitanje 6 (za imaginarni dio) odnosno 7 (za realni dio) parametara. Smatramo da su môdovi dovoljno udaljeni, ako se frekvencije, na kojima su centrirani, za Debyeve môdove razlikuju bar za red veličine, a za široke môdove i više. Tada se môdovi mogu razdvojiti u dva nezavisna môda, a problem se može reducirati u problem dva fitanja s po 3, odnosno 4 parametra. Ako to nije slučaj, to jest ako su môdovi previše bliski, razdvajanje se ne može učiniti, te broj parametara u fitu ne možemo reducirati. Tada je analiza jako nepouzdana zbog prevelikog broja parametara i zato jer zbog preklopa između dva zvona (za imaginarni dio) i dvije stepenice (za realni dio) môdove više nije moguće razlučiti. Zato u takvom slučaju nužno pribjegavamo analizi (fitanju) u kompleksnom prostoru, koju smo za analizu podataka dobivenih u našim mjerenjima sami razvili.

Ta se analiza (kao i ona obična) zasniva na metodi najmanjih kvadrata. U toj metodi računa se suma kvadrata udaljenosti između svih podataka i zadane funkcije

$$R = \sum_{\omega} |\varepsilon_{\text{EXP}}(\omega) - \varepsilon_{\text{HN}}(\omega)|^2 \quad (3.15)$$

$$= \sum_{\omega} \left[|\varepsilon'_{\text{EXP}}(\omega) - \varepsilon'_{\text{HN}}(\omega)|^2 + |\varepsilon''_{\text{EXP}}(\omega) - \varepsilon''_{\text{HN}}(\omega)|^2 \right] \quad (3.16)$$

te se ona nastoji minimizirati, koristeći neku od numeričkih metoda, u našem slučaju simplex metodu. Novina analize u kompleksnom prostoru jest da su eksperimentalni podaci $\varepsilon_{\text{EXP}}(\omega)$, kao i funkcija $\varepsilon_{\text{HN}}(\omega)$ zadani u kompleksnom prostoru, u skladu s izrazima (2.19) i (3.14). U tom slučaju realni i imaginarni

podaci više nisu međusobno nezavisni, čime se povećava njihova rezolucija, a fitanje postaje osjetljivije na male promjene.

Treba biti posebno pozoran kod izbora dobrih početnih uvjeta, jer se u slučaju tako velikog broja parametara eksponencijalno povećava broj lokalnih minimuma - imamo naime 6 odnosno 7 dimenzionalni prostor parametara.

Ta metoda je pogodna i za analizu dobro razlučenih ili čak pojedinačnih môdova, jer se i u tom slučaju rezultati dobivaju brže i pouzdanije. Svi rezultati prezentirani u Magistarskom radu dobiveni su isključivo kompleksnom metodom analize.

3.4 Rezultati

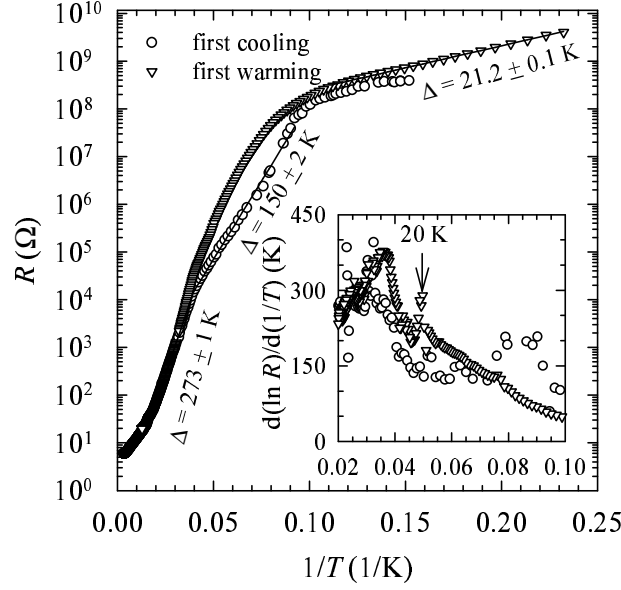
3.4.1 Jednočestična vodljivost

Prva mjerenja bila su posvećena određivanju jednočestične vodljivosti u zavisnosti o temperaturi u cijelom temperaturnom području od sobne temperature do temperature tekućeg helija. Informacije o temperaturi faznog prijelaza iz do tada poznatih mjerenja magnetizacije Welp *et al.* [11] i Miyagawa *et al.* [12] neusklađene su. Shodno tome, da bi otklonili mogućnost utjecaja dodatnog kanala električne vodljivosti uslijed gibanja vala gustoće spina, pazili smo na utjecaj vala gustoće spina sve od temperature tekućeg dušika na niže. To smo učinili tako da smo struju odabrali unutar područja u kojem je vodljivost bila nezavisna o struji.

Naša mjerenja su pokazala da otpor uzorka kontinuirano raste hlađenjem od same sobne temperature (slika 3.2), što je u skladu s već objavljenim rezultatima prikazanim na slici 1.5. Dodatno, utvrdili smo da se ispod 25 K pojavljuje jasna histereza između prvog hlađenja i prvog grijanja, a sva naknadna hlađenja i grijanja ponašaju se jednako kao i prvo grijanje. Tek ukoliko smo uzorak ponovo ugrijali na sobnu temperaturu i ponovo ohladili do temperature tekućeg helija, ponašanje prvog hlađenja se je ponovilo.

U slučaju prvog hlađenja ponašanje možemo podijeliti u tri tipična područja. Između 50 K i 25 K ponašanje prati poluvodičku, Arrheniusovu zavisnost s aktivacijom od 273 K, koja odgovara procjepu od $2\Delta = 47$ meV. Ta vrijednost odgovara već objavljenim rezultatima (poglavlje 1.2). Ispod 25 K aktivacijska energija se oštro smanjuje na 150 K ($2\Delta = 26$ meV). Konačno, ispod 10 K aktivacijska energija postiže konačnu vrijednost 21.2 K ($2\Delta = 3.7$ meV). Kod prvog grijanja i svih ostalih grijanja i hlađenja aktivacijska energija se također mijenja između početnih 273 K i konačnih 21.2 K, no promjena je kontinuirana u cijelom području.

U umetku slike 3.2 kod grijanja vidimo jasan vrh u vrijednosti aktivacijske



Slika 3.2: Temperaturna zavisnost otpora za prvo hlađenje i prvo grijanje. Umetak pokazuje derivaciju promjene, koja odgovara vrijednosti aktivacijske energije.

energije na 20 K, a kojeg pripisujemo faznom prijelazu u materijalu. Na prvi pogled je začuđujuće da se on jasno ne primjećuje i u hlađenju. Uzrok tome je činjenica da je iz tehničkih razloga stabilizacija temperature u hlađenju puno lošija nego u grijanju, te je temperaturni razmak između dvije izmjerene točke veći. Tako je skoro nemoguće zamijetiti efekte koji se pojave u jako uskom temperaturnom području.

Osim Arrheniusovog ponašanja, saturaciju promjene otpora na temperaturama ispod 10 K moguće je pripisati *variable-range hopping* ponašanju. Takvo ponašanje pojavljuje se u slučaju da vodljivost uslijed poluvodičke vodljivosti struje toliko padne da dominantan način vodljivosti preuzimaju nosioci lokalizirani na nasumično raspoređenim nečistoćama. U energetskom prostoru takva situacija odgovara preskakivanju nosilaca između bliskih energetskih stanja unutar procjepa. Tada ponašanje otpora prati sljedeću zavisnost:

$$R = R_0 e^{\left(\frac{E_0}{kT}\right)^{\frac{1}{1+d}}} \quad (3.17)$$

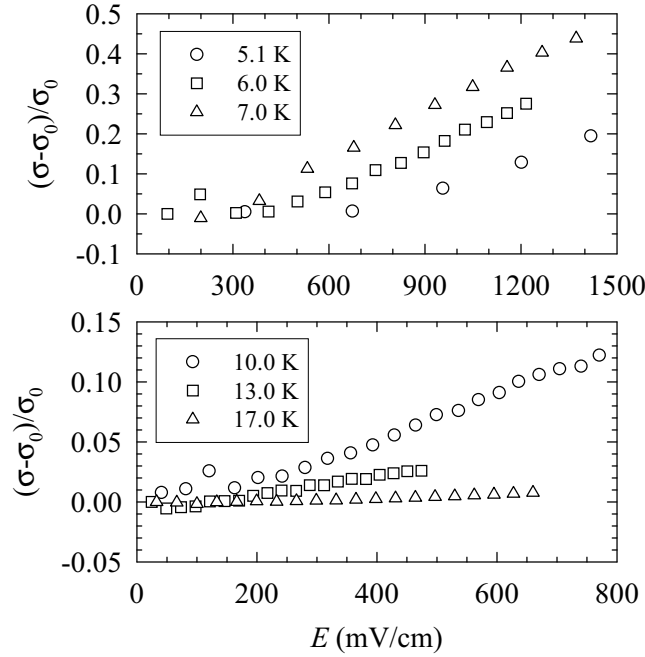
gdje je $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Boltzmannova konstanta, d dimenzionalnost preskakivanja, R_0 parametar fita, dok je E_0 dan izrazom

$$E_0 = \frac{16\alpha^3}{n_i(E_F)}. \quad (3.18)$$

$n_i(E_F)$ je energetska-volumenska gustoća nosilaca na Fermijevom nivou, a α parametar koji opisuje prostornu dužinu valne funkcije lokaliziranih stanja. Konkretno $\alpha^{-1} \approx l$, gdje je l prosječna udaljenost među nečistoćama. U našem konkretnom slučaju, za dimenzionalnost $d = 2$ dobivena je vrijednost $E_0 = 620$ meV.

3.4.2 Neohmska električna vodljivost

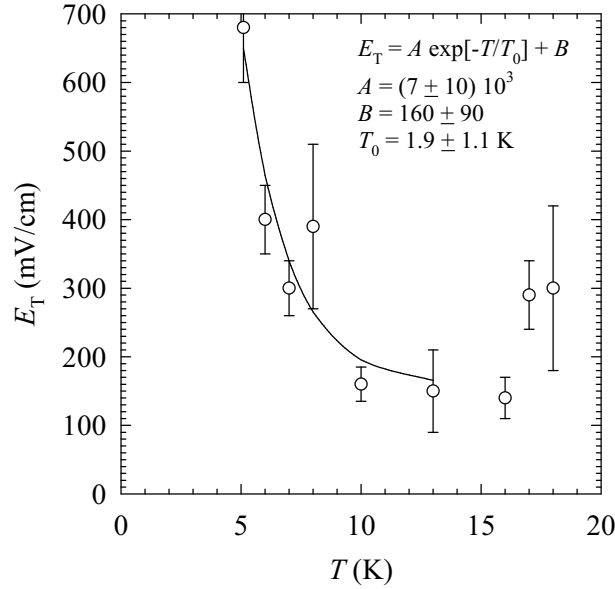
Ispod temperature nekolinearnog antiferomagnetskog uređenja pojavljuje se i efekt kolektivne vodljivosti. Naime, ako u takvom slučaju povećavamo struju j , a time i električno polje E kroz uzorak, vodljivost će se iznad određenog polja praga početi povećavati zbog otvaranja novog, kolektivnog kanala vodljivosti struje (slika 3.3).



Slika 3.3: Relativna promjena vodljivosti u zavisnosti o električnom polju na šest odabranih temperatura.

Da bismo dobili pouzdane podatke o tim efektima, morali smo paziti na dvije stvari. Kao prvo, vremensku konstantu pojedinog mjerenja $\tau = RC$, podešavali smo sukladno s povećavanjem otpora. Izbjegavali smo i visoke struje. Iz prijašnjih iskustava znamo da ako ohmsko zagrijavanje I^2R prijeđe vrijednost $0.5 \mu\text{W}$, na nosaču uzorka između uzorka i termometra pojavljuje se temperaturni gradijent. U tom slučaju termometar više ne mjeri stvarnu

temperaturu uzorka.



Slika 3.4: Električno polje praga u zavisnosti o temperaturi. Crta odgovara fitu na izraz $E_T(T) = A \exp[-T/T_0] + B$.

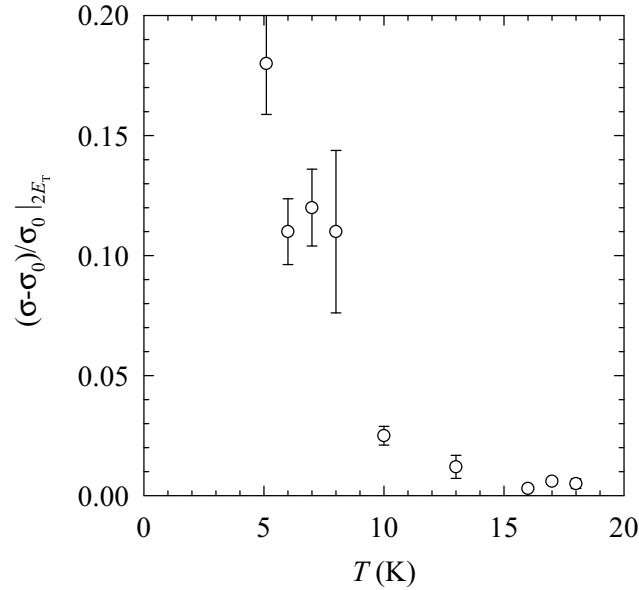
Rezultati za temperaturnu zavisnost polja praga i relativnog učinka kolektivne vodljivosti kod dvostrukog električnog polja praga prikazani su na slikama 3.4 i 3.5. Vidimo da električno polje praga naglo raste prema niskim temperaturama. Njegovo ponašanje na temperaturama ispod 13 K možemo dosta dobro opisati sljedećim izrazom:

$$E_T(T) = A e^{-\frac{T}{T_0}} + B \quad (3.19)$$

s $T_0 = 1.9$ K i parametrima fita $A = 7000$ i $B = 160$. Takvo ponašanje se obično primjećuje u sistemima vala gustoće naboja [28, 29].

Nadalje, relativni učinak kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga, koji je iznad 13 K praktički zanemariv, prema niskim temperaturama postaje sve značajniji i također naglo raste prema niskim temperaturama (slika 3.5).

Od 13 K prema temperaturi faznog prijelaza T_C električno polje praga raste što je u skladu s teorijskim modelom za slabo zapinjanje na nečistoće [21]. Istovremeno, relativni učinak kolektivne vodljivosti je praktički zanemariv.



Slika 3.5: Relativni učinak kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga.

3.4.3 Dielektrični odziv

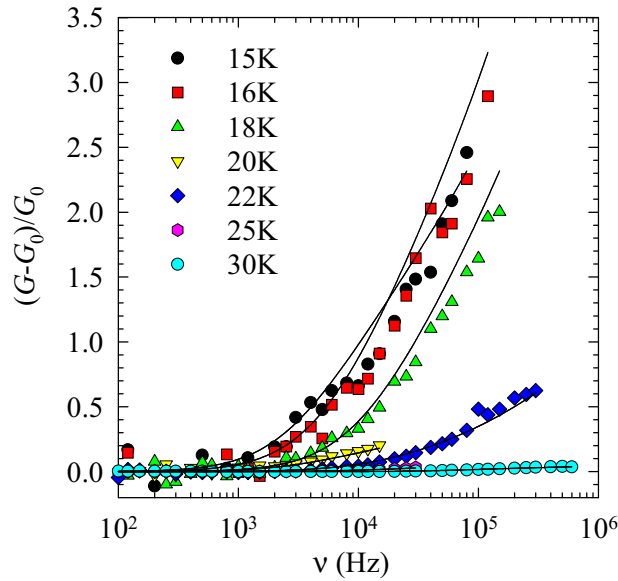
Prvi monokristal

Realni dio vodljivosti normaliziran na DC vrijednost $((G(\nu) - G_0) / G_0)$ na nekoliko odabranih temperatura prikazan je na slici 3.6. Iznad 32 K vodljivost je bila nezavisna o frekvenciji. Ispod 32 K primjećuje se frekventno zavisna komponenta, koja snižavanjem temperature dobiva na značenju.

Dielektrična funkcija izračunata je pomoću izraza (3.9) i (3.10). Početne analize su provedene proučavanjem Cole-Cole plotova, koji su prikazani na slici 3.7. Sjecišta lukova s ϵ' osi na visokim odnosno niskim ϵ' vrijednostima odgovaraju $\epsilon(0)$ odnosno $\epsilon(\infty)$.

U poglavlju 2.1.2 vrijednost $\epsilon(\infty)$ pripisali smo zbroju doprinosa visokofrekventnih môdova u uzorku. U našem slučaju je ta vrijednost posljedica kapaciteta nosača, što se može provjeriti računski. Naime vrijednost $\epsilon(\infty)$ odgovara vrijednosti kapaciteta, koja je izmjerena *open* mjerenjem. Napominjemo, da smo konzistentno oduzimali podatke dobivene *load* i *open* mjerenjima prema izrazu (3.4), vrijednost $\epsilon(\infty)$ bila bi jednaka nuli.

Slika 3.8 prikazuje realni i imaginarni dio dielektrične funkcije na tri odabrane temperature. Promatranjem slike možemo lako zapaziti da se vrhovi ϵ'' krivulje smanjenjem temperature pomiču prema nižim frekvencijama, dok se također smanjuje i njihova amplituda. Sam oblik krivulje ostaje nepromijenjen.



Slika 3.6: Relativna promjena vodljivosti u zavisnosti o frekvenciji na sedam odabranih temperatura za prvi monokristal.

Rezultati za tri parametra fita prikazani su na slici 3.9. Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$) smanjuje se smanjivanjem temperature. Parametar oblika ($1 - \alpha$) ima vrijednost oko 1 na 32 K, no već na 28 K môd se proširuje i vrijednost parametra stabilizira se na oko 0.7. Ispod 13 K vidimo da parametar oblika ponovo dobiva Debyeovu vrijednost 1. Srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0) prati toplinsku aktivaciju otpornosti u temperaturnom području 32 K - 25 K, a saturira se ispod temperature faznog prijelaza $T_C = 22$ K.

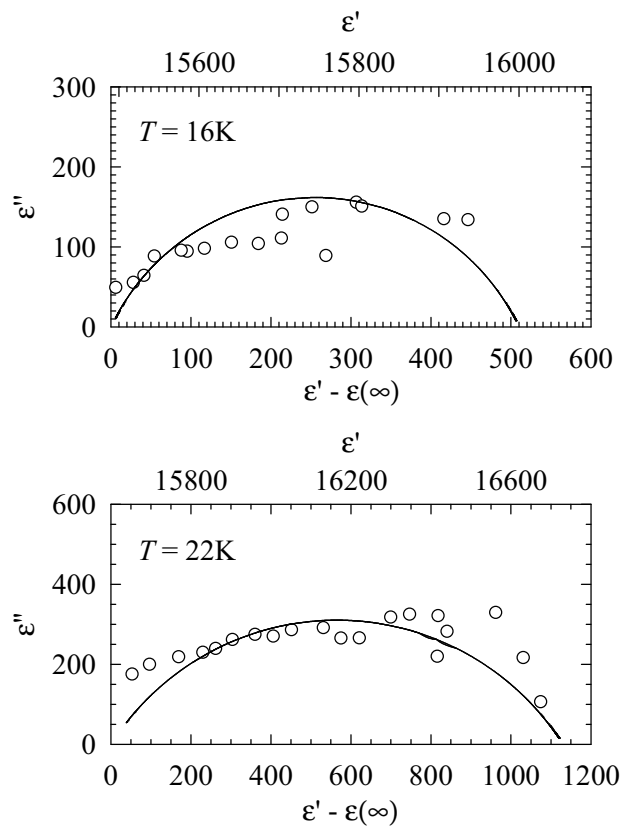
Drugi monokristal

Početne analize su provedene proučavanjem Cole-Cole plotova, koji su prikazani na slici 3.10. Sjecišta lukova s ε' osi na visokim odnosno niskim ε' vrijednostima odgovaraju $\varepsilon(0)$ odnosno $\varepsilon(\infty)$. Vidimo da je vrijednost $\varepsilon(\infty)$ drukčija, što je posljedica promjene dovodnih žica na nosaču, koje imaju manji kapacitet.

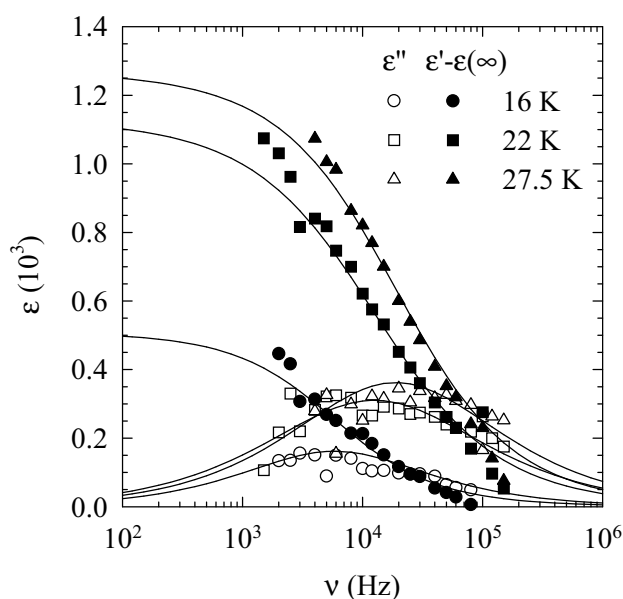
Već na prvi pogled, odziv je sastavljen od dva môda, jednog širokog na visokim frekvencijama i jednog uskog na niskim frekvencijama. Zato smo koristili i fit sa zbrojem dva Havriliak-Negami izraza (poglavlje 3.3.2).

Slika 3.11 prikazuje realni i imaginarni dio dielektrične funkcije na odabranoj temperaturi. Pomoću isprekidanih crta, koje prikazuju doprinos pojedinih môdova, možemo lako zamijetiti kako se doprinosi zbrajaju.

Rezultati za tri parametra fita prikazani su na slici 3.12. Uspoređujući



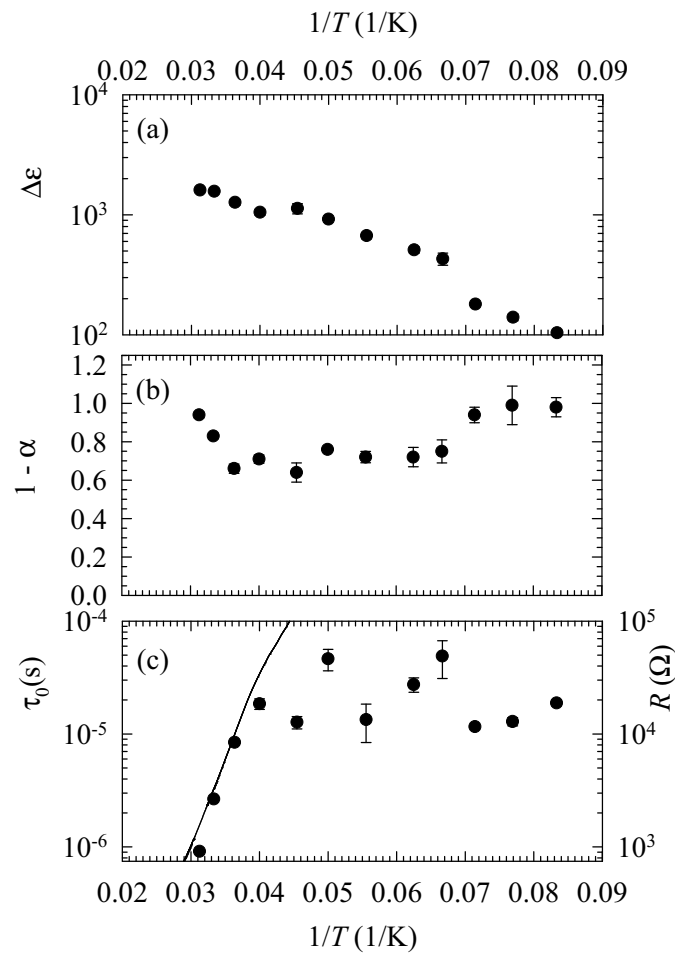
Slika 3.7: Cole-Cole plotovi dielektričnog odziva na dvije temperature za prvi monokristal. Crte su fitovi na Havriliak-Negami funkciju.



Slika 3.8: Realni i imaginarni dio dielektrične funkcije za tri odabrane temperature za prvi monokristal. Crte su fitovi na Havriliak-Negami funkciju.

tu sliku sa slikom 3.9 možemo lako zapaziti da ponašanje punih točaka, koje predstavljaju široki môd, kvalitativno odgovara rezultatima za prvi monokristal. Očitija razlika može se primjetiti tek kod parametra oblika, koji ne doživljava povećanje vrijednosti na 1 ispod 13 K. Ta razlika može se protumačiti dvostrukom osjetljivošću u tom području. Pošto se radi o niskim temperaturama, koje znače visoku otpornost koja se približava otpornosti nosača i mali intenzitet, te istovremeno o otežanom fitanju na dva môda, greške su puno veće, a pouzdanost podataka manja.

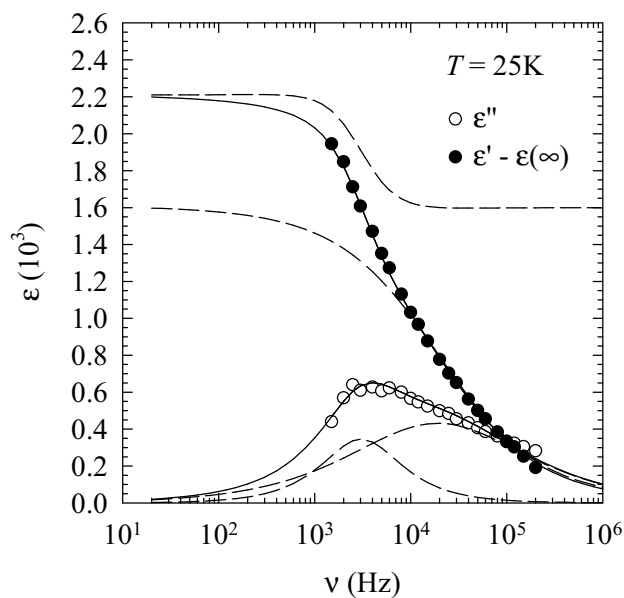
Osim tog môda pojavljuje se i jedan uzak, Debyeov ($(1 - \alpha) = 1$) môd. I kod njega se intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$) smanjuje smanjivanjem temperature. Srednje relaksacijsko vrijeme titranja ispod 22 K je konstantno, kao u prvom monokristalu.



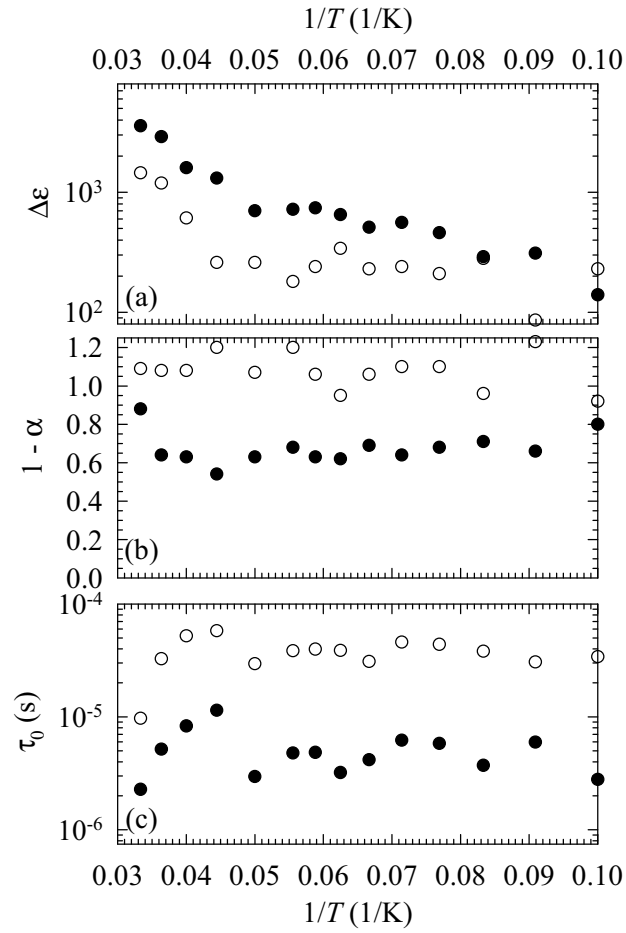
Slika 3.9: (a) Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$), (b) parametar oblika ($1-\alpha$) (c) srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0 , pune točke) i DC otpornost (R , puna crta) u zavisnosti o inverznoj temperaturi za prvi monokristal.



Slika 3.10: Cole-Cole plotovi dielektričnog odziva na dvije temperature za drugi monokristal. Crte su fitovi na sumu dva Havriliak-Negami izraza.



Slika 3.11: Realni i imaginarni dio dielektrične funkcije za odabranu temperaturu za drugi monokristal. Crte su fitovi na sumu dva Havriliak-Negami izraza. Isprekidane crte predstavljaju pojedinačni môd.



Slika 3.12: (a) Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$), (b) parametar oblika ($1 - \alpha$) (c) srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0) u zavisnosti o inverznoj temperaturi za drugi monokristal.

4 Diskusija

4.1 Karakteristična svojstva nesumjerljivog vala gustoće spina: Bechgaardove soli

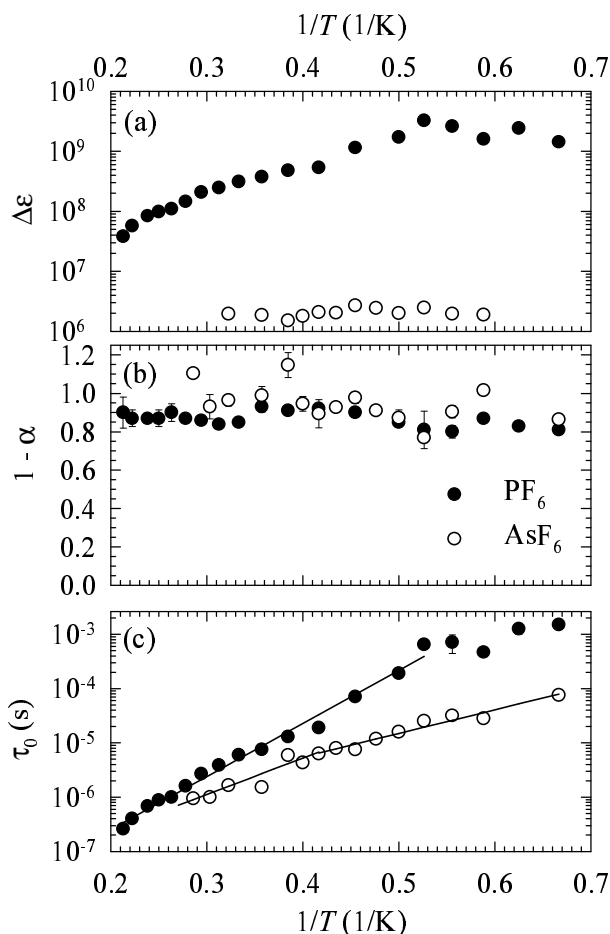
Kao primjer sistema s nesumjerljivim valom gustoće spina izdvojit ćemo Bechgaardove soli $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ i $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$. Oba materijala su kvazi-jednodimenzionalni sistemi, kod kojih najveća vodljivost postoji duž a osi. Ponašanje otpora ispod sobne temperature do $T_C = 12$ K [1, 2, 30] je metalno, a ispod te temperature dolazi do faznog prijelaza u osnovno stanje vala gustoće spina, te zavisnost otpora postaje poluvodička.

Magnetski moment po spinu iznosi svega $(0.08)\mu_B$ [13], kao što se očekuje za val gustoće spina (poglavljje 2.1.3). Nadalje, ukupan izmjereni valni vektor uređenja $Q = (1/2, 0.24, 0)$ je nesumjerljiv, unatoč tome što je komponenta duž a osi sumjerljiva.

Električno polje praga između 2 K i 6 K vrlo je maleno ($E_T \approx 5$ mV/cm) [21], što je u skladu s našim razmatranjima za zapinjanje fazona (poglavljje 2.2.2). Iznad 6 K električno polje praga raste prema temperaturi faznog prijelaza T_C u skladu s teorijskim modelom [21] za slabo zapinjanje na nečistoće. Relativni učinak kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0|_{2E_T}$ u cijelom tom temperaturnom području je konstantan. Drugim rječima jednočestična i kolektivna vodljivost imaju jednaku temperaturnu, konkretno Arrheniusovu ovisnost, kao što naš teorijski model i očekuje (poglavljje 2.1.1).

Ispod 2 K situacija je nešto izmijenjena, jer dolazi do saturacije u promjeni jednočestične vodljivosti, koja se opisuje *variable-range hopping* ovisnošću [31]. To sugerira da broj slobodnih elektrona pobuđenih preko procjepa nije više dominantan (poglavljje 3.4.1). Istovremeno se mijenja i kolektivna vodljivost, čija ovisnost o električnom polju prati izraz za tuneliranje s karakterističnom energijom koja je nekoliko redova veličine manja od vrijednosti koja se očekuje u slučaju poluvodičkog tuneliranja preko jednočestičnog energetskog procjepa 2Δ . Novi mehanizam vodljivosti

proizlazi iz stvaranja parova faznih vrtloga [32], što u stvari odgovara kratkovalnim pobuđenjima.



Slika 4.1: (a) Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$), (b) parametar oblika ($1 - \alpha$) (c) srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0) u zavisnosti o inverznoj temperaturi za dva reprezentativna uzorka Bechgaardovih soli. Crte označavaju fit na Arrheniusovo ponašanje. Dobivene aktivacijske energije odgovaraju aktivacijskim energijama u ponašanju otpora uzorka. [30]

Niskofrekventnom spektroskopijom u osnovnom stanju u temperaturnom području 1.6 K do 4 K [30] (vidi sliku 4.1) utvrdili smo postojanje širokih môdova, kod kojih se parametar oblika ne mijenja bitno ($1 - \alpha$) ≈ 0.8 . Nadalje, intenzitet titranja je konstantan ili raste s padom temperature, a tipična vrijednost se zavisno o uzorku kreće u rasponu 10^6 – 10^9 . Vrijednost dielektrične konstante i parametra oblika potvrđuju postojanje vala gustoće spina slabo zapetog za nečistoće (poglavlje 2.2.2). Konačno, srednje

relaksacijsko vrijeme titranja prati temperaturnu aktivaciju otpora, što smo predvidjeli u poglavlju 2.1.2.

Svojstva, koja smo izmjerili dakle pripisujemo relaksaciji fazona na nasumično raspoređenim nečistoćama, a disipaciju njegovom međudjelovanju sa slobodnim elektronima. Naime široki môdovi posljedica su široke distribucije relaksacijskih vremena. Dielektrični odziv posljedica je aktivacije između različitih metastabilnih stanja koja odgovaraju lokalnoj promjeni faze zapetog vala gustoće u nasumičnom potencijalu. Činjenica da je energetska skala za visine barijera bliska aktivacijskoj energiji slobodnih čestica, nađenoj u mjerenju vodljivosti, pokazuje bitan utjecaj zasjenjenja slobodnih elektrona na dielektrični odziv vala gustoće.

Postojanje fazona potvrđuju također rezultati mjerenja relaksacije spin-rešetka u NMR mjerenjima [33].

4.2 Karakteristična svojstva sumjerljivog vala gustoće spina: $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$

Kao primjer sistema sa sumjerljivim valom gustoće spina izdvojit ćemo $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ materijal. Radi se o kvazijednodimenzionalnom sistemu, kod kojeg najveća vodljivost postoji duž a osi. Otpor ispod sobne temperature polako pada do otprilike 120 K, a onda počinje rasti [34]. Porast je posljedica $4k_F$ potencijala kojeg povezujemo s postojanjem lagane dimerizacije rešetke (u stehiometrijski određenoj četvrt-popunjenoj vrpici se otvara pseudogap tako da se sistem može promatrati kao sistem s efektivno polupopunjenom vrpcom). Na temperaturi $T_C = 12.5$ K postoji vrh u aktivacijskoj energiji, što interpretiramo kao znak faznog prijelaza u osnovno stanje vala gustoće spina.

Magnetski moment po spinu za taj materijal iznosi $(0.14)\mu_B$ [35], što je blisko vrijednosti za val gustoće spina (poglavlje 2.1.3), konkretno vrijednosti za val gustoće spina u Bechgaardovim solima. Ipak ta vrijednost je nešto veća te su svojstva osnovnog stanja u tom materijalu nešto bliža antiferomagnetskom uređenju lokaliziranih spinova. Nadalje, valni vektor uređenja $Q = (1/2, 1/4, 0)$ je sumjerljiv, a njegova komponenta u a vodljivom smjeru znači da je red sumjerljivosti $N = 4$. Posebno treba naglasiti dvije činjenice. Kao prvo, taj vektor uređenja jako je blizak onom za Bechgaardove soli, osim što je postignuta sumjerljivost. Kao drugo, ispod temperature faznog prijelaza u val gustoće spina T_C $4k_F$ fluktuacije dovode do faznog prijelaza u rešetki. Taj prijelaz ima dvostruku periodičnost rešetke, te inicira nastanak vala gustoće naboja, s redom sumjerljivosti $N = 2$ [36].

Najniža vrijednost električnog polja praga E_T iznosi oko 1 V/cm i nalazi se na 10 K [34]. Prema temperaturi faznog prijelaza T_C električno polje praga raste, što objašnjavamo slabim zapinjanjem na nečistoće, slično kao u slučaju Bechgaardovih soli (poglavlje 2.2.2). Istovremeno blago raste i relativni učinak kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0|_{2E_T}$.

Nadalje, električno polje praga naglo raste i prema niskim temperaturama, usporedno s naglim porastom relativnog učinka, a najveća vrijednost izmjerena je na 4.2 K i iznosi 30 V/cm. To ponašanje je u suprotnosti s modelom klizanja vala gustoće, pa pretpostavljamo da se mehanizam klizanja zamrzava, a neki novi mehanizam kolektivne vodljivosti postaje dominantan. Tako veliko električno polje praga očekivali bi u sistemima sa sumjerljivim zapinjanjem (poglavlje 2.2.1), a s druge strane zbog reda sumjerljivosti $N = 4$, teorijski ne očekujemo zapinjanje na sumjerljiv potencijal rešetke (poglavlje 2.2.2). Međutim, postojanje vala gustoće naboja reda sumjerljivosti $N = 2$ koji je nužno zapet na rešetku moglo bi objasniti veliko električno polje praga kao posljedicu činjenice da je $N = 4$ val gustoće spina ipak sumjerljivo zapet na potencijal rešetke i to posredno preko vezanja na $N = 2$ val gustoće naboja. Slično objašnjenje primjenili smo i u sistemu s dva vala gustoće naboja reda sumjerljivosti $N = 2$ i $N = 4$ u sistemu $(\text{DCNQI})_2\text{Li}$ [37].

S druge strane, niskofrekventna dielektrična spektroskopija u osnovnoj fazi [38] pokazala je postojanje širokih môdova $((1 - \alpha) \approx 0.6)$. Taj rezultat ukazuje na slabo zapinjanje na nečistoće (poglavlje 2.2.2) umjesto na sumjerljivo zapinjanje (poglavlje 2.2.1).

Red veličine intenziteta titranja iznosi 10^4 , a vrijednost mu pada prema niskim temperaturama. Prema niskim temperaturama broj pobuđenja pada. Neobično mala vrijednost intenziteta titranja u odnosu na one izmjerene za valove gustoće spina u Bechgaardovim solima mogla bi biti posljedica jakog sumjerljivog zapinjanja u tom materijalu. S druge strane, srednje relaksacijsko vrijeme titranja prati temperaturnu aktivaciju otpora, što smo predvidjeli u poglavlju 2.1.2 i što je jednako situaciji u Bechgaardovim solima iznad $T = 2$ K.

Rezultati mjerenja relaksacije spin-rešetka u NMR mjerenjima [33] nisu potvrdili postojanje fazona, što bi ukazivalo da fazon nije dominantno pobuđenje s kojim sistem odgovara na vanjsku smetnju u NMR mjerenju. Uzrok može biti u jakom zapinjanju fazona za pozadinu, što bi ukazivalo na sumjerljivo zapinjanje.

Vidimo da u promatranom materijalu postoji nekoliko kontradiktornih podataka o tipu zapinjanja za pozadinu. Jedno moguće objašnjenje moglo bi se dati na osnovi poznavanja temperaturne ovisnosti vodljivosti i susceptibilnosti u osnovnoj fazi. Naime, ta ovisnost nije Arrheniusova, kao

što se očekuje u osnovnom stanju vala gustoće spina, gdje model predviđa postojanje procjepa u elektronskom energetsom spektru. Matsunaga *et al.* [39] zato su predložili postojanje energija pobuđenja manjih od tog procjepa. U procjepu bi se dakle trebala nalaziti energetska stanja, preko kojih bi val gustoće mogao odgovarati kratkovalnim pobuđenjima. Pošto su takva energetska stanja najvjerojatnije povezana s nasumično raspoređenim nečistoćama, raspored relaksacijskih vremena bi bio širok, a parametar uređenja manji od 1. U skladu s tom činjenicom, a sukladno s interpretacijom u Bechgaardovim solima, možemo pretpostaviti da je novi mehanizam kolektivne vodljivosti ispod 10 K vezan za kratkovalna pobuđenja vala gustoće spina preko tih energetskih stanja. Kako bi raščistili situaciju, u planu su dodatna mjerenja dielektrične funkcije.

4.3 Karakteristična svojstva nekolinearnog antiferomagnetskog uređenja : κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl

U ovom poglavlju diskutirat ćemo samo ponašanje osnovnog môda u materijalu κ -ET-Cl, môda koji je zajednički za oba mjerena monokristala.

Postojanje kolektivne vodljivosti svojstvo je osnovne faze s valom gustoće spina, nastale od itinerantnih elektrona. S druge strane, magnetski moment po dimeru u rasponu $(0.4-1.0)\mu_B$, te poluvodičko ponašanje otpora od same sobne temperature svojstva su koja ukazuju da je osnovno antiferomagnetsko stanje formirano od pretežno lokaliziranih elektrona.

Prvo naglašavamo da se parametri koji opisuju mehanizam kolektivne i jednočestične vodljivosti ponašaju bitno različito u dva temperaturna područja, između temperature faznog prijelaza $T_C = 22$ K i 13 K te između 13 K i 4 K.

Električno polje praga E_T i relativni učinak kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0|_{2E_T}$ imaju kvalitativno slično ponašanje kao za materijal (TMTTF)₂Br, uključujući i apsolutnu vrijednost električnog polja praga reda veličine 400 mV/cm. Ta vrijednost je tipična za sisteme u kojima se javlja sumjerljivo zapinjanje vala gustoće spina (poglavlje 2.2.1). Prema temperaturi faznog prijelaza električno polje praga raste što je u skladu s modelom za slabo zapinjanje na nečistoće [21], dok je relativni učinak kolektivne vodljivosti jako mali. S druge strane, istovremeni porast električnog polja praga i relativnog učinka kolektivne vodljivosti s padom temperature ispod 13 K ne može se objasniti u okviru modela klizanja vala gustoće. To ukazuje da se mehanizam klizanja zamrzava, a neki

drugi mehanizam kolektivne vodljivosti postaje dominantan. Znajući da se na temperaturama oko 10 K mijenja temperaturna ovisnost vodljivosti iz Arrheniusovog u *variable-range hopping* ponašanje, situaciju možemo povezati s onom u Bechgaardovim solima ispod 2 K. U slučaju Bechgaardovih soli val gustoće spina odgovara na vanjsko električno polje preko formiranja parova faznih vrtloga [32], dakle s kratkovalnim pobuđenjima.

Nadalje, intenzitet titranja, čija vrijednost je reda veličine 10^3 , izrazito je manji od očekivanog za sisteme s valom gustoće spina (poglavlje 2.1.2). Intenzitet titranja pada prema niskim temperaturama. Iznad 13 K odziv je širok s parametrom oblika $(1 - \alpha) \approx 0.8$, što je tipično za zapinjanje fazona na nečistoće (poglavlje 2.2.2). Srednje relaksacijsko vrijeme titranja τ_0 prati toplinsku aktivaciju otpornosti u temperaturnom području 32 K - 25 K, a saturira se ispod temperature faznog prijelaza $T_C = 22$ K. To nam sugerira da ispod te temperature elektroni više ne mogu efektivno zasjenjivati pobuđenja osnovnog stanja.

Neobična svojstva dielektričnog odziva mogu se objasniti ako uzmemo u obzir karakteristike materijala dobivene u magnetskim mjerenjima. Da podsjetimo, uz dugodosežno nekolinearno antiferomagnetsko uređenje, pojavljuju se i domene u feromagnetskom uređenju, koje pripadaju kratkodosežnom uređenju. Pošto su u našem slučaju elektroni u kondenzatu nosioci spina i naboja, očekujemo da će raspodjela naboja pratiti onu spinsku. Promjene faze su za razliku od valova gustoće slabo zapetih za nečistoće lokalizirane u prostoru, a pošto je naš sistem dvodimenzionalan, suočit ćemo se s pojavom domenskih zidova naboja. Naglasimo da za razliku od razmatranja u poglavlju 2.3, u ovom slučaju pojava domenskih zidova nije posljedica jakog zapinjanja nego feromagnetskog uređenja sistema. Odziv je dakle prirodno pripisati kratkovalnim pobuđenjima domenskih zidova naboja, a ne fazonima. U tom slučaju imamo široku raspodjelu relaksacijskih vremena pošto raspored domenskih zidova naboja ne mora biti pravilan, a njihov oblik jednak. Nekoliko redova manji intenzitet vjerovatno je posljedica manjeg broja pobuđenja u takvom osnovnom stanju.

Možemo definirati karakterističnu dimenziju domenskog zida kao dužinu u kojoj dolazi do promjene spinske orijentacije, odnosno 2π promjena faze od modulacije naboja. Pomoću činjenice da je za razliku od oba prethodna sistema u diskusiji, u ovom materijalu ispod temperature prijelaza $T_C = 22$ K srednje relaksacijsko vrijeme titranja konstantno, možemo procijeniti karakterističnu dimenziju domenskog zida. Naime u slučaju konstantnog srednjeg relaksacijskog vremena zaključujemo da ne postoji dovoljan broj slobodnih elektrona, koji bi zasjenjivali pobuđenja domenskog zida. Možemo dakle pretpostaviti da na T_C imamo jedva jedan slobodni elektron po karakterističnoj dimenziji domenskog zida.

Proračun započinjemo računanjem gustoće elektrona na sobnoj temperaturi

$$\rho(273\text{K}) = \frac{N_{\text{el}}(273\text{K})}{V} = \frac{N_{\text{ET}}q}{abc} \quad (4.1)$$

gdje su N_{el} broj elektrona, a $N_{\text{ET}} = 8$ broj molekula ET u jediničnoj ćeliji, $q = \frac{1}{2}$ broj elektrona po molekuli ET, V volumen jedinične ćelije, a a , b i c parametri rešetke. Uvrštavajući dimenzije rešetke (poglavlje 1.1) za gustoću elektrona dobivamo $\rho(273\text{K}) = 1.2 \times 10^{27}\text{m}^{-3}$. Vodljivost je proporcionalna broju slobodnih čestica, a vodljivost se između sobne temperature i 22 K smanji za pet redova veličine. Tako možemo na 22 K računati na prosječnu gustoću elektrona $\rho(22\text{K}) = 1.2 \times 10^{22}\text{m}^{-3}$. Iz te gustoće treba naći karakteristični prostor pojedinog elektrona, a to možemo učiniti na dva načina:

1. Linearnim razmatranjem pretpostavljamo da se elektron može kretati uzduž dobro definiranog lanca presjeka S . Takav način razmatranja je uobičajan kod proračuna Lee-Rice domene. U tom slučaju karakteristična dužina koju zauzima jedan elektron unutar tog lanca iznosi

$$l = \frac{1}{\lambda} = \frac{L}{N} = \frac{V}{NS} = \frac{1}{S\rho} \quad (4.2)$$

gdje je N broj elektrona u lancu dužine L , presjeka S i volumena V . Ako za presjek uvrstimo $S = \frac{b}{2}\sqrt{ac}$ za karakterističnu dužinu dobivamo $l = 54\mu\text{m}$.

2. Plošnim razmatranjem pretpostavljamo da se elektron može kretati unutar dobro definirane ravnine debljine L . Takav način razmatranja je prirodniji kod razmatranja dvodimenzionalnog sistema. U tom slučaju karakteristična ploha koju zauzima jedan elektron unutar te ravnine iznosi

$$s = \frac{1}{\sigma} = \frac{S}{N} = \frac{V}{NL} = \frac{1}{L\rho} \quad (4.3)$$

gdje je N broj elektrona u ravnini površine S , debljine L i volumena V . Ako za debljinu ravnine uvrstimo $L = \frac{b}{2}$ za karakterističnu plohu dobivamo $s = 0.056\mu\text{m}^2$. Karakterističnu plohu i dužinu možemo povezati izrazom $s = \pi l^2$, pa tako dobivamo $l = 0.13\mu\text{m}$.

Dakle, procijenjujemo da je karakteristična dimenzija pojedinog domenskog zida u rasponu $L_{\text{WF}} = 0.1\text{--}50 \mu\text{m}$.

Sada se možemo vratiti i na *variable-range hopping* ovisnost jednočestične vodljivosti ispod 10 K koju smo spomenuli u poglavlju 3.4.1. Polazeći od pretpostavke da se promjena mehanizma vodljivosti na 10 K pojavljuje

u situaciji kad je gustoća elektrona jednaka gustoći nečistoća, možemo procijeniti prosječnu udaljenost među nečistoćama. Pošto se vodljivost između sobne temperature i 10 K smanji za sedam redova veličine, prosječna gustoća elektrona na 10 K je $\rho(10\text{K}) = 1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Kao i prije provest ćemo plošno razmatranje karakterističnoga prostora elektrona odnosno nečistoće i dobiti za prosječnu udaljenost $l = 1.3\mu\text{m}$. Uvrštavajući tu vrijednost u izraz (3.18), za energetska-volumensku gustoću nečistoća dobivamo $n_i(E_F) = 7.3 \times 10^{37} \text{ 1/Jm}^3$.

Temperaturu na kojoj val gustoće spina više neće biti zasjenjen slobodnim naboja možemo procijeniti i na sljedeći način. Znajući da efektivnu dužinu vala gustoće spina u jednoj dimenziji opisuje izraz [40]

$$L_{\text{VG}} \approx \frac{\pi}{6} \left(\frac{\hbar v_F}{eE_T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

gdje je $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ Planckova konstanta, a $v_F \approx 10^5 \text{ m/s}$ brzina elektrona na Fermijevoj plohi, na $T = 10 \text{ K}$ za $E_T \approx 15 \text{ V/m}$ dobivamo $L_{\text{VG}} = 2.1\mu\text{m}$. Ta vrijednost vrlo je blizu procjeni prosječne udaljenosti dvaju elektrona na 10 K $l = 1.3\mu\text{m}$ u okviru plošnog razmatranja. Dakle, ukoliko se izraz (4.4) može generalizirati, na toj temperaturi očekujemo promjenu mehanizma kolektivne vodljivosti, kao što je i zamijećeno. Ta temperatura bliska je temperaturi na kojoj dolazi do promjene temperaturne ovisnosti vodljivosti iz Arrheniusa u *variable-range hopping* $T = 13 \text{ K}$, što je ponovo usporedivo s promjenom koja se događa ispod 2 K u Bechgaardovim solima. S druge strane, temperaturno neovisno srednje relaksacijsko vrijeme titranja τ_0 sugerira nam da elektroni više ne mogu efektivno zasjenjivati pobuđenja osnovnog stanja već ispod 22 K. Razlika između te dvije temperature nije začuđujuća, ukoliko uvažimo da se radi o vrlo grubim procjenama.

Smanjivanje intenziteta titranja prema niskim temperaturama može se objasniti očekivanim smanjivanjem broja domena, pa time i broja domenskih zidova naboja, koji su odgovorni za dielektrični odziv. Pošto je dielektrični môd širok, pretpostavljamo da su domenski zidovi zapeti na nasumično raspoređene nečistoće u uzorku. Ispod 13 K uz smanjivanje intenziteta titranja suočavamo se i s povećanjem parametra oblika, koji teži prema vrijednosti 1, tipičnoj za sumjerljivo zapinjanje. To se može objasniti smanjivanjem broja domena i povećavanjem njihove površine iznad neke kritične veličine, kod koje njihov oblik postaje pravilan. Tada se jedna domena proteže preko nekoliko nečistoća te njena granica ne ovisi više toliko o njihovom nasumičnom rasporedu. Treba zamijetiti i da se ta promjena događa istovremeno s porastom električnog polja praga E_T i relativnog učinka kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0|_{2E_T}$.

Sveukupno, pristup objašnjenju osnovne faze u ovom materijalu u kojem pretpostavljamo da val gustoće spina odgovara na pobuđenja preko domenskih zidova, dobro opisuje eksperimentalne podatke dobivene tehnikom dielektrične spektroskopije. S druge strane, procjena karakteristične duljine vala gustoće spina kojeg formiraju itinerantni elektroni, koja je dobivena iz izraza (4.4) također se relativno dobro slaže s eksperimentalnim očekivanjima.

4.3.1 Objašnjenje dodatnih svojstava

Na kraju ćemo još diskutirati ponašanje drugog môda u materijalu κ -ET-Cl, koji se pojavljuje samo u drugom monokristalu.

Već smo prije spomenuli da Curie-Weissovü zavisnost u anizotropiji susceptibilnosti, te nelinearni magnetski doprinos na visokim temperaturama ne možemo pripisati spinovima na molekulama ET. Zajedno s postojanjem dodatnog dielektričnog môda jedna mogućnost za objašnjenje tog fenomena su spinovi na Cu^{2+} atomima. Osnovno stanje atoma bakra je nemagnetiziran oblik Cu^{1+} , ali su već i neke prethodne publikacije izvještavale o postojanju manjeg udjela magnetiziranog oblika Cu^{2+} , čija je koncentracija zavisna o prepri uzorka [41, 42, 43].

Sažetak

Mjerali smo temperaturnu ovisnost otpora između sobne temperature i 4.2 K te nelinearnu vodljivost i niskofrekventnu dielektričnu relaksaciju u osnovnoj fazi organskog materijala κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

Prethodna magnetska mjerenja na tom materijalu utvrdila su da je temperatura faznog prijelaza $T_C = 22$ K. Ispod te temperature stabilizira se sumjerljivi val gustoće spina s blago nagnutim spinovima. To osnovno stanje smo nazvali nekolinearno antiferomagnetsko uređenje. Konkretno, uspostavlja se antiferomagnetsko uređenje s lakom osi paralelnom b osi, a spinovi su lagano nagnuti u smjeru c osi, te time stvaraju konačni feromagnetski moment. Unutar feromagnetskog uređenja stvara se domenska struktura. Izmjeren magnetski moment po spinu iznosi $0.4 - 1.0\mu_B$, što ukazuje na jaku lokalizaciju elektrona. To je u skladu s ponašanjem otpora uzorka, koji raste od sobne temperature prema Arrheniusovom zakonu, a aktivacijska energija se snižavanjem temperature povećava. Fazni prijelaz možemo povezati s pojavom jasnog vrha u vrijednosti aktivacijske energije na 20 K. Ispod 10 K dolazi do saturacije u promjeni otpora, a ponašanje ispod te temperature može se opisati *variable-range hopping* ovisnošću. Uočili smo još i histerezu u ponašanju otpora između 10 K i 25 K.

U osnovnoj fazi mjerili smo električnu vodljivost u ovisnosti o istosmjernom električnom polju. Povećanje vodljivosti iznad konačnog električnog polja praga ukazuje na postojanje kolektivnog kanala vodljivosti vala gustoće spina. Na otprilike 13 K električno polje praga ima minimalnu vrijednost. Njegovo povećanje prema temperaturi faznog prijelaza može se razumjeti u okviru standardnog modela klizanja vala gustoće spina uz slabo zapinjanje na nečistoće. S druge strane, povećanje električnog polja praga prema niskim temperaturama, uz istovremeno nagli porast relativnog učinka kolektivne vodljivosti pripisujemo uspostavi novog mehanizma kolektivne vodljivosti preko domenskih zidova. Ta se promjena odvija istovremeno s promjenom temperaturnog ponašanja vodljivosti iz Arrheniusovog u *variable-range hopping*, kao što se to događa i kod Bechgaardovih soli ispod 2 K. Ta činjenica sugerira postojanje stanja unutar procjepa, preko kojih bi

val gustoće mogao odgovarati. Pošto su ta energetska stanja povezana s nasumično raspoređenim nečistoćama, pobuđenja bi bila kratkovalna.

U osnovnoj fazi mjerili smo i kompleksnu dielektričnu funkciju. U rezultatima su opažene razlike za prvi i drugi monokristal, pošto se u prvom pojavljuje jedan, a u drugom dva dielektrična mōda. Široki mōd (s širokom raspodjelom relaksacijskih vremena) postoji u oba monokristala, dok se uzak Debyeov pojavljuje samo u drugom. Pošto se u drugom monokristalu radi o dva bliska mōda, a općenito su mōdovi slabog intenziteta, razvili smo novu metodu kompleksne analize dielektrične funkcije.

Rezultati za prvi mōd pokazuju da srednje relaksacijsko vrijeme iznad temperature faznog prijelaza $T_C = 22$ K prati temperaturnu ovisnost otpornosti, a ispod te temperature se saturira. Intenzitet titranja iznosi oko $\Delta\varepsilon \approx 10^3$, što je nekoliko redova veličine manje od tipičnih vrijednosti za dugovalna, fazonska pobuđenja vala gustoće. Temperaturno ponašanje je isto tako neuobičajeno, jer mu snižavanjem temperature vrijednost pada. Naime, kod nesumjerljivog vala gustoće spina, recimo kod Bechgaardovih soli, intenzitet titranja je konstantan ili raste s padom temperature. Parametar oblika iznad 13 K iznosi $(1 - \alpha) \approx 0.7$, a ispod 13 K doživljava porast vrijednosti prema 1. Parametri drugog mōda imaju slično ponašanje, osim što je intenzitet titranja manji, a parametar oblika u cijelom temperaturnom području osnovne faze ima vrijednost 1.

Svojstva dielektrične relaksacije povezali smo s već poznatim svojstvima materijala, utvrđenim magnetskim mjerenjima. Domenske zidove u spinu povezujemo s domenskim zidovima naboja, čija kratkovalna pobuđenja povezujemo s dielektričnim odgovorom. Na temperaturama iznad 13 K domene su brojne, a domenski zidovi zapeti za nasumično raspoređene nečistoće, pa je zato mōd širok, a parametar oblika manji od 1. Ispod te temperature domene postaju toliko velike, da se protežu preko više nečistoća i njihov oblik i raspored, kao i raspored domenskih zidova ne ovisi više toliko o rasporedu nečistoća. Njihov raspored postaje pravilan, a parametar oblika se povećava na 1. Važno je zamijetiti da se ta promjena događa istovremeno s promjenom mehanizma kolektivne vodljivosti i promjenom ponašanja jednočestične vodljivosti u *variable-range hopping* ovisnost. U cijelom pak temperaturnom području sa snižavanjem temperature broj domenskih zidova pada, što povlači za sobom i pad intenziteta titranja. Nekoliko redova manji intenzitet od onog karakterističnog za nesumjerljive valove gustoće spina, vjerovatno je posljedica manjeg broja pobuđenja u osnovnom stanju.

Iz činjenice da se srednje relaksacijsko vrijeme saturira ispod temperature faznog prijelaza zaključujemo da zasjenjenje domenskih zidova od strane slobodnih elektrona nije efikasno u osnovnom stanju. Na osnovi gustoće slobodnih elektrona na temperaturi faznog prijelaza možemo procijeniti

karakterističnu dimenziju domenskog zida na toj temperaturi, a ona iznosi u okviru dvodimenzionalnog razmatranja $0.13\mu\text{m}$.

Rezultate drugog môda povezali smo s anomalnim magnetskim doprinosom i Curie-Weissovom zavisnošću magnetske susceptibilnosti te ih pripisali spinovima na magnetski aktivnim Cu^{2+} atomima.

Svojstva istraživanih sistema usporedili smo s dva druga materijala, Bechgaardovim solima s nesumjerljivim valom gustoće spina i $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ s sumjerljivim valom gustoće spina.

U Bechgaardovim solima opaža se klasičan primjer nesumjerljivog vala gustoće spina. Njega formiraju itinerantni elektroni, što se vidi iz činjenice da magnetski moment po spinu iznosi samo $0.08\mu_B$. U temperaturnom području iznad otprilike 2 K, on je zapet na nečistoće, a njegova pobuđenja su dugovalna, tj. fazoni. U skladu sa standardnim modelom imamo dakle malo električno polje praga, veliki konstantni intenzitet titranja, te parametar oblika manji od 1.

U $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ lokalizacija elektrona je nešto veća (magnetski moment po spinu iznosi $0.14\mu_B$), a u osnovnom stanju se formira sumjerljiv val gustoće spina reda sumjerljivosti $N = 4$. On je preko dodatnog vala gustoće naboja $N = 2$ sumjerljivo zapet na pozadinu. Električno polje praga je kao što očekujemo veliko, no parametar oblika je manji nego što bi očekivali kod sumjerljivog zapinjanja. Temperaturna ovisnost vodljivosti i susceptibilnosti sugerira postojanje stanja unutar procjepa (slično kao u $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ za temperature ispod 13 K i kao u Bechgaardovim solima za temperature ispod 2 K), preko kojih bi val gustoće mogao odgovarati kratkovalnim pobuđenjima i davati dobivene vrijednosti parametara.

Sva ta tri sistema pokrivaju široko područje pojavljivanja vala gustoće spina, od slučaja posve itinerantnih elektrona i fazonskih pobuđenja u Bechgaardovim solima do jako lokaliziranih elektrona i pobuđenja domenskih zidova u $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$.

Summary

We have performed measurements of the DC resistivity in the temperature range between 300 K and 4.2 K and the non-linear conductivity and the low-frequency dielectric relaxation in the ground state of the organic material κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

Previous magnetic measurements have established that the phase transition temperature is $T_C = 22$ K. Below this temperature a commensurate spin density wave with a very small canting of spins is stabilised. The antiferromagnetic spins are canted by an angle of 6×10^{-2} degrees from b axis in such a way that the vector of ferromagnetic moment is aligned along the c axis. The ferromagnetic crystal is naturally divided into domains with equivalent spin configurations. The measured magnetic moment per spin amounts to $0.4 - 1.0\mu_B$, what indicates the strong electron localisation. This is in accordance with the DC resistivity behaviour, which increases below room temperature according to the Arrhenius law, with the activation energy whose value becomes significantly larger below 100 K. We can identify the phase transition with the appearance of a clear peak in the value of the activation energy at 20 K. Below 10 K, the resistivity change starts to level off, and its temperature dependance can be described by the variable range hopping mechanism. We have also observed a hysteresis in the resistivity behaviour between 10 K and 25 K.

In the ground state we have measured the electrical conductivity as the function of DC electrical field. The increase of the conductivity above a finite electrical threshold field suggests the existence of the collective conductivity channel, associated with the spin density wave. At about 13 K, the electrical threshold field has a minimum value. Its increase toward the temperature of phase transition can be understood in the frame of the standard model of the sliding spin density wave, weakly pinned to randomly distributed impurities. On the other hand, the increase of the electrical threshold field toward lower temperatures, with a concomitant rapid increase of the collective conductivity, might be ascribed to a new mechanism of collective conduction associated with domain walls creation. This change in the

collective conduction at 13 K happens concomitantly with the change of temperature behaviour of the DC single-particle conductivity from the Arrhenius to the variable range hopping behaviour. A similar crossover has been observed also in of the Bechgaard salts below about 2 K. This fact suggests the existence of energy states inside the gap, which might be associated with randomly distributed impurities. The collective excitations are then expected to be the shortwave.

In the ground state we have also performed measurements of the complex dielectric function. We have noticed a difference in the results obtained for first and second monocrystal. That is, one and two dielectric modes were observed in first and second monocrystal, respectively. The broad mode (with a wide distribution of relaxation times) has been observed in both monocrystals, while a narrow Debye mode has appeared only in the second one. We have developed a new method of complex analysis of the dielectric function to be able to distinguish two relaxation modes with weak intensities, which are closely situated in the frequency domain.

The results for the first mode show that the mean relaxation time above the temperature of phase transition $T_C = 22$ K follows the temperature dependence of DC resistivity, but below this temperature levels off. The relaxation strength amounts to about $\Delta\varepsilon \approx 10^3$, which is a few orders of magnitude smaller than the typical value for longwave, phason excitations of the density wave. The temperature dependence is also unusual, that is the relaxation strength decreases with decreasing temperature. For incommensurate spin density waves, like the one in Bechgaard salts, the relaxation strength is temperature independent or increases with decreasing temperature. The value of the shape parameter above 13 K is $(1 - \alpha) \approx 0.7$, and it increases toward 1 below 13 K. The parameters of the second mode show the similar behaviour, except for the relaxation strength being smaller and the shape parameter being 1 in the whole temperature range measured.

We have interpreted observed features of the dielectric relaxation keeping in mind the properties of the ground state obtained in the magnetic measurements. We have associated domain walls in the spin with charge domain walls, which shortwave excitations are responsible for the dielectric response. At temperatures above 13 K domains are numerous, and domain walls are pinned to randomly arranged impurities, which give rise to broad mode with shape parameter smaller than 1. On lowering the temperature, domains grow in size and below about 13 K become so large, that they stretch over larger number of impurities, so that their shape and distribution, as well as the distribution of domain walls are no longer related to the distribution of impurities. The domain distribution becomes regular and the shape parameter increases to 1. It is important to note that this change appears

concomitantly with the change of the mechanism of collective conductivity and with the change of behaviour of the single-particle conductivity from the Arrhenius into the variable range hopping dependence. In the whole temperature range, the number of domain walls decreases concomitantly with the temperature decrease, which results in a gradual decrease of the relaxation strength magnitude. The fact that the mode intensity is a few orders of magnitude smaller than the one characteristic for incommensurate spin density waves is probably the result of the smaller number of shortwave excitations in the ground state.

The fact that the mean relaxation time saturates below the temperature of the phase transition tells us that the screening of domain walls by quasi-particle excitations across the gap is no longer effective in the ground state. Knowing quasi-particle density at the temperature of the phase transition we can estimate the domain wall length at this temperature. In the framework of the two-dimensional consideration we get $0.13\mu\text{m}$.

We have associated the results of the second mode with the anomalous magnetic contribution and Curie-Weiss dependence of the magnetic susceptibility, and assigned them to spins at magnetically active Cu^{2+} sites.

We have compared the features of κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ system with two other compounds: the Bechgaard salts ((TMTSF) $_2\text{PF}_6$ and (TMTSF) $_2\text{AsF}_6$) and (TMTTF) $_2\text{Br}$, in which the incommensurate spin density wave and commensurate spin density wave are established, respectively.

Classical example of incommensurate spin density wave appears in the Bechgaard salts. It is formed by itinerant electrons, what is supported by the fact that magnetic moment per spin amounts to only $0.08\mu_{\text{B}}$. In the temperature range above about 2 K spin density wave is weakly pinned to randomly distributed impurities and its excitations are longwave, that is phasons. In agreement with the standard model we have observed a small electrical threshold field, a large and temperature independent relaxation strength and a shape parameter smaller than 1.

In (TMTTF) $_2\text{Br}$ localisation of electrons is somewhat stronger (magnetic moment per spin amounts to $0.14\mu_{\text{B}}$), and in the ground state a commensurate spin density wave is formed with the commensurability order of $N = 4$. We suggest that it might be pinned by commensurability to the background lattice in the second order due to the coupling with the coexistent $N = 2$ charge density wave. The electrical threshold field is, as expected, large, however the shape parameter is smaller than expected for commensurate pinning. The temperature dependence of DC conductivity and susceptibility suggest the existence of states inside the gap, similarly as observed in κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ at temperatures below 13 K and

also in the Bechgaard salts at temperatures below 2 K. This observation again suggests that the density wave could respond with shortwave excitations like phase vortex or domain wall pairs and give the parameters as they were obtained.

All three systems cover the wide range of spin density wave appearance, from the limit of completely itinerant electrons and phason excitations in the Bechgaard salts to the opposite limit of strongly localised electrons and domain wall excitations in the κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

Bibliografija

- [1] D. Jérôme and H.J. Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).
- [2] *Organic conductors, Fundamentals and applications*, Ed. J.-P. Farges, (Mackel Dekker, Inc., New York 1994), ISBN 0-8247-9216-5.
- [3] K. Kanoda, *Hyper. Inter.* **104**, 235 (1997).
- [4] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini and M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1992), ISBN 0-13-640566-5.
- [5] L.I. Buravov, N.D. Kushch, V.A. Merzhanov, M.V. Osherov, A.G. Khomenko and E.B. Yagubskii, *J. Phys. I France* **2**, 1257 (1992).
- [6] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pryka, D.M. Watkins, J.M. Kammers, S.J. Boryschuk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
- [7] M. Schiller, Diplomarbeit, 3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart (1997).
- [8] U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, J.M. Williams, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa and M.-H. Whangbo, *Physica C* **174**, 475 (1991).
- [9] M. Kubota, G. Saito, H. Ito, T. Ishiguro and N. Kojima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284**, 367 (1996).
- [10] T. Nakamura, T. Nobutoki, T. Takahashi, G. Saito, H. Mori and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 4110 (1994).

-
- [11] U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams and V. M. Hitsman, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 840 (1992).
- [12] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1174 (1995).
- [13] T. Takahashi, Y. Maniwa, H. Kawamura, K. Murata and G. Saito, *Synth. Met.* **19**, 225 (1987).
- [14] M. Pinterić, M. Miljak, N. Biškup, O. Milat, I. Aviani, S. Tomić, D. Schweitzer, W. Strunz and I. Heinen, *Eur. Phys. J. B*, **11**, 217 (1999).
- [15] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys Rev B* **B**, 15522 (1995).
- [16] M. Miljak *et al.* , unpublished.
- [17] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [18] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [19] G. Grüner, *Rev. Modern Physics* **66**, 1 (1994).
- [20] A. Virosztek and K. Maki, *Phys. Rev. B* **37**, 2028 (1988).
- [21] S. Tomić, J.R. Cooper, W. Kang, D. Jérôme and K. Maki, *J. Phys I France* **1** 1603 (1991).
- [22] M. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. London A* **223**, 296 (1954).
- [23] G. Grüner, *Rev. Modern Physics* **60**, 1129 (1988).
- [24] M. Pinterić, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb (1997).
- [25] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom 1995), ISBN 0-521-43224-3.
- [26] P.A. Lee, T.M. Rice and P.W. Anderson, *Solid State Commun.* **14**, 703 (1974).
- [27] R.J. Cava, R.M. Fleming, P. Littlewood, E.A. Rietman, L.F. Schneemeyer and R.G. Dunn, *Phys. Rev B* **30**, 3228 (1984).

- [28] K. Maki and A. Virosztek, *Phys. Rev. B* **41**, 655 (1990).
- [29] Y.T. Tseng, G.X. Tessema and M.J. Skove, *Phys. Rev. B* **48**, 4871 (1993).
- [30] T. Vuletić, D. Herman, N. Biškup, M. Pinterić, A. Omerzu, S. Tomić and M. Nasagawa, *J. Phys. IV France* **9**, Pr10-275 (1999).
- [31] Y.M. Kim, G. Mihály, H.W. Jiang and G. Grüner, *Synth. Met.* **70**, 1287 (1995).
- [32] K. Maki, *Ferroelectrics* **176**, 353 (1996).
- [33] E. Barthel, G. Quirion, P. Wzietek, D. Jerome, J.B. Christensen, M. Jørgensen and K. Bechgaard, *Europhys. Lett.* **21**, 87 (1993).
- [34] S. Tomić, N. Biškup, S. Dolanski Babić and K. Maki, *Europhys. Lett.* **26** 295 (1994).
- [35] T. Nakamura, T. Nobutoki, Y. Kobayashi, T. Takahashi and G. Saito, *Synth. Met.* **70** 1293 (1995).
- [36] J.P. Pouget and S. Ravy, *Synth. Met.* **85**, 1523 (1997).
- [37] S. Tomić, N. Biškup, M. Pinterić, J.U. von Schütz, H. Schmitt and R. Moret, *Europhys. Lett.* **38**, 219 (1997).
- [38] F. Nad', P. Monceau and J.M. Fabre, *Eur. Phys. J. B* **3**, 301 (1998).
- [39] N. Matsunaga, Y. Hosokawa, H. Iwasaki, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Anzai, T. Nakamura, T. Takahashi and G. Saito, *J. Phys. IV France* **9**, Pr10-243 (1999).
- [40] A. Bjeliš and K. Maki, *Phys. Rev. B* **44**, 6799 (1991).
- [41] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1340 (1996).
- [42] L. K. Montgomery, R. M. Vestal, K. P. Starkey, B. W. Fravel, M. J. Samide, D. G. Peters, C. H. Mielke and J. D. Thompson, *Synth. Met.* **103**, 1878 (1999).
- [43] C. H. Mielke, N. Harrison, D. G. Rickel, A. H. Lacerda, R. M. Vestal and L. K. Montgomery, *Phys. Rev. B* **56**, RC4309 (1997).

Objavljeni članci u znanstvenoj literaturi

1. S. Tomić, N. Biškup, **M. Pinterić**, J.U. von Schütz, H. Schmitt and R. Moret, *Low frequency dielectric response of charge-density wave pinned by commensurability in $(2,5(OCH_3)_2DCNQI)_2Li$* , Europhys. Lett., **38** (3), 219–224 (1997).
2. **M. Pinterić**, S. Tomić, J. U. von Schuütz, *Transport Properties Of Charge-density Wave In The $(2,5(OCH_3)_2DCNQI)_2Li$* , Proceedings of 34th international conference on microelectronics, devices and materials, MIDEM 1998, 99–104 (1998).
3. **M. Pinterić**, M. Prester, S. Tomić, K. Maki, D. Schweitzer, I. Heinen and W. Strunz, *Superconducting State in the Layered Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Br$* , Synth. Metals **103**, 1869–1872 (1999).
4. **M. Pinterić**, N. Biškup, S. Tomić, D. Schweitzer, W. Strunz and I. Heinen, *Collective Charge Response in the Weak Ferromagnetic Phase of κ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Cl$* , Synth. Metals **103**, 1937 (1999).
5. **M. Pinterić**, N. Biškup, S. Tomić and J.U. von Schuütz, *Non-Ohmic Electrical Transport in the Charge-Density Wave State of $(2,5(OCH_3)_2DCNQI)_2Li$* , Synth. Metals **103**, 2185–2186 (1999).
6. **M. Pinterić**, M. Miljak, N. Biškup, O. Milat, I. Aviani, S. Tomić, D. Schweitzer, W. Strunz and I. Heinen, *Magnetic anisotropy and low-frequency dielectric response of weak ferromagnetic phase in κ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Cl$, where BEDT-TTF is Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene*, Eur. Phys. J. B, **11**, 217–225 (1999).
7. **M. Pinterić**, N. Biškup, S. Tomić, D. Schweitzer, W. Strunz and I. Heinen, *The Low-frequency Dielectric Response And Non-linear DC*

- Electrical Transport In κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl*, Proceedings of 35th international conference on microelectronics, devices and materials, MIDEM 1999, 83–88 (1999).
8. T. Vuletić, D. Herman, N. Biškup, **M. Pinterić**, A. Omerzu, S. Tomić and M. Nasagawa, *Single-Particle And Spin-Density Wave Charge Dynamics In (TMTSF)₂PF₆ And (TMTSF)₂AsF₆: A Comparative Overview*, J. Phys. IV France **9**, Pr10-275–Pr10-277 (1999).
 9. S. Tomić, **M. Pinterić**, K. Maki, M. Prester, Đ. Drobac, O. Milat, D. Schweitzer, I. Heinen, W. Strunz, *Out-Of-Plane Superfluid Density Of A Layered Organic Superconductor: The Coherent Josephson Tunneling*, J. Phys. IV France **9**, Pr10-301–Pr10-303 (1999).
 10. **M. Pinterić**, S. Tomić, M. Prester, Đ. Drobac, O. Milat, K. Maki, D. Schweitzer, I. Heinen and W. Strunz, *Probing the order parameter of the layered organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br by AC susceptibility measurements* Phys. Rev. B **61**, 7033–7038 (2000).

Životopis

Rođen sam u Mariboru 1972. godine. Osnovnu školu i gimnaziju završio sam u rodnom gradu. Upisao sam Prirodoslovno-matematički fakultet 1990. godine, a diplomirao 1997. na temi “Niskofrekventni dielektrični odgovor sumjerljivog vala gustoće naboja”. Od te godine stalno sam zaposlen na Fakulteti za gradbeništvo Univerze v Mariboru, kao mladi istraživač, a dio istraživanja, uključujući sva vezana za magistarski rad, obavio sam na Institutu za fiziku u Zagrebu.

Popis slika

U.1	Fazni dijagram za obitelj κ faze (BEDT-TTF) ₂ X kvazi-dvodimenzionalnih materijala. Povećanje omjera efektivnog Coulombskog međudjelovanja i širine vrpce (U_{eff}/W) odgovara smanjenju tlaka na uzorak. Crtkanim područjem označeno je područje u kojem je U_{eff}/W kritičan. [3]	4
1.1	Molekula BEDT-TTF.	6
1.2	Donorski sloj u kristalu. S tankim crticama označeni su bliski S . . . S kontakti između dva različita dimera. [4]	7
1.3	Akceptorski sloj u kristalu. [4]	7
1.4	Prostorni izgled jedinične ćelije.	8
1.5	Relativni otpor $R(T)/R(300\text{K})$ u zavisnosti o temperaturi. [6]	9
1.6	Temperatura supravodljivog prijelaza u zavisnosti o tlaku. [6]	10
1.7	Numerički proračunat izgled vrpce na 127 K. Isprekidana crta označava Fermijev nivo. [8]	11
1.8	Numerički proračunat izgled Fermijeve plohe za polupopunjenu vrpcu na 127 K. [8]	11
1.9	Temperaturna zavisnost ESR molarne magnetske susceptibilnosti. [9]	13
1.10	Temperaturna zavisnost anizotropije susceptibilnosti u ac i bc ravnini. Crta u umetku označava Curie-Weissov fit na anizotropiju susceptibilnosti.	15
1.11	Temperaturna zavisnost anizotropije susceptibilnosti u bc ravnini kroz antiferomagnetski fazni prijelaz na 22 K.	16
1.12	Magnetski moment u zavisnosti o kvadratu polja za magnetsko polje blizu b osi u bc ravnini.	17
1.13	(a) Magnetski moment u zavisnosti o kutu u bc ravnini na tri temperature u normalnoj fazi. Strelicom je označeno postojanje malog, u odnosu na magnetsko polje nelinearnog doprinosa u magnetizaciji. (b) Nelinearni doprinos izmjeren na 77 K prije (Fresh) i nakon (Cycled) temperaturnog cikliranja.	18

1.14	Magnetski moment u zavisnosti o kutu u bc ravnini ispod temperature faznog prijelaza.	19
2.1	Tipičan izgled Havriliak-Negami funkcije za različite vrijednosti $(1 - \alpha)$ (vidi i sliku 3.1).	27
3.1	Tipičan izgled realnog i imaginarnog dijela vodljivosti, koji daju Havriliak-Negami funkciju s različitim vrijednostima $(1 - \alpha)$. Isprekidane crte označavaju imaginarnu vodljivost za slučaj običnog kapaciteta s relativnom dielektričnom konstantnom vrijednosti $\varepsilon(\infty)$ i $\varepsilon(0) = \Delta\varepsilon + \varepsilon(\infty)$ (vidi i sliku 2.1).	38
3.2	Temperaturna zavisnost otpora za prvo hlađenje i prvo grijanje. Umetak pokazuje derivaciju promjene, koja odgovara vrijednosti aktivacijske energije.	41
3.3	Relativna promjena vodljivosti u zavisnosti o električnom polju na šest odabranih temperatura.	42
3.4	Električno polje praga u zavisnosti o temperaturi. Crta odgovara fitu na izraz $E_T(T) = A\exp[-T/T_0] + B$	43
3.5	Relativni učinak kolektivne vodljivosti kod dvostrukog polja praga.	44
3.6	Relativna promjena vodljivosti u zavisnosti o frekvenciji na sedam odabranih temperatura za prvi monokristal.	45
3.7	Cole-Cole plotovi dielektričnog odziva na dvije temperature za prvi monokristal. Crte su fitovi na Havriliak-Negami funkciju.	46
3.8	Realni i imaginarni dio dielektrične funkcije za tri odabrane temperature za prvi monokristal. Crte su fitovi na Havriliak-Negami funkciju.	47
3.9	(a) Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$), (b) parametar oblika $(1 - \alpha)$ (c) srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0 , pune točke) i DC otpornost (R , puna crta) u zavisnosti o inverznoj temperaturi za prvi monokristal.	48
3.10	Cole-Cole plotovi dielektričnog odziva na dvije temperature za drugi monokristal. Crte su fitovi na sumu dva Havriliak-Negami izraza.	49
3.11	Realni i imaginarni dio dielektrične funkcije za odabranu temperaturu za drugi monokristal. Crte su fitovi na sumu dva Havriliak-Negami izraza. Isprekidane crte predstavljaju pojedinačni môd.	50

-
- 3.12 (a) Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$) , (b) parametar oblika ($1 - \alpha$)
(c) srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0) u zavisnosti o
inverznoj temperaturi za drugi monokristal. 51
- 4.1 (a) Intenzitet titranja ($\Delta\varepsilon$) , (b) parametar oblika ($1 - \alpha$)
(c) srednje relaksacijsko vrijeme titranja (τ_0) u zavisnosti
o inverznoj temperaturi za dva reprezentativna uzorka
Bechgaardovih soli. Crte označavaju fit na Arrheniusovo
ponašanje. Dobivene aktivacijske energije odgovaraju
aktivacijskim energijama u ponašanju otpora uzorka. [30] . . . 53

Indeks

- antiferomagnetsko uređenje, 14, 16, 17
- BEDT-TTF, 6, **6**
- charge density wave, *Vidjeti* val gustoće naboja
- Cole-Cole, 34, 44–46, 49
- dielektrični odziv, **26**, 26–27, 29, 31, 32, 44, 46, 49, 54, 55, 57, 59, 60
- dielektrična funkcija, 26, 27, 34, 36–40, 44, 45, 47, 50, 56
- dielektrični môd, 26, 34
- domena, 19, 32, 57, 59
- domenski zid, **32**, 57–60
- električno polje praga, **25**, 29, 30, 43, 52, 55, 56, 59
- fazon, **30**, 28–30, 32, 52, 54, 55, 57
- feromagnetski moment, 14–16, 19
- Havriliak-Negami, **26**, 27, 37–39, 45–47, 49, 50
- intenzitet titranja, **26**, 29–31, 45, 47, 48, 51, 53, 55, 57, 59
- jednočestična vodljivost, 25, 27, 40, 52, 56, 58
- kantiranje spina, *Vidjeti* naginjanje spina
- klizanje kondenzata, 25, **25**, 29, 55, 56
- kolektivna vodljivost, **25**, 25–27, 29, 30, 32, 42, 52, 55, 56
- laka os, 14, **14**, 17
- magnetski moment, **15**, 17–19
- magnetski moment po spinu, 14, 27, 52, 54
- metoda magnetskog momenta, 15
- model klasične čestice, 29–30
- naginjanje spina, 15, 17, 19, 20
- nekolinearno antiferomagnetsko uređenje, **20**, 42, 56, 57
- open* mjerenje, **35**, 34–36
- parametar oblika, **26**, 29, 30, 45, 47, 48, 51, 53, 57, 59
- polje praga, *Vidjeti* električno polje praga
- red sumjerljivosti, 54
- relativni učinak kolektivne vodljivosti, 43, 44, 52, 55, 56, 59
- short* mjerenje, **35**, 34–36
- spin canting, *Vidjeti* naginjanje spina
- spin density wave, *Vidjeti* val gustoće spina
- spin-flop, **14**, 17

- srednje relaksacijsko vrijeme
titranja, **26**, 29, 45, 47, 48,
51, 53–55, 57, 59
- val gustoće naboja, 24, 30–31, 43
- val gustoće spina, 14, 17, **22**, 21–
28, 30–31, 40, 52, 54, 55
- variable-range hopping*, 41, 52, 57–
59