

# Transportna i dielektrična svojstva odabranih BEDT-TTF organskih materijala

---

**Kuveždić, Marko**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:742907>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Marko Kuveždić

Transportna i dielektrična svojstva  
odabranih BEDT–TTF organskih materijala

Diplomski rad

Zagreb, 2015

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Istraživački

**Marko Kuveždić**

Diplomski rad

**Transportna i dielektrična svojstva  
odabranih BEDT–TTF organskih  
materijala**

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Mario Basletić

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2015

## Zahvale

Prije svega, htio bi se zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Basletiću na velikom strpljenju, prenesenom znanju i iskustvu te savjetima pri pisanju ovog rada i na svojoj pruženoj pomoći. Zahvaljujem se dr. sc. Silviji Tomić što mi je omogućila rad u laboratoriju za dielektričnu spektroskopiju čvrstog stanja, Instituta za fiziku, u kojem su izvršena mjerenja u sklopu ovog rada i dr. sc. Tomislavu Iveku na savjetima i razgovorima koji su mi pomogli svladati teoriju ovog rada te na pomoći i druženju tijekom mjerenja u laboratoriju.

Zahvaljujem obitelji na pruženoj ljubavi i podršci, a posebno roditeljima Ani i Vlatku što nikad nisu sumnjali u mene i što su me poticali u svim mojim planovima. Zahvaljujem se i prijateljima sa faksa, posebice Petru, na brojnim druženjima i ludim raspravama tijekom ovih napornih godina studija.

Svima od srca hvala.

## Sažetak

Izvršena su mjerenja otpornosti i dielektrična spektroskopija pri niskim temperaturama na uzorcima kvazi-dvodimenzionalnih organskih vodiča koji su bazirani na organskoj molekuli *bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene* (BEDT–TTF). Istraživanje spoja  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> je provedeno kako bi se bolje razumjela feroelektrična priroda metalno-izolatorskog prijelaza na  $T_{MI} = 135$  K te pojava relaksacijskih modova u smjeru okomitom na vodljivu ravninu ispod tog prijelaza. Transportna mjerenja su pokazala promjenu vrijednosti energijskog procjepa na niskim temperaturama koja dosad nije razmatrana u literaturi. Također je izvedeno istraživanje svojstava nedavno sintetiziranog spoja  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> da bismo bolje razumjeli ponašanje srodnog  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> koji je istaknuti kandidat za pronalaženje osnovnog stanja kvantne spinske tekućine. U ovom radu je prezentirana prva dielektrična karakterizacija uzorka  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> koja je zabilježila pojavu većeg broja relaksacijskih modova.

# Transport and dielectric properties of selected BEDT–TTF organic materials

## Abstract

Resistance measurements and dielectric spectroscopy at low temperatures were performed on samples of quasi-two-dimensional organic conductors based on the organic molecule bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT–TTF). An investigation on the  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> compound was conducted in order to better understand the ferroelectric nature of the metal-insulator transition at  $T_{MI} = 135$  K, as well as the appearance of out-of-plane relaxation modes below this transition temperature. Transport measurements have shown a change in energy gap values at low temperatures, which was not previously discussed in the literature. The properties of the newly synthesised compound  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> were also explored in order to better comprehend the behaviour of the related  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> which is a prominent candidate for finding a quantum spin liquid ground state. In this work the first dielectric characterization of a sample of  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> is presented which recorded an occurrence of multiple relaxation modes.

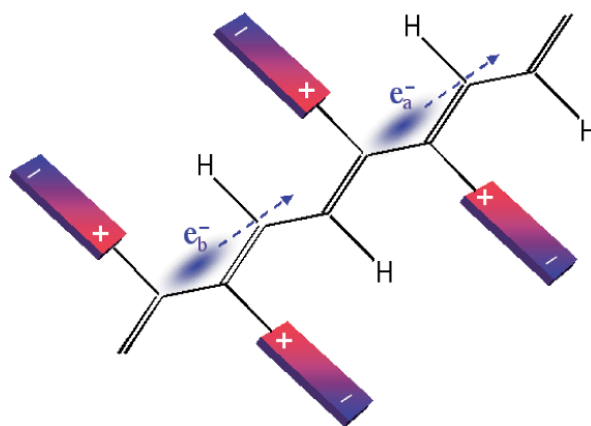
# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
1.1	BEDT–TTF skupina materijala . . . . .	2
1.2	$\alpha$ –(BEDT–TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> . . . . .	5
1.3	$\kappa$ –(BEDT–TTF) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Teorijski pregled</b>	<b>15</b>
2.1	Jako korelirani sustavi . . . . .	15
2.1.1	Val gustoće naboja . . . . .	15
2.1.2	Mottov izolator i uređenje naboja . . . . .	17
2.1.3	Mottovo preskakivanje promjenjivog doseg	18
2.2	Feroelektrični fazni prijelaz drugog reda . . . . .	19
2.3	Dielektrična spektroskopija . . . . .	22
2.3.1	Dielektrična funkcija . . . . .	22
2.3.2	Dielektrična relaksacija . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Eksperimentalni postav i postupak mjerenja</b>	<b>25</b>
3.1	Kriostat i nosač uzorka . . . . .	25
3.2	Mjerenje DC otpora . . . . .	25
3.3	Dielektrična spektroskopija . . . . .	27
3.4	Uzorci . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Rezultati istraživanja</b>	<b>31</b>
4.1	DC otpornost . . . . .	31
4.1.1	$\alpha$ –(BEDT–TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> . . . . .	31
4.1.2	$\kappa$ –(BEDT–TTF) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> . . . . .	34
4.2	Dielektrična spektroskopija . . . . .	38
4.2.1	$\alpha$ –(BEDT–TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> . . . . .	39
4.2.2	$\kappa$ –(BEDT–TTF) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>48</b>

# 1 Uvod

Organski materijali su puno više od jednostavnih izolatora kao što su plastike s kojima se susrećemo u svakodnevnom životu. Zbog velikog bogatstva raznolikih struktura i fizikalnih pojava koje pokazuju, njihova sinteza i istraživanje predstavlja veliki interes za fizičare i kemičare. Važan dio fizike čvrstog stanja čine upravo organski vodiči, čija niska dimenzionalnost i jako korelirani elektronski sustav omogućuju uvid u niz zanimljivih i složenih fizikalnih pojava.

Interes za istraživanje organskih vodiča započeo je s radom W. A. Littlea [1] iz 1964. godine. Njegov rad se temelji na izotopnom efektu, prema kojem je kritična temperatura prijelaza u supravodljivo stanje  $T_C$  povezana s masom atoma kristalne rešetke  $M$  putem relacije  $T_C \propto \sqrt{M}$ . Objašnjenje ovog efekta je veliki uspjeh teorije J. Bardeena, L. N. Coopera i J. R. Schriefferera (BCS) [2], koja opisuje supravodljivost kao posljedicu stvaranja elektronskih parova posredovanjem fonona. Little je zamislio sustav u kojem se elektroni gibaju duž vodljive putanje okružene elektronski polarizabilnim medijem. Jednodimenzionalni primjer je lanca polimera s izrazito polarizabilnim bočnim lancima, kao što se može vidjeti na slici 1.1. Prolaskom elektrona duž lanca dolazi do ekscitacije okolnog medija, slično kao i kod konvencionalnih supravodiča gdje nastaju deformacije u kristalnoj rešetci, no u ovom slučaju taj medij su elektroni puno manje mase  $m_e$ . Zbog ove razlike bi trebalo doći do značajnog povećanje kritične temperature u odnosu na konvencionalne supravodiče opisane BCS teorijom, približno za faktor  $\sqrt{M/m_e}$ , a to bi rezultiralo pojavom supravodljivosti na temperaturama višim od sobne.

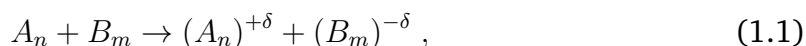


Slika 1.1: Prikaz Littleove ideje jednodimenzionalnog lanca polimera. Nosioci naboja  $e_a$  i  $e_b$  koji se gibaju duž lanca polimera, vezani su pomoću pobuđenja polarizabilnih bočnih lanca. Preuzeto iz [3].

Rezultat Littleovog rad su bila istraživanja u sintezi novih organskih materijala pa je tako 1973. godine sintetizirana i prva vodljiva organska sol s metalnom prirodom [4]. Riječ je o kvazi-1D vodiču koji se sastoji od organskih molekula donora elektrona TTF (*tetrathiafulvalene*) te akceptora TCNQ (*tetracyanoquinodimethane*).



Organske soli su kompleksi s prijenosom naboja, koji nastaju kombiniranjem odgovarajućih molekula donora elektrona i molekula akceptora elektrona. Donori su organske molekule bogate elektronima koje posjeduju malu energiju ionizacije. U kombinaciji s drugim organskim molekulama ili anionima s odgovarajućim elektronskim afinitetom dolazi do djelomičnog prijelaza elektrona s donora  $A$  na akceptor  $B$ :

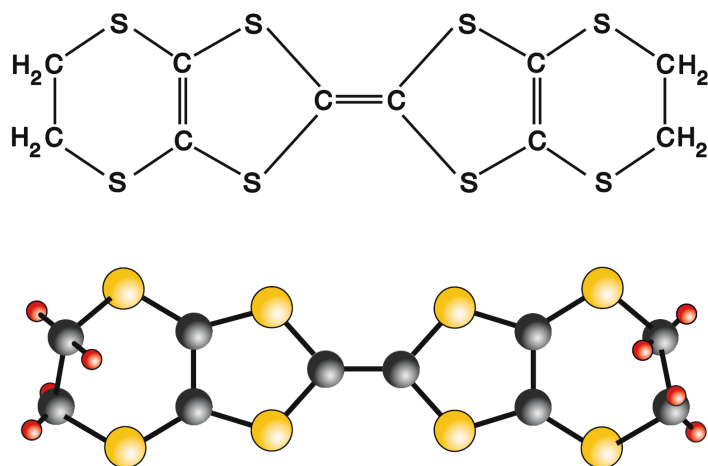


gdje su  $n$  i  $m$  cijeli brojevi, a  $\delta$  predstavlja preneseni naboj po molekuli. Kao rezultat ovog procesa nastaju slobodni nosioci naboja čiji je broj određen prirodom samog procesa i neovisan je o temperaturi, što je u kontrastu sa stvaranjem slobodnih nosioca naboja dopiranjem sustava s nečistoćama različite energije ionizacije, odnosno elektronskog afiniteta.

Nakon ovog otkrića povećan je interesa za vodljive organske soli te je 1979. godine otkrivena prva organska sol  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sa supravodljivim prijelazom na  $T_C = 0.9 \text{ K}$  pri tlaku od  $1.2 \text{ GPa}$  [5], a sastoji se od organske molekule elektron donora TMTSF (*bis(tetramethyl)-tetraselenafulvalene hexafluoro phosphate*) i aniona  $\text{PF}_6$ , čijom zamjenom se dobiva čitav niz drugih organskih soli. Nažalost, unatoč svim nastojanjima do danas nije pronađen organski materijal koji pokazuje supravodljivo stanje na sobnoj temperaturi, a najviša temperatura prijelaz pri atmosferskom tlaku u organskim materijalima, izvan spojeva s fulerenom, je pronađena za  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN}_2\text{)]Br}$  na  $T_C = 11.6 \text{ K}$  [6]. Unatoč tome organske soli su se pokazale kao zanimljivo područje za eksperimentalna i teorijska proučavanja. Zbog svoje ograničene dimenzionalnosti ovi spojevi su pokazali veliki broj zanimljivih fizikalnih svojstava i pojava, među ostalim: niz transportnih svojstva od izolatora do supravodiča, uređenje naboja (CO, eng. *charge order*), val gustoće naboja (VGN, eng. *charge density wave*) i spina (eng. *spin density wave*), stanje kvantne spinske tekućine (eng. *quantum spin liquid*), spin-Peierls stanje, supravodljivo-izolatorske prijelaze te nekonvencionalnu supravodljivost. Ujedno ih njihova jedinstvena struktura čini osjetljivim na utjecaj vanjskih parametara kao što su tlak, temperatura, svjetlost, magnetska i električna polja, a rezultat su raznoliki i bogati fazni dijagrami [3, 6, 7].

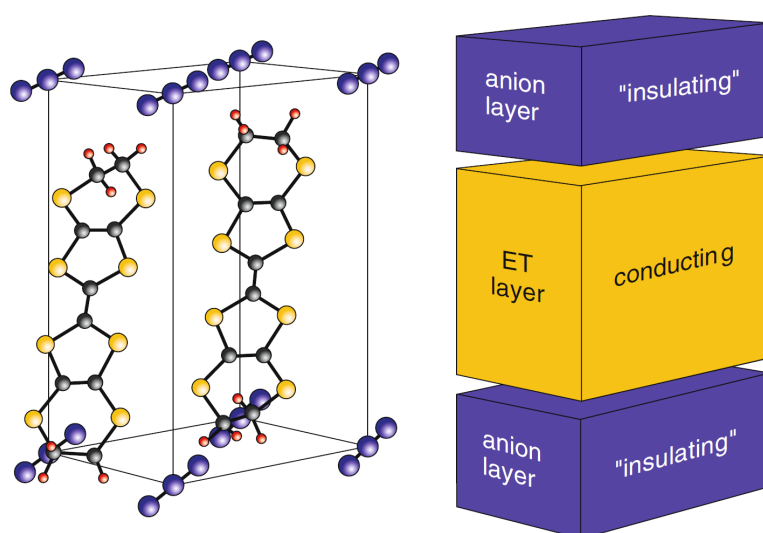
## 1.1 BEDT–TTF skupina materijala

Rezultat potrage za visokotemperaturnim organskim supravodičima je otkriće velikog broja različitih organskih molekula, na osnovu kojih su izgrađene čitave obitelji organskih soli [6, 7]. Jedna od tih obitelji je bazirana na molekuli *bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene* (BEDT–TTF, još kraće ET) prikazanoj na slici 1.2. Zbog svoje male energije ionizacije ET molekula je dobar elektron donor te najčešće međudjeluje s monovalentnim anionima X, pri čemu nastaju organske soli opisane kemijskom formulom  $\text{ET}_2\text{X}$ . U ovim spojevima svaka ET molekula prenosi u prosjeku po pola elektrona anionu pa tako nastaju kationi  $\text{ET}^{0.5+}$  s otvorenim ljuskama i anioni  $\text{X}^-$  sa zatvorenim ljuskama.

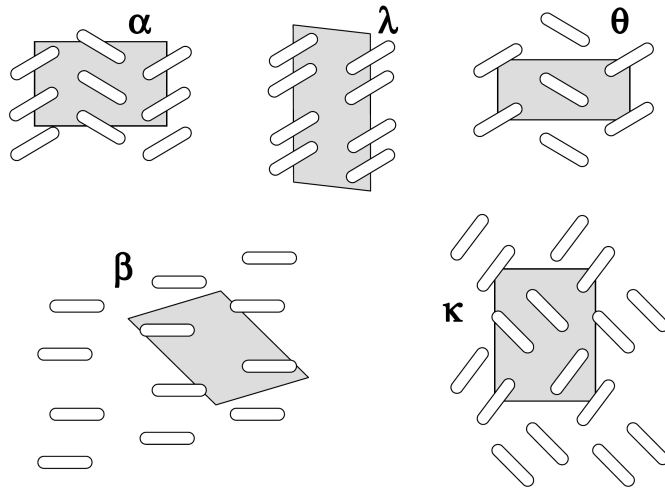


Slika 1.2: Prikaz molekularne strukture BEDT–TTF molekule. Preuzeto iz [8].

ET<sub>2</sub>X spojevi posjeduju slojevitu kristalografsku strukturu koja je izgrađena od naizmjeničnih slojeva organski ET molekula i aniona, kao što se može vidjeti na slici 1.3. Anioni u ovim strukturama posjeduju zatvorene ljuske i ne doprinose vodljivosti te kao takvi izgrađuju izolirajuće anionske slojeve. Unutar slojeva ET molekula dolazi do približno jednakog preklapanja otvorenih  $\pi$  orbitala među susjednim molekulama, što obično dovodi do stvaranja djelomično popunjenih elektronski vrpce unutar jednog sloja ET molekula. Između slojeva ET molekula preklapanje orbitala je pak znatno slabije zbog izolirajućih efekata anionskog sloja. Kao rezultat ovakve građe vodljivost unutar slojeva ET molekula je nekoliko redova veličine veće nego vodljivost između slojeva pa govorimo o kvazi-2D materijalima.



Slika 1.3: Prikaz karakteristične slojevite građe kvazi-2D organskih vodiča baziranih na ET molekuli. Izolirajući anionski slojevi razdvajaju vodljive slojeve građene od ET molekula. Kao primjer prikazana je kristalna rešetka  $\beta$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> spoja. C atomi su crne, S žute, H crvene i I plave boje. Preuzeto iz [9].



Slika 1.4: Raspored ET molekula u vodljivoj ravni  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ - i  $\lambda$ - faze  $\text{ET}_2\text{X}$  spojeva. Sivom bojom su naznačene jedinične ćelije. Preuzeto iz [6].

Zbog zatvorenih ljusaka anionski sloj se smatra inertnim te se obično uzima da sva svojstva sustava potječu od vodljivih slojeva ET molekula. No na primjeru spojeva koje ćemo razmatrati u ovom radu, vidjet ćemo da to nije uvijek slučaj te da anionski sloj može utjecati na svojstva kationskog sloja. Svojstva sustava su na prvu ruku karakterizirana rasporedom ET molekula unutar vidljivog sloja, zbog različitih preklapanja između  $\pi$  orbitalama, odnosno različitih integrala preskoka između ET molekula. Razlikujemo više strukturnih faza, odnosno politipova u kojima se spojevi mogu naći, a označeni su grčkim slovima. Raspored ET molekula za najvažnije faze se može vidjeti na slici 1.4. Kao primjer utjecaja faze na svojstva materijala možemo uzeti spoj  $\text{ET}_2\text{I}_3$  koji se javlja u  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\theta$ - i  $\kappa$ - fazi.  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  je polumetal do  $T_{MI} = 136$  K gdje posjeduje metalno-izolatorski prijelaz ispod kojeg se javlja uređenje naboja.  $\beta$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  je metalne prirode te posjeduje dvije supravodljive faze  $\beta_H$  ispod  $T_C = 7 - 8$  K i  $\beta_L$  ispod  $T_C = 1.5$  K.  $\theta$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  i  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  su također metali na sobnoj temperaturi.  $\theta$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  ima supravodljivi prijelaz na  $T_C = 3.6$  K koji je izrazito osjetljiv na nečistoće u kristalnoj rešetci.  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  pak ima supravodljivi prijelaz na  $T_C = 3.5 - 4.3$  K i široki strukturni fazni prijelaz na  $170 - 210$  K [10]. No spojevi s istom fazom, ali različitim anionima X mogu također imati izrazito različita svojstva. Do malih promjena u rasporedu ET molekula dolazi zbog utjecaja aniona različitih oblika i sastava. Slične promjene se u ove sustave mogu unijeti i primjenom hidrostatskog tlaka pa se izmjena različitih aniona još naziva i kemijski tlak. Primjenom hidrostatskog tlaka mogu se promijeniti svojstva jednog spoja u svojstva drugog spoja iste faze pri atmosferskom tlaku.

Kao dio ovog rada proučit ćemo transportna i dielektrična svojstva dva spoja iz ove obitelji  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  i  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ . Stoga će u slijedeća dva potpoglavlja biti ukratko izložena poznata svojstva ovih materijala.

## 1.2 $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$

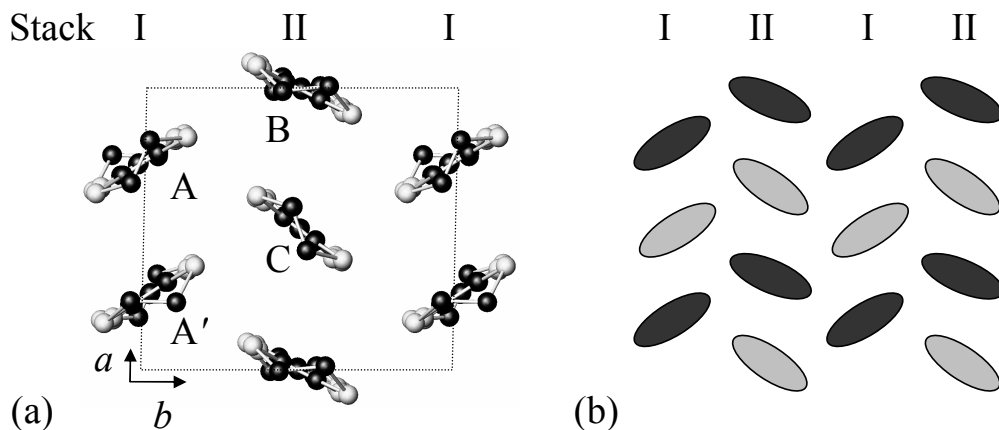
Spoj  $\alpha-ET_2I_3$  je jedan od najpoznatijih primjera materijala s osnovnim stanjem uređenja naboja među 2D organskim vodičima. Kristalna struktura ovog spoja je triklinksa s prostornom grupom  $P\bar{1}$ , a parametri jedinične ćelije su dani u tablici 1.1. U kristalografskom  $c$  smjeru naizmjenično su naslagani organski slojevi  $ET^{0.5+}$  molekula i anorganski slojevi aniona  $I^{3-}$ . Unutar kristalografske  $ab$  ravnine četiri ET molekule su razmještene u trokutastu rešetku, nalik strukturi riblje kosti, kao što se može vidjeti na slici 1.5a. Ova struktura se dijeli u dva stupca. Na sobnoj temperaturi stupac I je blago dimeriziran i sastoji se od kristalografski ekvivalentnih molekula A i A' povezanih centrom inverzije, dok je stupac II homogen i sastoji se od B i C molekula koje se nalaze u centrima inverzije. Jedinična ćelija  $\alpha-ET_2I_3$  se sastoji od četiri ET molekule, što znači da se u Brillouinovoj zoni javljaju četiri vrpce. Kako je sustav  $3/4$  popunjen elektronima, odnosno  $1/4$  popunjen šupljinama, Fermijev nivo se nalazi na granici dviju od tih vrpca koje se na sobnoj temperaturi slabo preklapaju. Ovo dovodi do pojave polumetalnog stanja s malim džepovima elektrona i šupljina oko Fermijevog nivoa.

Ovaj materijal posjeduje veliku vodljivost unutar  $ab$  ravnine ( $\sigma_{ab} \approx 60-250 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ) uz slabu anizotropiju ( $\sigma_a/\sigma_b \leq 2$ ), dok u smjeru okomitom na  $ab$  ravninu (smjer  $c^*$ ) ima vodljivost barem 1000 puta manju, u skladu sa kvazi-2D karakterom materijala [11].

Prostorna grupa	$P\bar{1}$	P1
a	9.187(1) Å	9.1062(4) Å
b	10.793(2) Å	10.6695(6) Å
c	17.400(3) Å	17.324(1) Å
$\alpha$	96.957(4) °	96.536(3) °
$\beta$	97.911(6) °	97.758(4) °
$\gamma$	90.795(6) °	90.198(4) °
V	1695.4(5) Å <sup>3</sup>	1639.5(5) Å <sup>3</sup>

Tablica 1.1: Kristalografski podaci za  $\alpha-ET_2I_3$ . Za prostornu grupu  $P\bar{1}$  veličine su određene na sobnoj temperaturi, a za P1 na 20 K. Podaci su preuzeti iz [12].

$\alpha-ET_2I_3$  na temperaturi  $T_{MI} = 135$  K pokazuje metalno-izolatorski fazni prijelaz prvog reda pri čemu dolazi do naglog pada vodljivosti [11, 14]. Ujedno se otvara temperaturno ovisan procjep u nabojnim [11] i spinskim stupnjevima slobode [15], što upućuje na izolatorsko i dijamagnetsko osnovno stanje sustava. Ovaj prijelaz je moguće u potpunosti potisnuti primjenom hidrostatskog tlaka od otprilike 1.5 GPa, pri čemu sustav postaje poluvodič s malim energijskim procjepom (eng. *narrow gap semiconductor*). Primjenom uniaksijalnog tlaka u  $b$  smjeru moguće je postići metalno

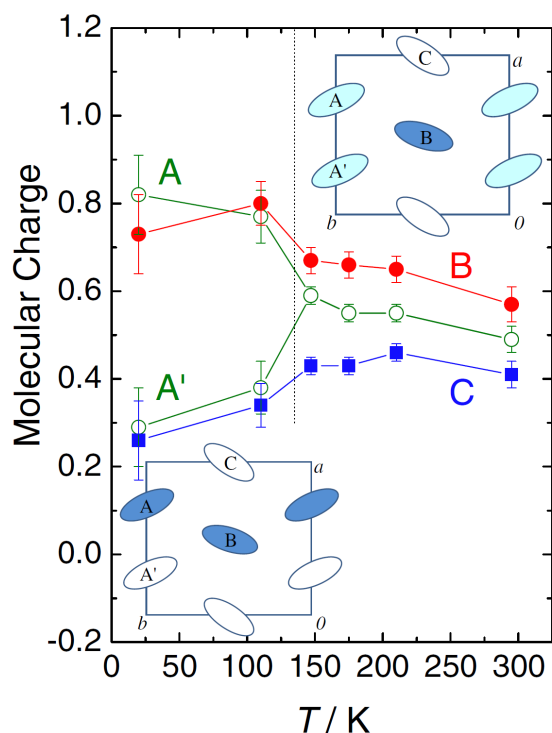


Slika 1.5: (a) Struktura jedinične ćelije  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  unutar kristalografske  $ab$  ravnine s označenim molekulama A, A', B i C. (b) Raspored pruga bogatih i siromašnih nabojem u  $ab$  ravnini za  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  u stanju uređenja naboja. Tamne oznake označavaju molekule bogate nabojem, a svijetle siromašne nabojem. Iznad slika naznačene su vertikalni stupci I i II. Preuzeto iz [13].

stanje; primjenom tlaka u  $a$  smjeru materijal postaje poluvodič s malim energijskim procjepom, uz pojavu supravodljivog stanja niskim temperaturama [16].

Seo [17] je pripisao ovaj metalno-izolatorski prijelaz uspostavljanju dalekosežnog uređenja. Kako  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  posjeduje četvrt popunjenu vrpcu, za stabilizaciju uređenja naboja nije dovoljno Coulombovog odbijanja  $U$  elektrona na istom čvoru rešetke, nego je potrebno uzeti u obzir i Coulombovog međudjelovanje  $V$  između susjednih čvorova rešetke. Rezultat je stabilizacija uređenja naboja u vidu potpuno lokaliziranoga Wignerovog kristala. Struktura samog uređenja naboja nekog sustava je pak određena integralima preskoka između ET molekula, a kod  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  dolazi do formiranja horizontalnih pruga bogatih, odnosno siromašnih, nabojem duž kristalografskog  $b$  smjera, kao na slici 1.5b.

Rezultati mjerenja NMR (eng. *Nuclear magnetic resonance*) na atomima  $^{13}\text{C}$  [18] i rendgenske difrakcije [12] pokazali su da ispod faznog prijelaza uistinu dolazi do uspostave dalekosežnog uređenja naboja. Na  $T_{MI}$  sustav doživljava manje strukturne promjene. Male promjene dihedralnih kutova između ET molekula susjednih stupaca dovodi do loma inverzijske simetrije između A i A' molekula te sustav prelazi iz prostorne grupe  $P\bar{1}$  u  $P1$ , čiji su kristalografski parametri navedeni u tablici 1.1. Ove promjene kutova također dovode do promjene integrala preskoka (sedam integrala preskoka iznad prijelaza, dvanaest integrala preskoka ispod prijelaza). Deformacije samih ET molekula pri faznom prijelazu pak rezultiraju disproporcijom naboja između molekula, što se može vidjeti na slici 1.6. Vrijednosti naboja ispod faznog prijelaza procijenjene su na  $0.82(9)e$ ,  $0.29(9)e$ ,  $0.73(9)e$  i  $0.26(9)e$ , redom za A, A', B i C molekule [12]. Slijedom toga dolazi do pojave horizontalnih pruga koje se prostiru u  $b$  smjeru, koje su građene od nabojem bogatim molekulama A i B, odnosno nabojem siromašnih molekulama A' i C, sukladno slici 1.5.

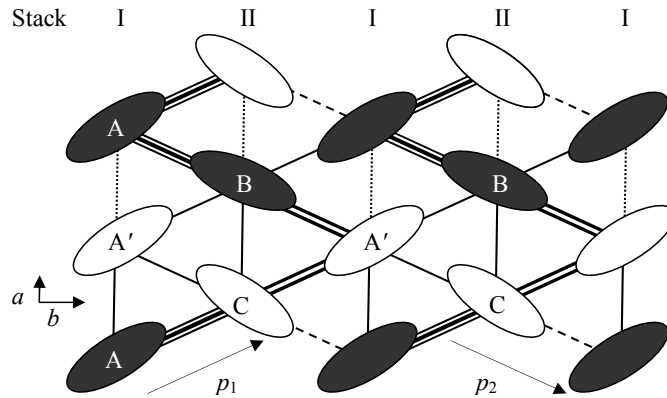


Slika 1.6: Temperaturna ovisnost raspodjele naboja na A, A', B i C molekulama u  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Na  $T_{MI}$  dolazi do nagle podjele naboja među molekulama. Preuzeto iz [12].

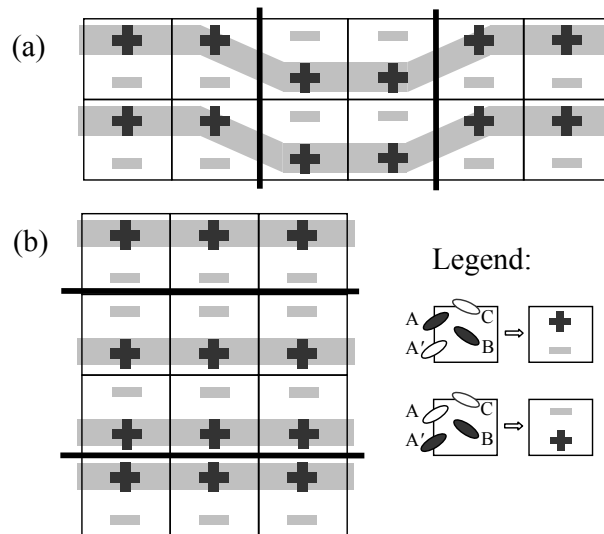
Zbog loma inverzijske simetrije između A i A' molekula javlja se dvostruka priroda kristalnog uređenja ispod faznog prijelaza, to jest postoje dvije moguće domene [12]. Ovakva struktura kristala ispod faznog prijelaza naznačuje mogući feroelektrični karakter uređenja naboja, što je podržano dimerizacijom između A i A' molekula u odsutnosti umnožavanja jedinične ćelije, optičkim pobuđenjem drugog harmonika i svjetlosno induciranim lomljenjem uređenja naboja [19–22].

Novija istraživanja [13,23,24] pokazuju da standardna potpuno lokalizirana slika Wignerovog kristala nije najbolji opis uređenja naboja u  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, nego nude opis u vidu kooperativnog vala gustoće naboja i veza (eng. *cooperative bond-charge density wave*) s feroelektričnom prirodom koji je baziran na modelu uređenja naboja u srodnim  $\theta$ -ET<sub>2</sub>X [25]. Ovakvo viđenje uređenja naboja u  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> je među ostalim temeljeno na dielektričnoj spektroskopiji koja je pokazala dva relaksacijska moda ispod faznog prijelaza, u kHz-MHz frekventnom području. Prvi, veliki mod pokazuje široku zasjenjenu relaksaciju sličnu odzivu kvazi-1D VGN. Podrijetlo ovog moda je u  $2k_f$  valu gustoće veza i naboja [25], gdje je  $k_f$  Fermijev valni vektor. Ovakvo uređenje naboja je rezultat  $2k_f$  modulacije, odnosno tetramerizacije integrala preskoka te 1100 modulacije gustoće naboja na ET molekulama duž  $p_1$  i  $p_2$  smjerova, kao što se vidi na slici 1.7. Drugi, mali mod pokazuje temperaturno neovisnu relaksaciju te je vidljiv tek ispod 75 K, dok je na višim temperaturama zasjenjen velikim modom. Svojstva su mu karakteristična za kratkovalna pobuđenja naboja sa solitonski sličnim ponašanjem.

Ovaj mod se može pripisati gibanju parova domenskih zidova između (A,B) i (A',B) nabožno bogatih domena. Nastanak ovih domenskih zidova duž  $a$  i  $b$  smjera se može vidjeti na slici 1.8. Nedavno je također predloženo da uspostava uređenja naboja i pripadna feroelektričnost nisu rezultat samo Coulombove interakcije unutar kation-skog sloja, nego da je od značaja i interakcija s anionskim slojem [26].



Slika 1.7: Shematski prikaz  $2k_f$  vala gustoće veza i naboja u  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  ispod faznog prijelaza. Debljina linija označava relativnu snagu integrala preskoka. Slika prikazuje dimerizaciju integrala preskoka duž  $a$  smjera i tetramerizaciju duž  $p_1$  i  $p_2$  smjerova.

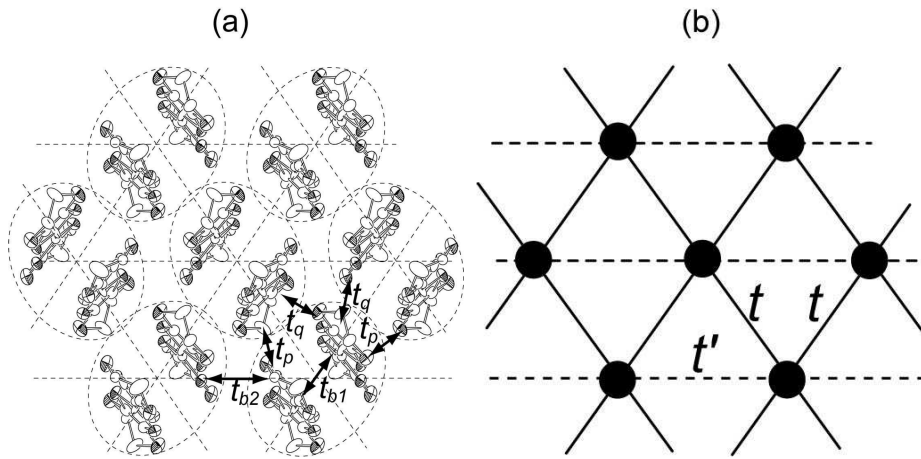


Slika 1.8: Shematski prikaz parova domenskih zidova duž  $a$  i  $b$  smjera u  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  ispod faznog prijelaza. (A,B) i (A',B) nabožno bogate jedinične ćelije su simbolički prikazane kao +/- i -/+ ćelije. Debele crne linije obilježavaju granice domena.

Cilj ovog rada je proučiti prirodu feroelektričnog prijelaza na temperaturi  $T_{MI}$ . Postoje indicacije da se na toj temperaturi javlja paraelektrično-feroelektrični prijelaz drugog reda [27], koji je već uočen za niz drugih organski materijala [28]. No ta tvrdnja je u kontradikciji s činjenicom da se radi o metalno-izolatorskom faznom prijelazu prvog reda [14]. Slijedom toga ćemo izmjeriti temperaturnu ovisnost dielektrične funkcije kako bi opazili njeno ponašanje oko faznog prijelaza, a ujedno ćemo proučiti pojavljivanje dva relaksacijska moda ispod faznog prijelaza.

### 1.3 $\kappa-(BEDT-TTF)_2Ag_2(CN)_3$

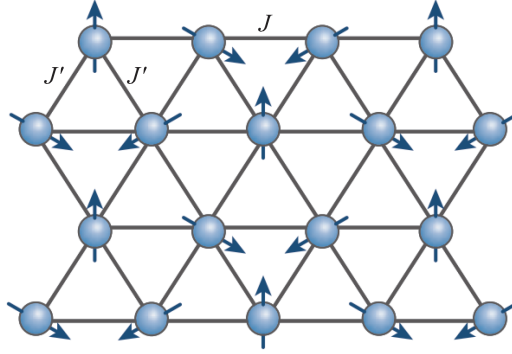
$\kappa$  tip uređenja ET molekula možemo vidjeti na slikama 1.4 i 1.9a. Unutar kationskog sloja svaka jedinična ćelija se sastoji od četiri ET molekule. Od toga po dvije molekule se međusobno paralelne, a integral preskoka između njih  $t_{b1}$  je znatno veći od integrala preskoka prema drugim susjednim ET molekulama, na koje su gotovo okomito orijentirane. Par ovakvih ET molekula tvori dimer, koji se može uzeti kao osnovni strukturni motiv trokutaste rešetke, koja se može vidjeti na slici 1.9b. Kako ET molekule predaju po pola elektrona anionskom sloju, na svakom dimeru su nalazi po jedna šupljina spina 1/2, što znači da sustav posjeduje polupopunjenu vodljivu vrpcu. Drugim riječima, pojava dimerizacije u sustavu otvara procjep na sredini 3/4 popunjenju vrpce pa dolazi do cijepanja na potpuno popunjenu vrpcu i polupopunjenu vodljivu vrpcu.



Slika 1.9: (a) Raspored ET molekula  $\kappa$  uređenja unutar kationskog sloja s naznačenim integralima preskoka između ET molekula  $t_{b1}$ ,  $t_{b2}$ ,  $t_p$  i  $t_q$ . ET molekule unutar jednog dimera su zaokružene. (b) trokutasta rešetka izgrađena od dimera s naznačenim integralima preskoka između dimera  $t = (|t_p| + |t_q|)/2$  i  $t_{b2}/2$ . Preuzeto iz [29].

U ovako konstruiranoj trokutastoj rešetci, ukoliko su integrali preskoka između dimera približno jednaki  $t' \sim t$ , antiferomagnetske interakcije između spinova na susjednim dimerima dovest će do pojave geometrijskih frustracija [3], koje se mogu vidjeti na slici 1.10. U ovakvom sustavu nemoguće je istodobno zadovoljiti antiferomagnetska uređenja svih susjednih spinova što sprječava nastanak dalekosežnog magnetskog uređenja. Osnovno stanje ovog sustava je kvantna spinska tekućina, koju je još 1973. godine predložio Anderson [4]. Prvi najozbiljniji kandidat za stanje kvantne spinske tekućine je dimerni Mottov izolator  $\kappa-ET_2Cu_2(CN)_3$ . Unatoč jakom antiferomagnetskom međudjelovanju superizmjene među spinovima  $J \approx 250$  K,  $\kappa-ET_2Cu_2(CN)_3$  ne pokazuje dugodosežno magnetsko uređenje do 32 mK [29]. *Ab initio* računi su pokazali da je omjer integrala preskoka za ovaj spoj na sobnoj temperaturi  $t'/t = 0.83$  [30, 31], što je manje od "idealnog" ( $t'/t = 1$ ), no *Monte Carlo*





Slika 1.10: shematski prikaz geometrijske frustracije u 2D trokutastoj rešetci. U ovačjoj strukturi nemoguće je istodobno zadovoljiti antiferomagnetska uređenja svih susjednih spinova, što sprječava nastanak dalekosežnog magnetskog uređenja. Preuzeto iz [33].

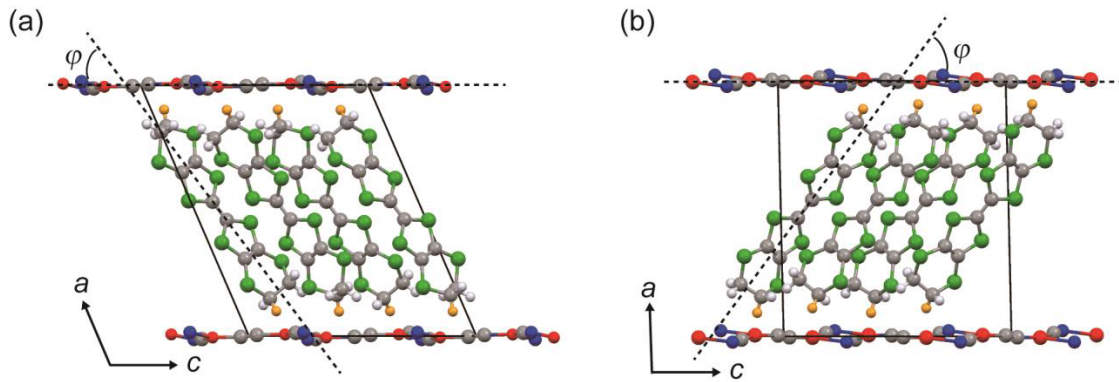
simulacije su pokazale da je to ipak dovoljno za uspostavu stanja kvantne spinske tekućine [32]. Za usporedbu, srodan spoj  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  koji posjeduje omjer  $t'/t = 0.44$  [30], prelazi u stanje antiferomagnetskog izolatora na 27 K pri atmosferskom tlaku [29].

$\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  kristalizira u monoklinskom sustavu s  $\text{P2}_1/\text{c}$  prostornom grupom, vodljivi sloj se prostire u kristalografskoj  $bc$  ravnini, a slojevi kationa i aniona su naslagani okomito, u  $a^*$  smjeru. Kristalografski podaci se nalaze u tablici 1.2. ET molekule su nagnute u odnosu na anionski sloj za  $\phi = 53.7^\circ$ , kao što se vidi na slici 1.11a.

	$\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$	$\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$
Prostorna grupa	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
a	16.0920(4) Å	15.055(1) Å
b	8.5813(2) Å	8.7030(7) Å
c	13.3904(4) Å	13.412(1) Å
$\beta$	113.381(3)°	91.307(1)°
V	1697.25(8) Å <sup>3</sup>	1756.8(2) Å <sup>3</sup>

Tablica 1.2: Kristalografski podaci za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  i  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ . Podaci za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  su preuzeti iz [34], a za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  iz [35]. Ovi podaci su određeni na 300 K.

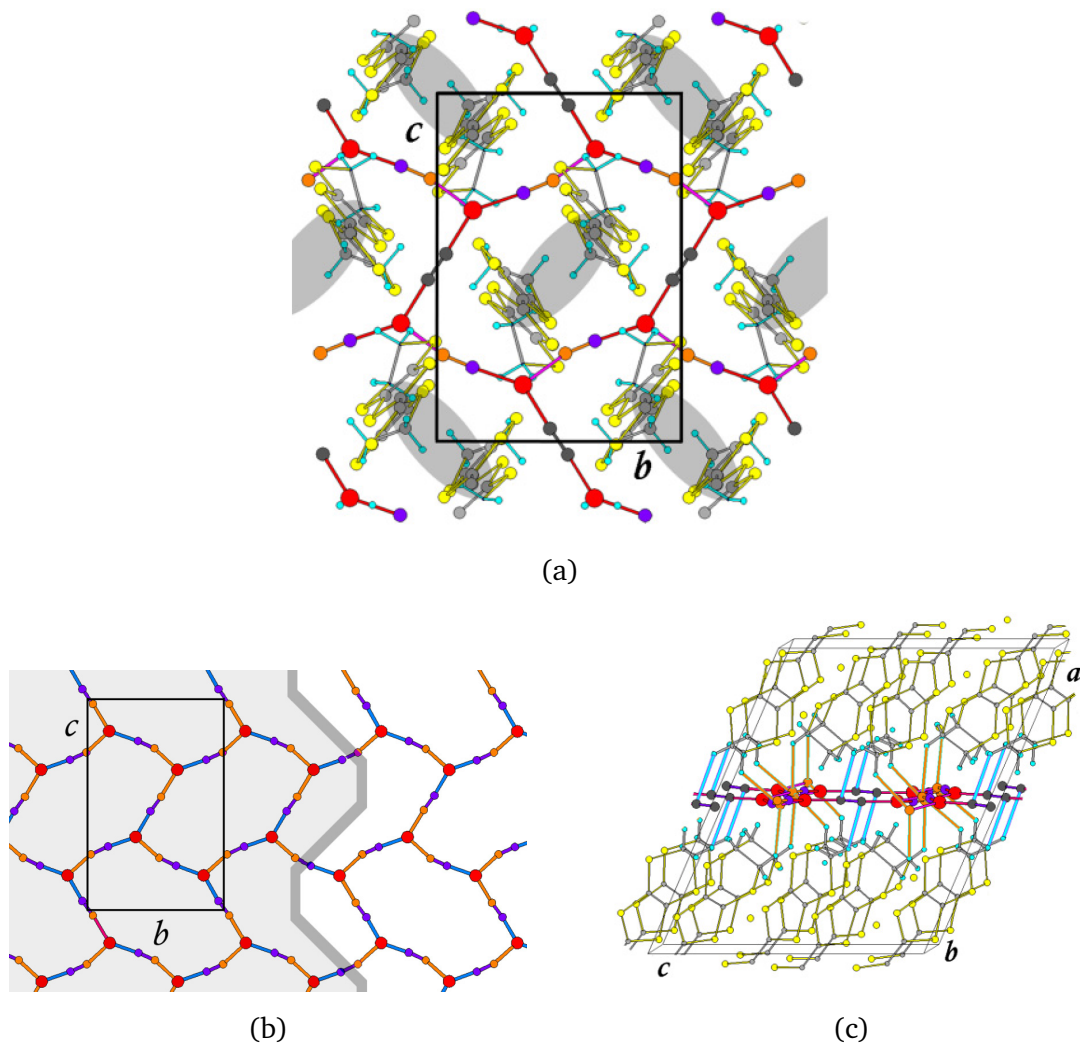
Zbog velikog Coulombovog odbijanja unutar dimera  $U$ ,  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  je dimerni Mottov izolator, s prijelazom iznad sobne temperature pri atmosferskom tlaku. No kako je to Coulombovo odbijanje  $U$  usporedivo sa širinom vrpce  $W = 4t$ , tj.  $U/W \approx 1.8$ , sustav se nalazi u blizini Mottovog prijelaza te primjenom tlaka od otprilike 350 MPa moguće je postići metalno i supravodljivo stanje [36].



Slika 1.11: Kristalna struktura u  $ac$  kristalografsoj ravnini za (a)  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  i (b)  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ . Atomi su označeni sljedećim bojama: C sivom, S zelenom, H bijelom te narančastom za H atome najbliže anionskom sloju, N plavom i Cu/Ag crvenom. Preuzeto iz [35].

Transportna mjerenja unutar vodljive  $bc$  ravnine se mogu objasniti u okviru modela preskakivanja do najbližih susjeda (eng. *nearest neighbor hopping*, NNH) od sobne temperature do otprilike 130 K. Ispod te temperature prijenos naboja se može objasniti pomoću modela preskakivanja promjenjivog dosega (eng. *variable range hopping*, VRH) [34]. Oba režima su zabilježena i u  $^{13}\text{C}$  NMR mjerenjima [37]. Dielektrična mjerenja u radiofrekventnom području su ispod 60 K zabilježila dielektrični odgovor karakterističan za relaksorske feroelektrike u sva tri kristalografska smjera [34, 38]. Ova činjenica je iznenađujuća, jer unatoč brojnim teorijama, reference u [38], infracrvena spektroskopija je pokazala da, za razliku od  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$ , u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  ne dolazi do disproporcije naboja na dimerima, odnosno ne postoje statični električni dipoli u vodljivoj ravnini [39].

U skladu s tim, nedavno je predloženo [34], da uzrok pojave dielektričnog odgovora leži u neredu CN grupa unutar anionskog sloja. Anionski sloj se sastoj od Cu atoma okruženih sa tri CN grupe, od kojih se jedna nalazi u centru inverzije te stoga mora biti kristalografski neuređena (slika 1.12a). Struktura temeljena na  $P2_1/c$  prostornoj grupi pretpostavlja jednoliku raspodjelu C i N atoma na tim mjestima. No istraživači su uočili da  $P2_1$  prostorna grupa, bez centra inverzije na CN grupama, daje jednako dobar opis kristalne strukture  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . U ovakvom opisu postoje dva različita Cu atoma u anionskoj rešetci, jedan je okružen s dva C i jednim N, a drugi s dva N i jednim C atomom. Na visokim temperaturama česte su fluktuacije CN grupa na centrima inverzije, što vodi na promjene kutova u Cu-C-N-Cu veza. Kako temperatura pada ove fluktuacije slabe te će u nekom trenutku inverzijska simetrija bit lokalno slomljena, a CN grupe će se zamrznuti u jednoj od dvije moguće konfiguracije. Kako ova uređenja nisu međusobno neovisna, na lokalnoj skali će doći do uređenja i pojave domena, odnosno domenskih zidova (slika 1.12b).



Slika 1.12: (a) Raspored ET dimera (sive elipse) i anionske mreže u  $bc$  ravnini za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  spoj. (b) Prikaz granice između domena s različitom orijentacijom neuređenih CN grupa. (c) Prikaz jedinične ćelije  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  s naznačenim mogućim vodikovim vezama između ET molekula kationskog i CN grupa anionskog sloja. Narančastom bojom su označene veze s uređenim, a svjetloplavom s neuređenim CN grupama. Atomi su označeni sljedećim bojama: C u ET molekulama sivom, a u anionskom sloju ljubičastom, S žutom, H svjetloplavom, N narančastom, Cu crvenom. Neuređene CN grupe koje leže u centrima inverzije su označene crnom bojom. Preuzeto iz [34].

Prema [34] ovaj nered CN grupa unutar anionskog sloja se prenosi na vodljivi sloj putem vodikovih veza između CN grupa i ET molekula. Stoga su pojavu VRH na niskim temperaturama pripisali utjecaju fluktuacija CN grupa koje su zasjenjene na visokim temperaturama, a postaju dominantne kako temperatura opada. Pojavu dielektričnog odgovora su pak pripisali pojavi točkastih i/ili linijskih defekata na granicama koje razdvajaju domene s različitim orijentacijama CN grupa, čiji se potencijali preslikavaju na ET ravninu. Ovo stvara nabojne defekte u vodljivoj ravnini koji mogu odgovarati na promjene vanjskog električnog polja.

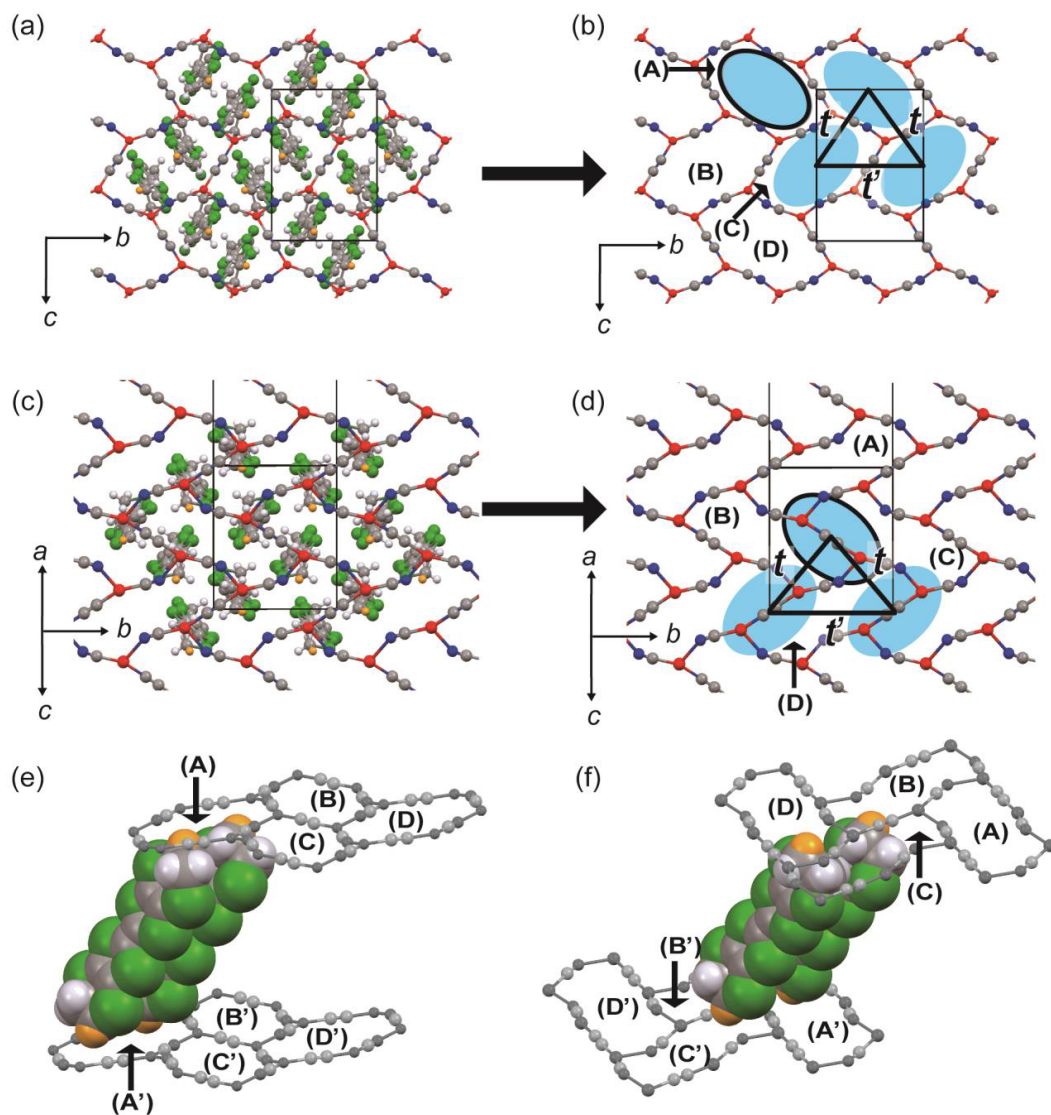
Nadalje, oko 6 K je uočeno više različitih anomalija u NMR mjerenjima [29], specifičnoj toplini [40], toplinskoj vodljivosti [41] i elastičnim svojstvima [42] koji nisu dosad adekvatno objašnjeni. Detaljniji pregled svojstava  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  i srodnih spojeva može se pronaći u [43].

Kako bi bolje razumjeli pojave koje se javljaju u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , u ovom radu ćemo pogledati novo sintetizirani spoj  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ . Ideja je, da će zamjenom Cu atoma s Ag atomima u sustavi doći do promjene omjera integrala preskoka  $t'/t$  i omjera Coulombovog odbijanja i širine vrpce  $U/W$ . A promjene svojstava u novom sustavu nas mogu usmjerit prema mogućim odgovorima na otvorena pitanja u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ .

Dosad nije mnogo poznato o svojstvima ovog sustava, no neka preliminarna mjerenja postoje [35]. Poznato je da sustav kristalizira u monoklinskom sustavu s prostornom grupom  $P2_1/c$ , a kristalografski podaci su navedeni u tablici 1.2. Raspored molekula u  $ac$  te  $bc$  ravnini se mogu vidjeti na slikama 1.11b i 1.13c. ET molekule su također nagnute u odnosu na anionski sloja za  $\phi = 53.7^\circ$ .

Ovaj sustav je također dimerni Mottov izolator u blizini Mottovog prijelaza te se primjenom tlaka od otprilike 1 GPa može dobiti metalno i supravodljivo stanje. Omjer integrala preskoka je blizu vrijednosti za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , a  $^1\text{H}$  NMR mjerenja nisu pokazala pojavu dalekosežnog uređenja do 120 mK, što znači da je i ovaj spoj dobar kandidat za stanje kvantne spinske tekućine. Vrijednosti antiferomagnetske superizmjene na 170 K su pak nešto manje.

Najznačajnija promjena u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u odnosu na  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , je u obliku anionskog sloja i u njegovom slaganju s kationskim slojem. Kao što se može vidjeti na slici 1.13, anionski sloj u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  posjeduje gotovo heksagonalni raspored, dok je kod  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  taj raspored više pravokutnog oblika. Kako je uz to atom Ag veći od atoma Cu, površina anionskog otvora u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  je manja nego u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . Također kao što se može vidjeti na slikama 1.13a i b, dimeri u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  se nalaze točno ispod otvora u anionskom sloju. Kod  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  pak, dimeri su centrirani na neuređenim CN grupama, kao što se vidi na slikama 1.13c i d. Uz to na slikama 1.13e i f, se vidi kako za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  jedan dimer leži unutar odgovarajućih otvora A i A' donjeg i gornjeg anionskog sloja. Suprotno tome svaka ET molekula dimera u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  leži u različitim otvorima u gornjem (D i B) i donjem anionskom sloju (C' i A'). Ovo otvara pitanje kako će ova promjena utjecat na vezanje CN grupa anionskog sloja s ET molekulama kationskog sloja.



Slika 1.13: (a) i (b) prikazuju raspored dimera u odnosu na anionski sloja za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . (c) i (d) prikazuju raspored dimera u odnosu na anionski sloja za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ . (e) i (f) pokazuju položaje dimera  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , odnosno  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u odnosu na odgovarajuće anionske otvore gornjeg (A, B, C i D) i donjeg sloja (A', B', C' i D'). Dimeri na slikama (e) i (f) odgovaraju elipsama s crnim rubovima na slikama (b) i (d). Shema boja se može naći u opisu slike 1.11. Preuzeto iz [35].

## 2 Teorijski pregled

U ovom poglavlju bit će izložen kratak opis teorijske pozadine koja će biti korištena pri obradi i opisu rezultata istraživanja izloženog u ovom diplomskom radu. Prvo ćemo pogledati neke pojave koje se javljaju u jako koreliranim sustavima, kojima pripada i prethodno opisana skupina materijala baziranih na ET molekuli. Zatim, kako bismo opisali uspostavljanje feroelektričnog režima u ovakvim materijalima, proučit ćemo paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz u okviru Landauove teorije faznih prijelaza drugog reda. Ovakav fazni prijelaz možemo opaziti i mjerenjima kompleksne dielektrične funkcije pa ćemo pogledati kako se ona može dobiti iz mjerenja kompleksne admitancije. Ujedno ćemo dati kratak pregled dielektričnih relaksacija u materijalima.

### 2.1 Jako korelirani sustavi

U ovom potpoglavlju ćemo pogledati pojavu izolatorskog stanja u sustavima za koje teorija vrpce predviđa metalno ponašanje. Obično je to posljedica elektron-fononskog i elektron-elektronskog međudjelovanja, a uz izolatorsko stanje javljaju se druge zanimljive pojave.

#### 2.1.1 Val gustoće naboja

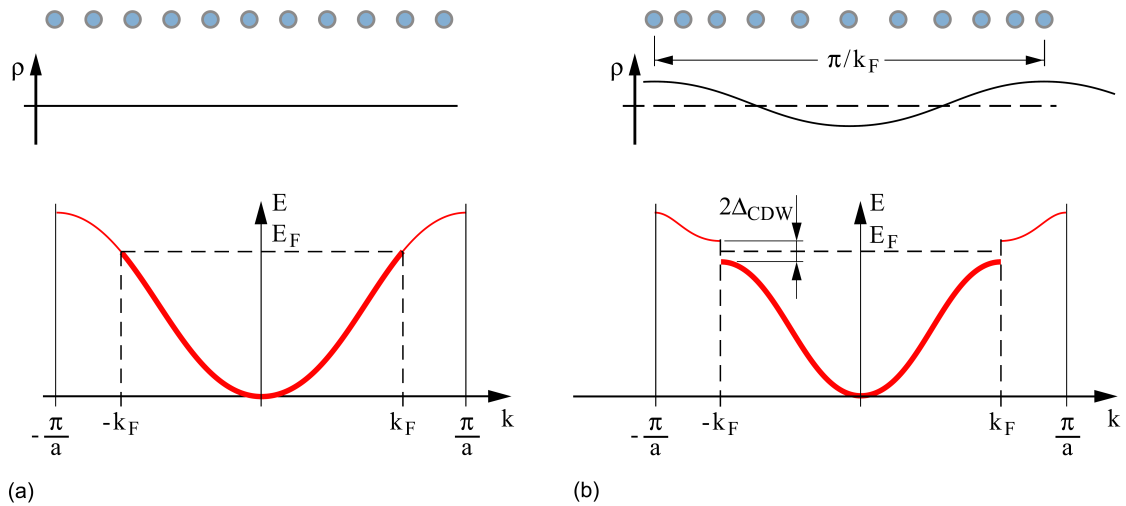
Promotrimo jednodimenzionalni metal, to jest lanac atoma s pravilnim razmakom između atoma  $a$ . U ovakvom lancu elektroni su ravnomjerno raspoređeni po atomima, a vodljiva vrpca je djelomično popunjena do Fermijeve energije  $E_F$ , kao na slici 2.1a. Ovakav sustav pokazuje osjetljivost na fonone valnog vektora  $2k_F$ , takozvanu Peierlsovu nestabilnost [44], gdje je za sustav energetski povoljnije uvesti modulacije kristalne rešetke valne duljine  $\pi/k_f$  [45].

Deformacija kristalne rešetke valne duljine  $\pi/k_f$ , odnosno valnog vektora  $2k_F$ , otvorit će energetski procjep  $2\Delta_{CDW}$  na Fermijevoj energiji. Kako su popunjena samo stanja do Fermijeve energije, smanjiti će se ukupna energija elektrona. No u isto vrijeme će doći do povećanja elastične energije zbog deformacije atomske rešetke. U ovakvom sustavu za male deformacije kristalne rešetke  $u$ , elektronska energija sustava opada s  $u^2 \ln(u)$ , a elastična energija raste s  $u^2$ , što znači da će za male deformacije ukupna energija elektron-fononskog sustava biti manja od nedeformiranog sustava [45].

Ovakva modulacija kristalne rešetke uzrokovat će pojavu modulacije gustoće elektrona  $\rho(x)$  također s valnom duljinom  $\pi/k_f$ :

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi) , \quad (2.1)$$

gdje je  $\rho_0$  gustoća elektrona bez elektron-fononskog međudjelovanja,  $\rho_1$  amplituda modulacije naboja elektrona, a  $\phi$  fazni pomak u odnosu na kristalnu rešetku i opisuje



Slika 2.1: Usporedba strukture, prostorne modulacije naboja  $\rho$  i disperzijska relacija za jednodimenzionalni lanac atoma bez (a) i s (b) modulacijom atomske rešetke valne duljine  $\pi/k_f$ . Preuzeto iz [46].

kolektivno gibanje sustava. Ovakva modulacija naboja elektrona, koja je rezultat elektron-fononskim međudjelovanjem, naziva se val gustoće naboja.

Na visokim temperaturama termičke fluktuacije će spriječiti dimerizaciju sustava, no snižavanjem temperature sustav spontano prelazi u energetski povoljnije stanje, to jest javlja se VGN (val gustoće naboja). Kako se ispod temperature prijelaza otvara energetski procjep na Fermijevoj energiji sustav više nije metal nego pokazuje aktivaciono ponašanje, to jest dolazi do metalno-izolatorskog prijelaza. Ovakav prijelaz se naziva Peierlsov prijelaz, a temperatura prijelaza  $T_P$  je Peierlsova temperatura. Uz jednočestična pobuđenja u ovakvom sustavu može doći i do kolektivnih pobuđenja, koja omogućuju translaciju čitavog VGN, tzv. proklizavanje. Ovisno o popunjenosti kristalne rešetke elektronima, dolaziti će do zapinjavanja ovih kolektivnih pobuđenja na ionskoj rešetci ili na kristalnim nečistoćama.

Za uspostavu VGN važno je da dolazi do pojave energetskog procjeka na Fermijevoj energiji, odnosno da postoji valni vektor koji preslikava konačni dio Fermijeve ploha na drugi dio, koji se naziva vektor ugniježđenja. Otvaranje procjeka na nekom drugom mjestu neće dovoljno sniziti energiju elektrona za uspostavljanje VGN. U jednoj dimenziji valni vektor  $2k_f$  preslikava cijelu Fermijevu plohu, ali upravo to ga čini jako osjetljivim na termodinamičke fluktuacije te u čistim 1D sustavima neće doći do Peierlsovog prijelaza na konačnoj temperaturi. No, u kvazi-1D sustavima, zbog malih bočnih integrala preskoka (preskoci među susjednim lancima), dolazi do zaobljenja Fermijeve površine, što omogućuje pojavu Peierlsovog prijelaza na konačnoj temperaturi  $T_P \neq 0$ . Iako je VGN primarno 1D pojava, do pojave VGN može doći u 2D i 3D [45].

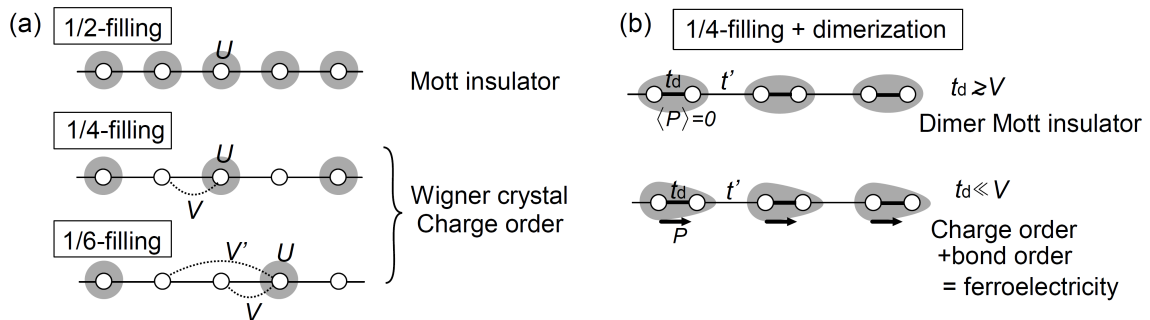
## 2.1.2 Mottov izolator i uređenje naboja

U prošlom odjeljku smo promatrali utjecaj elektron-fononskog međudjelovanja na svojstva sustava, u ovom odjeljku ćemo pak promotriti međudjelovanje elektrona. Nama zanimljiv model za promatranje utjecaja elektronskog međudjelovanja je 1D lanac atoma, koji je opisan takozvanim dimeriziranim proširenim Hubbardovim Hamiltonijanom [47, 48]:

$$H = -t \sum_{i=1} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} ((1 + (-1)^i \Delta_d) c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma} + h.c.) + U \sum_{i=1} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i=1} n_i n_{i+1}, \quad (2.2)$$

gdje je  $t$  je integral preskoka,  $\Delta_d$  je stupanj dimerizacije,  $U$  Coulombovo odbijanje na istom čvoru,  $V$  Coulombovo odbijanje između susjednih čvorova,  $c_{i,\sigma}^\dagger$  i  $c_{i,\sigma}$  operatori stvaranja i poništenja elektrona spina  $\sigma$  na čvoru  $i$ ,  $n_{i\uparrow}$  i  $n_{i\downarrow}$  operatori broja čestica na čvoru  $i$  spina  $\uparrow$ , odnosno  $\downarrow$ , a  $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ .

Prvi član u relaciji (2.2) je jednočestični dio Hamiltonijana, a opisuje preskoke između susjednih čvorova, odnosno delokalizaciju elektrona. Drugi i treći član su dvočestični dijelovi Hamiltonijana, a predstavljaju odbijanje elektrona na istom, odnosno susjednim čvorovima. Oni opisuju korelacijske efekte, odnosno vode na lokalizaciju elektrona.  $\Delta_d$  u prvom članu Hamiltonijana opisuje dimerizaciju između susjednih čvorova, to jest naizmjenično slaganje integrala preskoka  $t_d = t + \Delta_d$  unutar dimera i  $t' = t - \Delta_d$  između dimera.



Slika 2.2: Shematski prikaz izolatorskih stanja za sustave sa 1/2, 1/4 i 1/6 popunjenim vodljivim vrpčama, nastalih zbog jakog Coulombovog međudjelovanja. (a) Mottov izolator za 1/2 popunjenu i uređenje naboja za 1/4 i 1/6 popunjenu vodljivu vrpču. (b) Utjecaj dimerizacije na 1/4 popunjenu vodljivu vrpču. Dimer Mottov izolator i koegzistencija uređenja naboja i uređenja veza. Prema [49].

Ovisno o vrijednostima parametra  $t$ ,  $U$ ,  $V$  i  $\Delta_d$  razlikujemo više stanja u kojima se sustav može naći, a neki od njih su prikazani na slici 2.2. Prvo pogledajmo sustav bez dimerizacije  $\Delta_d = 0$  na slici 2.2a. U slučaju polupopunjene vodljive vrpce za dovoljno veliki omjer  $U/t$  dolazi do lokalizacije naboja, gdje se na svakom čvoru



nalazi po jedan elektron. Odbijanje elektrona na istom čvoru  $U$  je toliko veliko da je vjerojatnost preskakivanja elektrona s jednog čvora na drugi jako mala. Rezultat toga je otvaranje procjepa na Fermijevom nivou, što uzrokuje izolatorska svojstva sustava. Ovakvu vrstu izolatora zovemo Mottov izolator. U slučaju  $1/2m$  popunjenje vodljive vrpce, gdje je  $m \geq 2$ , potrebno je Columbovo odbijanje između susjednih čvorova  $V$  kako bi došlo do lokalizacije naboja na svakom  $m$ -tom čvoru. Za slučaj  $t = 0$  dolazi do savršene lokalizacije naboja na jednom čvoru, tako zvani Wignerov kristal na rešetci, a  $t \neq 0$  dolazi do modulacije naboja duž lanca, slično kao kod VGN. Ovo stanje se naziva uređenje naboja te je rezultat elektronskog međudjelovanja, za razliku od VGN koje je rezultat elektron-fononskog međudjelovanja. Također treba napomenuti, da za razliku od VGN, za uspostavu uređenja naboja sustav prije prijelaza ne mora biti u metalnom stanju, no ako je, onda dolazi do metalno-izolatorskog prijelaza.

Možemo još na primjeru  $1/4$  popunjene vrpce pogledati utjecaj dimerizacije  $\Delta_d$ , koji se može vidjeti na slici 2.2b. U prisustvu jake dimerizacije sustava  $t_d \gg$ , svaki dimer se može promatrati kao jedan čvor sa po jednim elektronom, odnosno efektivno imamo polupopunjenu vrpcu. Slijedom toga Coulombovo odbijanje  $U$  će dovesti do Mottovog izolatorskog stanja, koje nazivamo dimerni Mottov izolator (eng. *dimer Mott insulator*). U ovom stanju elektroni su ravnomjerno raspoređeni po čvorovima. Pojačavanjem Coulombovog odbijanja između čvorova  $V$ , u ovakvom sustavu dovodi do nejednolike raspodjele naboja unutar jednog dimera, a to rezultira pojavom feroelektričnosti u sustavu. Ovakav sustav je kombinacija uređenja naboja i modulacije integrala preskoka, koja se naziva uređenje veza (eng. *bond order*).

Razmatranjem interakcije spina elektrona u sklopu prethodno opisanih pojava, može se na sličan način opisati uspostava vala gustoće spina, spin-Peierls stanja te uređenja spina (eng. *spin order*). Kako su magnetska vezanja puno slabija u usporedbi s elektronskim efektima, obično se javljaju na nižim temperaturama, a rezultat su nadmetanja magnetskih, elektronskih i fononskih interakcija [46].

Sve pojave koje smo ovdje opisali se javljaju i u 2D materijalima, samo u dosta kompliciranijem režimu. Na primjer, u anizotropnoj trokutastoj rešetci s  $1/4$  popunjenom vrpcom,  $\alpha$ - i  $\theta$ -faze BEDT-TTF materijala, ovisno o integralima preskoka, može doći do uspostave jednog od četiri različita načina rasporeda naboja po čvorovima. Jedan od takvih materijala je i  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, gdje dolazi do uspostave horizontalnih pruga naboja [47].

### 2.1.3 Mottovo preskakivanje promjenjivog dosega

Mottovo preskakivanje promjenjivog dosega opisuje niskotemperaturno ponašanje transporta u neuređenim sustavima gdje su sva stanja lokalizirana [50]. U ovom režimu, vođenje struje se primarno odvija nasumičnim preskakivanjem nosioca naboja između lokaliziranih stanja.

Vjerojatnost preskoka čestice između dva lokalizirana stanja je opisano s dva eksponencijalan faktora. Prvi opisuje vjerojatnost tuneliranja između dva lokalizirana

stanja udaljenosti  $R$ . Oblik mu je  $\exp(-2\alpha R)$ , gdje je  $\alpha$  parametar lokalizacije, a preferira kratke preskoke. Drugi faktor opisuje vjerojatnost da elektron apsorbira potrebnu energiju za preskoka između dva stanja čija je razlika energija  $W(R)$ . Ovaj faktor ima oblik  $\exp(-W(R)/k_B T)$ , a pošto su energije lokaliziranih stanja nasumične, povećanjem udaljenosti skokova raste izbor mogućih energija konačnih stanja, to jest ovaj član preferira daleke skokove. Ako pretpostavimo da je gustoća stanja u blizini Fermijevoog nivoa  $n_F$  konstanta, onda je broj dostupnih stanja u  $d$  dimenzija unutar udaljenosti  $R$  po jedinici energije proporcionalan  $\sim R^d n_F$ . Odnosno prosječna razlika energija dva stanja udaljena za  $R$  je  $W(R) = 1/(C R^d n_F)$ , gdje je  $C$  konstanta.

Slijedi da je doprinos preskakivanja između lokaliziranih stanja, vodljivosti dan sa:

$$\sigma \sim \exp\left(-2\alpha R - \frac{W(R)}{k_B T}\right). \quad (2.3)$$

Najveći doprinos transportu naboja će dolaziti iz preskakivanja preko najvjerojatnijih putanja, to jest postoji optimalna duljina preskoka  $R_{opt}$  između tuneliranja koje preferira kratke skokove i aktivacije koja preferira duge skokove. Ovu vrijednost dobijemo traženjem maksimuma izraza (2.3), a iznosi:

$$R_{opt} = \left(\frac{1}{2\alpha C n_F k_B T}\right)^{1/(d+1)}. \quad (2.4)$$

Ako je ova veličina veća od prosječne udaljenosti susjednih stanja, onda dolazi do pojave Mottovog preskakivanja promjenjivog doseg a u  $d$  dimenzija, a temperaturna ovisnost vodljivosti sustava je u skladu s (2.3) i (2.4) definirana kao:

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/(d+1)}, \quad (2.5)$$

gdje  $\sigma_0(T)$  slabo ovisi o temperaturi, a  $T_0$  je karakteristična Mottova temperatura.

Ako je pak prosječna udaljenost susjednih stanja veća od optimalne duljine preskoka  $R_{opt}$ , onda će se transport naboja odvijati putem preskakivanja do najbližih susjeda. U ovom slučaju u relaciji (2.3) pojavljuje se samo član koji opisuje termalnu aktivaciju pa se može pokazati da vodljivost pokazuje aktivaciono ponašanje:

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right), \quad (2.6)$$

samo što u ovom slučaju  $\Delta$  ne predstavlja iznos poluprocijepa između vodljive i valentne vrpce, nego prosječnu energiju potrebnu za preskok između dva susjedna lokalizirana stanja [51].

## 2.2 Feroelektrični fazni prijelaz drugog reda

U ovom potpoglavlju napraviti ćemo opis kvalitativnog ponašanje dielektrične funkcije na paraelektrično-feroelektričnom faznom prijelazu. Postoji više teoretskih modela koji opisuju ovaj fazni prijelaz, kao što su teorija dipola, teorija ionskih pomaka, termodinamička teorija i teorija dinamike rešetke [52]. Pošto sve ove teorije u

konačnici daju ista predviđanja, radi jednostavnosti ćemo ovdje prezentirati termodinamičku teoriju, koja se bazira na Landauovoj fenomenološkoj teoriji faznih prijelaza drugog reda. Prvi ju je predložio Devonshire [53] pa se stoga još naziva i Landau-Devonshire teorija. Ova teorija je općenito neovisna o specifičnom sustavu koji se proučava, odnosno samo promatra makroskopsko ponašanje sustava bez da uzima u obzir njegova mikroskopska svojstva.

Počnimo naše razmatranje od doprinosa polarizacije Gibbsovoj slobodnoj energiji sustava:

$$dG = -SdT + EdP . \quad (2.7)$$

Ako zanemarimo utjecaj temperature na sustav, možemo napraviti Landauov razvoj slobodne energije po polarizacije:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}G_2(T)P^2 + \frac{1}{4}G_4(T)P^4 + \frac{1}{6}G_6(T)P^6 + \dots , \quad (2.8)$$

gdje je  $G_0$  je slobodna energija pri nultoj polarizaciji. U razvoju smo izostavili neparne članove kako bi doprinos spontane polarizacije bio neovisan o njenom smjeru. Sada razmotrimo utjecaj koeficijenata  $G_n(T)$  na sustav. Očigledno je da će  $G$  uvijek imati stacionarnu točku za  $P = 0$ . Ako je  $G_2$  uvijek pozitivan onda će ta vrijednost biti i minimum, no ako je negativan onda će biti lokalni maksimum s barem jednom stacionarnom točkom različitom od nule. Ovo znači da ako postepeno mijenjamo vrijednost koeficijenta  $G_2$  iz pozitivnog u negativno, sustav će preći iz stanja u kojem nema polarizacija  $P = 0$ , u stanje koje posjeduje polarizaciju različitu od nule. Znači da sustav može preći u feroelektrično stanje. Radi jednostavnosti pretpostavljamo jednostavnu linearnu ovisnost o temperaturi  $G_2(T) = a(T - T_0)$ , gdje je  $a$  pozitivna konstanta, a  $T_0$  temperatura na kojoj se događa fazni prijelaz. Priroda samog faznog prijelaza ovisi o izboru viših koeficijenata te se fazni prijelaz drugog reda može dobiti ako se uzme da je  $G_4(T) = b$  pozitivna konstanta. Više članove možemo zanemariti jer ne unose ništa novo u razmatranje sustava. Naša Gibbsova energija onda glasi:

$$G = G_0 + a(T - T_0)P^2 + bP^4 . \quad (2.9)$$

Ovisnost ovako definirane slobodne energije o temperaturi se može vidjeti na slici 2.3a. Za  $T > T_0$  sustav posjeduje samo jedan minimum u  $P = 0$ , a za  $T < T_0$  javljaju se dva minimuma različita od nule.

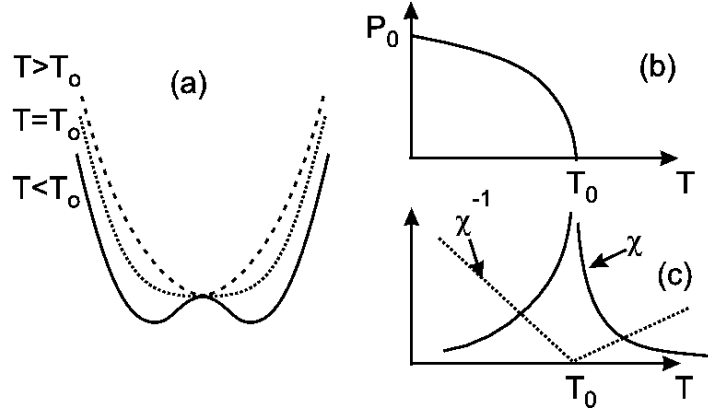
Primjenom uvjeta ravnoteže na slobodnu energiju (2.9):

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{P=P_0} = a(T - T_0)P + bP^3 = 0 , \quad (2.10a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P=P_0} = a(T - T_0) + 3bP^2 > 0 , \quad (2.10b)$$

možemo dobiti točne vrijednosti spontane polarizacije  $P_0(T)$ :

$$P_0 = 0 , \quad \text{za } T > T_0 , \quad (2.11a)$$



Slika 2.3: Feroelektrični prijelaz drugog reda. (a) Slobodna energija (2.9) kao funkcija polarizacije za  $T > T_0$ ,  $T = T_0$  i  $T < T_0$  u odsutnosti vanjskog polja  $E = 0$ . (b) Ovisnost spontane polarizacije  $P_0(T)$  o temperaturi. (c) Ovisnost električne susceptibilnosti  $\chi_e$  i njezinoga inverza  $\chi_e^{-1}$  o temperaturi. Preuzeto iz [54].

$$P_0^2 = -\frac{a(T - T_0)}{b}, \quad \text{za } T < T_0. \quad (2.11b)$$

Temperaturna ovisnost spontane polarizacije  $P_0(T)$  nalazi se na slici 2.3b. Ispod  $T_0$  dolazi do postepenog porasta spontane polarizacije, bez naglih skokova, što znači da se radi o faznom prijelazu drugog reda.

Iz definicije Gibbsove energije (2.7) i našeg razvoja (2.9) sad možemo odrediti električnu susceptibilnost sustava kao:

$$\frac{1}{\chi_e} = \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial P} = \varepsilon_0 \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = a(T - T_0) + 3bP^2. \quad (2.12)$$

Ako u ovaj izraz za susceptibilnost uvrstimo vrijednosti spontane polarizacije (2.11), možemo odrediti temperaturno ponašanje susceptibilnosti, odnosno dielektrične funkcije  $\varepsilon = \chi_e + 1$ , iznad i ispod faznog prijelaza:

$$\chi_e = \frac{1}{a}(T - T_0)^{-1}, \quad \text{za } T > T_0, \quad (2.13a)$$

$$\chi_e = \frac{1}{2a}(T_0 - T)^{-1}, \quad \text{za } T < T_0. \quad (2.13b)$$

Ove relacije odgovaraju Curie-Weissovom zakonu za paramagnete [55]:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (2.14)$$

gdje je  $C$  Curieva konstanta, a  $T_C$  Curieva temperatura prijelaza. Zanimljivo je da ova teorija predviđa duplo veći nagib inverzne susceptibilnosti ispod faznog prijelaza nego iznad, što se može vidjeti na slici 2.3c. Ovako ponašanje dielektrične funkcije je uočeno u raznim feroelektričnim materijalima, uključujući i nizu organskih soli [28].

## 2.3 Dielektrična spektroskopija

### 2.3.1 Dielektrična funkcija

U poglavlju 3 ćemo opisati postupak mjerenja kompleksne admitancije, a ovdje ćemo pogledati kako se iz tih mjerenja može odrediti kompleksna dielektrična funkcija koja je od interesa za ovaj rad. Kako nas, uz temperaturnu, zanima frekventna ovisnost dielektrične funkcije  $\varepsilon(\omega)$ , zadržat ćemo se u inverznom Fourierovom prostoru.

Kompleksna admitancija  $Y(\omega)$  može se povezati s kompleksnom vodljivošću  $\sigma(\omega)$  putem relacije:

$$\sigma(\omega) = \frac{l}{S} Y(\omega), \quad (2.15)$$

gdje je  $l$  duljina, a  $S$  površina poprečnog presjeka uzorka. Vezu između kompleksne vodljivosti i kompleksne dielektrične funkcije  $\varepsilon(\omega)$  možemo pronaći ako promatramo ukupnu gustoću struje  $\mathbf{j}_{tot}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$  u nekom prostoru:

$$\mathbf{j}_{tot}(\omega) = \mathbf{j}_f(\omega) + \mathbf{j}_b(\omega) + i\omega\varepsilon_0\mathbf{E}(\omega), \quad (2.16)$$

gdje je  $\mathbf{j}_f(\omega) = \sigma_f(\omega)\mathbf{E}(\omega)$  gustoća struje, a  $\sigma_f(\omega)$  vodljivost slobodnih nosioca naboja,  $\mathbf{j}_b(\omega)$  je doprinos vezanih naboja, a  $i\omega\varepsilon_0\mathbf{E}(\omega)$ , odnosno  $\varepsilon_0\partial\mathbf{E}(t)/\partial t$ , predstavlja doprinos elektromagnetskih valova ukupnoj struji. Prisutnost zadnjeg član se može bolje razumjeti, ako se promotri pločasti kondenzator u vakumu koji je spojen na izvor izmjenične struje. Između ploča kondenzatora ne dolazi do prijenosa naboja, no struja između njih ipak "teče", a magnetsko polje oko kondenzatora je ekvivalentno polju oko žica. Kako bi pomirili činjenicu da je struja u cijelom krugu ista, uključujući između ploča kondenzatora, uvodimo član  $i\omega\varepsilon_0\mathbf{E}(\omega)$  u izraz za ukupnu struju  $\mathbf{j}_{tot}(\omega)$ .  $\mathbf{j}_b(\omega) = \nabla \times \mathbf{M}(\omega) + i\omega\mathbf{P}(\omega)$  je doprinos gustoći struje kao rezultat gibanja pojedinih magnetski i električnih dipola u materijalu kroz koji prolazi struja.

Kako bi pojednostavili relaciju (2.16) možemo napraviti neke pretpostavke za sustave koje ćemo promatrati. Prvo, doprinos magnetizacije  $\nabla \times \mathbf{M}(\omega)$  je za naše uzore zanemariv pa ga možemo izostaviti. Nadalje možemo pretpostaviti da su naši materijali linearni dielektrici pa vrijedi relacija  $\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - 1)\mathbf{E}(\omega)$ . Iako je općenito vodljivost slobodnih nosioca naboja kompleksna veličina i ovisi o frekvenciji, za naše potrebe možemo pretpostaviti da je neovisna o frekvenciji te odgovara DC (eng. *direct current*) vodljivosti  $\sigma_f(\omega) = \sigma_f$ . Uz ove pretpostavke možemo (2.16) zapisati kao:

$$\sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) = \sigma_f\mathbf{E}(\omega) + i\omega\varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - 1)\mathbf{E}(\omega) + i\omega\varepsilon_0\mathbf{E}(\omega) \quad (2.17)$$

odnosno dobijemo:

$$\sigma(\omega) = \sigma_f + i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (2.18)$$

što je upravo veza između kompleksne vodljivosti i kompleksne dielektrične funkcije koju smo tražili.

Sada, korištenjem (2.15) i (2.18), možemo odrediti realnu i imaginarnu komponentu dielektrične funkcije  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  iz admitancije  $Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega)$  pomoću relacija:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{l}{S} \frac{B(\omega)}{\omega\varepsilon_0}, \quad (2.19a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{l}{S} \frac{G(\omega) - G_f}{\omega\varepsilon_0}, \quad (2.19b)$$

gdje su  $G(\omega)$  i  $B(\omega)$  realna, odnosno imaginarna komponenta admitancije te smo iskoristili zamjenu  $\sigma_f = (l/S)G_f$ . (Za  $G_f$  ponekad možemo iskoristiti niskofrekventnu komponentu  $G(\omega)$ , ukoliko šum nije prevelik.)

U mjerenja admitancije uzorka uvijek se potkradu razni utjecaji okoline pa je stoga u relacijama (2.19) potrebno koristiti vrijednosti admitancije  $G(\omega) = G_{exp}(\omega) - G_{bg}(\omega)$  i  $B(\omega) = B_{exp}(\omega) - B_{bg}(\omega)$ , gdje su od izmjerenih vrijednosti admitancije uzorka  $B_{exp}(\omega)$  i  $G_{exp}(\omega)$  oduzeta mjerenja na sustava odsutnosti uzorka, odnosno vrijednosti doprinosa okoline  $B_{bg}(\omega)$  i  $G_{bg}(\omega)$ .

### 2.3.2 Dielektrična relaksacija

Dielektrični relaksacijski proces opisuje kašnjenje, to jest fazni pomak, u polarizaciji materijala u odnosu na primijenjeno vanjsko izmjenično električno polje. Drugim riječima, povećanjem frekvencije vanjskog električnog polja opada sposobnost orijentacije električnih dipola u materijalu prema izmjeničnom vanjskom polju, a očituje se kao pad u realnoj komponenti dielektrične funkcije. Ovi procesi se u idealnim uvjetima mogu opisati Debyeovom funkcijom [55]:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_0} + \varepsilon_{HF}. \quad (2.20)$$

$\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  se naziva intenzitet titranja i predstavlja razliku dielektrične konstante pri frekvenciji  $\omega = 0$ , koja se još naziva statička dielektrična konstanta i frekvenciji  $\omega = \infty$ , koja predstavlja doprinos trenutnog odaziva materijala na promjenu vanjskog polja.  $\tau_0$  se naziva karakteristično relaksacijsko vrijeme, a  $1/\tau_0$  je frekvencija na kojoj se događa relaksacija.  $\varepsilon_{HF}$  predstavlja doprinos dielektričnoj funkciji od svih drugih procesa, koji se relaksiraju na višim frekvencijama.

Do Debyeve funkcije se može doći ako pretpostavimo da se odgovor materijala na vanjsko električno polje uglavnom svodi na vibracije i oscilacije dipola. Stoga dipole možemo promatrati kao titranje nabijene čestice naboja  $e$  i masa  $m$  oko ravnotežnog položaja u kristalnoj rešetci, odnosno kao tjerane harmoničke oscilatore čija je jednadžba gibanja opisana sa:

$$\ddot{x} + \frac{1}{\tau}\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E(\omega) e^{-i\omega t}, \quad (2.21)$$

gdje je  $1/\tau$  vremenska konstanta gušenja,  $\omega_0^2$  vlastita frekvencija,  $E(\omega)$  amplituda izmjeničnog vanjskog polja, a  $\omega$  njegova frekvencija. Stacionarno rješenje ove jed-

nadžbe glasi:

$$x(t) = x_0(\omega) \frac{\frac{e}{m} E(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau} e^{-i\omega t}, \quad (2.22)$$

gdje  $x_0(\omega)$  predstavlja pomak u fazi. Ovu relaciju možemo uvrstiti u izraz za polarizaciju materijala u vanjskom polju  $P(\omega)e^{-i\omega t} = \varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{HF})E(\omega)e^{-i\omega t} = e\rho x(t)$ , gdje je  $\rho$  gustoća naboja u materijalu, a  $\varepsilon_{HF}$  smo oduzeli jer ne sudjeluje u relaksacijskom procesu koji opisujemo. Tim postupkom dobijemo izraz za dielektričnu funkciju:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 - \omega^2/\omega_0^2 + i\omega\tau_0} + \varepsilon_{HF}, \quad (2.23)$$

gdje smo iskoristili pokrate:

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^2\rho}{\varepsilon_0 m \omega_0^2}, \quad (2.24a)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega_0^2 \tau}. \quad (2.24b)$$

Ako pretpostavimo da se nalazimo u režimu jakog gušenja ( $\tau_0 \ll 1$ ), onda se relacija (2.23) svede upravo na Debyevu funkciju (2.21).

U realnom materijali, zbog pojave raznih nečistoća i defekata, ne postoji jedinstveno dobro definirano relaksacijsko vrijeme, već se pojavljuje neka distribucija  $\tau_0$ . Za opis relaksacija se onda standardno upotrebljava Cole-Cole funkcija [56]:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{(1-\alpha)}} + \varepsilon_{HF}, \quad (2.25)$$

gdje se  $1-\alpha$  naziva parametar oblika i obrnuto je proporcionalan širini distribucije relaksacijskih vremena.

### 3 Eksperimentalni postav i postupak mjerenja

U ovom poglavlju bit će prezentiran opis kriostata i popratnih uređaja za dobivanje i održavanje niskih temperatura; postupak mjerenja DC otpora te dielektrične funkcije i opis uzoraka  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  i  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  korištenih pri mjerenjima.

#### 3.1 Kriostat i nosač uzorka

U ovom radu proučavana su svojstva materijala na niskim, tzv. kriogenim temperaturama, to jest od sobne temperature do temperature tekućeg helija (4.2 K) i niže. Ove temperature se postižu korištenjem staklenog kriostata, čija se skica može vidjeti na slici 3.1. Kriostat se sastoji od četiri posude: posuda za tekući helij i dušik te vanjskog i unutrašnjeg lonca. Posude s tekućim dušikom i helijem su izolirane od okoline putem dvostrukih stijenki kako bi se spriječio unos topline iz okoline. Unutrašnji lonac je ispunjen plinovitim helijem na atmosferskom tlaku i u njemu je smješten nosač s uzorkom. U vanjskom loncu se nalazi "slabi" vakum, odnosno pomoću igličastog ventila i turbomolekularne pumpe mogu se dodati, odnosno ispumpati male količine plinovitog helija. Na ovaj način se regulira izmjena topline između unutrašnjeg lonca i okoline, to jest može se djelomično kontrolirati brzina hlađenja i grijanja uzorka.

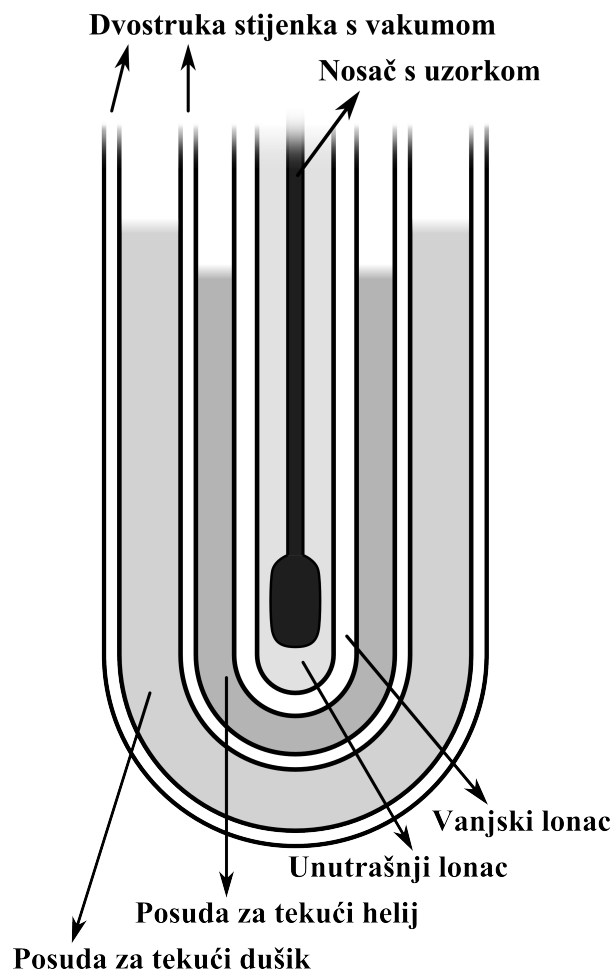
Kriostat se može koristiti u dvije konfiguracije, pri čemu je posuda za tekući dušik uvijek puna. Kad se uzorak hladi do temperature tekućeg dušika (77 K), posuda za tekući helij je ispunjena plinom helija na atmosferskom tlaku, a tekući dušik se koristi za hlađenje uzorka. Kada je potrebno uzorak dalje hladiti do temperature tekućeg helija, u kriostat se dodaje tekući helij te se on koristi za hlađenje uzorka. U ovoj konfiguraciji tekući dušik služi kao dodatna izolacija za puno dragocjeniji tekući helij.

Prije stavljanja u kriostat, uzorci se montiraju na dno nosača uzorka. Temperatura uzorka se određuje pomoću *cernox* senzora koji je postavljen u neposrednoj blizini uzorka zajedno s električnim grijačem u obliku namotane žice od slitine visokog otpora. Uzorak, senzor i grijač su spojeni na bakrene žice i koaksijalne kabele koji se prostiru duž inox cijevi do vrha nosača, gdje se dalje spajaju na pripadne uređaje. Očitavanje temperature na termometru se vrši pomoću temperaturnog kontrolora *LakeShore 340*, koji također vrši stabilizaciju temperature kontroliranjem snage električnog grijača u blizini uzorka.

#### 3.2 Mjerenje DC otpora

U ovom radu napravljena su četverokontaktna (4C) i dvokontaktna (2C) mjerenja DC otpora na uzorcima  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  i  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  koji su opisani na kraju ovog poglavlja. 4C mjerenja su izvršena pomoću strujnog izvora *Keithley 6221* i nanovoltmetra *Keithley 2182a* prema shemi na slici 3.2a. Ovom metodom se mjeri pad napona,

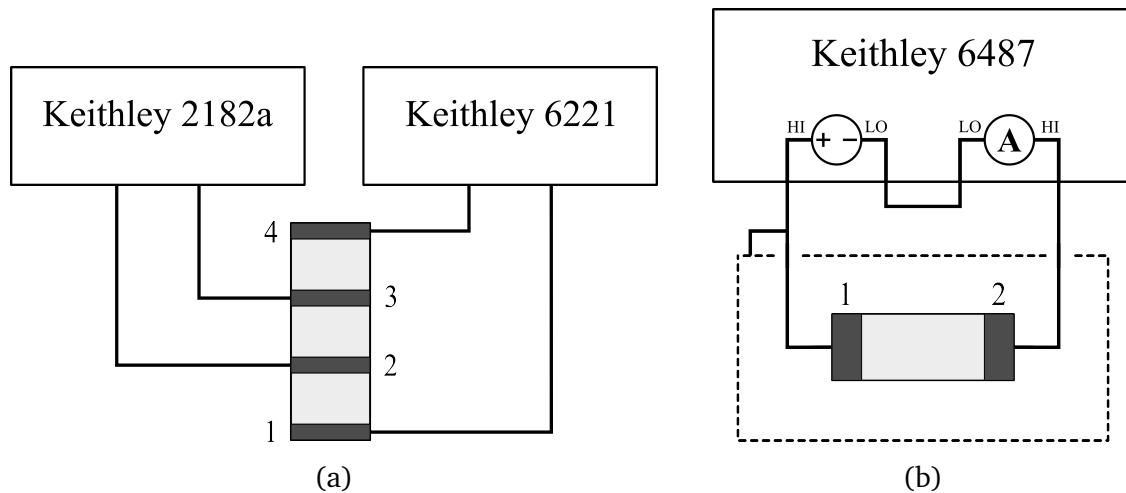




Slika 3.1: Skica staklenog kriostata.

odnosno otpor, samo između kontakata 2 i 3, na slici 3.2a, bez doprinosa otpora kontakata i žica. Nažalost ova mjerenja nije uvijek moguće napraviti pa se stoga koriste 2C mjerenja, kod kojih su uz otpor uzorka mjeri i otpor kontakata te dovodnih žica. 2C mjerenja su izvršena prema shemi na slici 3.2b, pomoću elektrometra *Keithley 6487*, koji se sastoji od naponskog izvora i ampermetra.

2C mjerenja su korištena umjesto 4C mjerenja, u dva slučaja. Kod mjerenja u  $a^*$  smjeru za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ , gdje zbog male veličine uzoraka nije bilo moguće pripremiti četiri kontakata potrebna za 4C mjerenja. No zbog velike otpornosti uzoraka u smjeru okomitom na vodljivu ravninu, u ovim mjerenjima doprinos otpora kontakata i žica je zanemariv u cijelom temperaturnom području. Drugi slučaj je kod mjerenja na  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  te na  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  unutar vodljive ravnine, gdje su uspješno pripremljena četiri kontakta (3.4, 3.5), pri mjerenju velikih otpora na niskim temperaturama. Zbog parazitskih kapaciteta uređaja i žica u sustavu, vrijeme rasta signala na strujnom izvoru *Keithley 6221* se povećava s porastom otpora uzorka. Pri visokim otporima, na niskim temperaturama vrijeme rasta signala se popne preko 30 s, što izuzetno otežava mjerenja. Elektrometar *Keithley 6487* ne pokazuje isti problem do puno veći otpora, stoga je iskorišten za 2C mjerenja otpora na niskim tempera-



Slika 3.2: Konfiguracije strujnih krugova za DC mjerenja otpora. (a) Konfiguracija za četverokontaktno mjerenje. Strujni izvor *Keithley 6221* je spojen na kontakte 1 i 4, a nanovoltmetar *Keithley 2182a* na kontakte 2 i 3. (b) Konfiguracija za dvokontaktno mjerenje. Izvor napona i ampermetar elektrometra *Keithley 6487* su spojeni u seriju s uzorkom koji se proučava. HI kontakt naponskog izvora se također spaja na štit uzorka, kako bi se smanji utjecaj vanjskog šuma na mjerenja.

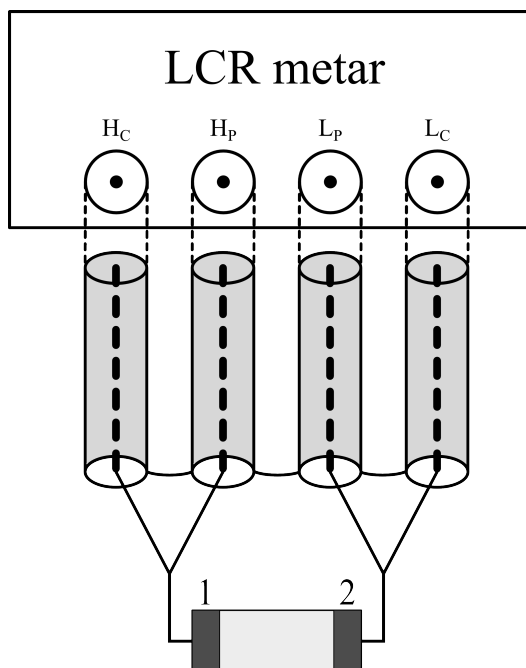
turama. No kako je otpor uzorka u ovom području izrazito veliki, doprinos otpora kontakata i žica može se zanemariti.

Pri mjerenjima u sustavu dolazi do pojave Nyquistovog šuma, i termoelektričnih efekata, zbog neravnomjernog hlađenja uzorka i Jouleovog zagrijavanja. Kako bi se smanjio utjecaj šuma, poglavito na nižim temperaturama, korišteni su veći naponi, odnosno struje te se za svaku vrijednost usrednjavalo više mjerenja. Kako bi se uklonila pojava termoelektričnih i drugih prednapona (eng. *voltage offset*) potrebno je mjerenja izvršiti za oba smjera struje, a konačna vrijednost napona se dobije simetrizacijom:

$$V = \frac{V(+I) - V(-I)}{2} \quad (3.1)$$

### 3.3 Dielektrična spektroskopija

Dielektričnu funkcije se određuje iz kompleksne admitancije postupkom opisanim u odjeljku 2.3.1. Kompleksnu admitanciju mjerimo analizatorima impedancije, koji se još nazivaju i LCR metri. Shema spoja za mjerenje kompleksne admitancije može se vidjeti na slici 3.3. Ovi uređaji koriste četiri zasebna terminala, po dva za struju ( $H_C$  i  $L_C$ ) i napon ( $L_C$  i  $L_P$ ), koja se koaksijalnim kablovima odvojeno dovode što bliže uzorku kako bi se što više smanjio utjecaj kablova. Štitovi koaksijalnih kablova smanjuju pojavu indukcije i parazitskih kapaciteta između kablova te je stoga važno da se dovedu što bliže samom uzorku, gdje su međusobno spojeni. Spajanjem terminala  $H_C$  i  $H_P$  te  $L_C$  i  $L_P$  blizu uzorka, smanjujemo doprinos samih žica rezultatima mjerenja.



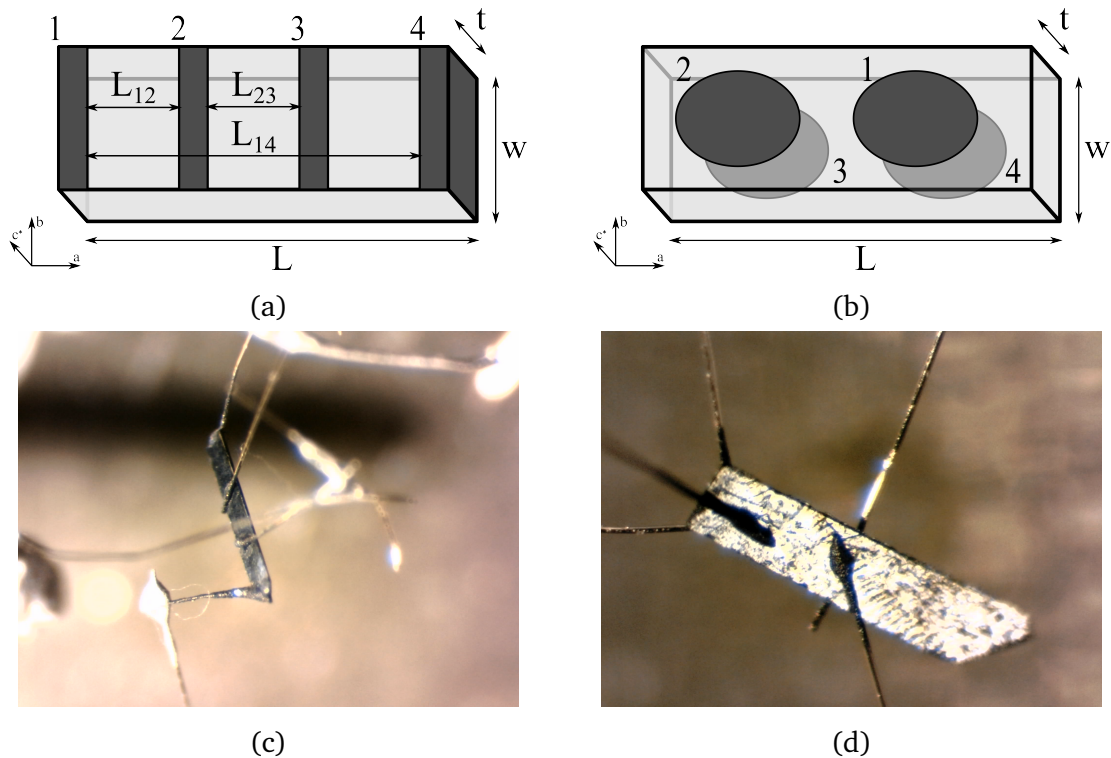
Slika 3.3: Shema dvokontaktnog spajanja LCR metra *HP 4284A*, *KeySight E4980AL* i *Agilent 4294A* na uzorak. Terminali  $H_C$ ,  $H_P$ ,  $L_P$  i  $L_C$  na LCR metru se koaksijalnim kablovima dovode što bliže uzorku, gdje se međusobno spajaju štitovi koaksijalnih kablova, a unutarnji vodiči na uzorak.

U našim mjerenjima koristili smo tri LCR metra: *HP 4284A* i *KeySight E4980AL* koji mjere frekvencije u rasponu 20 Hz – 1 MHz te *Agilent 4294A* za frekvencije u rasponu 40 Hz – 110 MHz. S napomenom da *Agilent 4294A* u našem postavu može točno mjeriti samo frekvencije do  $\sim 2$  MHz, zbog utjecaja dugačkih kablova, koje moramo koristiti zbog upotrebe kriostata, također posjeduje i nešto veći šum na nižim frekvencijama. Nadalje, ovi uređaji ne mogu precizno izmjeriti manju komponentu kompleksne admitancije,  $G$  ili  $B$ , kada je druga komponenta za određeni faktor veća od nje. Taj faktor je za *HP 4284A* i *KeySight E4980AL* otprilike 1000, a za *Agilent 4294A* 200. Ovo ograničenje je posljedica činjenice da se obje veličine mjere na istoj skali, što smanjuje preciznost mjerenja manje komponente, kako se njihova razlika povećava.

### 3.4 Uzorci

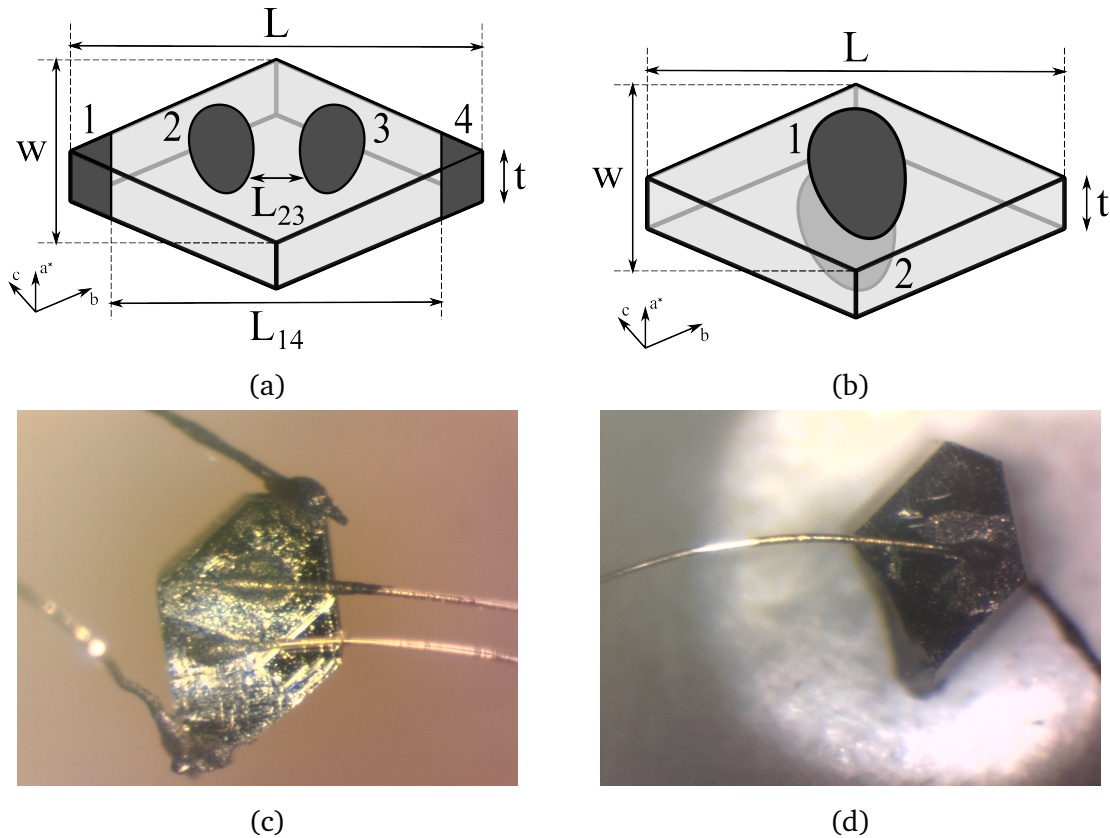
Dielektrična spektroskopija i DC otpor su mjerenji na jednom uzorku  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$ , koji je pripremljen u dvije konfiguracije kontakata i na dva uzorka  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ , svaki s po jednom konfiguracijom kontakata. Svi kontakti na uzorcima su pripremljeni spajanjem tankih zlatnih žica na uzorke pomoću ugljikove paste (eng. *carbon paste*).

Mjerenja na  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  su izvedena na jednom monokristalnom uzorku, koji je dobio standardnim elektrokristalizacijskim postupkom. Uzorak je približno kvadrastog oblika, s najdužim bridom u smjeru kristalografske  $a$  osi, drugim najdužim duž



Slika 3.4: Skice geometrije uzorka  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> korištenih u mjerenjima s naznačenim kristalografskim osima  $a$ ,  $b$  i  $c^*$  te kontaktima od ugljene paste. (a) Shema konfiguracija kontakata za mjerenja duž kristalografskog smjera  $a$ . (b) Shema konfiguracija kontakata za mjerenja duž smjera  $c^*$ . (c) Slika pripremljenog uzorka prema konfiguraciji u (a). (d) Slika pripremljenog uzorka prema konfiguraciji u (b).

$b$  osi, i najkraćim duž  $c^*$  osi. Skica geometrije uzorka se nalazi na slici 3.4, a dimenzije su mu približno  $L = 0.09$  cm,  $w = 0.02$  cm i  $t = 0.002$  cm. Ovaj uzorak je pripremljen u dvije različite konfiguracije kontakata. Prva konfiguracija, prikazana na slici 3.4a, korištena je za mjerenja duž smjera  $a$ , a predstavlja standardnu konfiguraciju za 4C mjerenja otpora. Udaljenosti kontakata u ovoj konfiguraciji približno iznose  $L_{12} = 0.018$  cm,  $L_{23} = 0.022$  cm i  $L_{14} = 0.088$  cm. Druga konfiguracija, na slici 3.4b, korištena je za mjerenja duž  $c^*$  smjera, a razmaci kontakata odgovaraju debljini uzorka  $L_{14} = L_{23} = t = 0.002$  cm. Ovakav raspored kontakata nije standardan za 4C mjerenja, no kako je  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> anizotropan, s puno manjom vodljivošću u  $c^*$  smjeru nego u  $ab$  ravnini, možemo smatrati da je cijela površina na kojoj su naneseni kontakti ekvipotencijalna, odnosno da u cijelom uzorku teče uniforma struja duž  $c^*$  smjera uzorka. To znači da možemo iskoristiti kontakte 2 i 3 da izmjerimo pad napona na cijelom uzorku, kroz koji puštamo struju pomoću kontakata 1 i 4. Kako kroz 2 i 3 teče zanemariva struja, može zanemariti doprinos kontakata mjerenjima, kao i u standardnoj 4C metodi. Za 2C mjerenja korišteni su kontakti 1 i 4 u obje konfiguracije, a za dielektričnu spektroskopiju kontakti 1 i 2 u prvoj konfiguraciji te 1 i 4 u drugoj konfiguraciji.



Slika 3.5: Skice geometrije uzoraka  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  korištenih u mjerenjima s naznačenim kristalografskim osima  $a^*$ ,  $b$  i  $c$  te kontaktima od ugljene paste. (a) Shema konfiguracija kontakata za mjerenja u vodljivoj ravnini. (b) Shema konfiguracija kontakata za mjerenja duž smjera  $a^*$ . (c) Slika pripremljenog uzorka prema konfiguraciji u (a). (d) Slika pripremljenog uzorka prema konfiguraciji u (b).

Mjerenja na  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  su izvedena na dva uzorka iz iste serije, a pripremljeni su standardnim elektrokristalizacijskim postupkom [35]. Uzorci se mogu vidjeti na slikama 3.5c i 3.5d. Uzorci su oblika romboedrijske ploče, s kristalografskim smjerovima prikazanim na slikama 3.5a i 3.5b. Naznačene dimenzije prvog uzorka su  $L = 0.056$  cm,  $w = 0.043$  cm i  $t = 0.014$  cm, a drugog su  $L = 0.048$  cm,  $w = 0.039$  cm,  $t = 0.016$  cm te mu je površina plohe u  $bc$  ravnini na koju su nanoseni kontakti  $S = 0.0011$  cm<sup>2</sup>. Prvi uzorak je pripremljen u standardnoj 4C konfiguraciji, kao na slici 3.5a, a razmaci kontakata su  $L_{23} = 0.012$  cm i  $L_{14} = 0.052$  cm. Mjerenja na ovom uzorku su izvršena unutar vodljive ravnine u smjeru blago nagnutom u odnosu na  $b$  os uzorka ( $\sim 25^\circ$ ). U daljnjem tekstu ćemo za ovaj smjer radi jednostavnosti koristiti naziv  $b$  smjer. Za 2C mjerenja i dielektričnu spektroskopiju su korišteni kontakti 1 i 4. Drugi uzorak, je zbog male veličine pripremljen sa samo dva kontakta, što onemogućuje 4C mjerenja, no zbog velikog otpora u  $a^*$  smjeru, doprinosi otpora kontakata su zanemarivi. Razmak kontakata je  $L_{12} = t = 0.016$  cm.

## 4 Rezultati istraživanja

U ovom poglavlju ćemo prikazati, obraditi i diskutirati rezultate mjerenja, čiji je postupak opisan u prethodnom poglavlju. Prvo ćemo razmotriti mjerenja DC otpora, a zatim rezultate dielektrične spektroskopije.

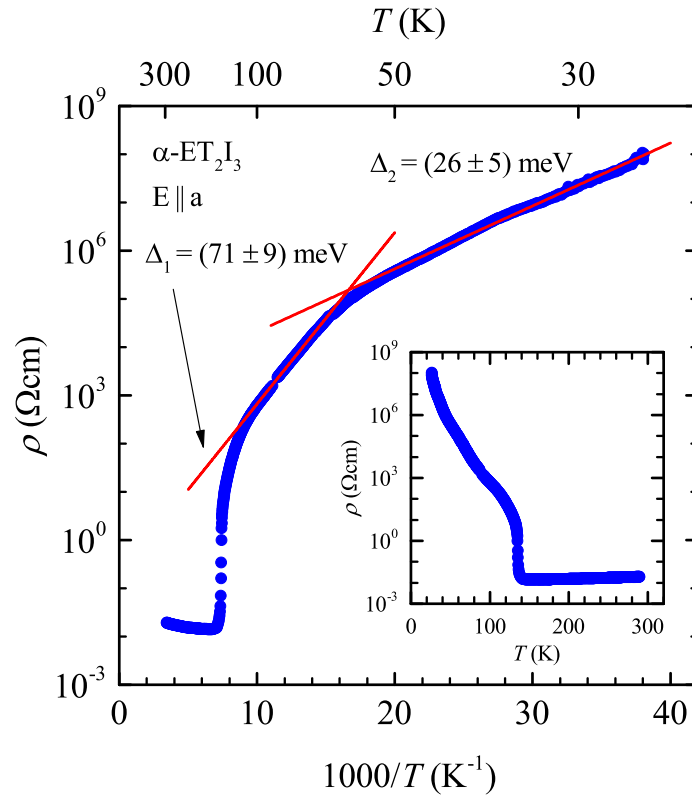
### 4.1 DC otpornost

#### 4.1.1 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

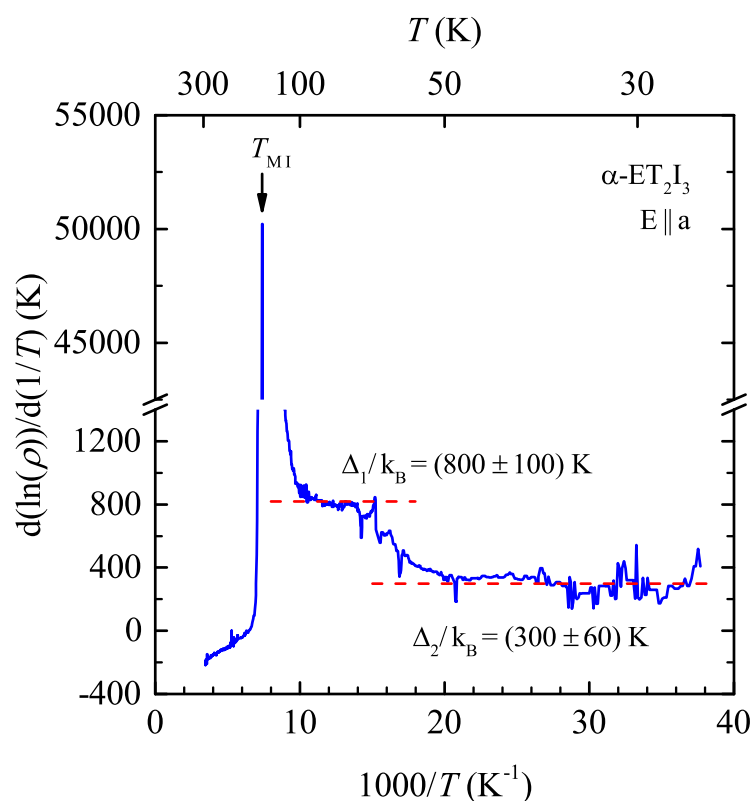
Iz mjerenja 2C i 4C otpora opisanih u potpoglavlju 3.2 možemo odrediti otpornost uzorka kao:

$$\rho = \frac{S}{l} R, \quad (4.1)$$

gdje je  $S$  površina presjeka, a  $l$  duljina uzorka duž smjera mjerenja te  $R$  izmjereni otpor. Za 4C i 2C mjerenja koristili smo različite kontakte na uzorku, s različitim



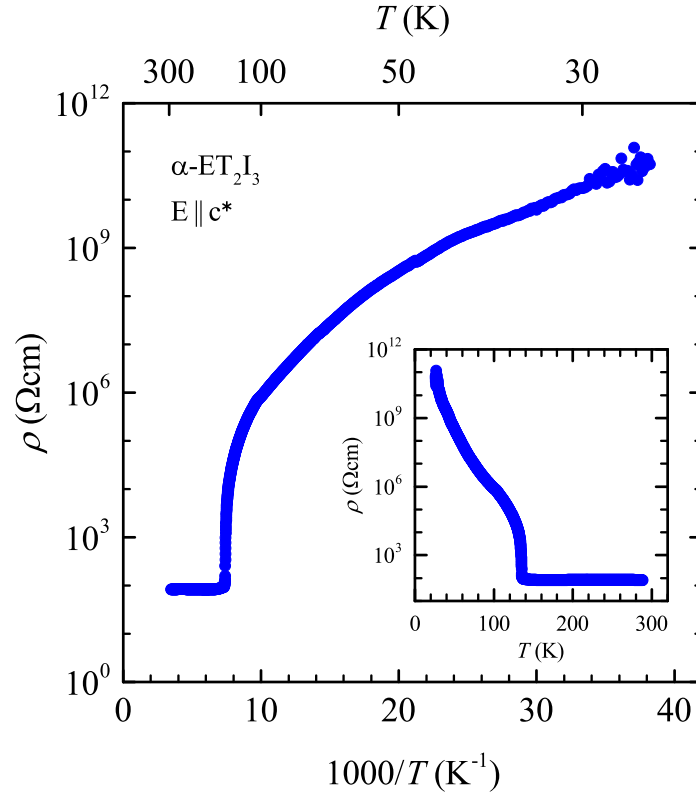
Slika 4.1: Otpornost u ovisnosti o inverznoj temperaturi za  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> u  $a$  kristalografskom smjeru. Crveni pravci označavaju prilagodbe na temperaturno aktivirano ponašanje opisano relacijom (4.4). Umetak prikazuje otpornost u ovisnosti o temperaturi.



Slika 4.2: Derivacija logaritma otpornosti po inverzu temperature za  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  u  $a$  kristalografskom smjeru. Označen je oštar fazni prijelaz  $T_{MI}$ . Isprekidane crte označavaju vrijednosti poluprocjepa (4.5) i (4.6) dobivenih prilagodbama relacije (4.4) na krivulju na slici 4.1.

udaljenostima, odnosno razlikuju se duljine uzorka  $l$  u formuli (4.1) za 4C i 2C mjerenja. Kako je nemoguće potpuno točno odrediti te udaljenosti, jer kontakti i uzorci nikad nisu savršeni, krivulje otpornosti koje dobijemo za 4C i 2C mjerenja neće se poklopiti. Kako bi to popravili, 2C krivulje skaliramo kako bi se poklopile s pripadnim 4C krivuljama u srednjem području otpora, gdje je dovoljno veliki da bi otpori kontakata bili zanemarivi u 2C mjerenjima, ali ipak dovoljno mali da su 4C mjerenja pouzdana. Spajanjem takvih 4C i 2C krivulja dobijemo krivulje otpornosti na širem temperaturnom području, gdje su 4C krivulje korištene pri malim otporima na višim temperaturama, a 2C pri većim otporima na nižim temperaturama.

Rezultati mjerenja DC otpornosti na  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  uzorku mogu se vidjeti na slici 4.1 za  $a$  i slici 4.3 za  $c^*$  kristalografski smjer. Iz umetaka na ovim slikama se vidi očekivano metalno ponašanje do temperature metalno-izolatorskog prijelaza  $T_{MI}$ , gdje dolazi do naglog porasta otpornosti uzorka u oba kristalografska smjera. Ovaj prijelaz se može vidjeti u derivacijama logaritma otpornosti po inverzu temperature na slikama



Slika 4.3: Otpornost u ovisnosti o inverznoj temperaturi za  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  u  $c^*$  kristalografskom smjeru. Umetak prikazuje otpornost u ovisnosti o temperaturi.

4.2 i 4.4. Temperatura  $T_{MI}$  i puna širina na pola visine  $2\delta T_{MI}$  ovih prijelaza je:

$$T_{MI} = 135.2 \text{ K} , \quad (4.2a)$$

$$2\delta T_{MI} = 1 \text{ K} , \quad (4.2b)$$

za  $a$  smjer i:

$$T_{MI} = 136.2 \text{ K} , \quad (4.3a)$$

$$2\delta T_{MI} = 1 \text{ K} , \quad (4.3b)$$

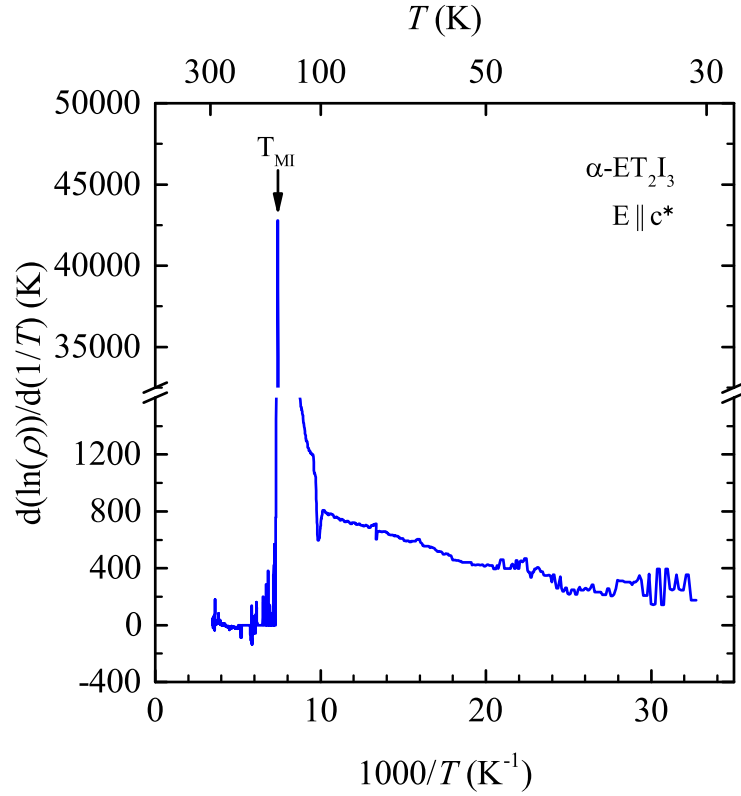
za  $c^*$  smjer. Temperature ovih prijelaza odgovaraju prethodno izloženim vrijednostima [2, 13]. Vrijednosti omjera širine i temperature prijelaza  $2\delta T_{MI}/T_{MI} = 0.0074$  za  $a$  smjer i  $2\delta T_{MI}/T_{MI} = 0.0073$  za  $c^*$  smjer ukazuju na izrazito oštri fazni prijelaz.

U skladu s otvaranjem procjepa ispod faznog prijelaza, otpornost pokazuje temperaturno aktivirano ponašanje:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) , \quad (4.4)$$

gdje je  $2\Delta$  procjep između vodljive i valentne vrpce. U  $a$  smjeru ispod faznog prijelaza možemo razlikovati dva područja s različitim vrijednostima poluprocjepa. Prvo





Slika 4.4: Derivacija logaritma otpornosti po inverzu temperature za  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  u  $c^*$  kristalografskom smjeru. Označen je oštar fazni prijelaz  $T_{MI}$ .

područje je između 100 K i 65 K s poluprocjepom:

$$\Delta_1 = (71 \pm 9) \text{ meV} , \quad (4.5)$$

a drugo ispod 50 K s poluprocjepom:

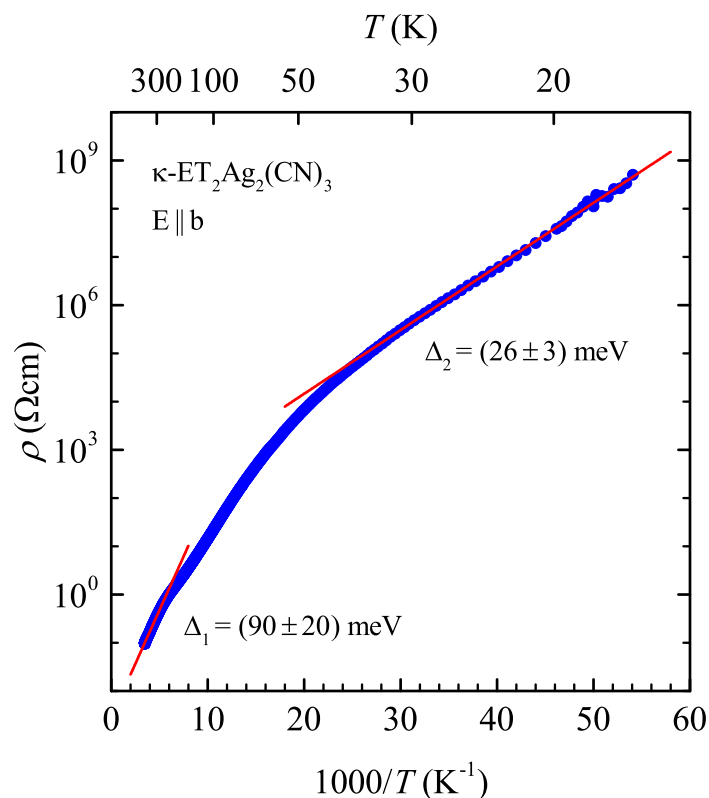
$$\Delta_2 = (26 \pm 5) \text{ meV} . \quad (4.6)$$

Ovakvo ponašanje sustava je vidljivo i iz derivacije na slici 4.2, gdje se javljaju dva platoa na tim temperaturnim područjima. Dva odvojena područja s različitim procjepima nisu prethodno identificirana, no srednja vrijednost im je približno slična prethodno dobivenom procjepu [13].

U  $c^*$  smjeru na slici 4.3, ne može se razlikovati jedinstvena vrijednost procjepa, nego poluprocjep pokazuje temperaturno ponašanje  $\Delta(T)$ , što se može primjetiti i u derivaciji na slici 4.4, gdje ispod faznog prijelaza vrijednost poluprocjepa konstantno opada.

#### 4.1.2 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$

Rezultati mjerenja DC otpornosti za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $b$  i  $a^*$  kristalografskim smjerovima se nalaze na slikama 4.5 i 4.6. Krivulje otpornosti pokazuju dva odvojena po-



Slika 4.5: Otpornost u ovisnosti o inverznoj temperaturi za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $b$  kristalografskom smjeru. Crveni pravci označavaju prilagodbe na temperaturno aktivirano ponašanje (4.4).

dručja sa temperaturno aktiviranim ponašanjem. No u skladu s poznatim svojstvima srodnog spoja  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , ne radi se o temperaturno aktiviranom ponašanju s procjepom  $\Delta$ , nego o NNH, koji je definiran relacijom (2.6), s prosječnom energijom potrebnom za preskok između dva susjedna stanja  $\Delta$ . Vrijednosti ovog parametra za  $b$  smjer su:

$$\Delta_1 = (90 \pm 20) \text{ meV} , \quad (4.7)$$

na viskom temperaturama i

$$\Delta_2 = (26 \pm 3) \text{ meV} , \quad (4.8)$$

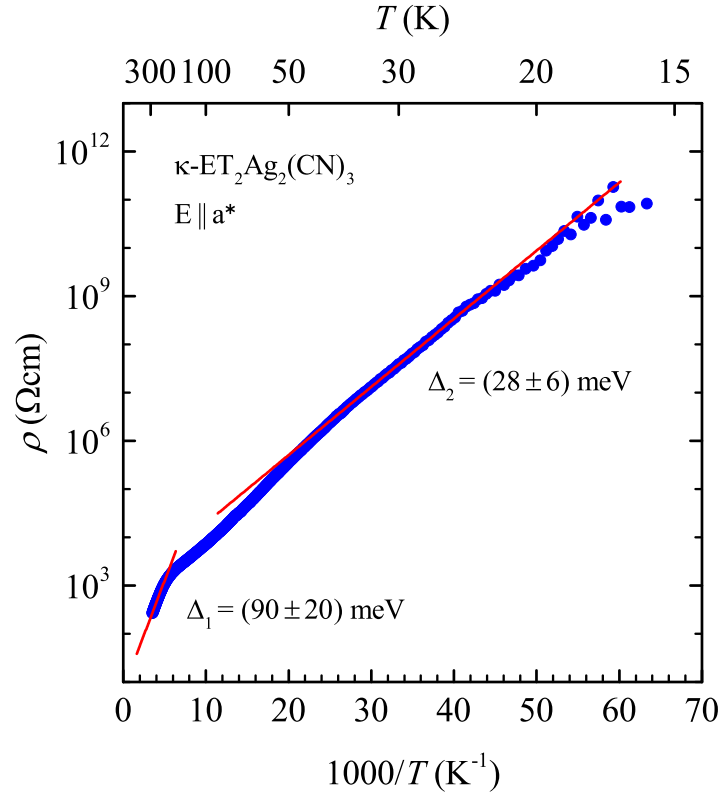
na niskim temperaturama, a za  $a^*$  smjer su:

$$\Delta_1 = (90 \pm 20) \text{ meV} , \quad (4.9)$$

na viskom temperaturama i

$$\Delta_2 = (28 \pm 6) \text{ meV} , \quad (4.10)$$

na niskim temperaturama. Ove vrijednosti  $\Delta_1$  i  $\Delta_2$  pokazuju jako dobro slaganje između dva smjera mjerenja, što može ukazivati na zajedničko porijeklo temperaturne ovisnosti otpornosti unutar vodljive ravnine i okomito na nju.



Slika 4.6: Otpornost u ovisnosti o inverznoj temperaturi za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $a^*$  kristalografskom smjeru. Crveni pravci označavaju prilagodbe na temperaturno aktivirano ponašanje (4.4).

Kod  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  na visokim temperaturama se javlja NNH, koji unutar vodljive ravnine, nakon izrazito širokog prijelaza, prelazi u 2D VRH [34].  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  pokazuje sličan široki prijelaz u  $b$  i  $a^*$  smjerovima, no za razliku od  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , ovdje dolazi do prijelaza između dva NNH područja sa različitim vrijednostima prosječne energije između dva susjedna stanja  $\Delta$ . Mogući razlog je da u  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  nered na niskim temperaturama nije dovoljno velik za uspostavu VRH režima kao kod  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . Široki prijelazi se mogu vidjeti u derivacijama na slici 4.7, a karakteristična temperatura  $T_P$  i puna širina prijelaza  $2\delta T_P$  su:

$$T_P = 90 \text{ K} , \quad (4.11a)$$

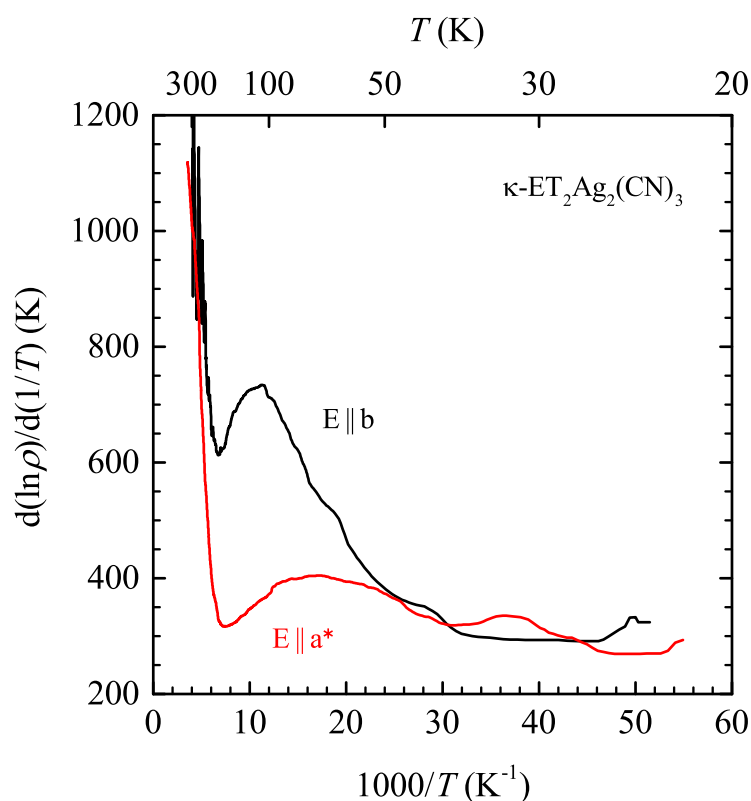
$$2\delta T_P = 135 \text{ K} , \quad (4.11b)$$

za  $b$  smjer i:

$$T_P = 60 \text{ K} , \quad (4.12a)$$

$$2\delta T_P = 50 \text{ K} , \quad (4.12b)$$

za  $a^*$  smjer. Radi se o jako širokim prijelazima, gdje  $b$  smjer posjeduje nešto širi prijelaz sa omjerom  $2\delta T_P/T_P = 1.50$  na višoj temperaturi od  $a^*$  smjera sa omjerom



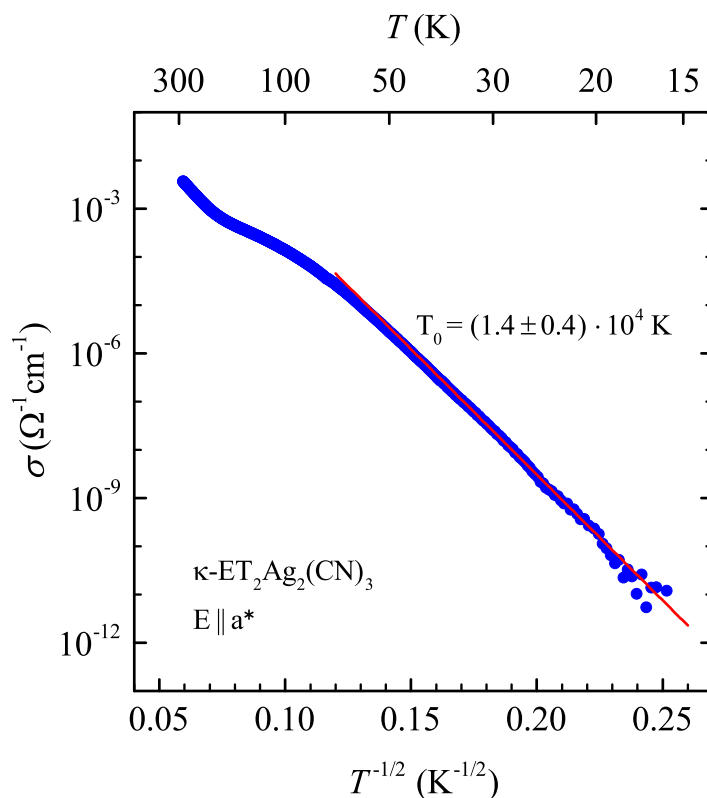
Slika 4.7: Derivacija logaritma otpornosti po inverzu temperature za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $b$  i  $a^*$  kristalografskim smjerovima.

$2\delta T_P/T_P = 0.83$  na nižoj temperaturi. Za usporedbu,  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  pokazuje još šire prijelaze na višim temperaturama u svim smjerovima [34].

Treba napomenuti da  $a^*$  smjer na niskim temperaturama pokazuje i jako dobro slaganje na 1D VRH, koje je opisano relacijom (2.5), a karakteristična Mottova temperatura je:

$$T_0 = (1.4 \pm 0.4) \cdot 10^4 \text{ K} . \quad (4.13)$$

Unatoč tome malo je vjerojatno da se radi o ovakvom ponašanju, zbog sličnih razlika energija najbližih susjeda na niskim temperaturama  $\Delta_2$  između  $b$  i  $a^*$  smjerova te činjenice da otpornost u  $b$  smjeru ne pokazuje dobro slaganje sa VRH mehanizmom na cijelom mjerenom temperaturnom području.



Slika 4.8: Otpornost u ovisnosti o korijenu inverzne temperature za  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> u  $a^*$  kristalografskom smjeru. Crveni pravac označava prilagodbu na 1D VRH određen relacijom (2.5).

## 4.2 Dielektrična spektroskopija

U sklopu ovog rada izvršena su mjerenja kompleksne admitancije  $Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega)$  u ovisnosti o temperaturi za odabrane frekvencije te mjerenja frekventne ovisnosti za odabrane temperature. Iz ovih mjerenja možemo odrediti realnu i imaginarnu komponentu dielektrične funkcije  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  pomoću relacija (2.19). No u relaciji (2.19b) je problematična vodljivost slobodnih nosioca naboja  $G_f$  koja nam općenito nije poznata. Kod temperaturnih mjerenja nismo u mogućnosti odrediti ovu veličinu te se zadržavamo samo na  $\varepsilon'$ , no kod frekventnih mjerenja taj parametar možemo dodati uz Cole-Cole funkciju (2.25) pri prilagodbi podataka te ga na taj način odrediti. Iz ovoga slijedi općeniti izraz koji ćemo koristiti pri prilagodbi frekventnih mjerenja:

$$\varepsilon(\omega) = \sum_n \frac{\Delta\varepsilon_n}{1 + (i2\pi f\tau_{0n})^{(1-\alpha_n)}} + \varepsilon_{HF} - i\frac{G'}{f}, \quad (4.14)$$

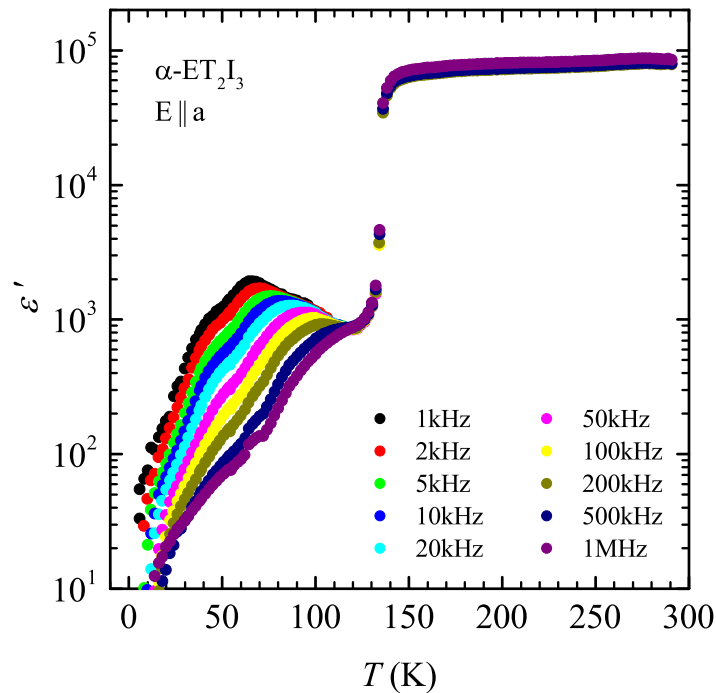
gdje je  $n$  broj modova, a

$$G' = \frac{lG_f}{2\pi S\varepsilon_0} \quad (4.15)$$

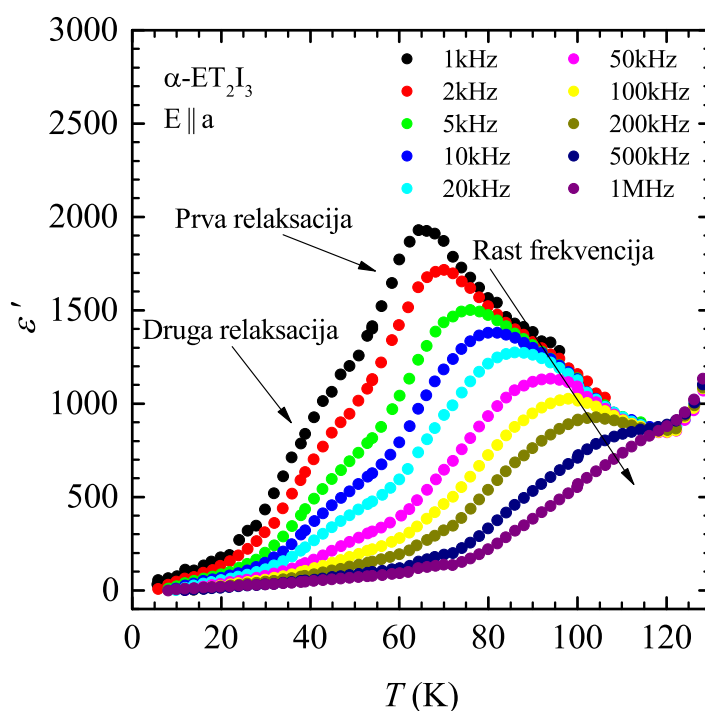
predstavlja doprinos slobodnih nosioca naboja dielektričnoj funkciji. Prilagodba ove funkcije se vrši istodobno na dvije zavisne varijable:  $\epsilon'$ , koja se dobije iz relacije (2.19a), a na koju se prilagođava realni dio funkcije (4.14) te na  $IG(\omega)/(2\pi S\epsilon_0)$ , što je imaginarna komponenta dielektrične funkcije  $\epsilon''$  od koje nije oduzet doprinos slobodnih nosioca naboja, a na koji se prilagođava (negativni) imaginarni dio funkcije (4.14). Iz ovakve prilagodbe ćemo dobiti vrijednost parametra  $G'$ , odnosno vodljivost slobodnih nosioca naboja  $G_f$ , koji onda možemo iskoristiti kako bi dobili  $\epsilon''$  iz relacije (2.19b).

#### 4.2.1 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

Rezultati mjerenja temperaturene ovisnosti admitancije, odnosno dielektrične funkcije, za  $\alpha$ -ET $_2$ I $_3$  se mogu vidjeti na slikama 4.9 i 4.10 za  $a$  smjer i slici 4.11 za  $c^*$  smjer. Iz ovih mjerenja možemo uočiti nagli pad vrijednosti  $\epsilon'$  na temperaturni faznog prijelaza  $T_{MI}$  u oba smjera. Ova mjerenja ne pokazuju odgovor (2.13) koji bi očekivali kod paraelektrično-feroelektričnog faznog prijelaza, što je u suprotnosti s postojećom indikacijom [27] da se javlja ovakav odgovor u dielektričnoj funkciji. Postoji nekoliko mogućih razloga zašto ne vidimo takav prijelaz. Moguće je, da je



Slika 4.9: Ovisnost realne komponente dielektrične funkcije o temperaturi za određene frekvencije, za  $\alpha$ -ET $_2$ I $_3$  u  $a$  kristalografskom smjeru.

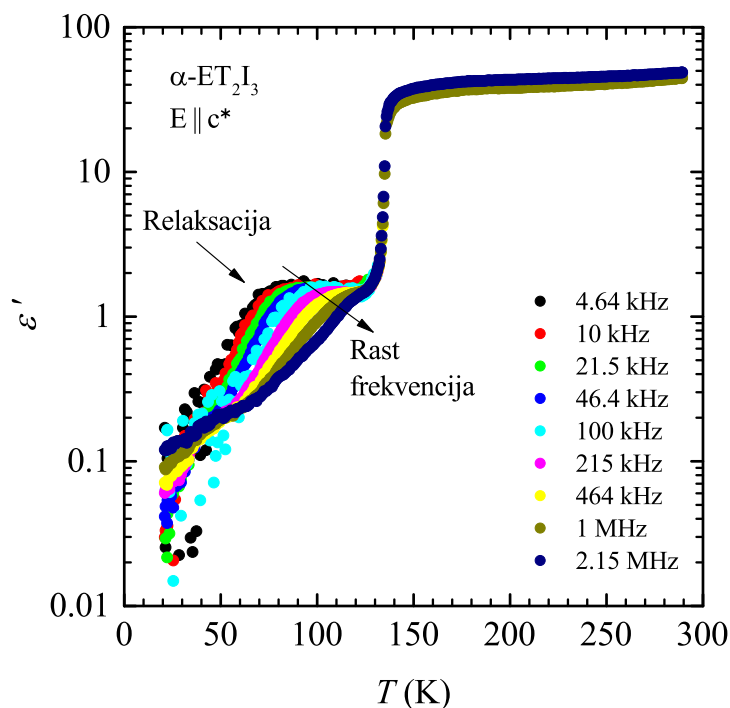


Slika 4.10: Ovisnost realne komponente dielektrične funkcije o temperaturi za određene frekvencije, za  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  u  $a$  kristalografskom smjeru. Uvećan prikaz relaksacijskih modova.

fazni prijelaz u našim mjerenjima prikriven zbog velikog broja slobodnih nosioca naboja iznad prijelaza, to jest zbog velikog omjera  $G/B$ , koji smo već spomenuli kao ograničenje LCR uređaja. U našim mjerenjima samo nekoliko najviših frekvencija posjeduje zadovoljavajuću preciznost iznad faznog prijelaza. Nadalje, možda i ne dolazi do paraelektrično-feroelektričnog faznog prijelaza, jer nema indikacija da je  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  paraelektrik iznad faznog prijelaza, a postoje tvrdnje da je ovaj fazni prijelaz prvog reda [14].

Na slici 4.10 možemo vidjeti pojavu dva relaksacijska moda na  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  u  $a$  smjeru. Ovi modovi su takozvani veliki i mali mod koji su prethodno opisani [13], a spomenuli smo ih u potpoglavlju 1.2. Zanimljivo je da se najviši vrh u dielektričnoj funkciji javlja za 1 kHz na 65 K, što je upravo područje na kojem dolazi do prijelaza između dvije različite vrijednosti poluprocjepa u mjerenjima otpornosti u  $a$  smjeru (slika 4.1). Postoji mogućnost da su ove dvije pojave povezane, no to ne možemo tvrditi sa sigurnošću.

Na slici 4.11 pak vidimo jedan relaksacijski mod u  $c^*$  smjeru. Ovaj mod se javlja odmah ispod faznog prijelaza i znatno je manji od modova koji se javljaju unutar



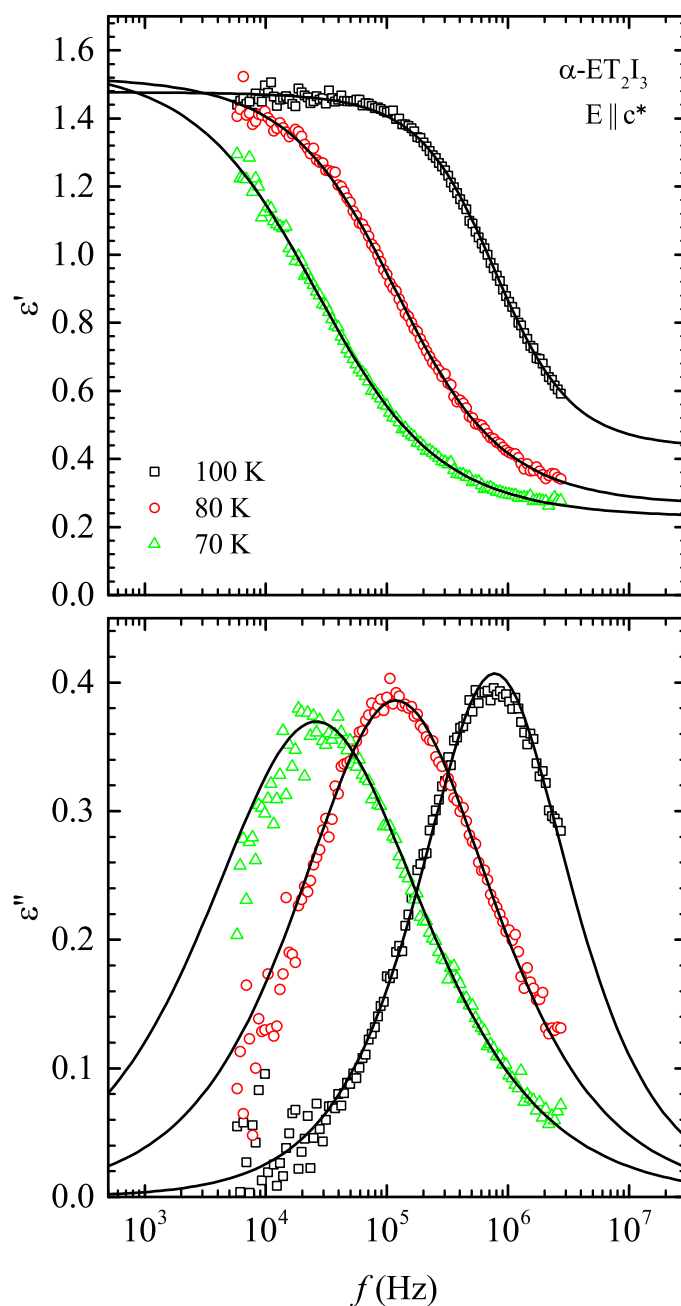
Slika 4.11: Ovisnost realne komponente dielektrične funkcije o temperaturi za određene frekvencije, za  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  u  $c^*$  kristalografskom smjeru.

	100 K	80 K	70 K
$\Delta\varepsilon$	$1.0 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.3$
$\tau_0$ (s)	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
$1-\alpha$	$0.84 \pm 0.08$	$0.70 \pm 0.07$	$0.65 \pm 0.09$
$\varepsilon_{HF}$	$0.4 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.2$	$0.23 \pm 0.07$

Tablica 4.1: Vrijednosti parametara relaksacijskih modova dobivenih prilagodbom Cole-Cole funkcije na mjerenja frekventne ovisnosti dielektrične funkcije za  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{I}_3$  u  $c^*$  kristalografskom smjeru, prikazanih na slici 4.12.

vodljive ravnine. Pojavu ovog moda možemo promatrati i u frekventnim spektrima na slici 4.12. Vrijednosti parametra prilagodbe Cole-Cole funkcije na ove modove se nalaze u tablici 4.1. Na slici se vidi jedan relaksacijski mod koji se padom temperatura spušta prema nižim frekvencijama, odnosno  $\tau_0$  raste, a intenzitet  $\Delta\varepsilon$  polagano raste. Vrijednosti parametra  $1 - \alpha$  su unutar vrijednosti tipičnih za organske uzorke s jako koreliranim fazama. Unatoč tome što obično očekujemo da je visokofrekventni





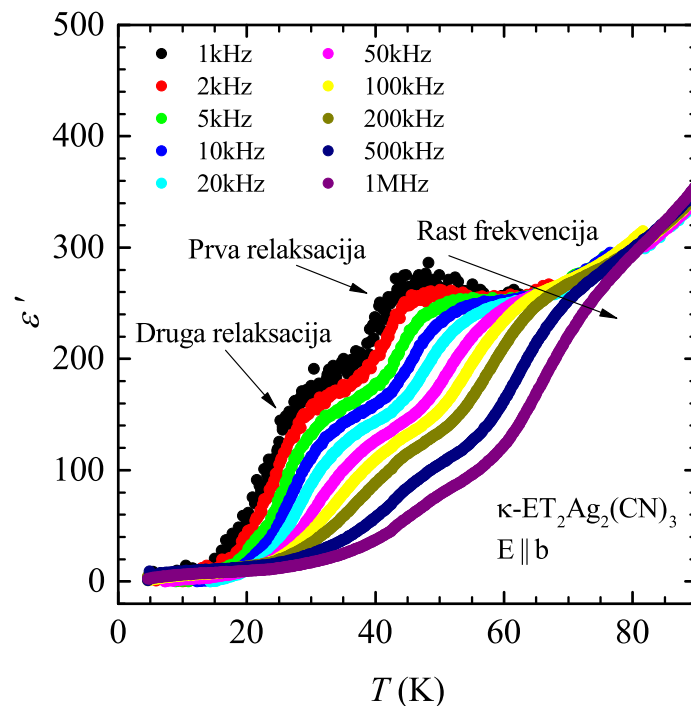
Slika 4.12: Ovisnost realne  $\epsilon'$  i imaginarne  $\epsilon''$  dielektrične funkcije o frekvenciji za tri odabrane temperature, za  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  u  $c^*$  kristalografskom smjeru. Crne linije predstavljaju prilagodbe na Cole-Cole funkciju.

doprinos  $\epsilon_{HF}$  približno temperaturno neovisan, ovdje raste s porastom temperature, no te razlike se mogu pripisati pogrešci zbog nepouzdanosti mjerenja na visokim frekvencijama, pogotovo pri 100 K.

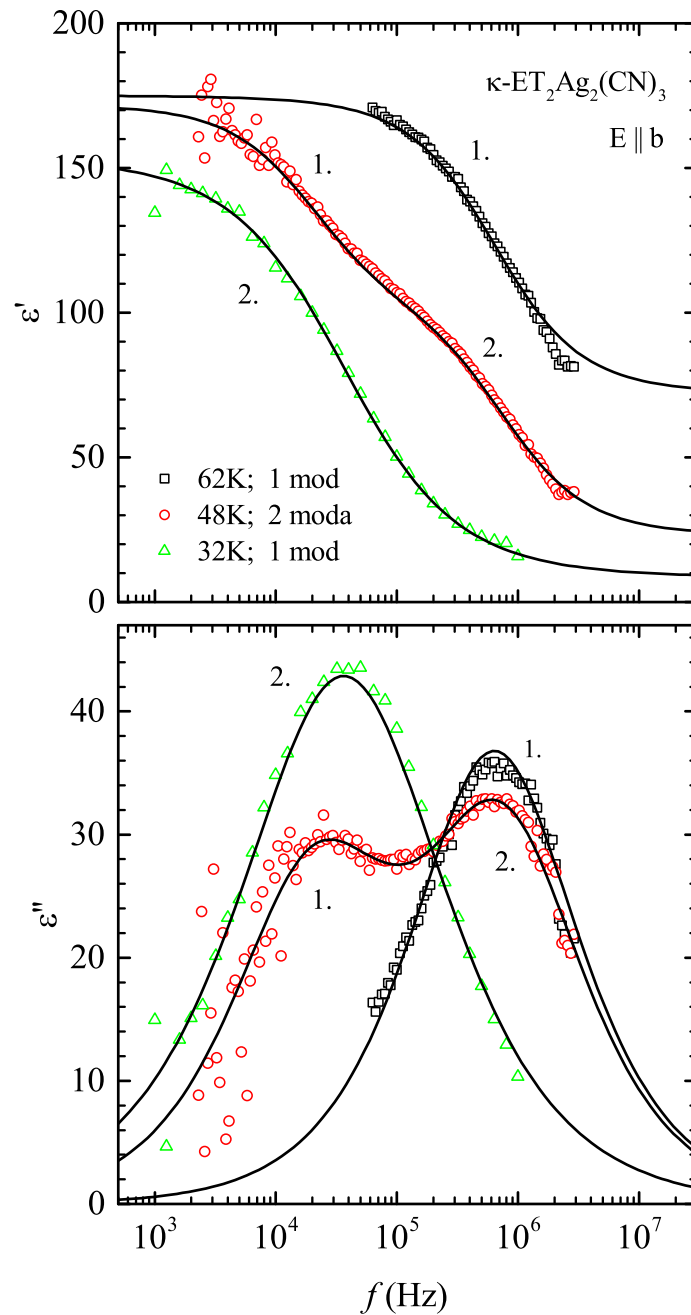
Porijeklo ovog moda je trenutačno nejasno, no moguće je, da je riječ o efektu kontakata, ili "jeki" iz vodljive ravnine, jer se ne mogu postaviti dva kontakta svršeno jedan nasuprot drugome. Ovo nije problem unutar vodljive ravnine, gdje su vrijednosti dielektrične konstante nekoliko redova veličine veće od vrijednosti u smjeru okomitom na vodljivu ravninu. Vjerojatnost da se radi o ova dva efekta je mala, jer za efekt kontakata očekujemo vrijednosti  $1-\alpha$  bliže jedinici, a za "jeku" bismo trebali vidjeti bolje slaganje sa mjerenjima unutar vodljive ravnine. Najnovija istraživanja [57] su također zabilježila pojavu sličnog relaksacijskog moda ispod faznog prijelaza u  $c^*$  smjeru; no primijećene su i naznake drugog moda, ali na nižim frekvencijama od onih koje smo mi promatrali.

#### 4.2.2 $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$

Rezultati mjerenja temperaturene ovisnosti dielektrične funkcije za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  se mogu vidjeti na slici 4.13 za  $b$  smjer i slici 4.15 za  $a^*$  smjer. Mjerenja pokazuju da se u  $b$  smjeru javljaju dva relaksacijska moda ispod 70 K. Ove modove možemo jasno vidjeti i na frekventnoj ovisnosti na slici 4.14. Parametri prilagodbe Cole-Cole funkcije na ovim temperaturama se nalaze u tablici 4.2. Oba moda se pomiču prema



Slika 4.13: Ovisnost realne komponente dielektrične funkcije o temperaturi za određene frekvencije, za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $b$  kristalografskom smjeru.



Slika 4.14: Ovisnost realne  $\varepsilon'$  i imaginarne  $\varepsilon''$  dielektrične funkcije o frekvenciji za tri odabrane temperature, za  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $b$  kristalografskom smjeru. Crne linije predstavljaju prilagodbe na Cole-Cole funkciju.

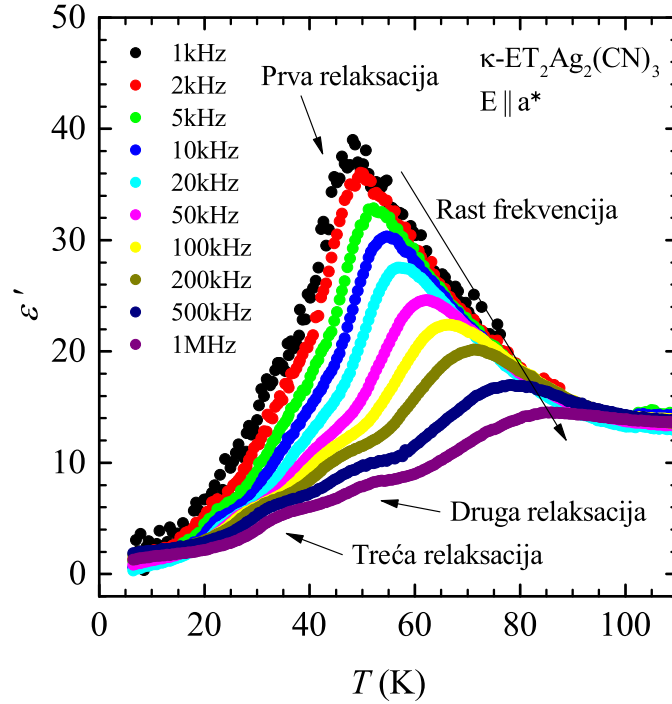
nižim frekvencijama kako temperatura pada, to jest  $\tau_0$  raste, s tim da se prvi mod pojavljuje u našem frekventnom području na višoj temperaturi. Intenzitet titranja  $\Delta\varepsilon$  pak pokazuje suprotno ponašanje za ova dva moda pa tako za prvi mod pada

s padom temperature, a za drugi raste. Treba napomenuti da je zbog preklapanja dva moda u frekventnim spektrima, teško odrediti točne vrijednosti intenziteta titranja  $\Delta\varepsilon$  pojedinih modova, što se očituje i u velikim greškama ovog parametra u prilagodbi Cole-Cole funkcija na spektar na 48 K. Iz ovog razloga ne možemo sa sigurnošću opisati temperaturno ponašanje intenzitet titranja  $\Delta\varepsilon$ . Promjene vrijednosti  $\varepsilon_{HF}$  ovdje nije tako lako pripisati pogrešci kao kod  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$ , no drugi mogući razlog ovakvog ponašanje je pojava dodatnog moda na nekoj frekvenciji iznad našeg područja mjerenja.

	62 K	48 K		32 K
	1. mod	1. mod	2. mod	2. mod
$\Delta\varepsilon$	$100 \pm 30$	$70 \pm 40$	$80 \pm 50$	$150 \pm 30$
$\tau_0(\text{s})$	$(2.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-6}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(4.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
$1-\alpha$	$0.8 \pm 0.1$	$0.80 \pm 0.2$	$0.80 \pm 0.2$	$0.68 \pm 0.08$
$\varepsilon_{HF}$	$70 \pm 40$	$20 \pm 10$		$9 \pm 3$

Tablica 4.2: Vrijednosti parametara relaksacijskih modova dobivenih prilagodbom Cole-Cole funkcije na mjerenja frekventne ovisnosti dielektrične funkcije za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $b$  kristalografskom smjeru, prikazanih na slici 4.14.

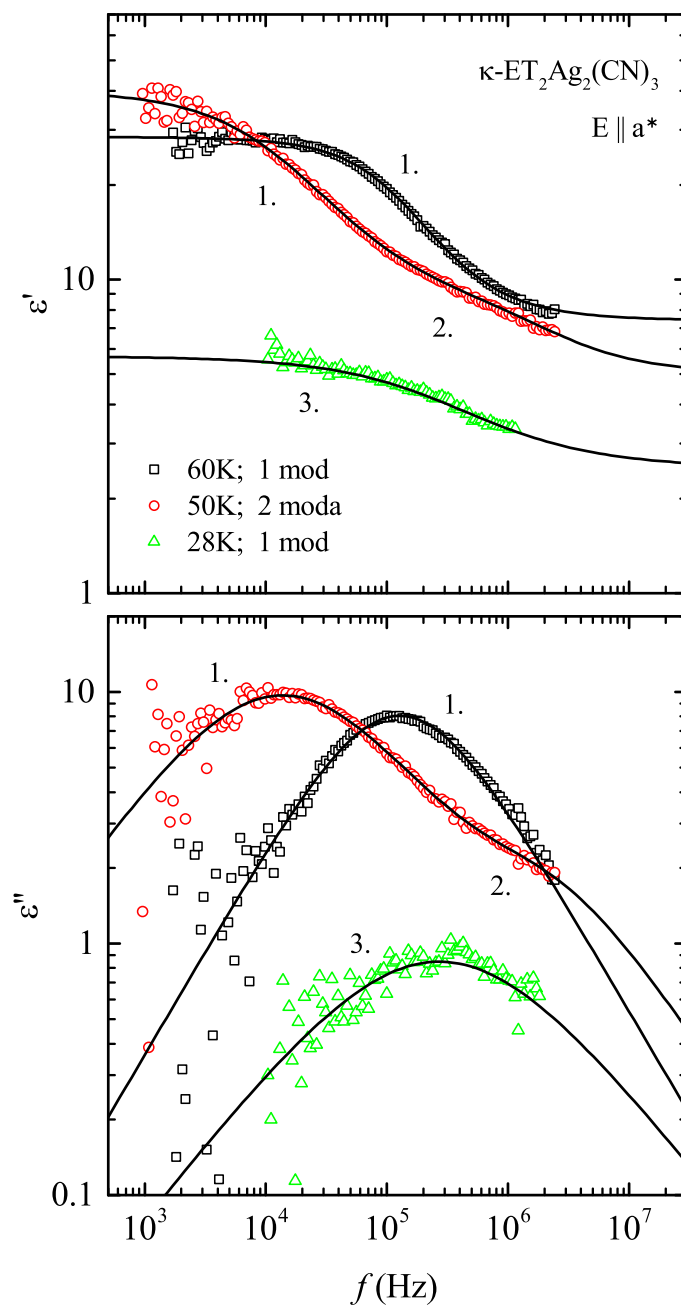
U  $a^*$  smjeru vidimo čak tri moda (slika 4.15). Jedan veliki mod koji se pojavljuje ispod 80 K te dva mala moda ispod 55 K, odnosno 35 K na višim frekvencijama. Ove modove možemo vidjeti i u frekventnom spektru na slici 4.16. Parametri prilagodbe Cole-Cole funkcije na ovim modovima se nalaze u tablici 4.3. Intenzitet  $\Delta\varepsilon$  velikog moda raste s padom temperature i pomiče se prema nižim frekvencijama. Druga dva moda su izuzetno mala u usporedbi s prvim i teško ih je primijetiti jer se javljaju na samom gornjem rubu našeg frekventnog intervala pa je teško donijeti neke zaključke o njihovom ponašanju, a ne možemo ni sa sigurnošću tvrditi da je riječ o relaksacijskim modovima. Što se tiče visokofrekventne komponente  $\varepsilon_{HF}$ , pokazuje blagu promjenu vrijednosti s promjenom temperature. Najvjerojatnije se radi o pogrešci, zbog već spomenute nepreciznosti točaka na visokim frekvencijama, no ne možemo isključiti i mogućnost pojave moda iznad mjernog područja, kao kod mjerenja unutar vodljive ravnine.



Slika 4.15: Ovisnost realne komponente dielektrične funkcije o temperaturi za određene frekvencije, za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $a^*$  kristalografskom smjeru.

	60 K	50 K	28 K	
	1. mod	1. mod	2. mod	3. mod
$\Delta\varepsilon$	$21 \pm 4$	$30 \pm 20$	$3 \pm 8$	$3 \pm 2$
$\tau_0(\text{s})$	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(1 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(6 \pm 4) \cdot 10^{-7}$
$1-\alpha$	$0.8 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.3$	$0.8 \pm 0.8$	$0.4 \pm 0.3$
$\varepsilon_{HF}$	$7 \pm 2$	$5 \pm 5$		$3 \pm 2$

Tablica 4.3: Vrijednosti parametara relaksacijskih modova dobivenih prilagodbom Cole-Cole funkcije na mjerenja frekventne ovisnosti dielektrične funkcije za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $a^*$  kristalografskom smjeru, prikazanih na slici 4.16.



Slika 4.16: Ovisnost realne  $\epsilon'$  i imaginarne  $\epsilon''$  dielektrične funkcije o frekvenciji za tri odabrane temperature, za  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  u  $a^*$  kristalografskom smjeru. Crne linije predstavljaju prilagodbe na Cole-Cole funkciju.

## 5 Zaključak

Izloženi su rezultati mjerenja DC otpornosti u ovisnosti o temperaturi te dielektrične konstante u ovisnosti o temperaturi za odabrane frekvencije i u ovisnosti o frekvenciji za niz temperatura. Mjerenja su izvedena na uzorcima organskih soli  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  i  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ , od sobne temperature do temperature tekućeg helija (4.2 K), unutar i okomito na vodljivu ravninu.  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  smo odlučili proučavati kako bi odredili feroelektričnu prirodu metalno-izolatorskog prijelaza te ponašanje relaksacijskih modova u smjeru okomitom na vodljivu ravninu.  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  smo proučavali kao novi spoj srodan  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , koji je jedan od prominentnih kandidata materijala sa osnovnim stanjem kvantne spinske tekućine.

Iz mjerenja DC otpornosti na uzorku  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  smo zabilježili oštre fazne prijelaze na temperaturi od  $T_{MI} = 135.2\text{ K}$  unutar vodljive ravnine, odnosno  $T_{MI} = 136.2\text{ K}$  okomito na vodljivu ravninu, u skladu sa literaturom [11, 13]. Iznad faznog prijelaza smo zabilježili metalni karakter, a ispod prijelaza temperaturno aktivirano ponašanje. U  $a$  smjeru smo primijetili dva različita aktivaciona područja sa poluprocjepima  $\Delta_1 = (71 \pm 9)\text{ meV}$  i  $\Delta_2 = (26 \pm 5)\text{ meV}$ , dok  $c^*$  smjer pokazuje temperaturno ovisno ponašanje poluprocjepa  $\Delta(T)$ . Promjenu vrijednosti poluprocjepa u  $a$  smjeru smo povezali sa pojavom dielektrične relaksacije, koja na niskim frekvencijama pokazuje maksimum u istom temperaturnom području. Dielektrična spektroskopija nije pokazala očekivane znakove paraelektrično-feroelektrično faznog prijelaza na metalno-izolatorskom prijelazu, koje smo tražili. Ispod faznog prijelaza smo uspjeli zabilježiti dva relaksacijska moda u  $a$  smjeru, koji su u skladu sa poznatom literaturom [13] i jedan mod u  $c^*$  smjeru, koji je zabilježen i u najnovijoj literaturi [57], a čije porijeklo još nije potpuno razjašnjeno.

Mjerenja DC otpornosti na uzorcima  $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$  su pokazala dva područja NNH režima između kojih se javlja široki prijelaz. Prosječne energije susjednih stanja ovih režima su jako slične, a iznose  $\Delta_1 = (90 \pm 20)\text{ meV}$  i  $\Delta_2 = (26 \pm 3)\text{ meV}$  za  $b$  smjeru te  $\Delta_1 = (90 \pm 20)\text{ meV}$  i  $\Delta_2 = (28 \pm 6)\text{ meV}$  za  $a^*$  smjeru. Za usporedbu srodni spoj  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  pokazuje široki prijelaz iz NNH režima na visokim temperaturama u VRH režim na niskim temperaturama. Dielektrična spektroskopija je pokazala pojavu dva bliska moda usporedivog intenziteta ispod 70 K u  $b$  smjeru te možda čak tri moda u  $a^*$  smjeru. Od ta tri moda jedan, koji se javlja ispod 80 K je znatno veći od druga dva, koji se javljaju na 55 K i 35 K, a pojavljuju se na rubu intervala mjerenih frekvencija pa ne možemo biti potpuno sigurni je li riječ o relaksacijskim modovima ili nekoj drugoj pojavi. Uzroci pojave dva NNH režima te porijeklo većeg broja relaksacijskih modova u  $b$  i  $a^*$  smjerovima trenutno nisu potpuno razjašnjeni.

## Literatura

- [1] W. A. Little. Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor. *Physical Review*, 134(6A):A1416–A1424, June 1964.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175–1204, December 1957.
- [3] A. Lebed. *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [4] P. W. Anderson, P. A. Lee, and M. Saitoh. Remarks on giant conductivity in TTF-TCNQ. *Solid State Communications*, 13(5):595–598, September 1973.
- [5] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *Journal de Physique Lettres*, 41(4):95–98, 1980.
- [6] N. Toyota, M. Lang, and J. Müller. *Low-Dimensional Molecular Metals*. Springer Science & Business Media, April 2007.
- [7] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saitō. *Organic superconductors*. Springer series in solid-state sciences. Springer, 1998.
- [8] J. Wosnitza. Quasi-Two-Dimensional Organic Superconductors. *Journal of Low Temperature Physics*, 146(5-6):641–667, January 2007.
- [9] M. B. Maple, E. D. Bauer, V. S. Zapf, and J. Wosnitza. Unconventional Superconductivity in Novel Materials. In K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, editors, *Superconductivity*, pages 639–762. Springer Berlin Heidelberg, January 2008.
- [10] Rimma P. Shibaeva and Eduard B. Yagubskii. Molecular Conductors and Superconductors Based on Trihalides of BEDT-TTF and Some of Its Analogues. *Chemical Reviews*, 104(11):5347–5378, November 2004.
- [11] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H. J. Keller. Synthesis, Structure and Physical Properties of a Two-Dimensional Organic Metal, Di[bis(ethylenedithiolo)tetrathiofulvalene] triiodide, (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 108(3-4):359–371, August 1984.
- [12] Toru Kakiuchi, Yusuke Wakabayashi, Hiroshi Sawa, Toshihiro Takahashi, and Toshikazu Nakamura. Charge Ordering in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> by Synchrotron X-ray Diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(11):113702, November 2007.



- [13] T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel. Electrodynamic response of the charge ordering phase: Dielectric and optical studies of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 83(16):165128, April 2011.
- [14] N.A. Fortune, K. Murata, M. Ishibashi, M. Tokumoto, N. Kinoshita, and H. Anzai. Calorimetric observation of the metal-insulator phase transition in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Solid State Communications*, 79(3):265–269, July 1991.
- [15] B. Rothaemel, L. Forró, J. R. Cooper, J. S. Schilling, M. Weger, P. Bele, H. Brunner, D. Schweitzer, and H. J. Keller. Magnetic susceptibility of  $\alpha$  and  $\beta$  phases of di[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] tri-iodide [(BEDT – TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>] under pressure. *Physical Review B*, 34(2):704–712, July 1986.
- [16] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita. Electronic Phases in an Organic Conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> : Ultra Narrow Gap Semiconductor, Superconductor, Metal, and Charge-Ordered Insulator. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(5):051010, May 2006.
- [17] Hitoshi Seo. Charge Ordering in Organic ET Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(3):805–820, March 2000.
- [18] Y Takano, K Hiraki, H. M Yamamoto, T Nakamura, and T Takahashi. Charge disproportionation in the organic conductor,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(1–2):393–395, January 2001.
- [19] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi. Strong Optical Nonlinearity and its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(7):074709, July 2008.
- [20] K. Yamamoto, A. A. Kowalska, and K. Yakushi. Direct observation of ferroelectric domains created by Wigner crystallization of electrons in  $\alpha$ -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 96(12):122901, March 2010.
- [21] Y. Tanaka and K. Yonemitsu. Growth Dynamics of Photoinduced Domains in Two-Dimensional Charge-Ordered Conductors Depending on Stabilization Mechanisms. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(2):024712, February 2010.
- [22] H. Nakaya, K. Itoh, Y. Takahashi, H. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, and K. Yakushi. Terahertz responses of the high-temperature metallic phase and photoinduced metallic state in the ferroelectric charge-ordered organic salt  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 81(15):155111, April 2010.

- [23] T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel. Collective Excitations in the Charge-Ordered Phase of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 104(20):206406, May 2010.
- [24] T. Ivek, I. Kovačević, M. Pinterić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, T. Knoblauch, D. Schweitzer, and M. Dressel. Cooperative dynamics in charge-ordered state of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 86(24):245125, December 2012.
- [25] R. T. Clay, S. Mazumdar, and D. K. Campbell. Charge Ordering in  $\theta$ -(BEDT-TTF)2X Materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(8):1816–1819, August 2002.
- [26] Pere Alemany, Jean-Paul Pouget, and Enric Canadell. Essential role of anions in the charge ordering transition of  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 85(19):195118, May 2012.
- [27] F. Y. Nad, P. Monceau. *usmeno priopćenje*.
- [28] P. Monceau, F. Ya. Nad, and S. Brazovskii. Ferroelectric Mott-Hubbard Phase of Organic (TMTTF)<sub>2</sub>X Conductors. *Physical Review Letters*, 86(18):4080–4083, April 2001.
- [29] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito. Spin Liquid State in an Organic Mott Insulator with a Triangular Lattice. *Physical Review Letters*, 91(10):107001, September 2003.
- [30] H. C. Kandpal, I. Opahle, Y. Zhang, H. O. Jeschke, and R. Valentí. Revision of Model Parameters for  $\kappa$ -Type Charge Transfer Salts: An *Ab Initio* Study. *Physical Review Letters*, 103(6):067004, August 2009.
- [31] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, T. Kosugi, R. Arita, and M. Imada. Ab initio Derivation of Low-Energy Model for  $\kappa$ -ET Type Organic Conductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(8):083710, August 2009.
- [32] L. F. Tocchio, A. Parola, C. Gros, and F. Becca. Spin-liquid and magnetic phases in the anisotropic triangular lattice: The case of  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X. *Physical Review B*, 80(6):064419, August 2009.
- [33] L. Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286):199–208, March 2010.
- [34] M. Pinterić, M. Čulo, O. Milat, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, E. Tafra, A. Hamzić, T. Ivek, T. Peterseim, K. Miyagawa, K. Kanoda, J. A. Schlueter, M. Dressel, and S. Tomić. Anisotropic charge dynamics in the quantum spin-liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 90(19):195139, November 2014.

- [35] T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Ito, Y. Nakamura, H. Kishida, Y. Shimizu, M. Maesato, A. Otsuka, and H. Yamochi. Preparation of a New Quantum Spin Liquid Candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. *rad u pripremi*.
- [36] Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, and G. Saito. Mott Transition from a Spin Liquid to a Fermi Liquid in the Spin-Frustrated Organic Conductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 95(17):177001, October 2005.
- [37] A. Kawamoto, Y. Honma, and K. Kumagai. Electron localization in the strongly correlated organic system  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X probed with nuclear magnetic resonance <sup>13</sup>C-NMR. *Physical Review B*, 70(6):060510, August 2004.
- [38] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta. Anomalous dielectric response in the dimer Mott insulator  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 82(12):125119, September 2010.
- [39] K. Sedlmeier, S. Elsässer, D. Neubauer, R. Beyer, D. Wu, T. Ivek, S. Tomić, J. A. Schlueter, and M. Dressel. Absence of charge order in the dimerized  $\kappa$ -phase BEDT-TTF salts. *Physical Review B*, 86(24):245103, December 2012.
- [40] S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda. Thermodynamic properties of a spin-1/2 spin-liquid state in a  $\kappa$ -type organic salt. *Nature Physics*, 4(6):459–462, June 2008.
- [41] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda. Thermal-transport measurements in a quantum spin-liquid state of the frustrated triangular magnet  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. *Nature Physics*, 5(1):44–47, January 2009.
- [42] R. S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J. A. Schlueter, and M. Lang. Lattice Effects and Entropy Release at the Low-Temperature Phase Transition in the Spin-Liquid Candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 104(1):016403, January 2010.
- [43] B. J. Powell and R. H. McKenzie. Quantum frustration in organic Mott insulators: from spin liquids to unconventional superconductors. *Reports on Progress in Physics*, 74(5):056501, 2011.
- [44] R. Peierls. *Quantum theory of solids*. Clarendon Press, Oxford, 1955.
- [45] G. Grüner. The dynamics of charge-density waves. *Reviews of Modern Physics*, 60(4):1129–1181, October 1988.
- [46] M. Dressel. Ordering phenomena in quasi-one-dimensional organic conductors. *Naturwissenschaften*, 94(7):527–541, July 2007.

- [47] H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, and M. Ogata. Theoretical Aspects of Charge Ordering in Molecular Conductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(5):051009, May 2006.
- [48] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama. Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids. *Chemical Reviews*, 104(11):5005–5036, November 2004.
- [49] C. Hotta. Theories on Frustrated Electrons in Two-Dimensional Organic Solids. *Crystals*, 2(3):1155–1200, August 2012.
- [50] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, 19(160):835–852, April 1969.
- [51] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes In Non-crystalline Materials*. International Series Of Monographs On Physics. Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [52] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K.G. Subhadra. Piezo-, Pyro- and Ferroelectricity. In *Atomistic Properties of Solids*, volume 147 of *Springer Series in Materials Science*, pages 405–443. Springer Berlin Heidelberg, January 2011.
- [53] A.F. Devonshire. Theory of ferroelectrics. *Advances in Physics*, 3(10):85–130, April 1954.
- [54] P. Chandra and P. B. Littlewood. A Landau Primer for Ferroelectrics. In Karin M. Rabe, Charles H. Ahn, and Jean-Marc Triscone, editors, *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, pages 69–115. Springer Science & Business Media, July 2007.
- [55] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 8th ed edition, 2005.
- [56] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 9(4):341–351, April 1941.
- [57] P. Lunkenheimer, B. Hartmann, M. Lang, J. Müller, D. Schweitzer, S. Krohns, and A. Loidl. Ferroelectric properties of charge-ordered  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 91(24):245132, June 2015.