

# Utjecaj kristalnih defekata na fazna pobuđenja u valovima gustoće naboja

---

**Dominko, Damir**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2012**

*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:217:472492>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-06**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Fizički odsjek

Damir Dominko

**UTJECAJ KRISTALNIH DEFEKATA NA  
FAZNA POBUĐENJA U VALOVIMA  
GUSTOĆE NABOJA**

Doktorski rad

Zagreb, 2012





University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Physics

Damir Dominko

**INFLUENCE OF CRYSTAL DEFECTS ON  
PHASE EXCITATIONS IN CHARGE  
DENSITY WAVES**

Doctoral thesis

Zagreb, 2012





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Fizički odsjek

Damir Dominko

**UTJECAJ KRISTALNIH DEFEKATA NA  
FAZNA POBUĐENJA U VALOVIMA  
GUSTOĆE NABOJA**

Doktorski rad

Mentor: dr. sc. Damir Starešinić

Zagreb, 2012



**UTJECAJ KRISTALNIH DEFEKATA NA FAZNA POBUĐENJA U VALOVIMA  
GUSTOĆE NABOJA  
DAMIR DOMINKO  
Institut za fiziku**

U ovoj disertaciji izučavan je utjecaj defekata na prijelaz u stanje vala gustoće naboja (VGN) i svojstva niskoenergetskih pobuđenja faze VGN-a, u ozračenim i dopiranim uzorcima VGN sistema o-TaS<sub>3</sub>. Smrzavanje fazne dinamike na temperaturi  $T_G$ , kao dio složenih svojstva niskoenergetskih pobuđenja u VGN sistemima, posljedica je vezanja VGN-a sa defektima i slobodnim nosiocima naboja. Predloženi kriterij smrzavanja<sup>1</sup>, prema kojem je  $T_G$  određena brojem slobodnih nosilaca naboja u domeni korelacije faze VGN-a je, kao glavni motiv istraživanja, u ovoj disertaciji potvrđen na uzorcima sa širokim rasponom udjela defekata. Transportna i dielektrična mjerenja, u širokom temperaturnom, naponskom i frekventnom području, pokazuju da defekti uzrokuju promjenu polja praga, niskofrekventne dinamike i dielektrične konstante, ali ne i linearne vodljivosti iznad  $T_G$ , dok je ispod  $T_G$  opažena samo promjena u linearnoj vodljivosti. Pokazano je da je zapinjanje faze u ozračenim uzorcima iznad  $T_G$  jakog, a u dopiranim slabog karaktera. Ispod  $T_G$  javlja se nelinearni kanal vodljivosti skokova varijabilnog dosega.

(147 stranica, 98 slika, 2 tablice, 100 literaturni navod, hrvatski jezik)

***Ključne riječi:*** val gustoće naboja, kristalni defekti, staklasti prijelaz, dielektrična spektroskopija, transport

***Mentor:*** dr. sc. Damir Starešinić, viši znanstveni suradnik

***Ocjenjivači:*** Prof. dr. sc. Slaven Barišić, redovni profesor  
dr. sc. Silvia Tomić, viši znanstveni savjetnik  
dr. sc. Damir Starešinić, viši znanstveni suradnik





University of Zagreb Doctoral thesis  
Faculty of Science  
Department of Physics

**INFLUENCE OF CRYSTAL DEFECTS ON PHASE EXCITATIONS IN CHARGE  
DENSITY WAVES  
DAMIR DOMINKO  
Institute of Physics**

In this dissertation the influence of defects on the transition to charge density wave (CDW) state and properties of low energy CDW phase excitations has been studied in irradiated and doped samples of CDW system o-TaS<sub>3</sub>. Phase dynamics freezing at a temperature  $T_G$ , as a part of complex properties of low energy excitations in CDW systems, is a consequence of CDW coupling to defects and free charge carriers. As the main motive of this research, proposed freezing criterion<sup>1</sup> (according to which  $T_G$  is determined by a number of free charge carriers within a CDW phase correlation domain) has been confirmed in samples with a wide range of defects. Transport and dielectric measurements, over a wide temperature, voltage and frequency range, show that the defects influence the threshold field, low-frequency dynamics and dielectric constant, but not the linear conductivity above  $T_G$ , while below  $T_G$  only an influence on the linear conductivity has been observed. Strong and weak phase pinning mechanisms above  $T_G$  are confirmed in irradiated and doped samples, respectively. Below  $T_G$  variable range hopping type of nonlinear conductivity channel appears.

(147 pages, 98 figures, 2 tables, 100 references, Croatian language)

**Keywords:** charge density wave, crystal defects, glass transition, dielectric spectroscopy, transport

**Supervisor:** dr. sc. Damir Starešinić, research scientist

**Reviewers:** Prof. dr. sc. Slaven Barišić, full professor  
dr. sc. Silvia Tomić, senior research scientist  
dr. sc. Damir Starešinić, research scientist



Ovaj je doktorski rad izrađen na Institutu za fiziku, pod vodstvom dr. sc. Damira Starešinića, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija Fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



Ovim putem bih se htio zahvaliti ...

... svom mentoru dr. sc. Damiru Starešiniću na pruženom vodstvu i suradnji, koji traju već puno desetljeće, a posebno na strpljenju,

... dr. sc. Katici Biljaković na vođenju grupe kao cjeline, idejama, vremenu i strpljenju,

... dr. sc. Milku Jakšiću i dr. sc. Zdravku Siketiću na pripremi uzoraka, koja je ponekad trajala i dugo u noć,

... dr. sc. Silvii Tomić na vrijednim prijedlozima, vremenu i strpljenju, ali najviše na oštrim i konstruktivnim kritikama,

... Prof. dr. sc. Slavenu Barišiću na uloženom vremenu na diskusijama, prijedlozima i ocjeni rada,

... Prof. Joe Brillu na suradnji, diskusijama, gostoprimstvu i druženju tijekom boravka u Sveučilištu u Kentuckyu,

... kolegama i prijateljima, posebno dr. Tomislavu Iveku, dr. Luisu Ladinu i dr. Johnu Nicholšu, sa kojima je znanstveni rad bio zanimljiviji kroz direktnu suradnju i druženje,

... prof. Željki Lepoglavec, mentorici u srednjoj školi, koja mi je otvorila šire vidike u svijet fizike i fizikalne zajednice kroz srednjoškolska natjecanja,

... posebno svojoj dragoj supruzi Valentini, roditeljima Josipi i Maksimilijanu, te sestri Darii na potpori, razumijevanju, guranju i riječima razuma tijekom školovanja.



# Sadržaj

<b>1</b>	<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJA VALA GUSTOĆE NABOJA .....</b>	<b>4</b>
2.1	ELEKTRONSKA SUSCEPTIBILNOST.....	4
2.2	MATEMATIČKI OPIS U MODELU ČVRSTE VEZE.....	6
2.3	SVOJSTVENA POBUĐENJA VGN STANJA .....	13
2.4	VALNI VEKTOR .....	15
2.5	SUMJERLJIV VGN.....	16
2.6	SOLITONI .....	17
<b>3</b>	<b>STRUKTURA I OSNOVNA SVOJSTVA ORTOROMBSKOG <math>TaS_3</math> .....</b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>UTJECAJ DEFEKATA NA VAL GUSTOĆE NABOJA .....</b>	<b>23</b>
4.1	NELINEARNA VODLJIVOST U ISTOSMJERNOM POLJU .....	25
4.1.1	<i>Polje praga u modelu krutog VGN-a .....</i>	<i>25</i>
4.1.2	<i>Nelinearna vodljivost.....</i>	<i>26</i>
	Temperaturna ovisnost polja praga u $TaS_3$ .....	28
4.2	LINEARNA VODLJIVOST .....	30
4.2.1	<i>Metastabilnost.....</i>	<i>33</i>
4.3	IZMJENIČNO POLJE I DIELEKTRIČNI ODZIV .....	35
4.3.1	<i>Model krutog VGN-a.....</i>	<i>35</i>
4.3.2	<i>Granica nadkritičnog gušenja.....</i>	<i>36</i>
4.3.3	<i>Veza polja praga i amplitude dielektričnog odziva.....</i>	<i>39</i>
4.3.4	<i>Međudjelovanje VGN-a i slobodnih nosioca.....</i>	<i>40</i>
	Nehomogeni VGN.....	43
4.3.5	<i>Niskofrekventni dielektrični odziv u širokom frekventnom i temperaturnom području..</i>	<i>45</i>
4.3.6	<i>Stakla.....</i>	<i>48</i>
4.4	JAKO I SLABO ZAPINJANJE .....	51
4.4.1	<i>Slabo zapinjanje.....</i>	<i>52</i>
4.4.2	<i>Jako zapinjanje.....</i>	<i>55</i>
4.4.3	<i>Alternativni modeli.....</i>	<i>55</i>
	Tuckerov model.....	55
	Apsleyev model.....	56
	Bardeenov model.....	58
4.5	EFEKTI UVOĐENJA NEREDA U $TaS_3$ SISTEM .....	59
4.5.1	<i>Dopiranje .....</i>	<i>59</i>
	Visoke temperature.....	59
	Niske temperature .....	62
4.5.2	<i>Ozračivanje .....</i>	<i>64</i>



4.5.3	Geometrijski efekti .....	67
<b>5</b>	<b>METODE EKSPERIMENTA .....</b>	<b>70</b>
5.1	OZRAČIVANJE UZORAKA .....	71
5.2	NELINEARNI TRANSPORT .....	75
5.2.1	Pulsna metoda mjerenja.....	76
	Strujni pulsevi .....	77
	Naponski pulsevi.....	78
5.3	DIELEKTRIČNA SPEKTROSKOPIJA.....	81
5.3.1	Autoravnotežni most.....	82
5.3.2	I-V RF Analizator impedancije .....	83
<b>6</b>	<b>TRANSPORTNA SVOJSTVA .....</b>	<b>85</b>
6.1	TEMPERATURNNA OVISNOST LINEARNOG OTPORA.....	86
6.2	NELINEARNA VODLJIVOST I POLJE PRAGA.....	91
	Čisti uzorci .....	92
	Ozračeni uzorci .....	95
	Dopirani uzorci.....	99
	Polja praga.....	102
6.2.1	Analiza niskotemperaturne nelinearnosti.....	104
<b>7</b>	<b>DIELEKTRIČNI ODZIV .....</b>	<b>110</b>
7.1	OPIS MJERENJA .....	110
7.2	GRANICE MJERENJA.....	112
7.2.1	Agilent 4294A.....	112
7.2.2	Agilent 4991 .....	114
7.3	OBRADA SIROVIH PODATAKA .....	115
7.4	REZULTATI .....	117
<b>8</b>	<b>DISKUSIJA.....</b>	<b>126</b>
8.1	UTJECAJ DEFEKATA NA VODLJIVOST .....	126
8.1.1	Linearna vodljivost.....	126
	Peierlsov prijelaz.....	126
	Aktivacioni režimi i zaravnanje.....	127
	Solitoni- porijeklo?.....	129
8.1.2	Nelinearna vodljivost i polja praga.....	131
	Niske temperature .....	131
	Visoke temperature.....	131
8.2	UTJECAJ DEFEKATA NA DIELEKTRIČNI ODZIV .....	133
	Niske temperature .....	133
	Visoke temperature.....	133

8.2.1	<i>Staklasti prijelaz i dinamika faze</i> .....	134
	Provjera kriterija smrzavanja.....	135
8.3	AMPLITUDA DIELEKTRIČNOG ODZIVA I POLJE PRAGA .....	137
<b>9</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>140</b>
<b>10</b>	<b>BIBLIOGRAFIJA</b> .....	<b>143</b>



# 1 Uvod

Godine 1954. H. Fröhlich je ponudio model supravodljivosti u jednodimenzionalnom (1D) kristalu<sup>2</sup> na osnovi metal-izolator Peierlsovog prijelaza<sup>3</sup> (na temperaturi  $T_P$ ), odnosno osnovnog stanja u kojem je modulirani elektronski naboj popraćen periodičkom distorzijom rešetke. Glavna ideja ovog modela je bila da tako moduliran naboj može mijenjati položaj u prostoru bez utroška energije, te tako voditi struju za infinitezimalno malu pobudu. No, supravodljivost se javlja i u sistemima sa višom dimenzionalnošću, što je upućivalo na nekonzistentnost ove teorije. Dva desetljeća nakon njene objave sintetizirani su slojeviti metalni dihalogenidi<sup>4,5</sup>. To su bili prvi sistemi u kojima je jasno pokazano postojanje Peierlsovog prijelaza u stanje moduliranog naboja difrakcijskim mjerenjima, no ovi sistemi nisu pokazivali supravodljiva svojstva. Iako je time konačno pokazano da ova teorija ne opisuje supravodljivo stanje, otvorilo se novo područje fizike kondenzirane materije.

Opisano stanje je nazvano val gustoće naboja (VGN). VGN je kolektivno stanje koje je opisano valnim vektorom ( $q_{VGN}$ ), koji je jednak dvostrukom Fermijevom valnom vektoru ( $2k_F$ ), amplitudom i fazom. Glavni razlog zašto u ovom stanju nije primijećena idealna vodljivost je taj što kristalni defekti uzrokuju zapinjanje VGN faze radi Coulombske interakcije, te na taj način slamaју translacionu simetriju i formiraju domene korelacije faze.

Iako ovakvi sistemi nemaju idealnu vodljivost, u njima je primijećen niz drugih fenomena. Iznad određene jakosti električnog polja (polja praga,  $E_T$ ) javlja se dodatan kanal vođenja struje koji uzrokuje pojavu nelinearnog vođenja. Dielektrična spektroskopija u ovakvim sistemima otkriva gigantski relaksacioni odziv, koji uzrokuje dinamika VGN faze u vanjskom polju. Relaksaciono vrijeme ovakvog odziva određeno je brojem slobodnih nosilaca naboja i prati otpornu karakteristiku u širokom temperaturnom području.

Radi kolektivnog svojstva VGN stanja, faza na jednom mjestu utječe na faze na drugim mjestima unutar domene i izvan nje. Radi toga je fazna dinamika uzrokovana vanjskom pobudom (npr. električnim poljem) frustrirana kooperativnošću između domena. Ovaj aspekt usko spaja fiziku VGN-a i stakala, što se pokazalo već 80-ih godina prošlog

stoljeća iz rezultata mjerenja toplinskog kapaciteta u VGN sistemu  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ <sup>6</sup>. Primijećene su i sličnosti fazne dinamike VGN-a u ortorombskim  $\text{TaS}_3$  (o- $\text{TaS}_3$ ) sa čestičnom dinamikom u staklastim tekućinama (primjer je glicerol<sup>7</sup>) iz rezultata mjerenja dielektrične spektroskopije<sup>8</sup>. U novijim istraživanjima u ovom VGN sustavu je opažen i sam prijelaz dinamike VGN faze u stanje stakla na temperaturi ostakljivanja ( $T_G$ ), formirajući tzv. VGN staklo<sup>1</sup>. Dva tipa eksperimenta su nezavisno potvrdila da u ovim uzorcima na  $T_G$  postoji samo jedan slobodan elektron u domeni: spomenuta dielektrična mjerenja i mjerenja termalno stimulirane struje izbijanja (TDSC)<sup>9</sup>. Time je postavljen tzv. kriterij ostakljivanja.

No, kako su spomenuta istraživanja provedena isključivo na čistim uzorcima, postoji potreba da se ovaj kriterij dodatno provjeri na uzorcima sa drugačijim veličinama domena, što se može postići uvođenjem defekata u kristalnu rešetku. U ovoj doktorskoj disertaciji kriterij ostakljivanja faze će biti provjeren mjerenjem transportnih i dielektričnih svojstava  $\text{TaS}_3$  uzoraka dopiranih niobijem, te ozračenih protonima energije 2 MeV. Transportna svojstva, posebno nelinearna vodljivost, i dielektrični odziv ovise o detaljima zapinjanja faze VGN-a na nečistoćama. Transportna svojstva također otkrivaju kanale vođenja električne struje koji su dio VGN stanja.

Prijašnja mjerenja nad dopiranim i ozračenim uzorcima na o- $\text{TaS}_3$  uključuju dosta selektivna mjerenja, a rezultati su nedostadni da se njima provjeri valjanost kriterija ostakljivanja. Na uzorcima koji su uglavnom dopirani niobijem, provedena su širokofrekventna mjerenja dielektričnog odziva iznad 1 MHz na temperaturi 160 K<sup>10</sup>, a na području temperatura 1.6-32 K<sup>11</sup> mjeren je niskofrekventni dielektrični odziv ispod 1 MHz (u vremenskoj domeni). Polje praga i dielektrični odziv u području frekvencija ~1-100 MHz mjereni su iznad 100 K<sup>12</sup>. Polje praga za široki raspon dopiranja (Nb i Se nečistoćama) mjeren je na 130 K<sup>13</sup>. Na ozračenim uzorcima provedena su mjerenja dielektričnog odziva na 9 GHz ispod 100 K<sup>14</sup>, te polja praga iznad 100 K<sup>15</sup>. Samo područje oko temperature prijelaza je dobro izučeno i u dopiranim uzorcima<sup>13</sup> i u ozračenima<sup>15</sup>.

Dakle, kako bi provjerili utjecaj skraćivanja domena na prijelaz u staklo, treba provesti dielektrična i frekventna mjerenja u potpunom temperaturnom i frekventnom području od interesa. Provedena su transportna i dielektrična mjerenja u temperaturnom području 20-300 K i frekventnom području 100 Hz-3GHz za oba sistema (ozračeni i dopirani uzorci). Mjerenja nelinearne vodljivosti su provedena za široko područje električnog polja primjenom istosmjernje i pulsne metode.

Ova disertacija je organizirana na sljedeći način. U prvom poglavlju je opisan prijelaz u VGN stanje i osnovna svojstva ovog stanja u vidu svojstvenih pobuđenja, temperaturno ponašanje valnog vektora i interakciju sumjerljivog VGN-a sa kristalnom rešetkom. U drugom poglavlju navedena su osnovna svojstva TaS<sub>3</sub> i parametri VGN stanja. U trećem poglavlju predstavljen je utjecaj nečistoća na svojstva VGN sustava kroz više vrsta centara zapinjanja, utjecaj istosmjernog i izmjeničnog vanjskog polja na VGN, spregu sa slobodnim nosiocima, te odziv sustava. U četvrtom poglavlju objašnjene su metode mjerenja transportnih i dielektričnih svojstava, kojima smo proučavali odziv sistema na vanjsku pobudu, te način pripreme ozračenih uzoraka. U petom i šestom poglavlju predstavljeni su sirovi podaci, njihova obrada i konačni rezultati mjerenja transportnih i dielektričnih svojstava. U sedmom poglavlju diskutirani su dobiveni rezultati, te predložena okvirna slika sa teorijskog stajališta.



## 2 Teorija vala gustoće naboja

Teorija VGN-a razvijena je na temelju jednostavnog modela međudjelovanja elektrona i fonona (titraja rešetke) u strogo jednodimenzionalnom (1D) sistemu. U ovom poglavlju ću prvo na temelju izračuna elektronske susceptibilnosti objasniti zašto se u 1D slučaju elektroni tako „posebno“ ponašaju da mogu dovesti do pojave novog osnovnog stanja. Nakon toga ću dati matematički opis nastanka VGN osnovnog stanja i njegovih svojstvenih pobuđenja. Na kraju ću objasniti kako valni vektor VGN-a može ovisiti o temperaturi i kako slučaj kada je valni vektor VGN-a sumjerljiv s valnim vektorom kristalne rešetke utječe na svojstva i pobuđenja VGN-a. Sve prikazano u ovom poglavlju odnosi se na potpuno uređeni 1d sistem, dok će utjecaj nečistoća koje su odgovorne za većinu neobičnih svojstava VGN sistema biti opisan u poglavlju 4, zajedno s eksperimentalnim primjerima.

### 2.1 Elektronska susceptibilnost

Elektronska susceptibilnost u RPA aproksimaciji za statičku smetnju valnog vektora  $q$  u sistemu dimenzionalnosti  $d$  je izražena preko Lindhardt-ove funkcije:

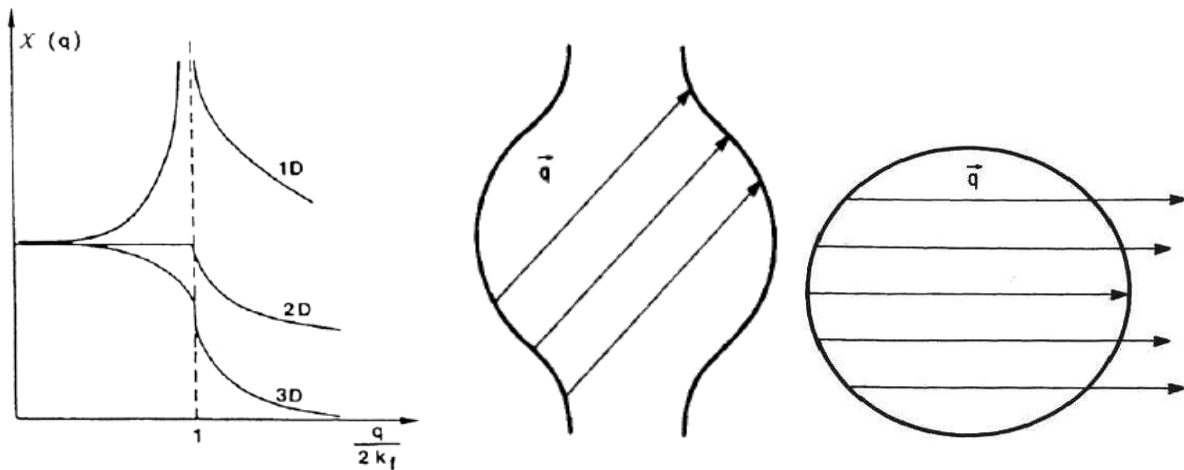
$$\chi_d(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}+\vec{q}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}+\vec{q}}} dk \quad (1)$$

Ovaj izraz jako ovisi o dimenzionalnosti sistema, kao što vidimo iz 1D i 3D primjera:

$$\chi_{3D}(q) = 2en_F \left[ 1 + \frac{1 - \left(\frac{q}{2k_F}\right)^2}{2\frac{q}{2k_F}} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \quad (2)$$

$$\chi_{1D}(q) = 2en_F \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right|$$

Slika 1 pokazuje ponašanje polarizabilnosti za 1D, 2D i 3D slučaj i ilustrira posebnosti koje se javljaju za valni vektor vanjske smetnje jednakom dvostrukom Fermijevom valnom vektoru,  $2k_F$ . Razlog divergencije polarizabilnosti na  $2k_F$  u 1D sistemima je tzv. ugnježđenje valnog vektora, radi čega vanjska smetnja ovog valnog vektora pobuđuje velik dio Fermijeve plohe, što je odsutno u 2D i 3D slučajevima. Iz ovoga se može zaključiti da su 1D sistemi podložni pojavi prostorne modulacije elektronskog naboja na 0 K.



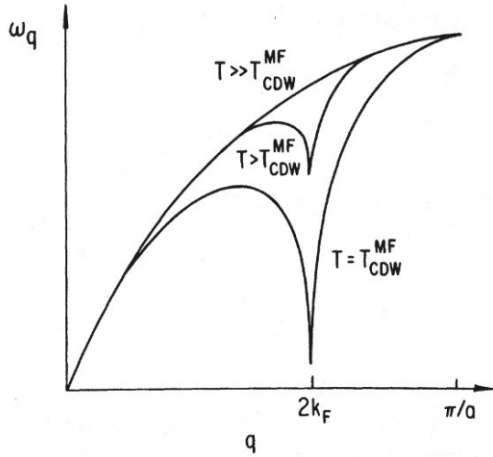
Slika 1 elektronska susceptibilnost za tri slučaja dimenzionalnosti sustava (lijevo), te efekt ugnježđenja kod kvazi 1D elektronskih disperzija (sredina), koji nije prisutan u 2D i 3d slučaju (desno).

Na konačnim temperaturama umjesto divergencije prisutan je izraženi maksimum polarizabilnosti, koji sporo trne sa porastom temperature:

$$\chi(2k_F, T) = n_F \ln\left(\frac{1.14E_0}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Za vrijednost  $E_0$  se obično uzima Fermijeva energija. Vanjska smetnja koja inducira VGN stanje je fononski mod  $2k_F$ , koji je ujedno, radi izrazite elektronske polarizacije, jako zasjenjen, odnosno omekšan, slika 2. Na taj način elektronski i fononski podsistemi međusobno utječu jedan na drugoga.





Slika 2 mekšanje  $2k_F$  fononskog moda radi elektron-fonon vezanja u 1D metalu.

## 2.2 Matematički opis u modelu čvrste veze

Za matematički opis ćemo se poslužiti Hamiltonijanom u modelu čvrste veze<sup>16</sup> i osnovnog stanja elektronskih vrpca i fonona. Sustav je opisan pomoću klasičnih (nevezanih) elektronskih i fononskih dijelova Hamiltonijana uz dodatak promjene integrala prekrivanja radi pomaka položaja jediničnih ćelija uzrokovanih titrajima rešetke:

$$H = \sum_k E_k a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q \left( b_q^+ b_q + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k,k',l} \langle k | \Delta V(r-l-u_l) | k' \rangle a_k^+ a_{k'} \quad (4)$$

gdje prva dva člana predstavljaju spomenute klasične elektronske i fononske dijelove, sa energijama modova  $E_k$ , odnosno  $\omega_q$ , dok  $\Delta V(r-l-u_l)$  označava promjenu potencijala  $l$ -te jedinične ćelije radi pomaka  $u_l$ . Zadnji član prethodnog izraza ćemo označiti sa  $H_{el-ph}$ . U modelu čvrste veze raspisivanjem stanja  $|k\rangle$  po atomskim stanjima dobivamo izraz:

$$H_{el-ph} = \sum_{R,R',k,k',l} \langle R | e^{ikR} e^{-ik'R'} \Delta V(r-l-u_l) | R' \rangle a_k^+ a_{k'} \quad (5)$$

Zanemarivanjem elemenata preskoka sa jednog atoma na drugi preko potencijala trećeg atoma ( $R' \neq l \neq R$ ), te supstitucijama:

$$\Delta R = R - R' \quad (6)$$

$$\Delta u_{R,\Delta R} = u_R - u_{R+\Delta R} \quad (7)$$

Interakcijski član iznosi:

$$H_{el-ph} = \sum_{R,\Delta R,k,k'} e^{ikR} e^{-ik'(R+\Delta R)} \Delta J(\Delta R + \Delta u_{R,\Delta R}) a_k^+ a_{k'} \quad (8)$$

gdje je  $\Delta J(\Delta R + \Delta u_{R,\Delta R})$  promjena integrala preskoka  $\langle R | \Delta V(r - R) | R + \Delta R \rangle$  radi pomaka  $\Delta u_R$ . Ukupni  $J$  možemo razviti po malim pomacima  $\Delta u$ , čiji nulti član razvoja ulazi u osnovni hamiltonijan čvrste veze, koji je već ugrađen u prvi član izraza (4). Uz karakterističnu duljinu atenuacije  $J$  jednakoj interatomskom razmaku  $a_0$ , zadržavanjem prvog člana razvoja  $J$ , sumacijom po prvim susjedima ( $J(\Delta R) \equiv J$ ) i raspisivanjem člana pomaka preko Fourierovih komponenti:

$$H_{el-ph} = \sum_{R,\Delta R,k,k',q} \frac{J}{a_0} \frac{\Delta \vec{R}}{|\Delta R|} \vec{u}_q e^{iqR} a_k^+ a_k e^{ikR} e^{-ik'(R+\Delta R)} \quad (9)$$

Sumacija po ćelijama rešetke daje:

$$H_{el-ph} = \sum_{\Delta R,k,q} \frac{J}{a_0} \frac{\Delta \vec{R}}{|\Delta R|} \vec{u}_q a_k^+ a_{k+q} e^{-i(k+q)\Delta R} \quad (10)$$

odnosno:

$$H_{el-ph} = \sum_{\Delta R,k,q} g_{kq} a_k^+ a_{k+q} \sqrt{\frac{2m\omega_q}{\hbar}} Q_q \quad (11)$$

gdje je  $Q_q$  operator pomaka, uveden umjesto  $u_q$ , kako bi bio u skladu sa ostatkom ukupnog Hamiltonijana, a konstanta elektron-fonon vezanja:

$$g_{kq} = -i \frac{J}{a_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} \sum_{\Delta R} \sin((k+q)\Delta R) \quad (12)$$

Uz pojednostavljenje:  $g_{kq} = g$  ukupni Hamiltonijan postaje:

$$H = \sum_k E_k a_k^+ a_k + \sum_q \left( \frac{P_q P_{-q}}{2m} + \frac{m\omega_q^2}{2} Q_q Q_{-q} \right) + g \sum_{k,q} a_k^+ a_{k+q} \sqrt{\frac{2m\omega_q}{\hbar}} Q_q \quad (13)$$

gdje su  $P_q$  i  $Q_q$  dobro znani operatori fononskih impulsa i pomaka:

$$P_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} (b_q + b_q^+), \quad Q_q = \sqrt{\frac{\hbar m\omega_q}{2}} (b_q - b_q^+) \quad (14)$$

Kako bi našli nove svojstvene fononske frekvencije raspišimo jednadžbu gibanja iz komutatora:

$$\ddot{Q}_q = \frac{-1}{\hbar^2} [[Q, H], H] \quad (15)$$

Uz osnovnu komutacijsku relaciju:

$$[Q_q, P_{q'}] = i\hbar \delta_{q,q'} \quad (16)$$

gornji komutatori su jednaki:

$$[Q_q, H] = i\hbar \frac{P_{-q}}{m} \quad (17)$$

$$[[Q_q, H], H] = \hbar^2 \omega_q^2 Q_q - g\hbar^2 \sum_k a_k^+ a_{k-q} \sqrt{\frac{2\omega_q}{\hbar m}} \quad (18)$$

Jednadžba gibanja postaje:

$$\ddot{Q}_q = -\omega_q^2 Q_q + g \sqrt{\frac{2\omega_q}{\hbar m}} \rho_{-q} \quad (19)$$

Ionski pomaci dovode do promjene ionskog potencijala  $V_q$ , koji inducira promjenu elektronske gustoće  $\rho_{-q}$ :

$$V_q = g \sqrt{\frac{2m\omega_q}{\hbar}} Q_q, \quad \rho_q = \chi_q V_q \quad (20)$$

te jednadžba gibanja postaje:

$$\ddot{Q}_q = -\omega_q^2 Q_q + g^2 \frac{2\omega_q}{\hbar} \chi_q Q_q \quad (21)$$

Renormalizirana fononska frekvencija je jednaka

$$\omega_{ren,q}^2 = \omega_q^2 - \frac{2g^2 \omega_q}{\hbar} \chi(q, T) \quad (22)$$

Radi karakterističnog maksimuma na  $q=2k_F$  u polarizabilnosti 1D elektronskog sustava,  $2k_F$  fononski mod će najviše mekšati snižavanjem temperature, te će se na kraju zamrznuti na temperaturi prijelaza  $T_P$ , slika 2. Zato dolazi do formiranja superrešetke, odnosno Khonove anomalije valnog vektora  $2k_F$ . Valni vektor superrešetke ćemo od sada označavati kao  $q_{VGN}$ .  $T_P$  možemo izračunati iz izraza (22) i (3):

$$T_P^{MF} = \frac{1.14 E_0 e^{-\frac{\hbar \omega_{2k_F}}{2g^2 n_F}}}{k_B} \quad (23)$$

No, radi termalnih fluktuacija parametra uređenja, koja rastu sa anizotropijom, stvarni prijelaz bit će na nižoj temperaturi, i to onoj na kojoj je parametar uređenja veći od fluktuacija<sup>17</sup>. Pokazano je da je temperatura prijelaza nakon uračunatih fluktuacija jednaka:

$$T_P = T_P^{MF} e^{-\frac{2.5 k T_P^{MF}}{\varepsilon_F \eta}}, \quad (24)$$

gdje je  $\eta$  omjer transfer integrala u smjeru okomitom na lance i u smjeru lanaca, odnosno mjera anizotropije. Obično je faktor određen eksponencijalnom funkcijom oko  $1/4$ .

Parametar uređenja definiran je kao amplituda vremenski usrednjenog ionskog potencijala, koji djeluje na elektronski sustav:

$$|\Delta|e^{i\phi} = g\left(\langle b_{2k_F} \rangle + \langle b_{-2k_F}^+ \rangle\right) \quad (25)$$

Izraz u zagradi je proporcionalan srednjem pomaku iona komponente  $2k_F$ , koji je konačan radi mekšanja  $2k_F$  fononskog moda. Kako je ionski statički potencijal prostorni val, ima stupanj slobode faze, koju možemo mijenjati faktorom  $e^{i\phi}$ .

Dio hamiltonijana koji opisuje utjecaj na elektronski sustav ima oblik:

$$H_{el} = \sum_k E_k a_k^+ a_k + g \sum_{k,q} a_k^+ a_{k+q} (b_q + b_{-q}^+) \quad (26)$$

Na temelju susceptibilnosti u 1D slučaju, najveći utjecaj na elektronski sustav dolazi od  $\pm 2k_F$  fonona, a usrednjeni fononski članovi  $\langle b_{2k_F} \rangle$  i  $\langle b_{-2k_F}^+ \rangle$  su isti, pa se Hamiltonijan u aproksimaciji srednjeg polja može reducirati na:

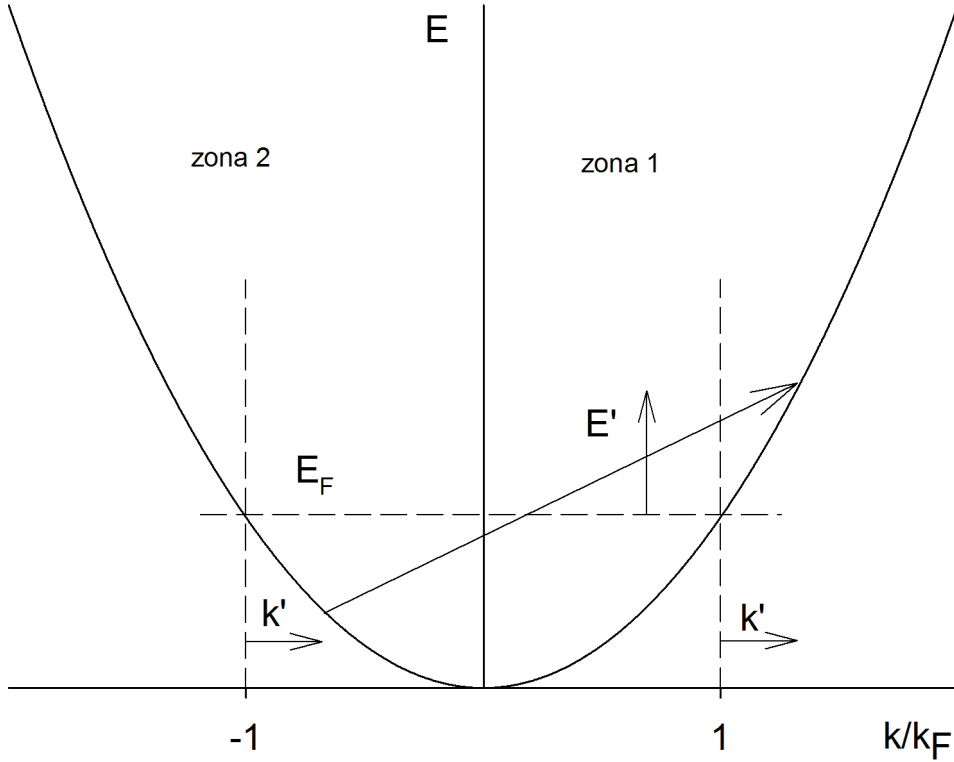
$$H_{el} = \sum_k E_k a_k^+ a_k + 2g \sum_k \left( a_k^+ a_{k+2k_F} \langle b_{2k_F} \rangle + a_k^+ a_{k-2k_F} \langle b_{2k_F}^+ \rangle \right) \quad (27)$$

Koristeći izraz (25), prethodni izraz postaje:

$$H_{el} = \sum_k E_k a_k^+ a_k + |\Delta| \sum_k \left( a_k^+ a_{k+2k_F} e^{i\phi} + a_k^+ a_{k-2k_F} e^{-i\phi} \right) \quad (28)$$

U zadnjem izrazu stanja  $k$  i  $k \pm 2k_F$  se miješaju radi  $|\Delta|$  člana. Svojstvene energije ovakvog Hamiltonijana se rješavaju Bogoljubovom transformacijom<sup>18</sup> nad fermionskim operatorima, za što je prikladnija nova notacija stanja posebno na pozitivnom i posebno na negativnim vrijednostima valnog vektora  $k$  sa oznakama 1 i 2 (po redu). Također, energije stanja i valne vektore je prikladnije izraziti u odnosu na iznose  $E_F$  i  $k_F$  (odnosno  $-k_F$  za stanja 2), slika 3 (koristeći stare oznake za energiju i valni vektor). Za isti valni vektor  $k$  energija stanja u zoni 2 ima negativnu vrijednost u odnosu na zonu 1, pa Hamiltonijan sada ima ovaj oblik:

$$H_{el} = \sum_k E_k \left( a_{1,k}^+ a_{1,k} + a_{2,k}^+ a_{2,k} \right) + |\Delta| \sum_k \left( a_{1,k}^+ a_{2,k} e^{i\phi} + a_{2,k}^+ a_{1,k} e^{-i\phi} \right) \quad (29)$$



Slika 3 notacija valnih vektora i energija u Bogoljubovoj transformaciji. Zone 1 i 2 su u novoj notaciji posebno označene u operatorima stvaranja i poništenja, a novi valni vektori i energije (označeni na slici sa ') su izraženi relativno od položaja  $\pm k_F$  i  $E_F$ .

Sustav se može dijagonalizirati novim setom operatora  $\gamma_{1,k}$  i  $\gamma_{2,k}$  prema sljedećim relacijama:

$$\begin{aligned}\gamma_{1,k} &= U_k a_{1,k} - V_k^* a_{2,k} \\ \gamma_{2,k} &= V_k a_{1,k} - U_k^* a_{2,k}\end{aligned}\quad (30)$$

Koeficijenti  $U_k$  i  $V_k$  radi normalizacije zadovoljavaju relaciju:  $|U_k|^2 + |V_k|^2 = 1$ . Zato su obrnute relacije među operatorima oblika:

$$\begin{aligned}a_{1,k} &= U_k^* \gamma_{1,k} + V_k^* \gamma_{2,k} \\ a_{2,k} &= -V_k \gamma_{1,k} + U_k \gamma_{2,k}\end{aligned}, \quad (31)$$

gdje su koeficijenti  $U_k$  i  $V_k$  kompleksni. Zamjenom operatora  $a$  sa  $\gamma$  dobivamo izraz za prethodni Hamiltonijan:

$$\begin{aligned}H_{el} &= \sum_k \left( E_k \left( |U_k|^2 + |V_k|^2 - 2|\Delta| |U_k| |V_k| \right) \left( \gamma_{1,k}^+ \gamma_{1,k} - \gamma_{2,k}^+ \gamma_{2,k} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_k \left( \gamma_{1,k}^+ \gamma_{2,k} - \gamma_{2,k}^+ \gamma_{1,k} \right) \left( 2E_k |U_k| |V_k| + |\Delta|^2 \left( |U_k|^2 + |V_k|^2 \right) \right) \right)\end{aligned}\quad (32)$$

Da stanja budu dijagonalna druga suma treba biti 0. Na taj način možemo naći pogodne koeficijente  $U_k$  i  $V_k$ , koji su radi normalizacije vezani, pa cijeli problem svesti na jedan koeficijent:

$$|U_k| = \cos \frac{\theta}{2}, |V_k| = \sin \frac{\theta}{2} \quad (33)$$

Da bi nedijagonalni dio Hamiltonijana bio 0 mora vrijediti:

$$2E_k |U_k| |V_k| + |\Delta|^2 (|U_k|^2 - |V_k|^2) = 0, \quad (34)$$

odnosno:

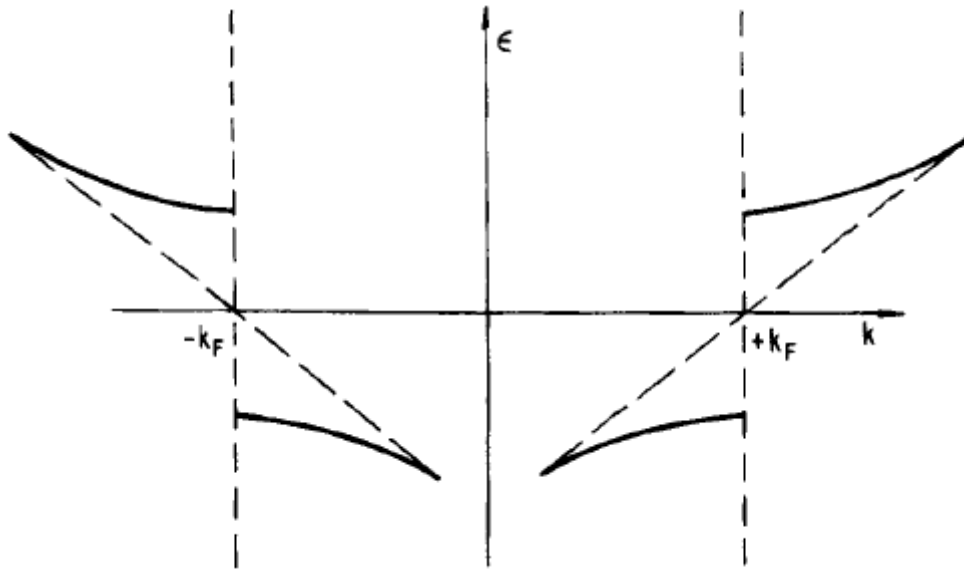
$$\operatorname{tg} \theta = -\frac{|\Delta|}{E_k} \quad (35)$$

Kvadrati normi koeficijenata  $U_k$ , odnosno  $V_k$  su tada jednaki:

$$\frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{E_k}{\sqrt{E_k^2 + \Delta^2}} \right), \quad (36)$$

a svojstvene energije sada imaju procijep oko Fermijeveg nivoa, slika 4:

$$E'_k = \operatorname{sgn}(E_k - E_F) \sqrt{E_k^2 + \Delta^2}, \quad (37)$$



Slika 4 cijepanje elektronske disperzije oko Fermijeve energije. Stari nivoi nacrtani su crtkanom linijom.

Otvaranjem procjepa energija elektronskog sustava se smanjila. Promjena ukupne elektronske energije na 0 K između VGN stanja i metalnog jednaka je izrazu:

$$\Delta E_{el} = \sum_k \sqrt{E_k^2 + \Delta^2} - E_k \approx g_F \int_{-E_F}^0 \left( \sqrt{E_k^2 + \Delta^2} - E_k \right) dE_k \quad (38)$$

U granici  $E_F \gg \Delta$  vrijedi:

$$\Delta E_{el} = n(E_F) \left( -\frac{\Delta^2}{2} - \Delta^2 \log\left(\frac{2E_F}{\Delta}\right) \right) \quad (39)$$

Sa druge strane, elastična energija radi pomaka rešetke se povećala:

$$\Delta E_{rešetke} = \frac{m\omega_{2k_F}^2 \langle u_{2k_F} \rangle^2}{2} \quad (40)$$

Uz definiciju (25) i relacije za operator fononskog pomaka (14), ukupna energija jednaka je:

$$\Delta E = \frac{\hbar\omega_{2k_F}}{2} \frac{\Delta^2}{g^2} - n(E_F) \left( -\frac{\Delta^2}{2} - \Delta^2 \log\left(\frac{2E_F}{\Delta}\right) \right) \quad (41)$$

Minimizacijom gornjeg izraza po poluširini procjepa, dobiva se BCS relacija:

$$2\Delta = 3.52k_B T_p \quad (42)$$

Kao što je spomenuto prije, gornji račun je aproksimacija srednjeg polja, i ne uzima u obzir fluktuacije parametra uređenja, koje su oko temperature  $T_p^{MF}$  iz relacije (23) velike. Uzimajući u obzir fluktuacije, stvarna temperatura prijelaza je niža od one određene u aproksimaciji srednjeg polja.

Modulacija elektronske gustoće može se izračunati na temelju standardne relacije u aproksimaciji srednjeg polja:

$$\rho(x) = \sum_{k,q} \langle a_{k+q}^+ a_k \rangle e^{iqx} (\delta_{q,0} + \delta_{q,2k_F}), \quad (43)$$

što računom postaje:

$$\rho(x) = \rho_0 \left( 1 + \frac{\Delta}{\hbar v_F k_F \lambda} \cos(2k_F x + \varphi) \right) \quad (44)$$

Ionski pomaci mogu se izračunati pomoću usrednjenih fononskih operatora  $\langle b_{2k_F} \rangle$  (također u aproksimaciji srednjeg polja):

$$u(x) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{2k_F}}} \left[ i \left( \langle b_{2k_F} \rangle + \langle b_{2k_F}^+ \rangle \right) e^{i2k_F x} + c.c. \right] \quad (45)$$

Koristeći definiciju parametra uređenja ovaj izraz glasi:

$$u(x) = \sqrt{\frac{2\hbar}{NM\omega_{2k_F}}} \frac{|\Delta|}{g} \quad (46)$$

### 2.3 Svojstvena pobuđenja VGN stanja

VGN se može promatrati kao elastični medij, u kojem su stupnjevi slobode valnog vektora, faze i amplitude VGN-a, čije odstupanje od ravnotežnih vrijednosti nisu zabranjene, ali koštaju energije. Kako je promjena valnog vektora povezani derivacijom po prostornoj koordinati sa promjenom faze, dovoljno je gledati samo pobuđenja faze i amplitude. Svojstvena pobuđenja VGN-a mogu se promatrati unutar Ginzburg-Landauova modela preko parametra uređenja<sup>19</sup>:

$$\Delta F = n_F \int \left[ a|\Delta|^2 + b|\Delta|^4 + c \left| \frac{d\Delta}{dx} \right|^2 + d \left| \frac{d\Delta}{dt} \right|^2 \right] dx \quad (47)$$

gdje je  $\Delta F$  promjena slobodne energije sistema u odnosu na metalno stanje. U GL modelu  $a$  i  $b$  određuju ravnotežnu vrijednost  $|\Delta|$ . Razvoj po malom odstupanju od ravnoteže ( $\delta$ ) će se izvesti oko te vrijednosti. Postavljamo opću formu parametra uređenja pomoću varijabli pomaka iz ravnoteže  $\delta$  i  $\phi$ :

$$\Delta(x,t) = [|\Delta| + \delta(x,t)] e^{i\phi(x,t)} \quad (48)$$

gdje  $\delta$  predstavlja varijacije amplitude, a  $\phi$  varijacije faze. Izraz u zagradi je gustoća Lagrangiana, koji za male pomake iz ravnoteže  $|\Delta|^2 = a/2b$  postaje:

$$L = a\delta(x,t)^2 + c(\partial_x \delta(x,t))^2 + d(\partial_t \delta(x,t))^2 + c\Delta^2 (\partial_x \phi(x,t))^2 + d\Delta^2 (\partial_t \phi(x,t))^2 \quad (49)$$

Rješavanjem Euler-Lagrange jednadžbe za  $\delta$  i  $\phi$ , dolazimo do jednadžbi gibanja:

$$d\partial_t^2 \phi - c\partial_x^2 \phi = 0 \quad (50)$$

$$d\partial_t^2 \delta - c\partial_x^2 \delta + 2a\delta^2 = 0 \quad (51)$$

Rješavanjem zadnjih dviju jednadžbi dobivamo da su svojstvena pobuđenja faze (fazon) i amplitude (amplitudon) valovi sa disperzivnim relacijama koje podsjećaju na akustičku i optičku fononsku granu:

$$\omega_\phi(q) = \sqrt{\frac{c}{d}} q \quad (52)$$

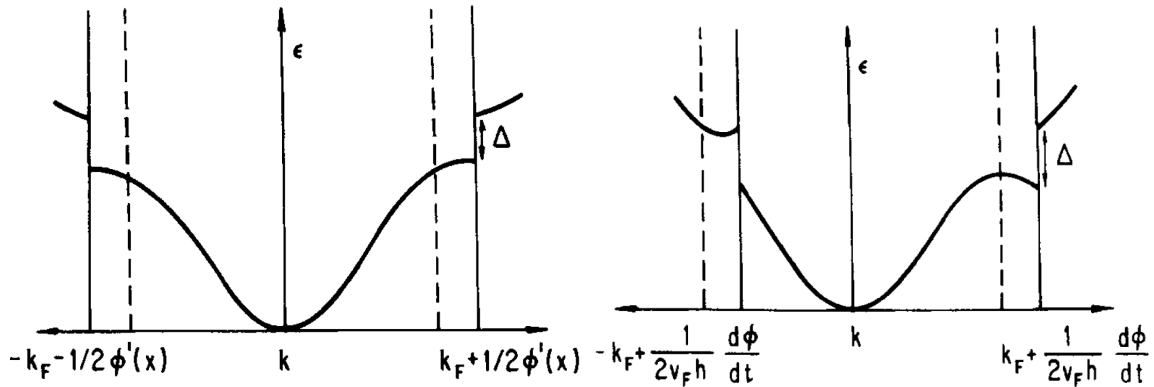
$$\omega_A(q) = \sqrt{-2\frac{a}{d} + \frac{c}{d} q^2} \quad (53)$$



Detaljna analiza pomaka energije sistema u slučaju promjene veličine procjepa, prostorne i vremenske promjene faze, te usporedbom sa izrazom (49) daje koeficijente  $a$ ,  $c$  i  $d$  (respektivno)<sup>19)</sup>

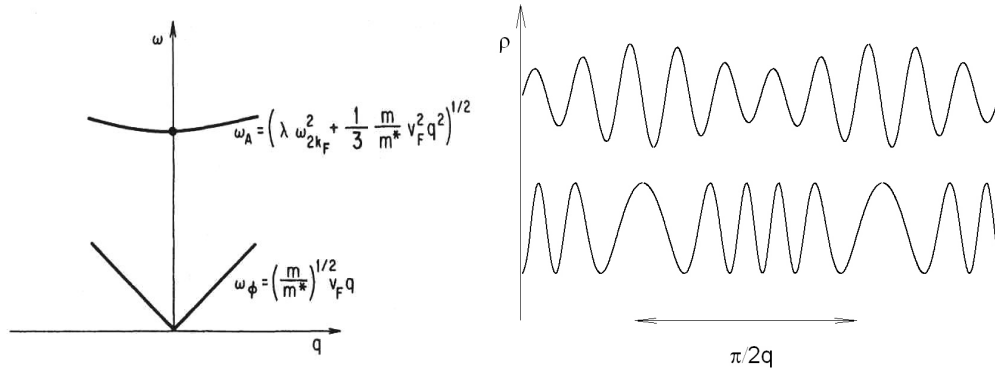
$$a = -\frac{1}{2}, c = \frac{\hbar^2 v_F^2}{4|\Delta|^2}, d = \frac{m^*}{4m|\Delta|^2} \quad (54)$$

Spomenute fazne promjene će uzrokovati pomak Fermijeve površine u vidu pomaka Fermijevog valnog vektora za iznos gradijenta faze ( $\partial_x \phi$ ) i pomaka lijeve i desne granice za iznos određen brzinom klizanja VGN-a ( $\partial_t \phi$ ) i grupne brzine na Fermijevom nivou, slika 5. Također, možemo definirati novu veličinu, čiji je kvadrat jednak koeficijentu  $c$ , a zvat ćemo je duljina koherencije  $\xi$ .



Slika 5 Efekti koje na strukturu vrpce ima prostorna (lijevo) i vremenska (desno) varijacija faze.

Vidimo da osnovni fazonski nivo iščezava na  $q=0$  (kasnije ćemo vidjeti da to nije slučaj u realnim sustavima), dok je osnovni amplitudonski konačan u energiji. Zadnji zaključak smo mogli donijeti i na temelju mikroskopske slike, u kojoj se snizi potencijalna energija deformacije rešetke radi promjene amplitude parametra uređenja, ali se elektronska energija povisi za veću vrijednost (uz pretpostavku ravnotežnog stanja). Cjelokupni efekt je energetske nepovoljan i odatle dolazi konačna energija pobude osnovnog amplitudonskog moda.



Slika 6 lijevo: amplitudonska i fazonska disperzija, desno: VGN sa amplitudonskim (gore) i fazonskih (dolje) pobuđenjem.

Fazoni i amplitudoni disperzijom podsjećaju na akustičke i optičke fonone, što je očekivano obzirom da promjena amplitude VGN-a znači djelomično uništavanje ili jačanje VGN stanja. Optički modovi su direktno opaženi u eksperimentima neelastičnih neutronske raspršenja<sup>20,21</sup>, neelastične difrakcije x-zraka<sup>22</sup>, te femtoskundne laserske spektroskopije<sup>23</sup>. Za razliku od promjene amplitude, kolektivni pomak u fazi unutar čistog kristala ne zahtijeva ulaganje energije. U realnom kristalu zbog prisutnosti nečistoća, koje uzrokuju zapinjanje faze, potrebna je konačna energija da se VGN faza oslobodi potencijala nečistoća. Fröhlichova ideja je bila uvesti ovakvo stanje upravo radi energetski „besplatnog“ klizanja faze vala, koje predstavlja struju vala gustoće naboja. Dakle, u realnim kristalima VGN nije savršeni kanal vođenja struje, kakvi su to supravodiči, već je podložan disipaciji energije i aktiviran je tek iznad dovoljno velikog električnog polja, koje će osloboditi fazu vala od nečistoća.

## 2.4 Valni vektor

Kako je valni vektor VGN-a jednak dvostrukom iznosu Fermijeve valnog vektora, broj slobodnih nosilaca naboja i  $q_{VGN}$  su direktno povezani preko principa nabojne neutralnosti. Ukupan broj elektrona (ispod i iznad procjepa) na konačnoj temperaturi mora biti jednak njegovom broju na 0 K. U 1D slučaju to možemo pisati preko izraza<sup>24</sup>:

$$N = \frac{2}{\pi} \left( \int_0^{q(T)=k_F} (1 - f_h(T)) dk + \int_{q(T)=k_F}^{q_m} f_e(T) dk \right) = \frac{q(0)}{\pi}, \quad (55)$$

uz  $f_e$  Fermi-Diracovu raspodjelu elektrona, a  $f_h$  šupljina ( $f_h=1-f_e$ ), a  $q_m$  granica Brillouinove zone. Broj slobodnih elektrona i šupljina jednaki su:

$$n(T) = \frac{2}{\pi} \int_{\frac{q(T)}{2}}^{q_m} f_e(T) dk = N_C e^{-\frac{\Delta-\Delta\mu}{kT}} \quad (56)$$

$$p(T) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{q(T)}{2}} f_h(T) dk = N_V e^{-\frac{\Delta+\Delta\mu}{kT}} \quad (57)$$

$N_C$  i  $N_V$  su efektivni broj stanja vodljive i valentne vrpce. Time relacija (55) postaje:

$$\frac{q(0)}{\pi} = \frac{q(T)}{\pi} - p + n \quad (58)$$

Odnosno, valni vektor VGN-a evoluira sa temperaturom proporcionalno razlici slobodnih šupljina i elektrona, koja nastaje radi različitih vrijednosti  $N_C$  i  $N_V$ .

## 2.5 Sumjerljiv VGN

Iz načela nabojne neutralnosti VGN valni vektor je sumjerljiv (C) sa konstantom inverzne rešetke jedino na 0 K. No, u ovaj račun nije uključena dodatna interakcija koja je prisutna kada su VGN-a i kristalna rešetka sumjerljivi. Naime, u tom slučaju stanja valnih vektora  $k$  i  $k-2k_F$  su ekvivalentna, što treba uzeti u obzir prilikom računanja energije konačnog stanja sistema. Kada se u računu uzme u obzir miješanje elektronskih stanja fononima kojima su iznosi valnih vektora višekratnici od  $2k_F$ , dobije se da ukupna energija sistema više nije neovisna o fazi parametra uređenja. Faza VGN-a se može učvrstiti na rešetku iziskujući konačnu energiju za pomicanje, koju zovemo energija sumjerljivosti. Disperzija fazonskih modova u ovom slučaju ima procijep na valnom vektoru 0 jednak ovoj energiji. U slučaju nesumjerljivog (IC) VGN-a ovakvo učvršćenje faze je odsutno, a pozicija VGN-a je proizvoljna. U slučaju četvrt popunjenja vodljive vrpce energija sumjerljivosti je puno manja nego za slučaj polupopunjene vodljive vrpce<sup>25</sup>:

$$E_{comm} = \frac{n_F \Delta^2}{\lambda} \left( \frac{\Delta}{D} \right)^{M-2} \cos M\phi \quad (59)$$

gdje je  $D$  reda Fermijeve energije, a  $M$  omjer VGN perioda i konstante rešetke, odnosno red sumjerljivosti, a  $\lambda$  konstanta elektron-fonon vezanja.

Općenito se ravnotežni valni vektor VGN-a iz principa elektroneutralnosti mijenja sa temperaturom, a odstupanja od ove vrijednosti plaćaju se elastičnom energijom i pomakom Fermijevog nivoa. Zato je na dovoljno niskim temperaturama elastična energija dovoljno mala da je nadvlada energija sumjerljivosti i VGN prijeđe iz stanja nesumjerljivosti u stanje sumjerljivosti. Također je moguća koegzistencija dvije faze, sumjerljive i nesumjerljive, između kojih se javlja fazni defekt koji se naziva soliton (fazni).

## 2.6 Solitoni

U prisustvu potencijala zapinjanja na sumjerljivost, jednačba gibanja faze može se prikazati preko sinus-Gordonove jednačbe<sup>26</sup>:

$$\partial_t^2 \phi - \hbar^2 v_F^2 \frac{m}{m^*} \partial_x^2 \phi + \omega_F^2 \sin(M\phi) = 0 \quad (60)$$

Frekvencija  $\omega_F$  određena je jačinom potencijala zapinjanja na sumjerljivost. Složeniji postupak daje rješenje faze:

$$\phi(x, t) = \frac{4}{M} \operatorname{tg}^{-1} \left( e^{\pm \frac{\omega_F}{\sqrt{M(c_\phi^2 - u^2)}}(x-ut)} \right) \quad (61)$$

Faza je dakle opisana valnim paketom brzine  $u$  i nepromijenjenog oblika oko  $x_0=ut$ , odnosno solitonskim valom. Promjena faze ovakvog vala od  $x=-\infty$  do  $x=+\infty$  jednaka je  $4\pi/M$ . Naboj solitona jednak je:

$$e^* = \frac{2e}{M}, \quad (62)$$

Fazna brzina ( $c_\phi = v_F(m/m^*)^{1/2}$ ) i jačina zapinjanja određuju širinu solitona:

$$d = \frac{\sqrt{M} c_\phi}{\omega_F} \quad (63)$$

Širina solitona je reda duljine koherencije. Na duljini  $\pm d$  promjena faze je dva jednaka  $2\pi/M$ . Energija faznog solitona u statičkoj granici ( $u=0$ ) jednaka je:

$$E_s = \frac{8\Delta}{\pi M} \sqrt{\frac{1}{\lambda} \left( \frac{\Delta}{D} \right)^{M-2}} \quad (64)$$

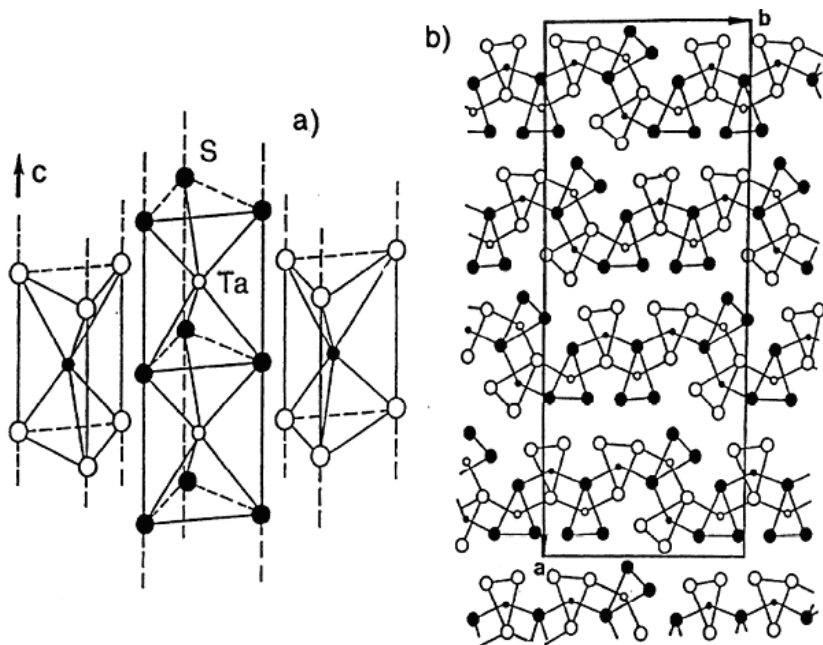
Pojavom solitona očekuje se pojava lokaliziranih solitonskih stanja unutar procjepa.

Uzimanjem spinskog stupnja slobode i promatranjem dvije odvojene elektronske vrpce, može se pokazati da je osim nabojnih moguća i pojava spinskih solitona, u kojima dva VGN-a iz dvije elektronske vrpce imaju solitone sa fazama suprotnih predznaka. Kako ovakav soliton ne nosi naboj, a nosi spin, zove se spinski soliton. Osim faznih solitona postoje i amplitudni, ali su njihove energije pobuđenja znatno više od fazonskih i zato su izostavljeni iz razmatranja.



### 3 Struktura i osnovna svojstva ortorombskog TaS<sub>3</sub>

Do sada je predstavljena teorija prelaska u VGN stanje, zajedno sa njegovim osnovnim svojstvima. Radi boljeg pregleda, ukratko ću navest osnovna svojstva sistema o-TaS<sub>3</sub>, koji je korišten u mjerenjima, i VGN stanja u tom sistemu. Više ću o ovom sistemu napisati u nekim od idućih poglavlja, u kojima ću pokazati transportna i dielektrična svojstva ovog sistema, te posljedice po VGN koje uvode defekti kristalne rešetke.



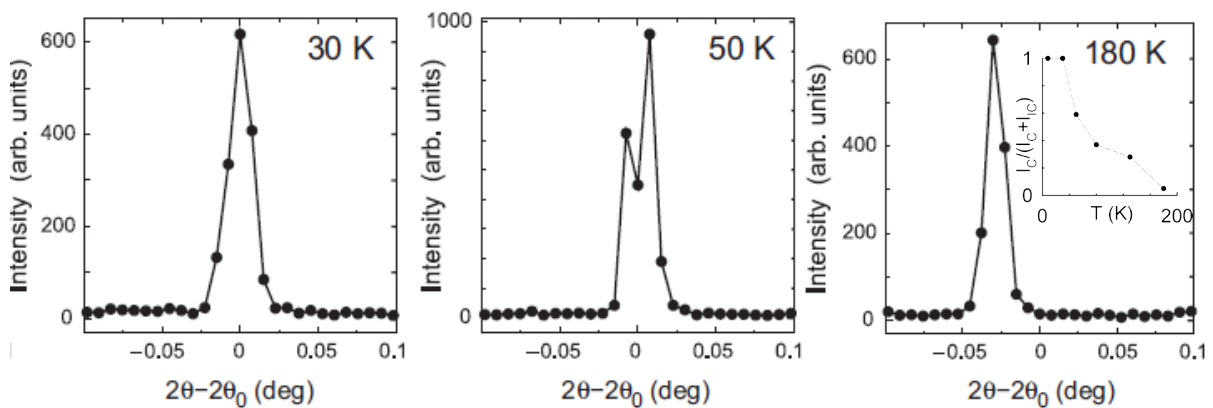
Slika 7 struktura unutar lanaca kristala o-TaS<sub>3</sub> (a). Jedinična ćelija sadrži 24 lanca (b).

Kristalnu strukturu o-TaS<sub>3</sub> čine lanci TaS<sub>3</sub> tetraedara sa bazom od tri atoma sumpora, vrhom od tantalovog atoma, kojeg dijele dva tetraedra (slika 7). Jedinična ćelija se sastoji od 24 formulske jedinice, radi čega su njene dimenzije prilično velike. Tabela 1 sadrži tipične parametre TaS<sub>3</sub> kristalne i VGN strukture. Vodljivost u smjeru lanaca (*c* smjer) je najveća. Navedeni VGN parametri (osim *T<sub>p</sub>*) odnose se za temperaturu 0 K.

Tabela 1 strukturni, parametri metalnog stanja i VGN parametri o-TaS<sub>3</sub> sistema. Indeksi  $\parallel$  i  $\perp$  označavaju smjer uzduž, odnosno okomito na smjer lanaca. Parametar rešetke uzduž lanaca označen je sa  $c$ . Omjeri konstanti kristalne i VGN rešetke dani su za 0 K.

Jedinična ćelija <sup>27</sup>	$a$ (Å)	36.805
	$b$ (Å)	15.173
	$c$ (Å)	3.34
parametri metalne vodljivosti	$\rho_{\parallel}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$3.2 \cdot 10^{-4}$
	$n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) <sup>28</sup>	$10^{22}$
	$\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$	1:100
VGN parametri	$T_P$ (K)	220
	$2\Delta$ (K)	1600
	$a/a_{\text{VGN}}$	0.5
	$b/b_{\text{VGN}}$	0.125
	$c/c_{\text{VGN}}$ <sup>29</sup>	0.25

Novija istraživanja difrakcije x-zraka visoke razlučivosti otkriva tri značajna temperaturna područja. Na visokim temperaturama valni vektor VGN-a je nesumjerljiv sa rešetkom. Spuštanjem temperature na oko 150 K se pojavljuje sumjerljiva faza koja koegzistira sa nesumjerljivom, dok je na oko 30 K valni vektor VGN-a u potpunosti sumjerljiv sa rešetkom<sup>30</sup>, slika 8. Sumjerljiva faza ima valni vektor  $q_{\text{VGN}}=0.25c^*$ , dok nesumjerljiva ima valni vektor  $q_{\text{VGN}}=0.255c^*$ , gdje je  $c^*$  konstanta rešetke u inverznom prostoru u smjeru lanaca. Stariji eksperimenti difrakcija x-zraka niže razlučivosti su pokazali prijelaz u sumjerljivo stanje na 100 K<sup>31</sup>. Povećanje valnog vektora sa temperaturom je u skladu sa šupljinskom vodljivošću (relacija (58)).



Slika 8 Difrakcije x-zraka oko pozicije sumjerljivog valnog vektora na 30 K (lijevo), na 50 K (sredina) i 180 K (desno) otkrivaju prijelaz iz nesumjerljivog VGN-a na višim temperaturama, preko stanja sa dva valna vektora, u stanje sumjerljivog VGN-a na nižim temperaturama. Na 50 K desni maksimum dolazi od sumjerljivog valnog vektora. U umetku desnog panela prikazana je temperaturna ovisnost udjela intenziteta sumjerljivog vrška.

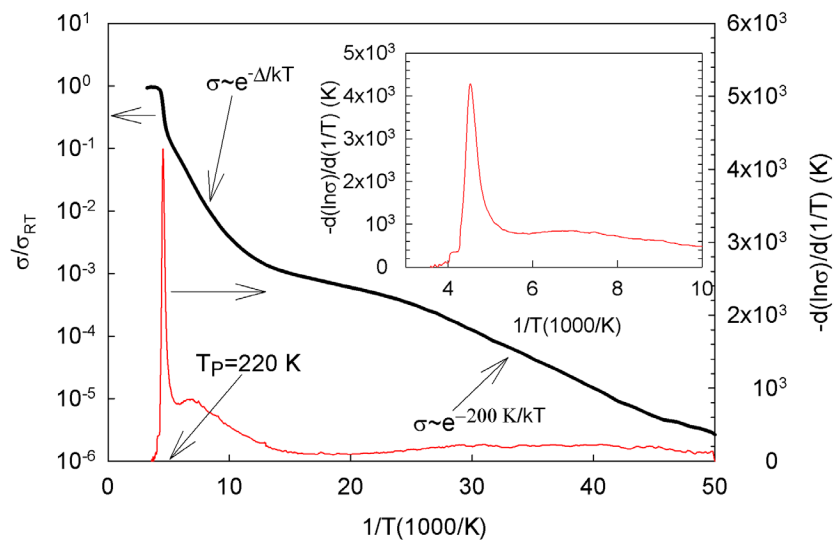
Čisti ortorombski TaS<sub>3</sub> (u daljnjem tekstu će biti označen samo sa TaS<sub>3</sub>) sistem je na sobnoj temperaturi metal, sa  $\frac{1}{4}$  popunjenom<sup>32</sup> vodljivom vrpcom. Na oko 220 K ima Peierlsov prijelaz u VGN stanje širine poluprocjepa oko Fermijeveg nivoa od 800 K (~70 meV). Ispod te temperature vodljivost ovog sistema na malim poljima je poluvodička (aktivaciona):

$$\sigma(T) \sim e^{-\frac{\Delta}{kT}}, \quad (65)$$

gdje je  $\Delta$  aktivaciona energija, koja je jednaka veličini poluprocjepa, slika 9. Veličine procjepa određene iz drugih mjernih tehnika pokazuje i slaganje i neslaganje sa transportnim mjerenjima. Npr. bolometrijska mjerenja<sup>33</sup> i mjerenja Hall-ovog napona<sup>34</sup> pokazuju relativno mala odstupanja, no mjerenja termostruje<sup>35</sup> i Raman<sup>36</sup> daju za faktor 2.5 puta veću, odnosno za faktor 2 puta manju, vrijednost procjepa od one određene iz transportnih mjerenja. Ovo, zajedno sa neočekivanom promjenom ponašanja termostruje ispod 100 K upućuje na složenu termodinamiku i energetski krajolik uzoraka sa VGN stanjem. Mjerenja Hall-ovog napona otkrivaju šupljinski karakter slobodnih nosioca.

Ispod 100 K vodljivost odstupa od aktivacionog režima, te nastaje zaravnanje. Ispod 50 K ponovo nastupa aktivaciono ponašanje sa temperaturom, ali sa dva puta manjom aktivacionom energijom. Ovakvo ponašanje vodljivosti upućuje na promjenu nosilaca struje iz klasičnih slobodnih kvazičestica, pobuđenih iznad procjepa, u kvazičestice sa manjom aktivacionom energijom. Ispod 20 K pojavljuje se novo zaravnanje.





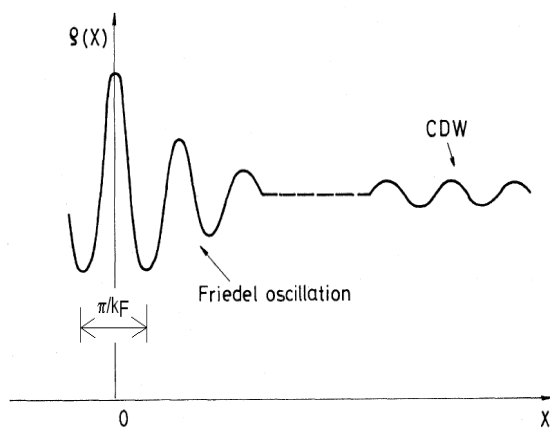
Slika 9 ovisnost normirane vodljivosti (crna linija) i logaritamske derivacije (crvena linija) o inverzu temperature. Ova derivacija pokazuje fazi prijelaz kao uzak maksimum, te određuje aktivacionu energiju. U umetku je derivacija prikazana u užem temperaturnom području. Rezultati prikazani na slici su dobiveni za potrebe izrade ove disertacije.



## 4 Utjecaj defekata na val gustoće naboja

Utjecaj nečistoća na zapinjanje faze čini VGN sisteme zanimljivima za proučavanje radi svoje složenosti. Ipak, relativno malo istraživanja je napravljeno sa namjerno uvedenim defektima u kristalnu rešetku. Kako je cilj ovog istraživanja bio utvrditi utjecaj nivoa defekata na promjenu transportnih i dielektričnih svojstava, u ovom poglavlju ću predstaviti utjecaj vanjskog polja i centara zapinjanja na dinamiku VGN faze, koja određuje odziv sistema za niske energije pobude.

U kristalu se oko nečistoće formiraju Friedelove oscilacije potencijala<sup>37</sup>, čiji je valni vektor jednak valnom vektoru VGN-a. Na taj način nečistoća zaključava fazu VGN-a na mjestu gdje se ona nalazi i uzrokuje koherencije VGN-a sa Friedelovim oscilacijama na okolnom području, slika 10.



Slika 10 Friedelove oscilacije potencijala i VGN, koji su u blizine nečistoće koherentni.

Iako sprečava idealnu vodljivost, kakva slijedi iz Fröhlich-ovog modela bez prisustva nečistoća, zapinjanje faze ima za posljedicu čitav niz neobičnih efekata u VGN-u. Najkarakterističniji među njima je nelinearna vodljivost, aktivirana primjenom dovoljno jakog električnog polja (jačeg od tzv. polja praga), koje pomogne fazi VGN-a da preskoči potencijalnu barijeru nečistoće. Uskopojasni šum je fenomen koji se javlja pod utjecajem

polja većeg od polja praga, prilikom čega se javlja konstantna struja klizanja VGN-a, kojoj je superponirana oscilatorna komponenta, za koju je utvrđeno da je posljedica preskakanja VGN-a za jedan period preko nečistoće<sup>38</sup>. Također, u transportnim mjerenjima na uzorcima sa razmakom među naponskim kontaktima veličine  $\sim 1 \mu\text{m}$  primijećen je negativan apsolutni otpor na visokim poljima (iznad polja praga), koji je objašnjen u generiranju električnog polja suprotnog smjera od onog u ostatku uzorka radi povećanog raspršenja slobodnih kvazičestica u blizini defekata<sup>39</sup>. Napomenimo da je ovaj efekt moguće primijetiti isključivo prilikom mjerenja metodom 4 kontakta, koja će biti objašnjena u poglavlju 4.4.

Vodljivost VGN sistema se također mijenja na konačnim frekvencijama. Realni dio vodljivosti na visokim frekvencijama ima široki maksimum oko frekvencije  $\sim 10 \text{ GHz}$ <sup>40</sup>. Imaginarni dio vodljivosti posjeduje dva uža maksimuma različitog predznaka i to na frekvencijama na kojima realni dio vodljivosti brzo opada. Ovakav dielektrični odziv odgovara odzivu nadkritično gušenog harmoničkog oscilatora sa rezonantnom frekvencijom u sredini maksimuma u vodljivosti. Objasnjeno je da rezonantna frekvencija odgovara najnižem fazonskom modu, koji ima konačnu energiju radi prisustva nečistoća. Zato je nazvana rezonancija zapinjanja.

Utjecaj zapinjanja VGN-a primijećen je i u mehaničkim svojstvima. Iznad polja praga VGN sistemi naglo omekšavaju u vidu Youngovog modula elastičnosti<sup>41</sup> i modula torzije<sup>42,43</sup>. Kako su oba tipa eksperimenta vođena promatranjem vibracijskih odziva na vanjsku pobudu (eksperiment razapete niti u slučaju mjerenja Youngovog modula, te uvijanja oko osi duž uzorka u slučaju mjerenja modula torzije), iz frekventnog odziva i pomaka faze je primijećeno da su gubici prilikom titranja veliki, te da je ispod polja praga dinamika sporija.

Nedavno je primijećeno da se pod utjecajem električnog polja uzorci  $\text{TaS}_3$  uvijaju za oko  $0.5^\circ$  u smjeru koji je određen smjerom struje kroz uzorak<sup>44</sup>. Ovaj efekt je do tada prvi puta viđen i uspoređen je sa piezoelektričnim učinkom, ali je pokazano da inverzni učinak nije prisutan<sup>45</sup> (generiranje električnog napona prilikom uvijanja uzorka). Iako nije poznato što generira ovaj efekt, postoje indicije da su za isti odgovorna zapinjanja na nečistoćama.

U ovoj doktorskoj tezi bavit ćemo se transportnim i dielektričnim svojstvima VGN-a, pa će u ostatku poglavlja biti objašnjena dinamika faze VGN u vanjskom polju i uz prisustvo nečistoća.

## 4.1 Nelinearna vodljivost u istosmjernom polju

Jednoliko klizanje VGN-a u prostoru predstavlja titranje kristalne rešetke oko ravnotežnih položaja i pomicanje naboja, a najjednostavnija mjera klizanja je promjena faze VGN-a u nekoj točki vremena. Kako je VGN stanje miješanje  $+k_F$  i  $-k_F$  elektrona, naboj koji VGN nosi u jednom periodu jednak je  $2e$ . Struja VGN-a unutar jednog lanca može se jednostavno izraziti kao:

$$I_{VGN} = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{d\phi} \dot{\phi} = \frac{e}{\pi} \dot{\phi} \quad (66)$$

U ovoj jednadžbi  $q$  označava gustoću naboja. Isti rezultat VGN komponente struje može se dobiti i na temelju strukture vrpce kod vremenski promjenjive faze, slika 5.

### 4.1.1 Polje praga u modelu krutog VGN-a

Egzaktan prikaz VGN u vanjskom električnom polju zahtijevao bi uključivanje elastičnih stupnjeva svojstava VGN-a unutar cijele domene, koji su objasnili Fukuyama, Lee i Rice u nizu radova<sup>46,47,48</sup>, ali dobro slaganje sa eksperimentom dobiva se već iz jednodimenzionalnog modela krutog VGN-a<sup>49</sup>. U ovom modelu nisu dozvoljene deformacije VGN faze, već ona može samo kliziti preko nečistoće. Sa ovim ograničenjem VGN zapinjanje na nečistoćama se može prikazati u obrnutoj slici, kao kuglica u periodičkom potencijalu nečistoća, slika 11. U izraz za slobodnu energiju (47), osim  $a$  i  $d$  člana mora se uvrstiti član zapinjanja na nečistoćama ( $\sim \omega_0^2 \phi^2$ ), gušenje ( $\sim \tau_0^{-1} \partial_t \phi$ ) i član interakcije VGN-a. U prisustvu električnog polja  $E$  moramo uključiti i član interakcije istog sa VGN-om, koji se u granici krutog VGN-a može prikazati članom:

$$E_{el} \sim E \cdot x \quad (67)$$

gdje je  $x$  pomak položaja VGN-a. Rješavanjem Lagrangijana jednadžba gibanja VGN-a tada glasi<sup>19</sup>:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau_0} \frac{dx}{dt} + \frac{\omega_0^2}{2k_F} \sin(2k_F x) = \frac{eE}{m^*} \quad (68)$$

gdje je  $1/\tau_0$  faktor gušenja,  $\omega_0$  rezonantna frekvencija titranja u dolovima potencijala nečistoća, a  $m^*$  efektivna masa VGN-a.

Na temelju jednadžbe gibanja iz izraza (68) polje praga možemo izračunati u granici statičkog pomaka na vrh potencijala:

$$E_T = \frac{m^* \omega_0^2}{2ek_F} \quad (69)$$

Na poljima višim od  $E_T$  VGN faza može otklizati preko potencijala nečistoće i sudjelovati u vođenju struje. Ukupna vodljivost je u tom slučaju nelinearna.

#### 4.1.2 Nelinearna vodljivost

Vrijednost nelinearne vodljivosti možemo iz ovog modela izračunati usrednjavanjem brzine klizanja faze. Za male brzine klizanja VGN faze inercijalni član iščezava, a ostatak izraza (68) može se svesti na oblik:

$$\frac{1}{t_0} \int_0^{x(t)} \frac{dx'}{\frac{eE}{m^*} - \frac{\omega_0^2}{2k_F} \sin(2k_F x')} = t \quad (70)$$

Pomak faze je nemonotona funkcija vremena radi ubrzavanja i usporavanja prilikom prelaska preko nečistoća:

$$\frac{2 \arctg \left( \frac{\frac{eE}{m^*} - \frac{\omega_0^2}{2k_F} \operatorname{tg}\left(\frac{x}{2}\right)}{\frac{eE}{m^*} - \frac{\omega_0^2}{2k_F}} \right)}{\sqrt{\left(\frac{eE}{m^*}\right)^2 - \left(\frac{\omega_0^2}{2k_F}\right)^2}} = t_0 \cdot t \quad (71)$$

Kada se ova implicitna jednadžba uprosječi u kako bi se uklonile brze oscilacije, dobiva se linearna ovisnost pomaka o vremenu:

$$\frac{\langle x \rangle}{\sqrt{\left(\frac{eE}{m^*}\right)^2 - \left(\frac{\omega_0^2}{2k_F}\right)^2}} = t_0 \cdot t \quad (72)$$

Na temelju izraza (66) gustoća struje je jednaka:

$$J_{VGN} = n e \dot{x}(t) \quad (73)$$

odnosno vodljivost:

$$\sigma_{VGN} = \frac{ne^2 \tau_0}{m^*} \sqrt{1 - \left(\frac{E_T}{E}\right)^2} \quad (74)$$

U granici visokih polja ( $E \gg E_T$ ) vodljivost saturira na vrijednost:

$$\sigma_{VGN} = \frac{ne^2 \tau_0}{m^*} \quad (75)$$

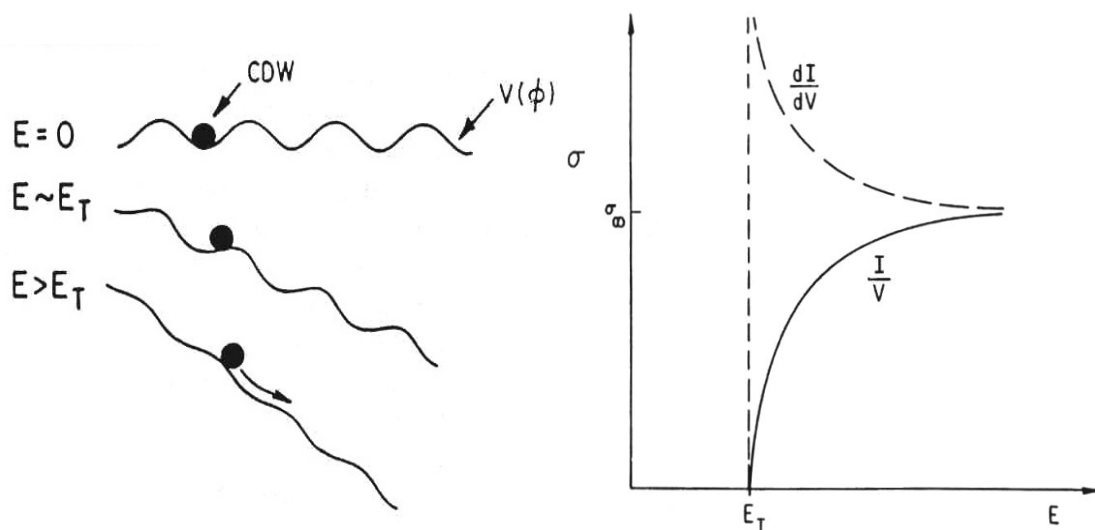
Slika 11 pokazuje vodljivost VGN komponente kroz sva tri karakteristična područja električnog polja ( $<E_T$ ,  $>E_T$  i  $\gg E_T$ ). Dakle, u ovom modelu vodljivost VGN-a na polju  $E_T$  ima divergenciju u dinamičkoj vodljivosti, odnosno lom krivulje vodljivosti, izraz (74). Ovakvo ponašanje vodljivosti sa poljem nije opaženo u eksperimentima, što može objasniti drugačijim izborom glađeg potencijala zapinjanja ili neredom u sustavu<sup>49</sup>.

Model dinamike VGN-a koji uzima u obzir tuneliranje se često uzima u obzir prilikom prilagodbe I-V karakteristike nelinearnog vođenja. Rješenje ovog modela su VGN vrpce sa procjepom jednakim frekvenciji zapinjanja. Vođenje struje se postiže Zenerovim tuneliranjem kroz procijep<sup>50</sup>, slika 12.

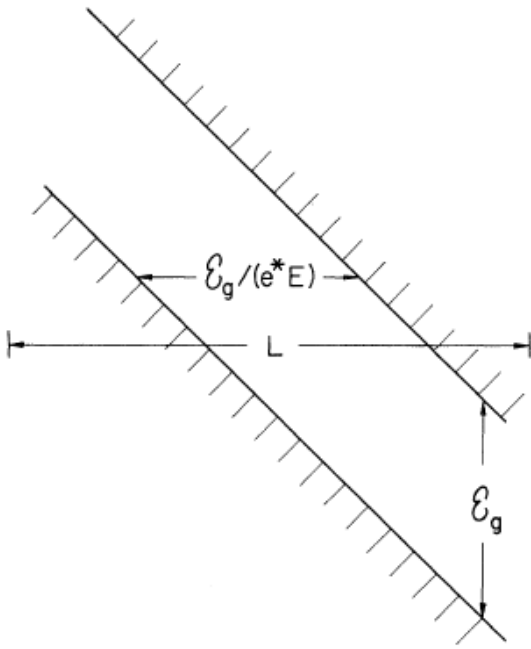
$$\sigma_{VGN} \propto \left(1 - \frac{E_T}{E}\right) e^{-\frac{E_0}{E}} \quad (76)$$

**nije definirana.**

gdje je  $E_0$  funkcija procijepa i Fermijeve brzine, a  $E_T$  funkcija procijepa i veličine domene. Ovaj model će biti detaljnije objašnjen u odjeljku 4.4.3.



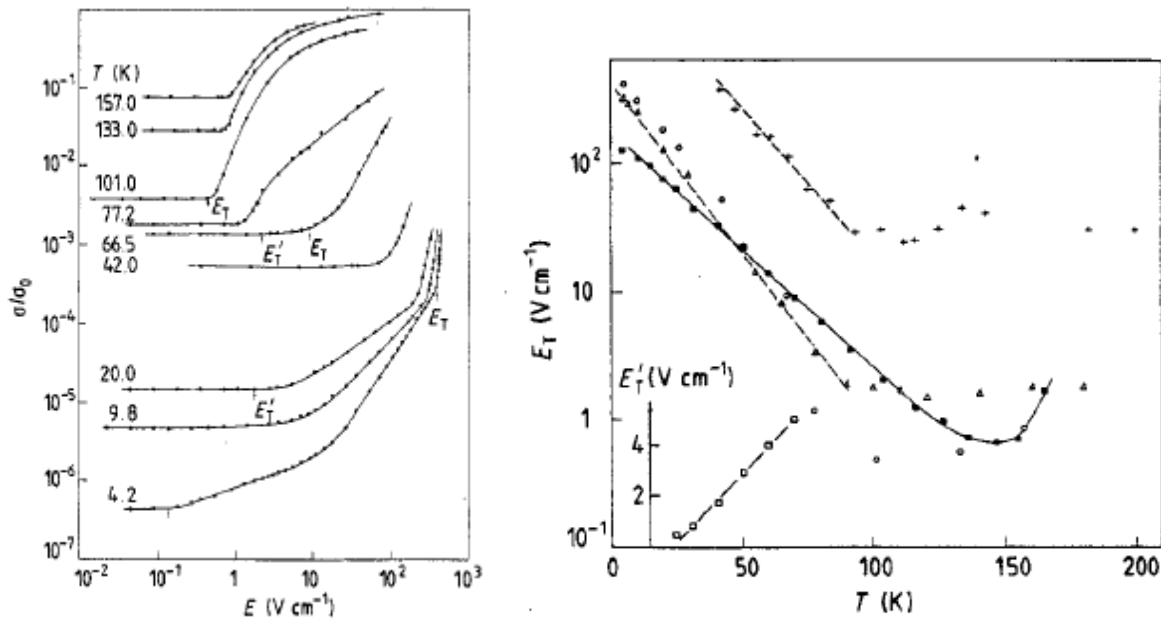
Slika 11 u modelu krutog VGN-a faza je prikazana kao kuglica u periodičkom potencijalu superponiranom vanjskom električnom polju  $E$  (lijevo), a vodljivost VGN-a se aktivira iznad  $E_T$  i prelazi u plato na visokim poljima (desno).



Slika 12 Deformacija vrpce u prisutnosti vanjskog električnog polja.

#### *Temperaturna ovisnost polja praga u TaS<sub>3</sub>*

U o-TaS<sub>3</sub> sustavu postoje dva režima nelinearne vodljivosti<sup>55</sup>, od kojih se samo jedan režim pojavljuje iznad 100 K, slika 13. Ispod 100 K prisutna su oba režima pa je moguće definirati dva polja praga. Režim nelinearnosti koji se pojavljuje u čitavom temperaturnom području karakteriziran je naglim rastom vodljivosti na polju praga  $E_T$ , a onaj koji se javlja na samo niskim temperaturama karakteriziran je blažom promjenom vodljivosti iznad polja praga  $E_T'$ , koje je niže od  $E_T$ .



Slika 13 Ovisnost vodljivosti u širom području el. polja (lijevo) i temperaturna ovisnost kritičnih polja  $E_T$  i  $E_T'$  (desno)<sup>55</sup>. Različite krivulje u desnom panelu prikazuju više uzoraka.

Više polje praga ima više režima temperaturne ovisnosti jer je posljedica različitih međudjelovanja. Autori rada [55] tvrde da na niskim temperaturama prevladava zapinjanje na centrima jakog zapinjanja, a efektivna energija zapinjanja se smanjuje radi termalnih fluktuacija pomaka faze, radi čega se i polje praga snižava i to prema relaciji<sup>51</sup>:

$$E_T \sim e \frac{T}{T_0} \quad (77)$$

Iznad 100 K  $E_T$  postane sasvim slabo ( $\sim 1$  V/cm), te prelazi u drugi režim. Autori istog rada objašnjavaju da u ovom temperaturnom području mehanizam zapinjanja na jakim centrima više nije efikasan, te zapinjanje na slabim centrima postaje dominantno, pa prethodna relacija više ne vrijedi. Vrste centara zapinjanja objašnjena su u odjeljku 4.4.

Gornja analiza je napravljena u vrijeme kada se na osnovi rezultata mjerenja difrakcije x-zraka mislilo da na 100 K nastaje prijelaz u sumjerljivo stanje, iako utjecaj sumjerljivosti na zapinjanje faze nije uzet u obzir, obzirom da gornja relacija vrijedi za nesumjerljiv VGN. Uzevši u obzir novija mjerenja<sup>30</sup>, sumjerljiv i nesumjerljiv VGN koegzistiraju između 130 i 30 K. Iznad ovog temperaturnog intervala postoji samo nesumjerljiv VGN, a ispod samo sumjerljiv VGN. Zato treba uzeti u obzir da moguća promjena u ponašanju polja praga ovakvog VGN-a ispod 100 K zapravo nastaje radi zapinjanja faze na sumjerljivost.

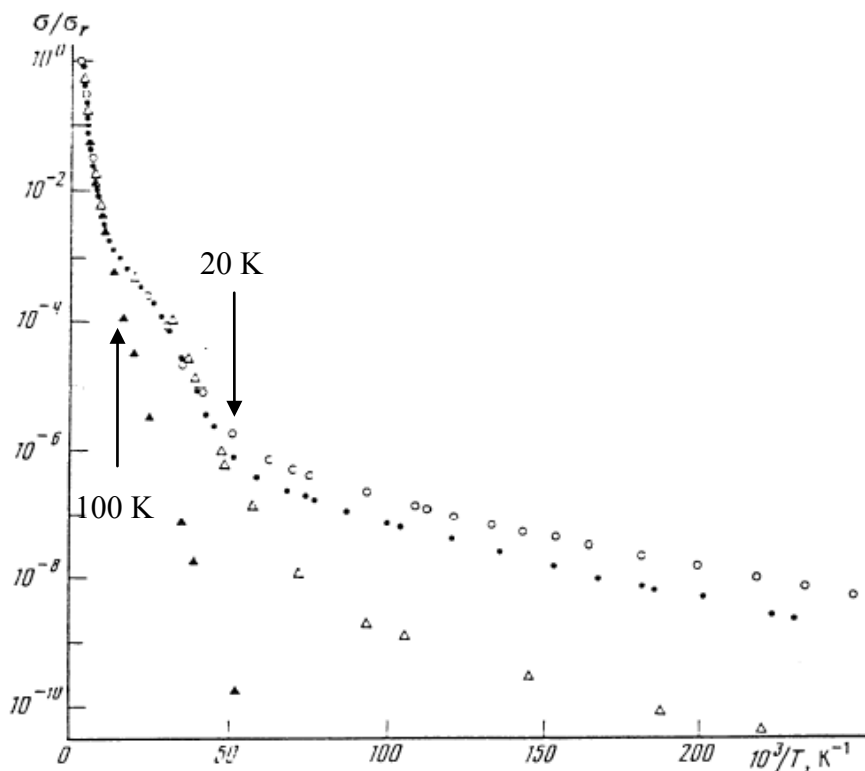


U granici visokih temperatura, bliskih  $T_p$ , polje praga se povećava radi slabljenja parametra uređenja i smanjenja broja kondenziranih elektrona u VGN-u, što smanjuje silu kojom polje djeluje na kondenzat<sup>79</sup>.

Niskotemperaturna nelinearnost oko polja  $E_T'$  je puno manje izražena nego ona oko  $E_T$ . U ranijim radovima je predloženo da ovakva ovisnost vodljivosti o polju može pokazati kao posljedica preskoka solitona preko potencijala nečistoća nečistoća<sup>55</sup>. Autori rada [55] tvrde da je koeficijent smjera  $E_T'(T)$  ovisnosti određen je veličinom domena u uzorku. Srednja veličina domena dobivena u ovom radu iznosi 1  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 Linearna vodljivost

Pokazano je da se VGN klizanje aktivira tek iznad polja  $E_T$ . U nastavku ćemo polje klasificirati kao slabo ili jako ako je manje ili veće od vrijednosti  $E_T$ . Jedini kanal vođenja struje na slabim poljima i visokim temperaturama su čestice pobuđene iznad procjepa, pa je njihov doprinos vodljivosti linearan (ne mijenja se sa jakošću polja). No, eksperimentalno je pokazano da se na nižim temperaturama javlja odstupanje od ovakvog aktivacionog ponašanja u linearnoj vodljivosti (slika 9), pa na tom području postoje i drugi kanali vođenja osim jednočestične vodljivosti koja na tim temperaturama iščezava. Slika 14 pokazuje temperaturnu ovisnost vodljivosti u TaS<sub>3</sub> u smjeru lanaca i okomito na lance. U okomitom smjeru je primijećen samo jednočestični kanal vodljivosti, što upućuje na to da kanal vođenja koji dominira na niskim temperaturama dolazi od faznih pobuđenja unutar lanaca, odnosno da potječe od samog VGN-a.



Slika 14 vodljivost  $TaS_3$  uzoraka u smjeru lanaca i u smjeru okomitom na lance (popunjeni trokutači) na niskim poljima i na širokom temperaturnom području. U smjeru okomitom na lance jednočestični karakter vođenja struje je sačuvan i ispod 100 K, dok u smjeru lanaca linearna vodljivost ima dva dodatna režima: drugi aktivacioni režim javlja se ispod 50 K i nestaje oko 20 K, gdje se uključuje režim vodljivosti skokovima varijabilnog dosega (VRH)<sup>55</sup>.

Solitonska pobuđenja u obliku lokaliziranog naboja očekivana su u VGN sustavima na temelju teorijskih razmatranja<sup>17</sup>. Ova pobuđenja bi mogla objasniti temperaturnu ovisnost vodljivosti na temperaturama ispod 100 K. Kako ćemo vidjeti u poglavlju 4.2.1, promjena faze kroz određeno područje u lancu ima za posljedicu promjenu broja slobodnih nosilaca naboja. U poglavlju 2.6 je spomenuto da solitoni nose naboj  $\pm 2e/M$ , te se u vodljivosti manifestiraju kroz kanal vodljivosti koji ispod 50 K pokazuje približno četiri puta manju aktivacijsku energiju, potrebnu za njihovu kreaciju. To su pobuđenja faze koje karakterizira promjena faze za  $2\pi$  na maloj duljini, a njihova nukleacija zahtijeva  $k_B T_P$  energije, što odgovara aktivacionoj energiji vodljivosti ispod 50 K.

Prijašnja elektro-optička mjerenja i eksperiment foto-inducirane apsorpcije nisu pokazala rezultate koji bi potvrđivali postojanje ovakvih stanja<sup>52</sup>. Postojanje solitona je stoga bilo dosta upitno, iako je dobro objašnjavalo transportna mjerenja. No, rezultati nedavnih

eksperimenata fotovodljivosti<sup>53,54</sup> upućuju na postojanje kolektivnih stanja unutar procjepa. Upadnim zračenjem pobuđuju se nosioci naboja i to proporcionalno snazi upadnog zračenja i obrnuto proporcionalan broju nosilaca. Dakle, za istu snagu zračenja broj pobuđenih nosilaca trebao bi slijediti isti (zapravo recipročni) aktivacioni zakon koji slijedi vodljivost. Na visokim temperaturama fotovodljivost slijedi ovakvu krivulju, sa malo višom aktivacionom energijom, no ispod 60 K fotovodljivost je sve manja i manja u odnosu na ukupnu vodljivost. To pokazuje da dodatni doprinos vodljivosti na niskim temperaturama ne odlazi od elektrona i šupljina već od kolektivnih pobuđenja VGN-a, poput solitona.

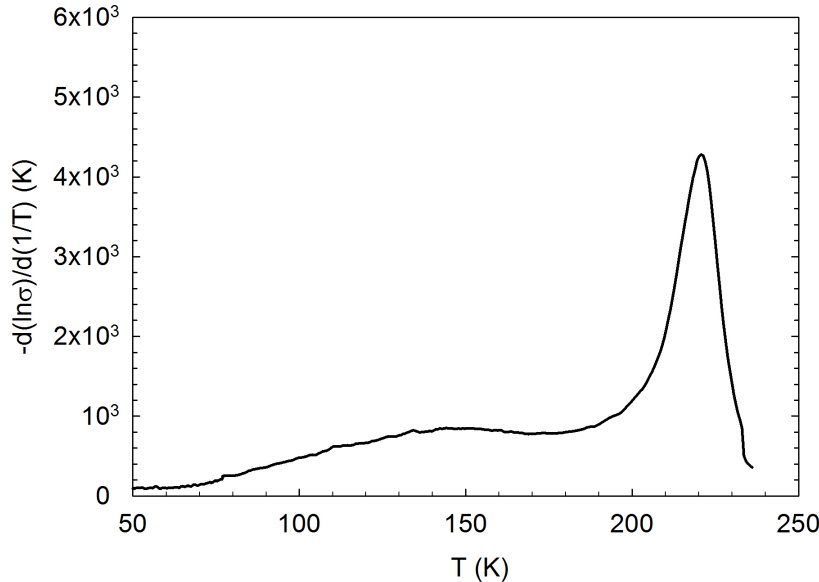
Također, mjerenja fotovodljivosti u ovisnosti o valnoj duljini pokazuju uzak vršak na energijama nešto nižim od pobuđenja iznad procjepa<sup>54</sup>. Ovaj vršak se smanjuje kako se temperatura smanjuje, a napon na uzorku povećava. Dobiveni rezultati objašnjeni su postojanjem stanja unutar procjepa. Snižavanje fotovodljivosti sa temperaturom karakteristika je fotovodljivosti u poluvodičima i posljedica pobude iz jednog u drugo lokalizirano stanje unutar procjepa. Da bi ovakvi nosioci mogli voditi struju potrebno ih je termalno pobuditi.

Ispod 20 K mala je vjerojatnost termalne aktivacije solitona, ali još uvijek postoje njima slični defekti faze koji nastaju radi defekata u rešetci, kompenzacija bliske sumjerljivosti i sl. Ovakva pobuđenja preskaču preko defekata i imaju karakter skokova varijabilnog dosega u jednoj dimenziji (eng.: „variable range hopping“, VRH)<sup>55,56</sup>.

Mjerenja ispod 10 K upućuju da linearni dio vodljivosti praktički potpuno iščezava; vodljivost je već na slabim poljima nelinearna i posljedica je kvantno ili termalno potaknutog puzanja VGN-a kroz ili preko barijere nečistoća<sup>57,58,59</sup>. U uzorcima sa malo nečistoća prevladava jako zapinjanje faze, a VGN faza tunelira kroz barijeru period po period sa učestalošću koja ne ovisi o temperaturi nego o jakosti polja (kvantno puzanje). U uzorcima sa puno uvedenih defekata, gdje prevladava slabo zapinje, vodljivost je termalno aktivirana jer je brojem nečistoća energija zapinjanja po volumenu fazne koherencije pada, pa je vodljivost viša nego u slučaju jakog zapinjanja.

Područje oko prijelaza je samo po sebi zanimljivo. Oko temperature  $T_p$  vodljivost naglo poraste sa temperaturom za red veličine. No, i iznad  $T_p$  vodljivost nije metalna jer su još uvijek prisutne fluktuacije parametra uređenja, odnosno nasumične VGN domene. Takvo stanje se može prijetiti iz blagog porasta vodljivosti sa temperaturom prije potpune dominacije metalnog stanja, koje uzrokuje blagi pad vodljivosti daljnjim grijanjem iznad 270 K. Brzi rast vodljivosti, odnosno fazni prijelaz najbolje je vidljiv u prikazu derivacije logaritma vodljivosti po inverzu temperature kao jaki maksimum, te se takav prikaz koristi u kasnije dijelu disertacije za određivanje temperature prijelaza u VGN stanje i širinu prijelaza.

Ispod temperature prijelaza vrijednost ove derivacije je jednaka aktivacionoj energiji, slika 9 i slika 15.



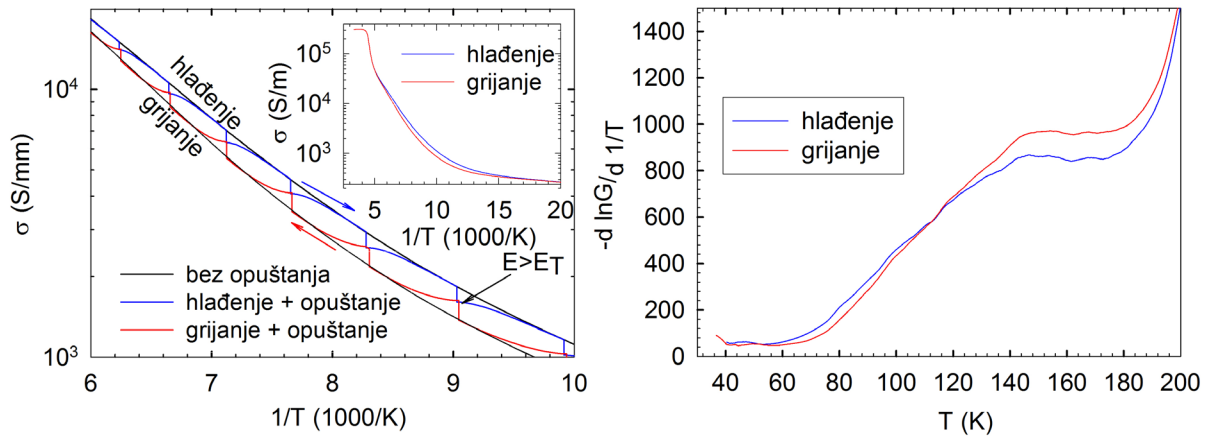
Slika 15 logaritamska derivacija  $d(\ln\sigma)/dT^{-1}$  vodljivosti jasno pokazuje temperaturu prijelaza i vrijednost aktivacione energije od 800 K.

#### 4.2.1 Metastabilnost

Kako je pokazano u prethodnom poglavlju, radi principa elektroneutralnosti valni vektor VGN-a ima temperaturnu ovisnost koja je proporcionalna naboju slobodnih nosilaca. Uz efektivne širine vodljive i valentne vrpce  $N_C \approx N_V$ , temperaturna evolucija valnog vektora dana je izrazom:

$$q(T) - q(0) \propto -e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}} \sinh\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \approx \frac{|p-n|}{p-n} e^{-\frac{\Delta^*}{k_B T}} \quad (78)$$

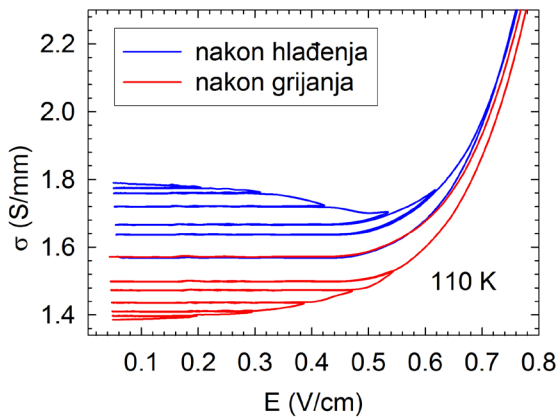
gdje je  $\Delta^* \approx \Delta - \mu$ , za male kemijske pomake  $\mu \ll k_B T$ . Vrijednost valnog vektora određenog na osnovu izraza (78) je ravnotežna. Sistem se može naći u metastabilnom stanju ne narušavajući princip elektroneutralnosti (izraz (55) još vrijedi), ali se povećava ukupna energija sustava, mijenja se valni vektor, broj slobodnih nosioca, kemijski pomak i vodljivost. Pomaci iz stanja ravnoteže su dakle vidljivi iz mjerenja transporta, ukoliko postoji način da sustav dovedemo u neravnotežno stanje.



Slika 16 lijevo: histeretična i temperaturno aktivirana jednočestična vodljivost na temperaturama iznad 100 K sa prikazom ponašanja nakon opuštanja faze jakim električnim poljem na nekoliko temperatura<sup>60</sup>. U umetku je prikazana cijela histereza bez opuštanja. Desno: prikaz derivacije logaritma vodljivosti u slučaju grijanja i hlađenja<sup>61</sup>.

U TaS<sub>3</sub> ispod temperature prijelaza, a iznad temperature na kojoj dominira solitonsko vođenje javlja se histereza u vodljivosti na malim poljima, slika 16. Ovaj efekt objašnjen je kašnjenjem VGN-a valnog vektora za ravnotežnom vrijednošću<sup>62</sup> radi toga što proces promjene valnog vektora VGN-a u domeni zahtijeva preskakanje preko potencijalne jame, jer da bi se u jednoj domeni dodao ili oduzeo period, u blizini nečistoće VGN stanje se mora prvo uništiti, što zahtijeva konačnu energiju<sup>63</sup>. Tako se VGN promjenom temperature nađe u metastabilnom stanju, te se u isto vrijeme povećava i elastična energija jer se VGN faza i vektor razvlače u odnosu na ravnotežnu vrijednost. Ovakvo razvlačenje za dovoljno veliku temperaturnu promjenu predaje energiju potrebnu za prijelaz u stanje valnog vektora koje je bliže ravnoteži. Odnosno, ilustrativnije je reći da se razvlačenjem VGN-a pomiče kemijski potencijal, te se energetska topologija mijenja tako da jedan kraj dvostruke jame nestaje i VGN sklizne u stanje energetski bliže stabilnom stanju. Primjenom električnog polja VGN se dodatno razvlači, a iznad polja praga metastabilnost u potpunosti nestaje, te vodljivost poprima vrijednost u sredini histereze, što pokazuje slika 16 u na lijevom panelu. Ovo je proces opuštanja VGN-a.

Također je pokazano da se VGN može djelomično opušitati postupkom u kojem se povećavanje električnog polja vrši postepeno u malim koracima, te na kraju svakog koraka se iznos vodljivosti provjerava na nižim vrijednostima polja<sup>60</sup>, slika 17. Ovaj efekt je objašnjen nehomogenim domenskim sastavom uzorka, što uključuje različita polja praga za različite domene, odnosno raspodjelom polja praga.



Slika 17 Proces djelomičnog opuštanja VGN-a iz metastabilnih stanja postepenim povećanjem električnog polja vidi se iz krivulja u kojima se električna vodljivost na određenoj jakosti polja mijenja tek ako se primjeni polje jače od najjačeg polja koje je bilo primijenjeno nakon grijanja (crveno) odnosno hlađenja (plavo)<sup>60</sup>.

### 4.3 Izmjenično polje i dielektrični odziv

VGN sustavi imaju kolosalni dielektrični odziv na malim poljima i niskim frekvencijama. To je posljedica toga da je VGN relativno slabo vezan unutar potencijalne jame nečistoće, što se može opisati na temelju konstante elastičnosti VGN-a koja je na osnovi rezonantne frekvencije iz izraza (68) oblika:

$$k = m \cdot \omega_0^2 \quad (79)$$

Kako ćemo kasnije vidjeti, izmjerena vrijednost  $\omega_0$  iznosi  $\sim 10$  GHz. Ona je dovoljno visoka da je kontaktnim tehnikama mjerenja dielektričnog odziva teško promatrati odgovor sistema na frekvenciji rezonancije, ona je ipak dovoljno niska da omogućuje velike dislokacije naboja iz ravnoteže, pa je amplituda relativnog dielektričnog odziva i do  $10^8$ .

#### 4.3.1 Model krutog VGN-a

Primjenom malih AC polja u dugovalnoj granici važan je samo donji (harmonički) dio potencijala nečistoće, pa jednadžba gibanja faze (68) postaje:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau_{VGN}} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE}{m^*} e^{i\omega t}, \quad (80)$$

gdje je  $\tau_0$  oznakom  $\tau_{VGN}$  radi jasnoće (uvest ćemo još jedno relaksacijsko vrijeme). Rješavanjem gornje jednadžbe možemo izraziti dielektrični odziv VGN-a:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi n e^2}{m^*} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau_{VGN}}} \quad (81)$$

Frekvencija  $\omega_0$  se može povezati sa frekvencijom gore spomenute rezonancije zapinjanja. U slučaju nadkritičnog gušenja i u frekventnom području ispod rezonancije:

$$\frac{1}{\tau_{VGN}} \gg \omega_0 \gg \omega \quad (82)$$

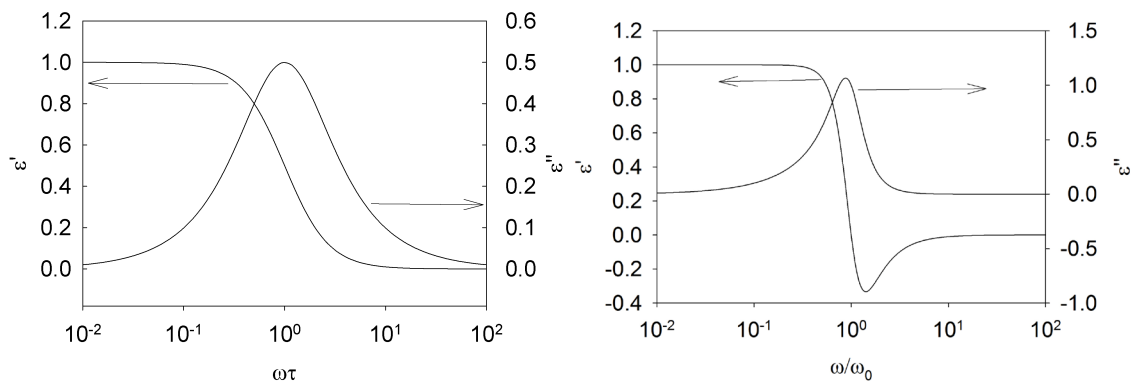
ovaj se izraz može reducirati na:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{4\pi n e^2}{m^* \omega_0^2} \frac{1}{1 + i\tau\omega}, \quad (83)$$

uz supstituciju:

$$\tau = \frac{1}{\tau_{VGN} \omega_0^2} \quad (84)$$

Slika 18 prikazuje relaksacioni i rezonantni odziv u frekventnoj domeni. Vidimo da realni dio relaksacionog odziva ima stepenicu na frekvenciji  $1/\tau$ , dok imaginarni dio na istoj frekvenciji ima maksimum. Rezonantni odziv karakterizira promjena predznaka realnog dijela odziva, te maksimum u imaginarnom dijelu odziva na rezonantnoj frekvenciji



Slika 18 realna ( $\varepsilon'$ ) i imaginarna ( $\varepsilon''$ ) komponenta relaksacionog (lijevo) i rezonantnog (desno) odziva.

#### 4.3.2 Granica nadkritičnog gušenja

Oba relaksacijska vremena u (84) su karakteristična vremena relaksacije faze; pobuđivanjem VGN-a iz ravnoteže vremenska ovisnost faze će biti zbroj dva relaksaciona doprinosa sa ove dvije vremenske konstantne, što možemo primijetiti ako iz frekventne domene prijedemo u vremensku domenu:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi e}{m^*} \frac{e^{i\omega t} dt}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau_{VGN}}} \quad (85)$$

Polovi podintegralne funkcije nalaze se u točkama:

$$\omega_{1,2} = \frac{\frac{i}{\tau_{VGN}} \pm \sqrt{\frac{-i}{\tau_{VGN}^2} + 4\omega_0^2}}{2}, \quad (86)$$

što u granici  $1/\tau_{VGN} \gg \omega_0$  daje:

$$\omega_1 = \frac{i}{\tau_1} \approx \frac{i}{\tau_{VGN}}, \quad \omega_2 = \frac{i}{\tau_2} \approx i\omega_0^2 \tau_{VGN} \quad (87)$$

Izraz (85) tada postaje:

$$\varepsilon(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau_1}} + e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (88)$$

Dakle dolaze do izražaja ista vremena kao u izrazu (84). Radi jasnoće možemo predočiti ovaj rezultat preko ekvivalentnog gušenog sustava opruge i mase uz isti odnos veličina, koji će se relaksirati preko dvije vremenske skale:  $\tau_1$  i  $\tau_2$  prema izrazu:

$$y(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (89)$$

No, za početni uvjet mirovanja kuglice odnos amplituda ovih dviju relaksacija će biti jednak omjeru relaksacijskih vremena:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (90)$$

Dakle prvi (brži) relaksacijski proces praktički nije vidljiv osim ako se rubni uvjeti ne promijene. Npr. ako uzmemo da kuglica u početnom trenu ne miruje, već kreće iz položaja  $y_0$  brzinom  $v_0$ , odnosi amplituda su sljedeći:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{v_0 - \frac{y_0}{\tau_2}}{v_0 - \frac{y_0}{\tau_1}}, \quad (91)$$

što u granici velikih početnih brzina daje približno iste amplitude obaju relaksacija. Iako možemo reći da je  $\tau_{VGN}$  „primarno“ vrijeme relaksacije njegov direktan potpis se u dielektričnoj funkciji praktički gubi radi male amplitude  $A_{VGN}$ , (odnosno  $A_2$  u prethodnoj notaciji) te do izražaja više dolazi vrijeme  $\tau$ .

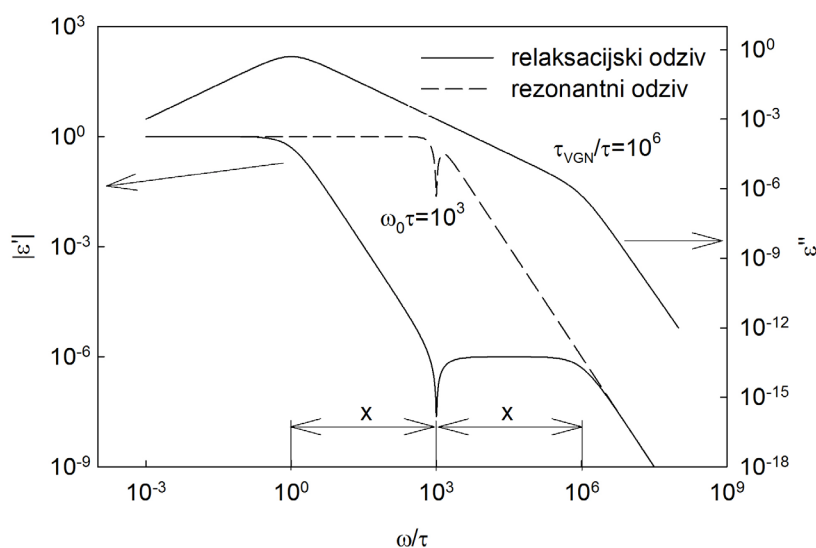


Za fizikalnu interpretaciju fazne dinamike na ove dvije vremenske skale poslužiti ćemo se izrazom (81) kako bi izrazili realne i imaginarne dijelove dielektrične funkcije:

$$\varepsilon'(\omega) \propto \frac{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + (\omega\tau)^2} \quad (92)$$

$$\varepsilon''(\omega) \propto \frac{\omega\tau}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + (\omega\tau)^2} \quad (93)$$

Slika 19 prikazuje obje komponente relaksacijskog odziva, te je prikazan i rezonantni odziv za usporedbu. Vrijeme  $\tau$  daje tromost faze, pa VGN faza neće moći pratiti pobude na kraćim vremenskim skalama, što uzrokuje pad odziva kvadratno sa frekvencijom pobude dok rezonancija ne promijeni predznak na frekvenciji  $\omega_0$ . Nakon promjene predznaka formira se plato na negativnim vrijednostima jer se u tom području dominantan imaginarni član gušenja u nazivniku ( $\omega/\tau_{VGN}$ ) kompenzira inercijalnim članom ( $\omega^2/\omega_0^2$ ) iz brojnika. Na kratkim vremenskim skalama, reda  $\tau_{VGN}$ , odziv potpuno nestaje jer tada inercijalni član prevladava, te odziv prelazi u rep rezonantnog odziva, dok apsorpcijski dio odziva iz relaksacijskog prelazi u rezonantni.

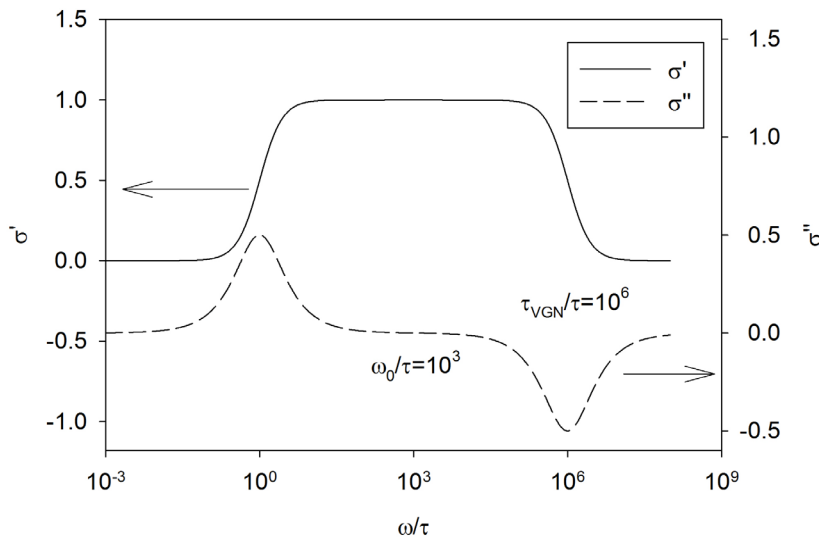


Slika 19 apsolutni realni dio (lijeva skala) relaksacijskog (puna linija) i rezonantnog odziva (isprekidana linija) i imaginarni dio (desna skala) relaksacijskog odziva. Kotama duljine  $x$  naznačeno je da su na logaritamskoj skali udaljenosti  $1/\tau - \omega_0$  i  $\omega_0 - 1/\tau_{VGN}$  jednake.

Kompleksna vodljivost VGN-a je povezana sa dielektričnim odzivom VGN-a preko relacije:

$$\sigma(\omega) = i\omega\varepsilon(\omega), \quad (94)$$

te ova veličina na kratkim vremenskim skalama za razliku od dielektričnog odziva otkriva jasnije detalje, slika 20. Realni dio vodljivosti ima plato na području frekvencija između  $1/\tau$  i  $1/\tau_{VGN}$ , te trne izvan tog područja, dok imaginarni dio vodljivosti ima vrške točno na tim frekvencijama.



Slika 20 Realni i imaginarni dio kompleksne vodljivosti za relaksacioni režim.

Iz izraza (84) u granici nadkričnog gušenja ( $\tau_{VGN} \ll 1/\omega_0$ ), vrijeme relaksacije  $\tau$  je veće od perioda titranja  $T_0 = 1/\omega_0$  za faktor omjera  $T_0$  i  $\tau_{VGN}$ . Dakle u slučaju da u sustavu postoje brze rezonancije zapinjanja, ali i puno jače gušenje karakteristične efekte ovih dvaju veličina možemo primijetiti i na puno nižem području frekvencija oko  $1/\tau$ .

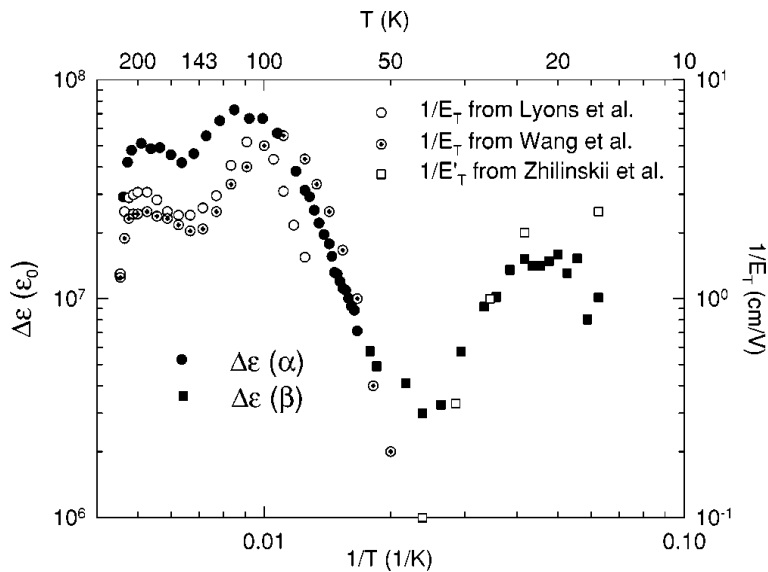
#### 4.3.3 Veza polja praga i amplitude dielektričnog odziva

Izrazi (81) i (69) daju odnos dielektričnog odziva na niskim frekvencijama i polja praga:

$$\varepsilon(0)E_T = 2\pi \frac{ne}{k_F} \quad (95)$$

Prema parametrima u poglavlju 3, ovaj izraz je jednak  $4.3 \text{ C/m}^2$ . Slika 21 prikazuje odnos veličina  $\varepsilon(0)$  i  $1/E_T$  iz prijašnjih mjerenja. Kvalitativno slaganje ovih veličina pokazuje da je jednostavni model fazne dinamike iz pretpostavke krute faze VGN-a korektan. No, treba

napomenuti da sama vrijednost gornjeg umnoška izračunata iz  $\varepsilon(0)$  i  $E_T$  iznosi približno  $0.02 \text{ C/m}^2$  na  $160 \text{ K}$ . Ovo odstupanje objašnjeno je u Fukuyama-Lee modelu elastičnog VGN-a<sup>46,12</sup>. Model krutog VGN-a je dakle točan do na konstantu.



Slika 21 Usporedba veličine dielektričnog odziva<sup>1</sup> na niskim frekvencijama i inverza polja praga<sup>64,65,66</sup> za kvalitativnu provjeru izraza (95).

#### 4.3.4 Međudjelovanje VGN-a i slobodnih nosioca

U prethodnom poglavlju je obrađen odgovor faze VGN-a i odziv u obliku električne vodljivosti i dielektrične funkcije na vanjsku pobudu u granici nadkritičnog gušenja za kruti VGN. Ovaj model, iako vrlo jednostavan, daje dobar uvid u VGN dinamiku. No, on ne objašnjava jedan važan eksperimentalno dobiveni rezultat, iz kojeg relaksaciono vrijeme niskim frekvencijama slijedi otpor, slika 25.

U radu P. B. Littlewoda<sup>67</sup> dobiveno je da je longitudinalni odgovor faze nesumjerljivog VGN-a na vanjsku struju dodatno gušen proporcionalno otporu slobodnih nosilaca. No, ovaj odgovor se ne vidi direktno iz mjerenja dielektrične funkcije ili vodljivosti ukoliko je VGN homogen, za razliku od nehomogenog VGN-a. Umjesto da je gledao odgovor faze VGN-a na vanjsko električno polje, autor je gledao odgovor na vanjsku struju jer je struja unutar uzorka kroz svaki komadić uzduž uzorka jednaka upravo vanjskoj struji. Uzevši da su lanci međusobno nezavisni i ekvivalentni, odnosno da struja kroz uzorak teče homogeno, faza na svakom dijelu uzorka se može prikazati kao funkcija vanjske električne struje. Ova tvrdnja ne vrijedi i za vanjsko polje radi fluktuacija električnog polja unutar uzorka, što je posljedica npr. zapinjanja faze na nečistoćama koje uzrokuje razvlačenje VGN-a i pomicanje Fermijevog

nivoa obzirom na granice procjepa i sl. U nastavku poglavlja objašnjen je cijeli postupak u jednostavnim crtama.

Polazeći od jednadžbe gibanja faze nesumjerljivog VGN-a za električno polje u  $z$  smjeru,  $E_Z$ :

$$m^* \ddot{\phi} + \gamma_0 \dot{\phi} - K \nabla^2 \phi + \sum V(r - R_i) \rho_0 \sin(q_{VGN} r + \phi) = \frac{2 \rho_C E_Z}{Q_{VGN}}, \quad (96)$$

gdje je  $m^*$  efektivna masa,  $K$  modul elastičnosti faze,  $\rho_0$  modulacija gustoće VGN naboja,  $\rho_C$  prosječna elektronska gustoća, a  $V$  potencijal zapinjanja faze. U zadnjoj jednadžbi koeficijent gušenja  $\gamma_0$  je povezan sa relaksacijskim vremenom  $\tau_{VGN}$  kojeg smo prije uveli preko relacije:  $1/\tau_{VGN} = \gamma_0/m^*$ . Odgovor ovakvog sistema određen je iz Greenove funkcije:

$$G_E^{-1}(q, \omega) = -m^* \omega^2 - i \gamma_0 \omega - q K q + V_0 \quad (97)$$

na način:

$$u(q, \omega) = \rho_C G_E(q, \omega) E_Z(q, \omega), \quad (98)$$

gdje je  $u = \phi/Q_{VGN}$ . Dakle VGN odgovor je karakteriziran rezonancijom na frekvenciji  $\Omega_0^2 = V_0/m^*$ , te faktorom gušenja  $\gamma_0$ . Prostorni član ćemo kasnije komentirati. Uzeto je da potencijal zapinjanja ima samo homogenu komponentu  $V_0$ , što i sam autor spomenutog rada uzima u obzir nakon dužeg postupka. Kako funkcija  $G_E$  karakterizira odgovor VGN-a na lokalno polje, a ne na vanjsku struju, moramo naći pogodniji prikaz VGN odziva. Vanjska struja je jednaka:

$$j_{ext}(q, \omega) = \sigma_{fc}(q, \omega) E_Z(q, \omega) - i \omega \rho_C u(q, \omega), \quad (99)$$

gdje je zadnji dio VGN komponenta struje. Vodljivost  $\underline{\sigma}_{fc}(q, \omega)$  je kompleksna vodljivost ( $\underline{\sigma}(\omega) = \sigma - i \omega \epsilon$ ) slobodnih nosioca korigirana preko Faradayevog i Amperovog zakona u dvodimenzionalnom prostoru (u smjeru i okomito od smjera lanaca):

$$\underline{\sigma}_{fc}(\omega, \vec{q}) = \frac{q_T^2 \underline{\sigma}_T(\omega) + q_L^2 \underline{\sigma}_L(\omega) - i \omega \mu \underline{\sigma}_L(\omega) \underline{\sigma}_T(\omega)}{q_L^2 - i \omega \mu \underline{\sigma}_T(\omega)}, \quad (100)$$

gdje indeksi T i L označavaju transverzalne i longitudinalne komponente. Za longitudinalna i transverzalna pobuđenja vrijedi:

$$\underline{\sigma}_{fc}(\omega, q_L, q_T = 0) = \underline{\sigma}_L(\omega) \quad (101)$$

$$\underline{\sigma}_{fc}(\omega, q_L = 0, q_T) = \frac{q_T^2 - i \omega \mu \underline{\sigma}_L(\omega)}{i \omega \mu} \quad (102)$$

Na temelju izraza (98) i (99) možemo izraziti pomak faze pomoću funkcije  $G_p$ :

$$u(q, \omega) = \frac{\rho_C G_\rho(q, \omega) j_{ext}(q, \omega)}{\sigma_{fc}(q, \omega)}, \quad (103)$$

uz:

$$G_\rho^{-1}(q, \omega) = G_E^{-1}(q, \omega) - \frac{i\omega\rho_C^2}{\sigma_{fc}(q, \omega)} \quad (104)$$

Iz prethodnog izraza i izraza (101) slijedi da na niskim frekvencijama (gdje dominira samo realni član vodljivosti), te za longitudinalni valni vektor struje pobude pomak faze je karakteriziran modificiranim članom gušenja, korigiranim za vrijednost obrnuto proporcionalnu istosmjernoj vodljivosti slobodnih nosioca, koju ćemo od sada jednostavno označavati sa  $\sigma$ .

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\rho_C^2}{\sigma} \quad (105)$$

Zato kažemo da je longitudinalni VGN mod zasjenjen. Na višim frekvencijama dominira imaginarni član u  $\sigma_{fc}$ , pa će na višim frekvencijama rezonantni mod biti pomaknut sa frekvencije  $\Omega_0^2 = V_0/m^*$  za vrijednost plazmonske frekvencije  $\Omega_p^2 = \rho_C^2/\epsilon_L m^*$ , gdje je  $\epsilon_L$  dielektrična konstanta slobodnih nosioca u smjeru lanaca. Transverzalni VGN mod nije zasjenjen, već ima polaritonski odgovor na transverzalnu struju:

$$G_\rho^{-1}(q_L = 0, \omega) = G_E^{-1}(q_L = 0, \omega) + \frac{\omega^2 \mu \rho_C^2}{q_T^2 - i\omega\mu\sigma} \quad (106)$$

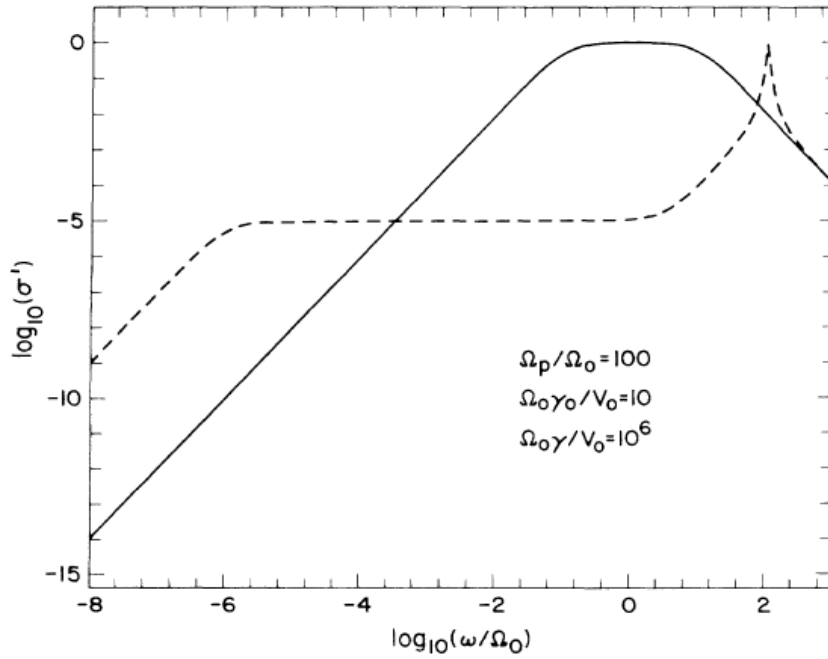
Zato nezasjenjeni rezonantni mod autor rada zove transverzalni mod. No, kako smo pomak faze prikazali kao funkciju ukupne homogene struje,  $G_\rho$  nije funkcija koja na jednostavan način opisuje mjerenu vodljivost (kao što bi opisivala  $G_E$  u slučaju homogenog električnog polja). Iz izraza (99) i (104) u granici dugovalne pobude vrijedi:

$$\sigma_{meas}(0, \omega) = \frac{\sigma_{fc}(0, \omega)}{1 + \frac{i\omega\rho_C^2 G_\rho(0, \omega)}{\sigma_{fc}(0, \omega)}} \quad (107)$$

Ako raspišemo  $G_\rho$  dobit ćemo da iz VGN vodljivosti možemo očitati samo transverzalni mod:

$$\sigma_{meas}(0, \omega) = \sigma_{fc}(0, \omega) - \frac{i\omega\rho_C^2}{-m^* \omega^2 - i\gamma_0 \omega + V_0} \quad (108)$$

U prethodnom izrazu je korišten Fukuyama-Lee-Rice (FLR) model topologije VGN faze<sup>46,47,48</sup> (homogeno naprezanje unutar čitave domene), tako da prostorni član iz izraza (97) iščezava. Dakle, prethodni postupak je proveden za slučaj homogenog električnog polja kroz cijeli uzorak.



Slika 22 odgovor homogenog VGN-a. Puna linija: mjereni VGN odgovor (iz izraza (108)), crtkana linija: odgovor VGN-a na vanjsku struju u dugovalnoj granici (izraz (104)).

### Nehomogeni VGN

Nehomogenost VGN-a može se uvesti na temelju poznavanja svojstva topologije jedne dome u prikazu koji je realniji od FLR ili se jednostavnije može uvesti nehomogen domenski sastav, kao što je to napravljeno u izvornom radu<sup>67</sup>. Uvedena je distribucija potencijala zapinjanja oko vrijednosti  $V_0$  kroz uzorak:

$$n(W) = \frac{g_n\left(\frac{W}{V_0}\right)}{V_0}, \quad (109)$$

čime se slika se bitno mijenja od homogenog slučaja, kao što će biti pokazano. Uzmimo da je funkcija  $g(x)$  je zvonolika sa maksimumom oko  $x=1$ . Dodatni parametar  $n$  regulira širinu raspodjele:

$$g_n(x) = \frac{n^{n+1}}{n!} x^n e^{-nx} \quad (110)$$

Što je  $n$  veći raspodjela je uža, te za  $n \rightarrow \infty$  raspodjela je delta funkcija. Prema relaciji (104)  $G_p$  je u ovom slučaju integral potencijala zapinjanja, pa VGN dio mjerene vodljivosti u ovom slučaju ima bitno složeniji izraz nego u homogenom slučaju:

$$\sigma_{VGN}(0, \omega) = \frac{-i\omega\rho_c^2\tau_0 I(\omega)}{\gamma_0(1+i\omega\gamma I(\omega))}, \quad (111)$$

gdje su:

$$\tau_0 = \frac{\gamma_0}{V_0}, \tau_1 = \frac{\rho_C^2}{\sigma_z V_0}, \gamma = \frac{\tau_1}{1 + i\omega\tau_1 \left(\frac{\Omega_0}{\Omega_p}\right)^2}, I(\omega) = \int_0^\infty \frac{g(x)dx}{1 - \left(\frac{\omega}{\Omega_0}\right)^2 - i\omega\tau_0 - i\omega\gamma}, \quad (112)$$

Ponovimo da su:

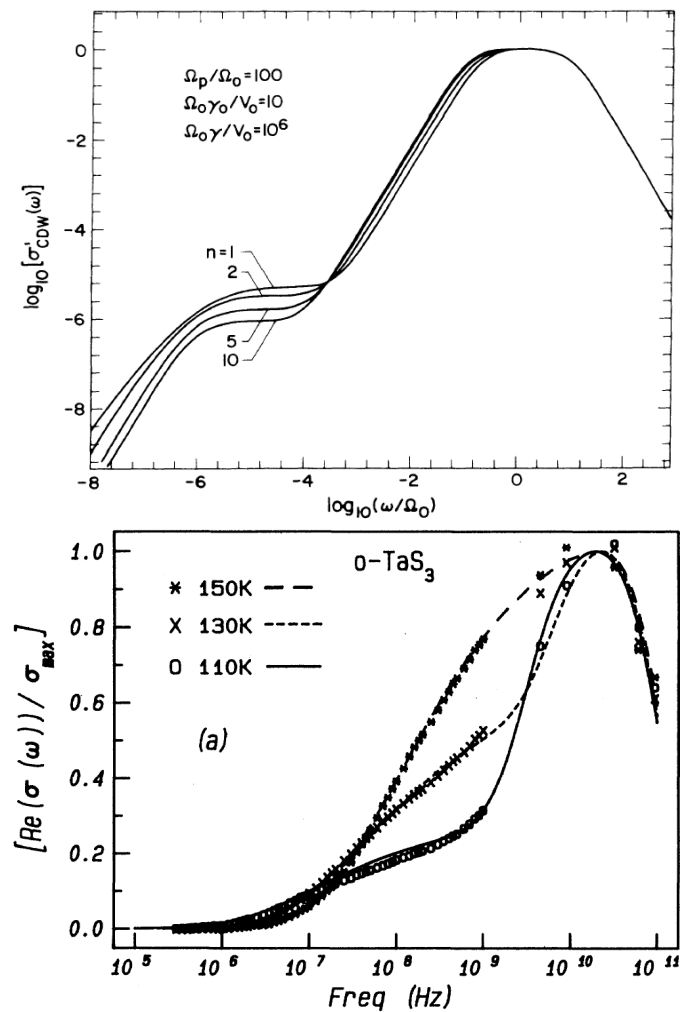
$$\Omega_0 = \sqrt{\frac{V_0}{m^*}} \quad i \quad \Omega_p = \frac{\rho_C}{\sqrt{\epsilon_z m^*}} \quad (113)$$

rezonantna frekvencija zapanjanja VGN-a i plazmonska frekvencija slobodnih nosioca. Za  $n=\infty$  VGN vodljivost se svodi na homogen slučaj. U najjednostavnijem primjeru konstantne distribucije centara zapanjanja između vrijednosti  $x_{\min}$  i  $x_{\max}$ , VGN vodljivost ima sljedeći oblik:

$$\sigma_{VGN}(\omega) = \frac{i\omega\rho_C^2\tau_0}{\gamma_0} \frac{I}{1 + i\omega\gamma I}, \quad (114)$$

gdje smo  $I(\omega)$  zamijenili konstantom  $I$  jer  $I(\omega)$  ima logaritamsku ovisnost o frekvenciji, pa njene promjene na širokom frekventnom području možemo zanemariti. Dakle, prelaskom iz homogenog u potpuno nehomogen slučaj, efektivna konstanta gušenja u niskofrekventnom području (ispod rezonancije) prelazi iz vrijednosti  $\gamma_0$  u  $\gamma$ , koja je proporcionalna električnoj otpornosti slobodnih nosilaca. Na taj način u nehomogenom VGN-u mjerena vodljivost otkriva longitudinalni VGN mod. Za konačne širine raspodjele vodljivost otkriva odziv i longitudinalnog i transverzalnog VGN moda, sa maksimumom oko frekvencije  $\Omega_0$  i širine  $1/\tau_0$ , te niskofrekventnom zaravni iznad frekvencije  $V_0/\gamma$ , slika 23.

Također je pokazano da nije nužno potrebno uvesti nered u VGN strukturu kako bi objasnili utjecaj slobodnih nosioca na VGN dinamiku, koji se očituje relaksacionim odgovorom na niskim frekvencijama, te rezonantnim odgovorom na višim<sup>68,69</sup>. Računom za self-energiju iz zapanjanja faze u slabo i jako zapeetim sustavima pokazano je da ovaj član uzrokuje miješani transverzalni i longitudinalni odgovor u mjerenjima.



Slika 23 Gore: odziv VGN-a u nehomogenom slučaju obzirom na jakost potencijala centara zapijanja faze (viši parametar  $n$  odražava širu raspodjelu), dolje: eksperimentalni rezultati na  $\text{TaS}_3$  uzorku na više temperatura.

#### 4.3.5 Niskofrekventni dielektrični odziv u širokom frekventnom i temperaturnom području

Kao što je pokazano u prethodnom odjeljku, nehomogeni VGN pokazuje relaksacioni odgovor na frekventnom području ispod frekvencije zapijanja VGN-a. Također, eksperimentalno je pokazano da se taj odgovor ne može opisati jedinstvenim relaksacionim vremenom, već je potrebno uvesti raspodjelu relaksacionih vremena. Opće je prihvaćena primjena Cole-Cole raspodjela relaksacijskih vremena:

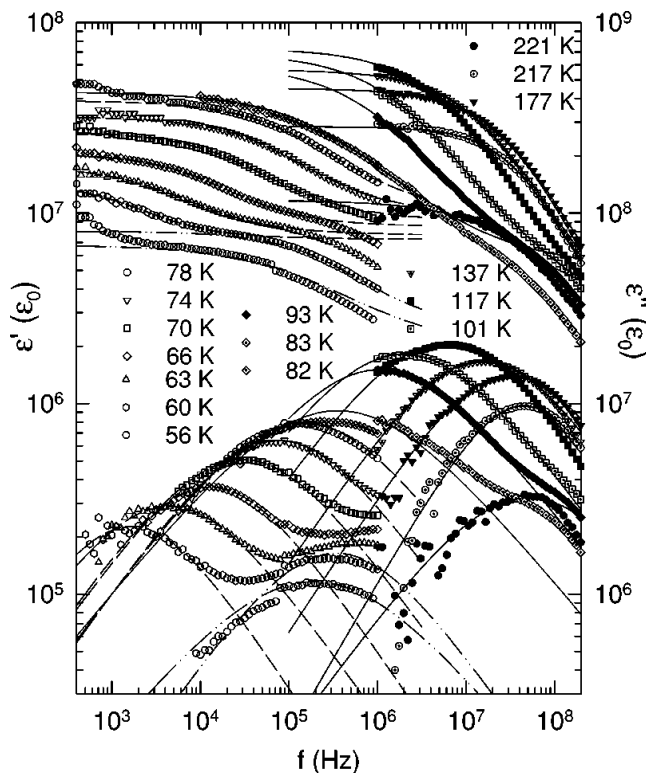
$$G(\tau) = \frac{\sin \pi\alpha}{2 \cosh(1-\alpha) \ln \frac{\tau}{\tau_0} - \cos \pi\alpha} \quad (115)$$



Koeficijent  $\alpha$  može imati vrijednost između 0 i 1, a određuje širinu raspodjele od uske ka širokoj, dok je  $\tau_0$  srednje relaksaciono vrijeme. Nakon integracije umnoška  $G(\tau)*\varepsilon(\omega\tau)$  iz izraza (83) i (115) po svim vrijednostima relaksacionih vremena dobivamo sljedeći oblik dielektrične funkcije za neuređeni sistem:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (116)$$

Eksperimentalni rezultati u niskofrekventnoj granici potvrđuju izvanredno jaki i nadkritično gušeni odziv. Naime, relativna dielektrična konstanta u nekim sistemima dostiže vrijednosti i do  $10^9$ , slika 24. Veličina  $1/\tau$  se iz grafova može očitati kao frekvencija na kojoj realni dio dielektričnog odziva ( $\varepsilon'$ ) naglo opada, a imaginarni dio dielektričnog odziva ( $\varepsilon''$ ) ima maksimum.

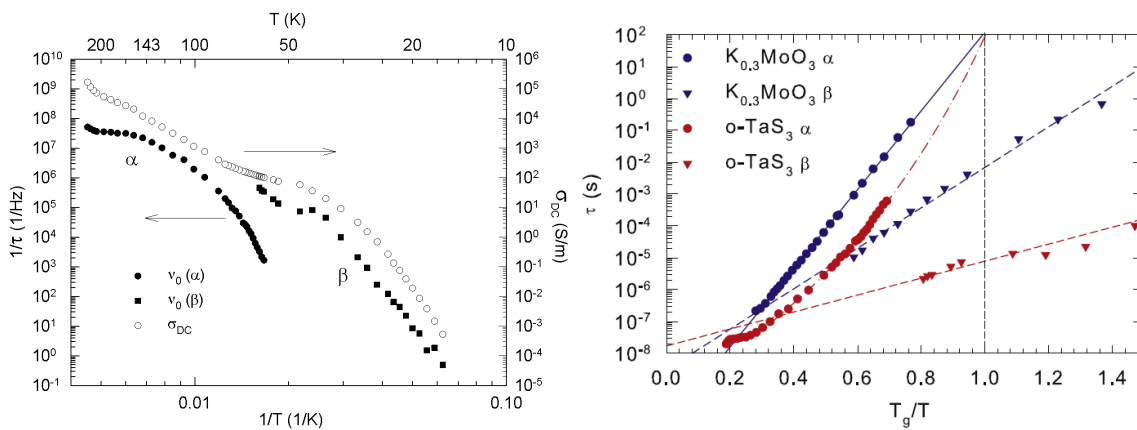


Slika 24 Realni ( $\varepsilon'$ ) i imaginarni ( $\varepsilon''$ ) dio dielektričnog odziva za o-TaS<sub>3</sub> sistem na različitim temperaturama<sup>1</sup>.

Pokazano je da u više VGN sustava postoje dva različita relaksacijska procesa (npr, TaS<sub>3</sub><sup>1</sup>, (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I<sup>70</sup>, plava bronca<sup>71</sup>) koji se javljaju na različitim temperaturama. Visokotemperaturni i sporiji zovemo  $\alpha$ , a niskotemperaturni brži zovemo  $\beta$  proces<sup>1</sup>. Iz dosadašnjih istraživanja opaženo je da u o-TaS<sub>3</sub> sustavu oni koegzistiraju na uskom

temperaturnom području oko 60 K, gdje vodljivost na malim poljima prelazi u solitonski režim (slika 24), a sporiji proces jenjava. Doduše, preliminarni rezultati eksperimenata u GHz području daju naznake o postojanju oba relaksacijska procesa na višim temperaturama<sup>72</sup>.

Kako je opisano u teorijskom modelu vezanja VGN dinamike i VGN-a<sup>67</sup>, relaksacijska vremena ova dva procesa slijede krivulju otpora, slika 25. Na ovakav rezultat možemo gledati na dva načina. Proporcionalnost vremena  $\tau$  sa otpornošću sugerira da su za dinamiku VGN faze prilikom polarizacije potrebne kvazičestice koje vode struju, a koje se utapaju u VGN kondenzat ili izlaze iz njega na granici domene. Brzina kojom se opisana konverzija nosilaca može izvršavati proporcionalna je gustoći kvazičestica, a određuje brzinu prilagodbe VGN faze na vanjsku promjenu. Ovo također možemo gledati i sa strane vremena  $\tau_{\text{VGN}}$ , koje pada kako opada broj slobodnih nosilaca naboja na niskim temperaturama, što znači da prisustvo većeg broja kvazičestica, koje zasjenjuju promjene VGN faze, omogućuje bržu apsorpciju energije klizanja faze. Na dovoljno niskoj temperaturi neće biti dovoljno elektrona ili šupljina koji bi podržavali VGN dinamiku, se fazna dinamika zamrzava. Na temelju rezultata dielektrične spektroskopije i duljine korelacije faze procijenjeno je da na temperaturi smrzavanja (u čistom uzorku  $T_G=40$  K) broj slobodnih čestica u jednoj domeni iznosi reda veličine jedan<sup>1</sup>. Mjerenja termalno stimulirane struje izbijanja su potvrdila ovu procjenu<sup>9</sup>, te je ista predložena kao kriterij smrzavanja. Sličan staklasti prijelaz pokazuju i drugi VGN sistemi, kao npr. plava bronca, slika 25- desno<sup>73</sup>.



Slika 25 Lijevo: usporedba temperaturene ovisnosti inverza relaksacijskih ( $\nu_0$ ) vremena  $\alpha$  i  $\beta$  procesa sa linearnim otporom, desno: usporedba relaksacijskih vremena u  $\text{TaS}_3$  uzorku i plavoj bronci ( $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ ).

#### 4.3.6 Stakla

Staklom smatramo krutu tvorevinu, ali po strukturi neuređenu. Stakla nastaju dovoljno brzim taljevine, kako čestice ne bi imale vremena zauzeti energetski povoljne položaje, npr. metalna stakla. Ovakvi sustavi su obično oni kristali sa kovalentnim vezama među građevnim jedinicama, radi usmjerenosti kratkodosežne kovalentne veze, iako je ultrabrzim kaljenjem moguće dobiti i metalna stakla. Prilikom prijelaza u kruto stanje dolazi do slaganja konstituenta sa određenim prostornim odnosom među njima. Kako pomak u kutu između tri konstituenta košta malo energije, izvjesno je da će prilikom hlađenja doći do greške u pakiranju. Ovakva neuređenost može biti dovoljno velika da rešetka postane amorfnu. Tipični primjer konačnog stadija ovakvog scenarija je staklo kvarca, slika 26.

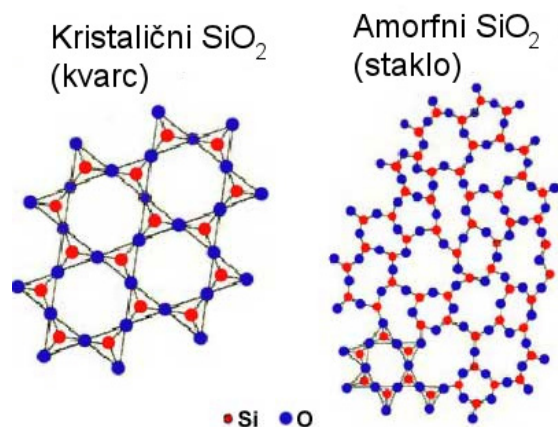
Dok je sistem još u fazi tekućine veze se spajaju i prekidaju, te se na taj način javlja kooperativnost među molekulama u vidu utjecaja jedne molekule na više njih. Npr. djelovanjem električnog polja svaka se molekula okreće tako da minimizira energiju svojih dipola u polju. Radi međudjelovanja sa okolnim molekulama okretanje jedne molekule nije nezavisno od drugih molekula koje je koče. Dakle, među molekulama postoji kooperativnost ili frustracija (ovisno kako gledamo na pojavu). Na višim temperaturama veze su efektivno slabije jer je termalna (kinetička) energija veća od energije veze, pa je slabija i kooperativnost, ali na nižim temperaturama smanjenjem termalnih fluktuacija i približavanjem molekula kooperativnost postaje sve veća i veća i može dovesti do sve veće frustracije kretanja kroz sistem, dok se na određenoj temperaturi tekućina ne zamrzne. Iznad te temperature odgovor sistema kontinuirano usporava, za razliku od prijelaza u kristalno stanje u kojem je usporavanje trenutno na temperaturnoj skali.

Način na koji relaksacijsko vrijeme ovisi o temperaturi govori o prirodi relaksacijskog procesa, slika 27. Najjednostavniji slučaj prelaska dinamike u staklo je aktivacioni, u kojem je čestica unutar potencijalne jame koju treba preskočiti kako bi prešla u novo stanje. Relaksacijsko vrijeme ima formu:

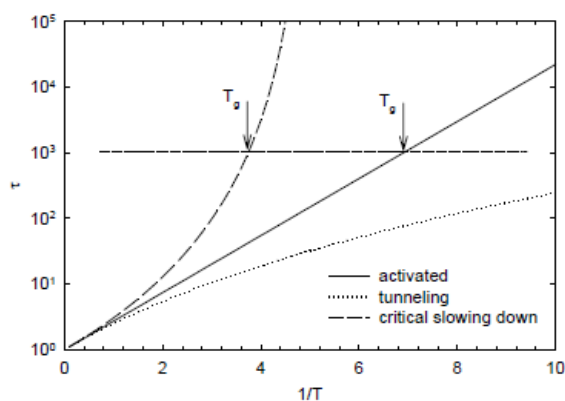
$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad (117)$$

gdje je  $\tau_0$  inverz frekvencije oscilacije čestice u jami, odnosno učestalost pokušaja preskoka, a  $\Delta$  visina jame. Ovakvo ponašanje se zove Arrhenius-ovo ponašanje, koje je karakterizirano ravnom linijom u Arrhenius-ovom prikazu (logaritamska skala ordinate i inverz temperature na apscisi). Ovakav prikaz je karakterističan, a dva slučaja odstupanja od ovakvog ponašanja sa slike 27 su prikazane kao kritično usporavanje i tuneliranje. Zadnji slučaj nema prijelaz u staklo jer na nižim temperaturama kvantno tuneliranje postaje učestalije od preskakanja preko

jame, te vrijeme relaksacije ograničava odozgo. Kritično usporavanje nastaje u sistemima sa jakim interakcijama, koje na nižim temperaturama sustav čine frustriran na promjene. Vrijeme relaksacije divergira na konačnoj temperaturi.

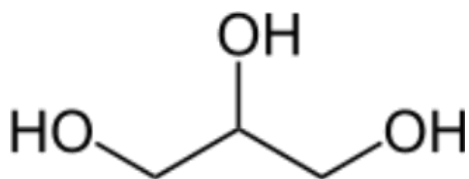


Slika 26 prikaz kristalne (lijevo) i amorfne strukture stakla kvarca.



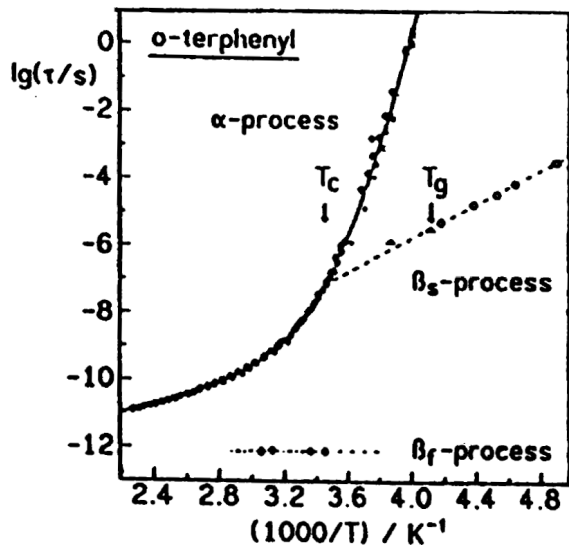
Slika 27 tri različita režima temperaturene ovisnosti relaksacijskih vremena.

Tekućine koje tvore stakla (eng.: „glass forming liquids“) i koje posjeduju dipolni moment, pogodne su za promatranje dinamike čestica u tekućini tehnikom dielektrične spektroskopije. Kao primjer može poslužiti glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) koji posjeduje tri hidroksilne skupine sa dipolnim momentom<sup>74</sup>.



Slika 28 struktura molekule glicerola. Tri hidroksilne skupine sadrže dipolne momente odgovorne za dielektrički odziv.

Relaksacijska vremena u VGN sustavima podsjećaju na ona primijećena u tekućinama koje formiraju staklo. Za primjer uzmimo o-tetrafenil, koji također ima dva procesa, koji također koegzistiraju na uskom temperaturnom području. Prvi proces ima kritično ponašanje, te je posljedica pomaka na dužim skalama. Zato je na nižim temperaturama frustriran. Brži proces je aktivacion, te se javlja na temperaturama iznad temperature prijelaza u staklo prvog procesa. Smatra se da je ovo proces pomaka na kraćim skalama.

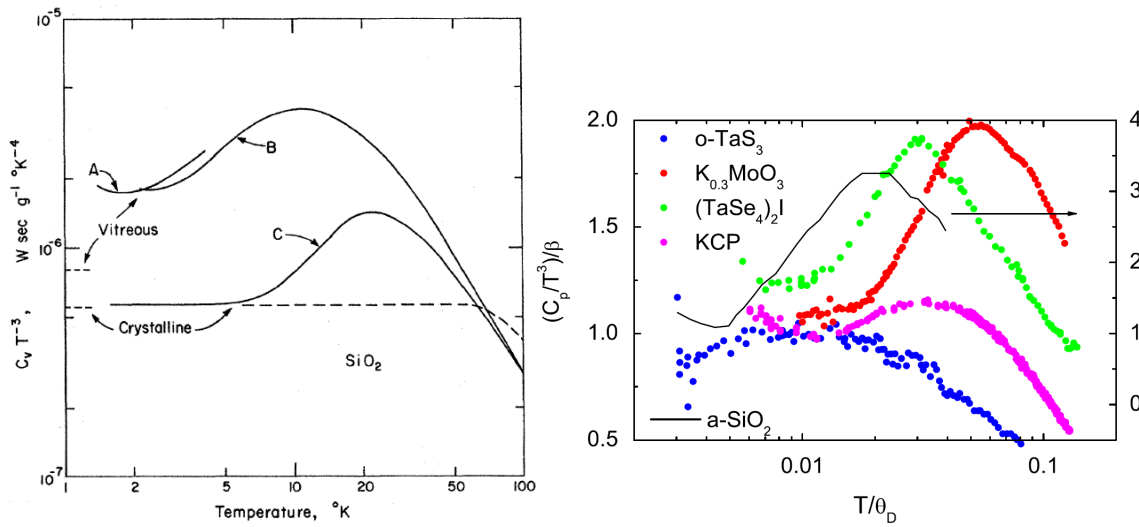


Slika 29 Ponašanje  $\alpha$  i  $\beta$  relaksacijskih vremena o-tetrafenila.

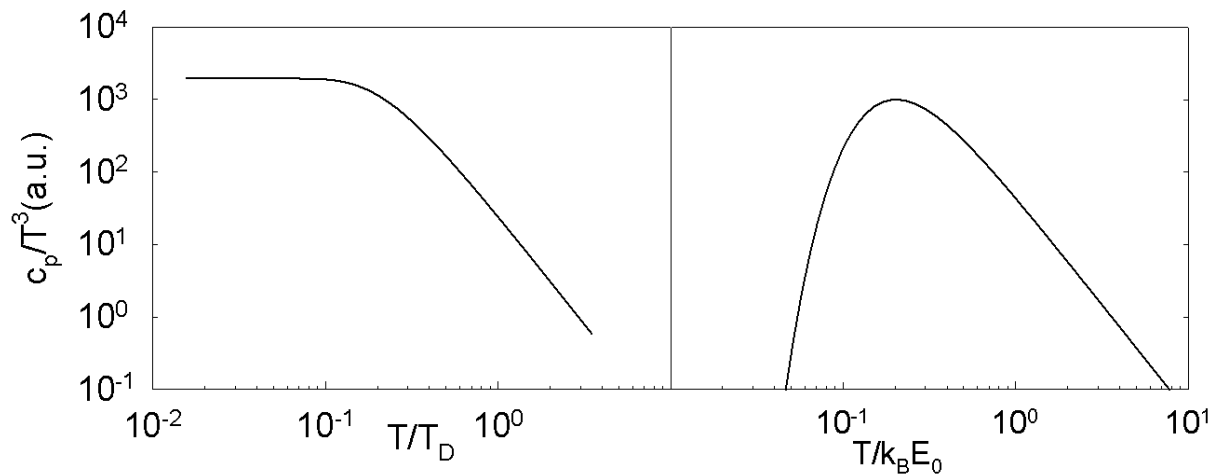
Osim u dinamici, sličnosti među VGN staklima i strukturnim staklima primijećena je i u toplinskom kapacitetu, slika 30. Naime, divergencija gustoće modova titranja na nekoj energiji (npr. optički mod), u toplinskom kapacitetu se očituje iz tzv. bozonskog vrška u  $c_p/T^3$  prikazu, slika 31. Slučaju linearne fononske disperzije (Debye-ov model) u ovakvom prikazu ima konstantan doprinos do temperatura usporednih energiji najvišeg fononskog moda, nakon čega slijedi pad sa  $T^{-3}$  višim temperaturama. Iako se ovakav vršak pojavljuje i u kristalima (npr. kvarcu), u staklima je on širi i pomaknut je na niže frekvencije. Dakle neuređena struktura rezultira dodatnim modovima titranja na nižim energijama.

U usporedbi sa amorfnim kvarcom toplinski kapacitet u  $TaS_3$  ima puno širi bozonski vršak, slika 30. Prikazani toplinski kapacitet u  $TaS_3$  dobiven je oduzimanjem dva doprinosa, od kojih prvi dolazi od kvadrupolne nuklearne hiperfine strukture unutar  $^{181}Ta$  atoma (u slučaju  $TaS_3$ )<sup>75</sup>, a drugi od niskoenergetskih pobuđenja koje čine deformacije faze VGN-a. Drugi doprinos ima odlike ponašanja nasumične izmjene Heisenbergovog antiferomagnetskog lanca<sup>76,77</sup>. Prvi doprinos se može razlučiti ispod 0.15 K, a drugi između 0.1 i 2 K. Pokazano je

u više sistema da je porijeklo bozonskog vrška divergencija stanja na energiji zapinjanja, odnosno procjepu u faznoskoj disperziji<sup>73,78</sup>.



Slika 30 Lijevo: bozonski vršak u kristalnom i amorfnom kvarcu, desno: bozonski vršak u više VGN sistema u usporedbi sa amorfnim kvarcom.



Slika 31 prikaz toplinskog kapaciteta iz Debyeovog (lijevo) i Einsteinovog modela (desno).  $T_D$  je Debyeova temperatura, a  $E_0$  temperatura Einsteinovog moda

#### 4.4 Jako i slabo zapinjanje

Model krutog VGN-a na jednostavan način opisuje utjecaj nečistoća na nelinearna i dielektrična svojstva VGN-a. U ovom modelu polje praga ovise o kvadratu frekvencije zapinjanja, a dielektrična konstanta inverzu kvadrata iste, te njihov umnožak daje veličinu

koja ne ovisi o broju nečistoća. No, ovaj model ne govori o tome kako frekvencija zapinjanja ovisi o broju nečistoća. U ovom poglavlju predstaviti ću osnovne teoretske modele koji opisuju zapinjanje na nečistoće i posljedice na polje praga i dielektričnu konstantu. Posebnu pažnju ću posvetiti tzv. Fukuyama-Lee-Rice modelu<sup>48,46</sup> slabog i jakog zapinjanja.

Kako Friedelove oscilacije direktno utječu na VGN fazu u blizini nečistoće i kako je VGN krut na skalama duljine koherencije faze (određena koeficijentom elastičnosti  $c$  iz izraza (47)), prosječna duljina između nečistoća određuje način na koji VGN zapinje na nečistoće. Uz prisustvo nečistoće slobodna energija VGN-a u Ginzburg-Landauova ekspanziji oblika je<sup>46</sup>:

$$F = n_F \int d^3 r \left[ t|\Delta|^2 + \frac{1}{2}|\Delta|^4 + (c\vec{\nabla}_r \Delta)^2 \right] + \frac{\pi}{2} \sum_i V_i(\phi) \quad (118)$$

Treći član u integralu (elastični član) je anizotropan radi anizotropnog tenzora elastičnosti  $c$ . On je proporcionalan kvadratu duljine koherencije u pojedinom smjeru  $i$ :  $c_{ii} \sim \xi_i^2$ . Ovaj integral se može prevesti u izotropni oblik transformacijom prostornih koordinata:  $r_i' = r_i \xi_z / \xi_i$ . Tada dobivamo oblik ukupne slobodne energije:

$$F = n_F \frac{\xi_x \xi_y}{\xi_z^2} \int d^3 r' \left[ t|\Delta|^2 + \frac{1}{2}|\Delta|^4 + \xi_z^2 (\vec{\nabla}_{r'} \Delta)^2 \right] + \frac{\pi}{2} \sum_i V_i(\phi) \quad (119)$$

Zadnji član je Coulombski, a za jednu nečistoću je oblika:

$$V_i(\phi) = - \int d^3 r V \left( \vec{r} - \vec{R}_i \right) \rho_1 \cos \left( \vec{q}_{VGN} \vec{r} + \phi \left( \vec{R}_i \right) \right), \quad (120)$$

gdje je  $\rho_1$  modulacija naboja (drugi član u relaciji (44)). Kako je potencijal nečistoće kratkodosežan može se aproksimirati delta funkcijom, pa prethodni izraz možemo pisati u sljedećem obliku:

$$V_i(\phi) = -\rho_1 V_0 \cos \left( \vec{q}_{VGN} \vec{R}_i + \phi \left( \vec{R}_i \right) \right) \quad (121)$$

U jednadžbi gibanja ovaj član ulazi kao sinusna funkcija pomaka faze  $\phi$ , kako je prikazano u izrazu (68).

#### 4.4.1 Slabo zapinjanje

Zapinjanje VGN-a na nečistoći teži tome da vrijednost faze poprimi optimalnu vrijednost. No, za to treba platiti elastičnu energiju. Granicu malih pomaka parametra uređenja od ravnotežne vrijednosti  $\Delta_0 = t^{1/2}$ , odnosno malog potencijala zapinjanja  $V_0$  možemo karakterizirati parametrom<sup>48</sup>:

$$\eta = \frac{V_0 \rho_1}{n_F \xi_x \xi_y \xi_z} < \Delta_0, \quad (122)$$

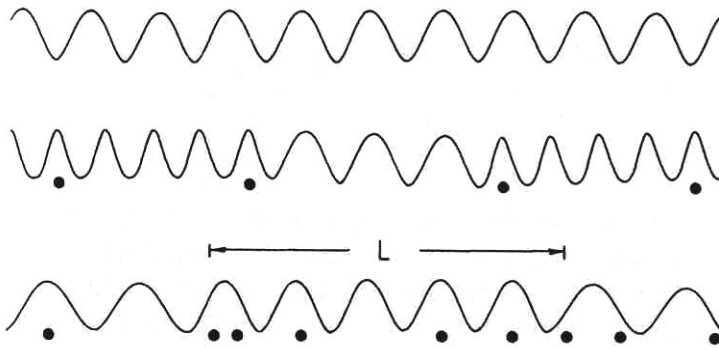
U ovoj granici pokazano je da se faza i parametar uređenja oko jedine nečistoće u sustavu mijenjaju unutar duljine koherencije  $\xi_z$ . U takvoj granici elastični član jednak je (na temelju izraza (49) i (119)):

$$F_{el} = n_F t \xi_x \xi_y \int d^3 r' \left[ \left( \vec{\nabla}_r \varphi \right)^2 \right] = n_F t \xi_x \xi_y \xi_z \tilde{\varphi}^2, \quad (123)$$

dok je interakcijski član na jednoj nečistoći jednak:

$$F_{int} = -\rho_1 V_0 \sqrt{t}, \quad (124)$$

gdje je  $\tilde{\varphi}$  preferirana faza na nečistoći. Na temelju zadnje tri relacije je vidljivo da potencijal zapinjanja jedne nečistoće slabog potencijala nije dovoljan da nadvlada elastični član i da deformira fazu toliko da ona poprimi optimalnu vrijednost na nečistoći<sup>48</sup>. Slika 35 pokazuje VGN u granici kada nema nečistoća, te kada postoji jako i slabo zapinjanje na nečistoćama.



Slika 32 prikaz jakog (srednji crtež) i slabog zapinjanja (donji crtež) na nečistoće prikazane crnim točkicama.

Pretpostavimo da je faza korelirana na puno većoj skali od razmaka između dviju slabih nečistoća, na duljini tzv. Fukuyama-Lee-Rice (FLR) domene ( $L_0$ ). Elastični član tada linearno raste sa  $L_0$ , a interakcijski član sa korijenom broja nečistoća unutar volumena  $\sim L_0^3$  radi nasumične faze na svakoj nečistoći<sup>46</sup>, odnosno:

$$\begin{aligned} F_{el} &= n_F t \xi_x \xi_y L_0 \\ F_{int} &= -\rho_1 V_0 \frac{\xi_x \xi_y}{\xi_z^2} \sqrt{L_0^3 n_i}, \end{aligned} \quad (125)$$

gdje se pretpostavlja da je faza korelirana preko nekoliko lanaca, pa je integracija energije zapinjanja provedena ekvivalentno u sve tri dimenzije. Broj nečistoća po jedinici volumena je



označen kao  $n_i$ . Minimizacijom ukupne energije po jedinici volumena (množenjem oba izraza sa  $L_0^{-3}$ ) dobiva se da je  $L_0$  obrnuto proporcionalna broju nečistoća:

$$\sqrt{L_0} \propto \sqrt{\frac{1}{n_i} \frac{4 n_F \Delta_0 \xi_z \sqrt{\xi_x \xi_y}}{3 V_0 \rho_1}}, \quad (126)$$

odnosno energija zapinjanja po jedinici volumena je jednaka:

$$f = \frac{1}{3} \frac{n_F t \xi_x \xi_y L_0}{L_0^3 \frac{\xi_x \xi_y}{\xi_z^2}} \propto n_i^2 \Delta_0^2 n_F \left( \frac{\varepsilon}{\Delta_0} \right)^4 (\xi_x \xi_y \xi_z)^2 \quad (127)$$

Električno polje u smjeru lanaca,  $E$ , ukupnoj gustoći energije doprinosi članom<sup>48</sup>:

$$f' = \frac{e \rho_0 \varphi}{q_{VGN}} E \quad (128)$$

Prilikom oslobađanja VGN-a od nečistoće polje ga dislocira za vrijednost otprilike  $2\pi$ , nakon čega dolazi do tzv. proklizavanja faze (eng: „phase slip“). Polje praga potrebno za ovaj proces dobiva se izjednačavanjem zadnja dva izraza, iz čega se vidi da je u granici slabog zapinjanja polje praga proporcionalno kvadratu broja nečistoća<sup>48</sup>:

$$E_T \propto n_i^2 \quad (129)$$

Kvalitativno isti rezultat se dobiva i u granici nezavisnih lanaca<sup>46</sup>. U tom slučaju elastična energija je obrnuto proporcionalna duljini domene  $L_0$ . U tom slučaju valja  $n_i$  izraziti preko omjera duljine između defekata u lancu, umjesto volumena oko pojedinog defekta.

U granici nezavisnih lanaca ovaj scenarij je moguć i ako je u kristalu prisutna veća količina defekata, pa potencijal zapinjanja nije dovoljno jak da deformira fazu u malom prostoru između dviju nečistoća. Tada prilikom zapinjanja faze na svakom lancu omjer energije zapinjanja i elastične energije jednak je<sup>46</sup>:

$$\eta = \frac{V_0 \rho_0}{n_i v_F} \quad (130)$$

U zadnjoj relaciji je pretpostavljeno da faza varira na skali duljine između dvije nečistoće. Dakle, za dovoljno velik  $n_i$  zapinjanje će prijeći iz jakog u slabo.

Također, složenijim računom je u elastičnom modelu pokazano da je u granici nezavisnih lanaca dielektrična konstanta obrnuto proporcionalna kvadratu broja nečistoća<sup>46</sup>:

$$\varepsilon_0 \propto \frac{1}{n_i^2 \eta^3}, \quad (131)$$

gdje je uzeto da omjer elastične energije i energije zapinjanja na jednoj nečistoći,  $\eta$ , ne ovisi o broju nečistoća. Iako bi kombinacija zadnja dva izraza dala eksplicitni rezultat  $\varepsilon_0 \sim n_i^{-2/3}$ , autori rada nisu dali objašnjenje ovakvog postupka.

#### 4.4.2 Jako zapinjanje

Za mali broj nečistoća i dovoljno velik potencijal zapinjanja svaka nečistoća će zasebno učvršćivati VGN fazu. Takvo zapinjanje je jako zapinjanje. U tom slučaju račun je dosta jednostavniji, pošto unaprijed znamo veličinu domene ( $1/n_i$ ), pa je gustoća elastične energije VGN-a koji je blizu proklizavanja faze otprilike jednaka:

$$f_{el} = n_F t \xi_x \xi_y \xi_z (2\pi)^2 n_i \quad (132)$$

Polje praga potrebno za klizanje faze je dakle proporcionalno broju nečistoća:

$$E_T \propto n_i \quad (133)$$

U ovoj granici autori nisu eksplicitno izrazili ovisnost dielektrične konstante o broju nečistoća, ali se na temelju izraza 3.12 i 3.7 iz [48] može zaključiti da je dielektrična konstanta neovisna o broju nečistoća.

#### 4.4.3 Alternativni modeli

U ovom odjeljku ću dati osnovne informacije o drugim modelima zapinjanja, koja se spominju u literaturi.

##### *Tuckerov model*

Tucker u svom radu [79] tvrdi da su i nabijene nečistoće i neutralne nečistoće centri jakog zapinjanja, pošto je veličina procjepa (reda 0.1 eV) puno manja nego uobičajene razlike u Fermijevim nivoima između nečistoće i kristalne rešetke. Električno polje uzrokuje deformaciju faze u obliku parabolične funkcije položaja između dvaju nečistoća, sa diskontinuitetom u derivaciji oko same nečistoće. Iz ovoga se može pokazati da će dielektrična konstanta o broju nečistoća ovisiti na način:  $\varepsilon_0 \sim n_i^{-2}$ .

Na polju praga deformacija faze oko nečistoće toliko je velika da je elastična energija VGN-a reda veličine procjepa, što uzrokuje kolaps parametra uređenja na tom mjestu i stvaranje novog sa fazom pomaknutom za  $2\pi$ . Posljedice jakog zapinjanje tretirane su na bitno drugačiji način od onih u FLR modelu jakog zapinjanja, vraćajući se zapravo na slabo zapinjanje preko uvođenja koncepta prosječne faze. Naime, jaka nečistoća uzrokuje deformaciju faze na samo jednom lancu unutar kratkog djelića domene oko nečistoće, duljine

$L \sim \xi_z (A_0/2 \xi_x \xi_y)^{1/2}$ .  $A_0$  površina jednog lanca, a  $L$  iznosi oko 7 nm. Tucker je uveo transversalno vezanje, koje uzrokuje da je prosječni pomak faze konstantan na volumenu puno većem volumena jedne nečistoće. Zato je ta, prosječna, faza tek slabo zapeta na pojedinim nečistoćama. Kao i u FLR modelu slabog zapinjanja i ovdje se javljaju fluktuacije faze na centrima zapinjanja. One efektivno smanjuju potencijal zapinjanja sa korekcijom manjom od 1, a koja slijedi funkciju broja nečistoća:  $\sim n_i^{1/3}$ . Rezultat ovakvog zapinjanja je polje praga koje ovisi o broju nečistoća sa potencijom 4/3.

Na niskim temperaturama deformacije na velikom volumenu su zamrznute, te opstaju samo one oko jedne nečistoće. Duljina koja određuje frekvenciju zapinjanja određena je volumenom oko jedne nečistoće, te ovisi kao  $n_i^{-1/3}$ , a dielektrična konstanta, odnosno polje praga ovisi o broju nečistoća kao  $n_i^{-2/3}$ , odnosno  $n_i$ .

### *Apsleyev model*

Na početku poglavlja je spomenuta nelinearna vodljivost na niskim temperaturama koja dolazi od solitona, a objašnjena je Apsleyevim VRH modelom vođenja skokovima varijabilnih dosega<sup>80</sup>. Ovakvo vođenje struje je nelinearno već na niskim poljima. Model polazi od vjerojatnosti preskoka solitona iz jednog stanja u drugo stanje udaljeno za vrijednost  $R$  i više u energiji za vrijednost  $W$ :

$$P \sim e^{-2\alpha R - \frac{W}{kT}}, \quad (134)$$

gdje je  $\alpha^{-1}$  duljina atenuacije valne funkcije. Prelaskom u 4D koordinatni prostor:

$$\mathfrak{R} = 2\alpha R + \frac{W}{kT} = R' + W' \quad (135)$$

mogu se izračunati gustoća stanja i vjerojatnost preskoka za apsolutnu vrijednost  $|\mathfrak{R}|$ . Vodljivost je određena iz srednje vrijednosti preskoka do prvih susjeda:

$$\sigma \sim e^{-R_{nn}} \quad (136)$$

Za određivanje ove veličine treba odrediti ukupan broj stanja udaljen za  $|\mathfrak{R}| - N(|\mathfrak{R}|)$ , te vjerojatnost da se prvi susjed nalazi na udaljenosti  $|\mathfrak{R}| - P_{nn}(|\mathfrak{R}|)$ . Prva veličina je određena površinom u  $R'$ - $W'$  ravnini ispod  $W' = |\mathfrak{R}| - R'$  linije. Druga veličina je složenija i proporcionalna je broju stanja u tankoj ljusci oko  $|\mathfrak{R}|$  i vjerojatnosti da nema stanja unutar  $|\mathfrak{R}|$ , što za sistem sa  $M$  stanja iznosi:

$$P_{nn}(\mathfrak{R}) = \frac{\partial N(\mathfrak{R})}{\partial \mathfrak{R}} \left(1 - \frac{N(\mathfrak{R})}{M}\right)^{M-1} \stackrel{\lim_{M \rightarrow \infty}}{=} \frac{\partial N(\mathfrak{R})}{\partial \mathfrak{R}} e^{-N(\mathfrak{R})} \quad (137)$$

Prilikom računa treba paziti na dvije granice obzirom na konstantu rešetke ( $a$ ) i širinu vrpce stanja ( $B$ ):

$$R' > 2\alpha a, \quad W' < \frac{B}{kT} \quad (138)$$

Ovaj model uzima u obzir konstantnu gustoću stanja. Dva različita područja u  $\mathfrak{R}$  određuju funkciju  $N(\mathfrak{R})$ :  $\mathfrak{R} < B'+a'$  i  $\mathfrak{R} > B'+a'$ , slika 33. Rezultat računa u 3D prostoru određuje ponašanje vodljivosti na niskim temperaturama prema relaciji:

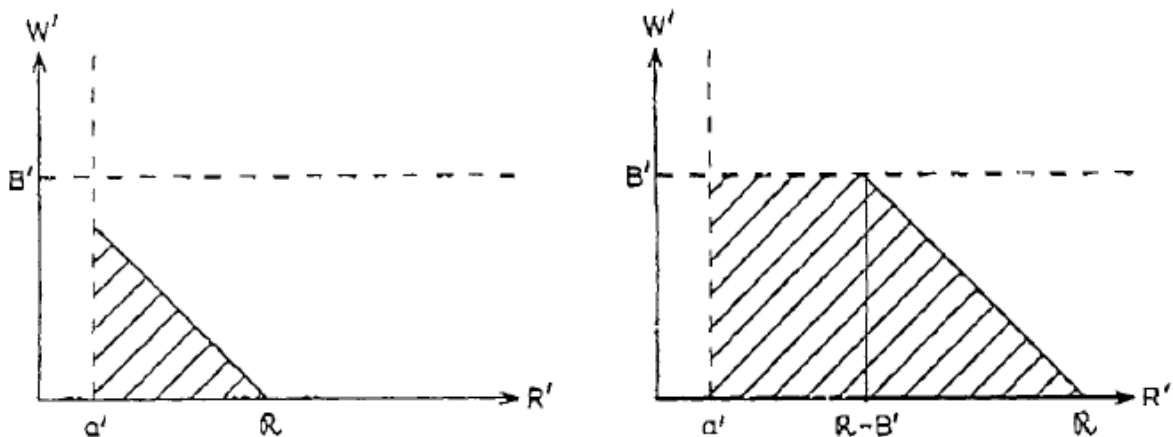
$$\sigma \sim e^{-\left(\frac{B}{kT}\right)^{\frac{1}{4}}}, \quad (139)$$

što je poznati VRH rezultat vodljivosti, slika 34. Za 1D slučaj eksponent  $\frac{1}{4}$  zamjenjuje se s eksponentom  $\frac{1}{2}$ .

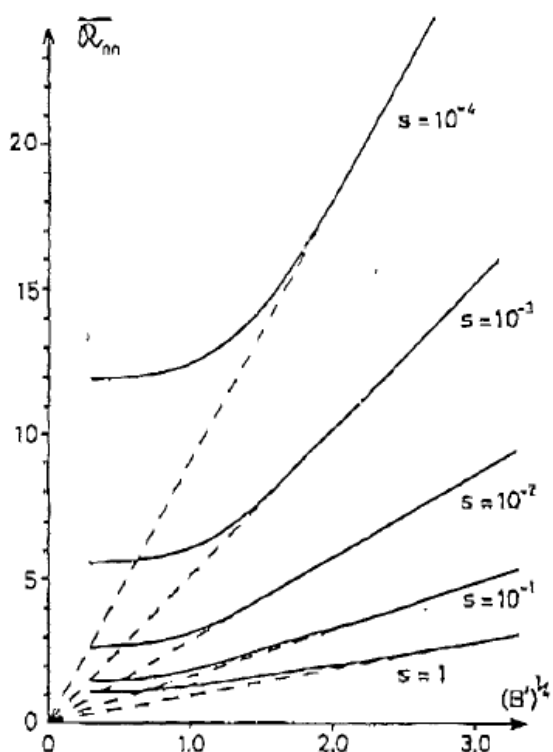
Utjecaja električnog polja ( $E$ ) može se primijeniti tako da se vrijednost u iznos  $W$  doda vrijednost:  $eER\cos\theta$ , gdje je  $\theta$  kut između smjera skoka i polja. Za mala polja promjena vodljivosti biti će proporcionalna kvadratu polja, dok na višim poljima prelazi u gotovo režim saturacije sa blagim padom prema zakonu potencije:  $E^{-1/4}$ . Autor članka nije eksplicitno naveo kako ova dva karakteristična ponašanja ovise o dimenzionalnosti sistema. Također, pokazano je da je polje na kojem je primijećeno odstupanje od gore spomenuto temperaturnog ponašanja određeno relacijom:

$$\frac{eE}{2\alpha kT} = 0.1 \quad (140)$$

U radu [55] ova relacija je iskorištena za određivanje veličine domene, koja je izjednačena sa duljinom atenuacije valne funkcije.



Slika 33 područja integracije obzirom na veličinu  $\mathfrak{R}$ .



Slika 34 Ovisnost prosječne vrijednosti skoka do prvih susjeda o  $B'^{1/4}$ . Parametar  $s$  određuje broj lokaliziranih stanja po atomu.

### Bardeenov model

Ovo je model koji uzima u obzir tuneliranje elektrona kroz procijep<sup>50</sup>. Električno polje deformira rubove vrpce i na taj način omogućuje Zenerovo tuneliranje. Vjerojatnost za skok čestice preko procjeka određen je izrazom:

$$P \sim e^{-\frac{E_T}{E}}, \quad (141)$$

gdje je  $E_T$  minimalna vrijednost polja za tuneliranje čestice preko procjeka. Da bi se to desilo polje mora biti dovoljno jako da izjednači gornji rub valentne sa donjim rubom vodljive vrpce preko duljine korelacije faze:

$$E_T = \frac{\Delta}{2Le} \quad (142)$$

Područje na kojem elektroni mogu tunelirati sa jedne na drugu vrpcu dugačko je:

$$L' = L \left( 1 - \frac{E_T}{E} \right), \quad (143)$$

pa je promjena vodljivosti proporcionalna izrazu:

$$\sigma(E) = \left( 1 - \frac{E_T}{E} \right) e^{-\frac{E_0}{E}} \quad (144)$$

U slučaju uvođenja nečistoća Bardeen je argumentirao da polje praga ovisi kao kvadrat broja nečistoća radi smanjenja duljine korelacije ( $L \sim 1/n_i$ ), te povećanja procjepa proporcionalno sa  $n_i$ .

## 4.5 Efekti uvođenja nereda u TaS<sub>3</sub> sistem

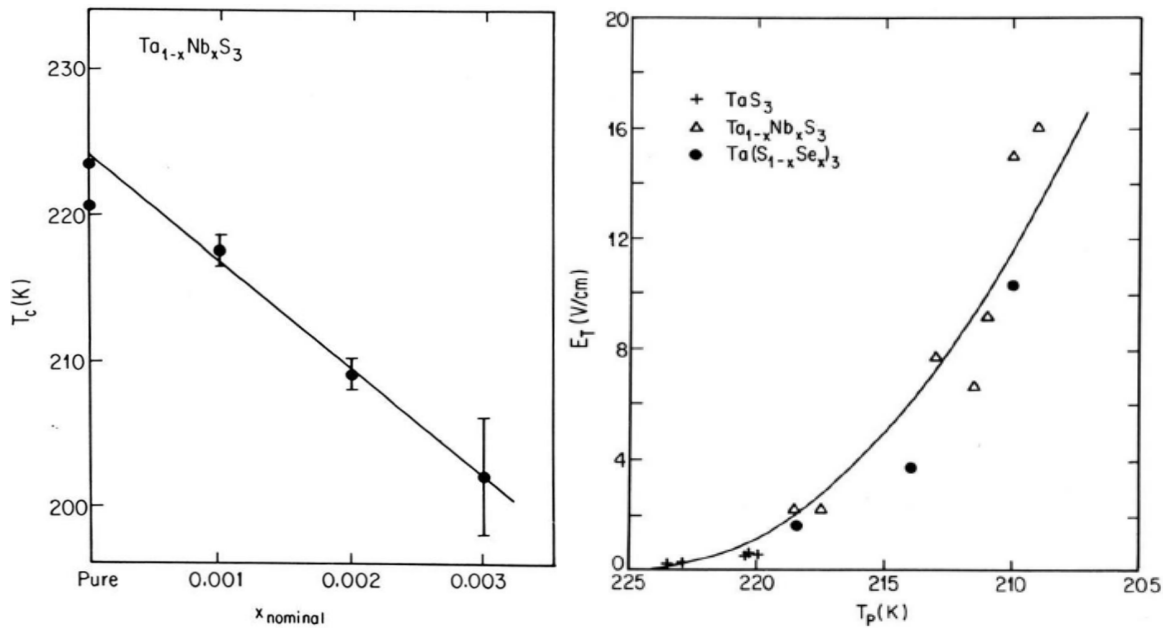
Kao što je bilo i prije spomenuto, efekti unošenja nereda u kristalnu rešetku TaS<sub>3</sub> uzorka samo su djelomično istraženi. U ovom odjeljku će biti prikazani ovi rezultati, i to uglavnom obzirom na mjerenja transportnih i dielektričnih svojstava.

### 4.5.1 Dopiranje

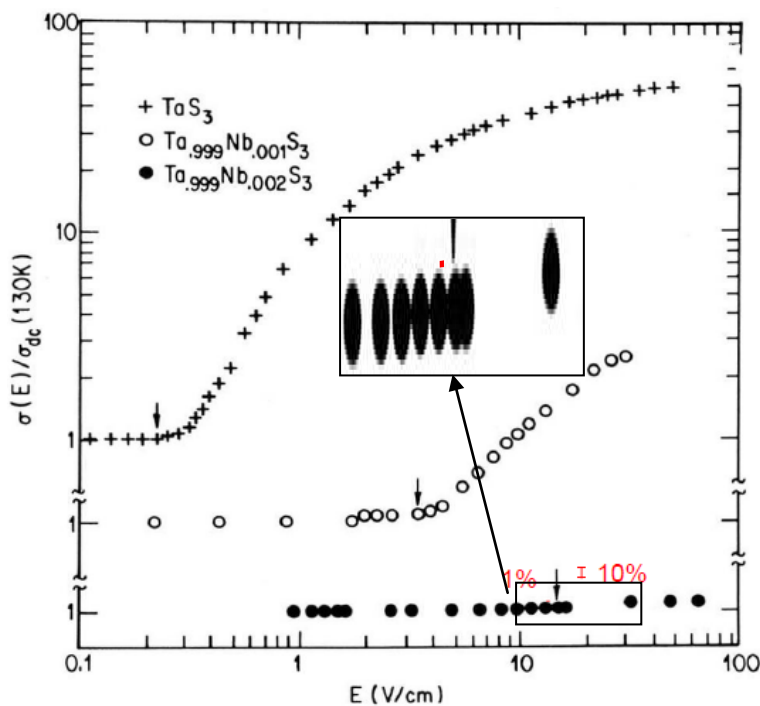
Uzorci su uglavnom bili dopirani atomima niobija, u manjoj mjeri se mogu naći i publikacije sa istraživanjima na uzorcima dopiranim niklom i selenom. Niobij je atom koji je izoelektronski tantalumu, dok je selen izoelektronski sumporu, pa su ove nečistoće električki neutralne.

#### *Visoke temperature*

Transportna mjerenja u uzorku dopiranom sa  $n_i=0.1-0.3\%$  niobija pokazuju širenje prijelaza i linearno snižavanje  $T_P$  sa udjelom Nb atoma i to sa  $70 \text{ K}/\%^{13}$ , slika 35. Također je pokazano da na visokim temperaturama nelinearni dio vodljivosti trne sa nivoem dopiranja. Slično se dobiva i dopiranjem atomima selena. Na temelju linearne  $T_P-n_i$  ovisnosti indirektno je pokazano da se polje praga povećava sa kvadratom udjela dopiranja, što pokazuje da je niobijevi atomi predstavljaju slabe centre zapinjanja. No, bitno je istaknuti da nelinearna vodljivost nestaje već za nivo dopiranja od  $0.2\%$  Nb, iako su autori eksperimenta pretenciozno odredili polje praga i za taj nivo dopiranja, slika 36. Nelinearnost na niskim temperaturama nije poznata iz dosadašnjih rezultata.

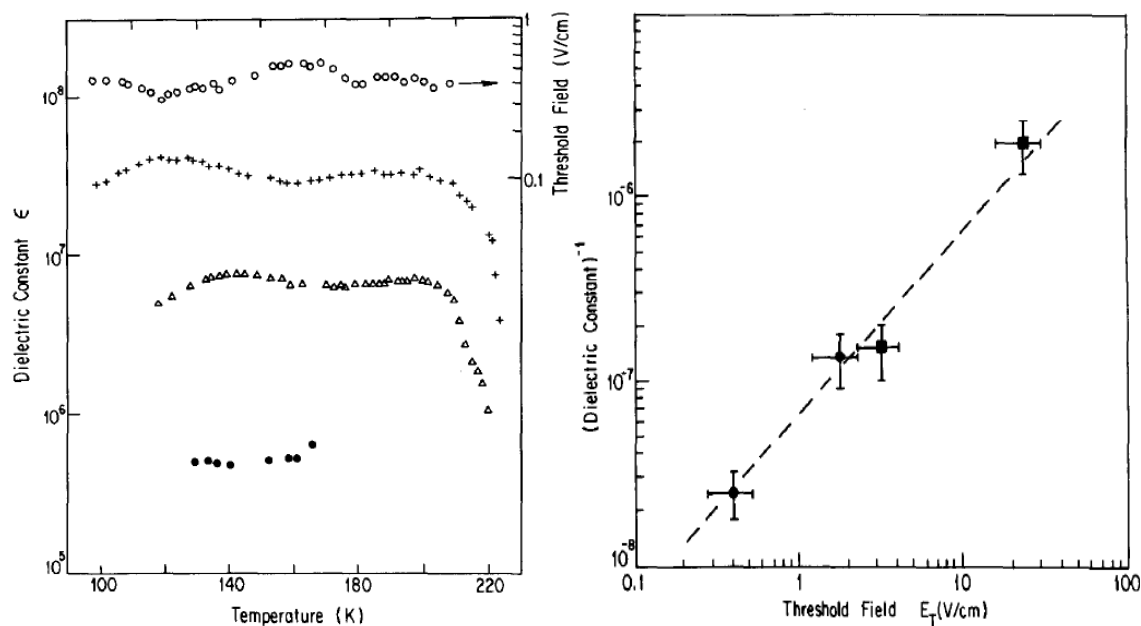


Slika 35 Lijevo: ovisnost  $T_p$  u uzorcima dopiranim atomima niobija, desno: ovisnost polja praga o  $T_p$  za čiste i ozračene uzorke sa različitim nivoima ozračenosti.



Slika 36 Ovisnost vodljivosti o polju za čisti uzorak i dva ozračena na 130 K. Promjena vodljivost za uzorak sa 0.2% Nb na polju označenom sa strelicom iznosi reda 1% (teško se može odrediti iz logaritamske skale). Kako autori izvornog rada<sup>13</sup> nisu jasno pokazali, u umetku je ovaj dio povećan i skupljen po širini da se lakše vidi promjena vodljivosti. Crvena točkica označava promjenu od 1% na logaritamskoj skali, koja odgovara promjeni vodljivosti na označenom polju praga.

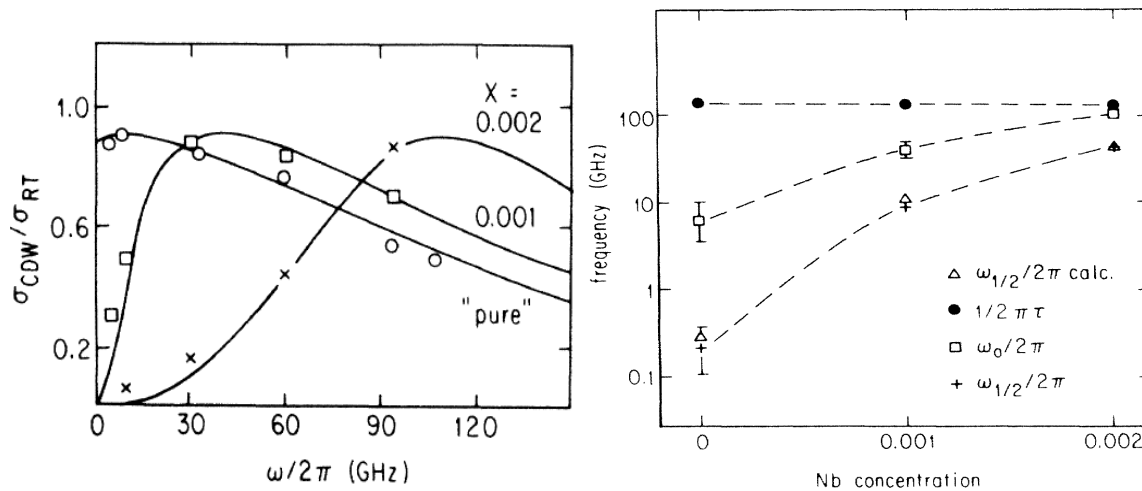
Dielektrična konstanta (dielektrična funkcija u statičkom limesu) ne mijenja kvalitativno temperaturnu karakteristiku iznad 100 K s udjelom niobijevih atoma, ali njena vrijednost pada kvadratom nivoa dopiranja<sup>12</sup>, slika 37. Za nivo dopiranja od 0.2% dielektrična funkcija pada za gotovo dva reda veličine u odnosu na čiste uzorke, a već iznad 160 K nije primijećen relaksacijski odziv (zaključeno na osnovi toga što na tom temperaturnom području nedostaju točke). Pokazano je i da vrijednost umnoška dielektrične konstante i polja praga konstantna na ovom temperaturnom području, bez obzira na nivo dopiranja.



Slika 37 Lijevo: temperaturna ovisnost dielektrične konstante za uzorke sa 0.1 i 0.2% udjela Nb atoma. Kružići prikazuju temperaturnu ovisnost polja praga. Desno: ovisnost inverza dielektrične konstante o polju praga za čiste (kružići) i dopirane uzorke (kvadratići).

Mjerenjima u širokom frekventnom području upotrebom klasične dielektrične spektroskopije i mikrovalne tehnike u rezonantnoj šupljini, određen je utjecaj dopiranja na frekvenciju zapinjanja, slika 38. Na osnovu rezultata mjerenja vidi se da intrinzično relaksaciono vrijeme ne ovisi o broju defekata, dok frekvencija zapinjanja poraste za red veličine između čistog i uzorka sa 0.2% Nb, što je u skladu sa promjenom dielektrične konstante (slika 37). Niskofrekventno relaksaciono vrijeme promijeni se za 2 reda veličine. Napomenimo da je za uzorak sa najvećom koncentracijom niobija korištena dodatna analiza jer je frekvencija zapinjanja izašla iz frekventnog područja mjerenja.



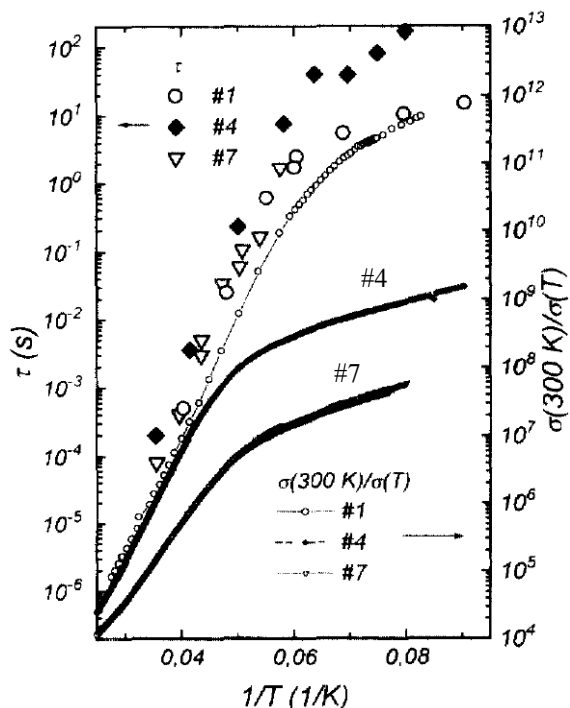


Slika 38 Lijevo: dielektrični odziv na 160 K oko frekvencije zapinjanja, desno: inverz primarnog relaksacionog vremena ( $\tau_{VGN}$ ), frekvencija zapinjanja i inverz niskofrekventnog relaksacionog vremena ( $\omega_{1/2}$ ) u ovisnosti o nivou dopiranja. Direktno određena (+ simboli) i izračunata vrijednost zadnjeg parametra (na osnovu prva dva, trokutići) se slažu.

#### *Niske temperature*

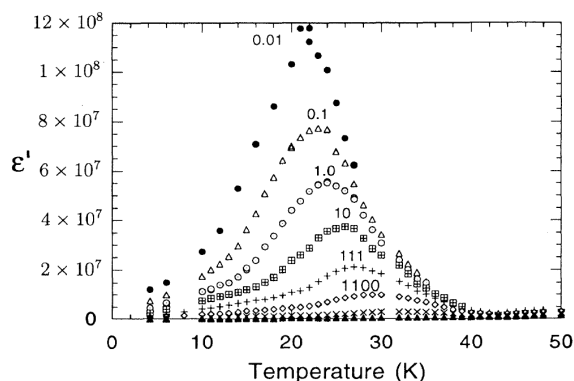
Metodom direktnog mjerenja odziva u vremenskoj domeni (umjesto uobičajenoj frekventnoj) određena je dinamika VGN-a za uzorke dopirane niobijem, selenom i niklom<sup>11</sup>. Vremenski prozor je uključivao vremena u intervalu  $1 \mu\text{s}-10^3 \text{ s}$ , a temperaturno područje temperatura 1.6-32 K. Rezultati pokazuju da su relaksacijska vremena iznad 17 slijede aktivacioni zakon sa energijom aktivacije od 440 K, slika 39, dok vodljivost normirana na vrijednost na 300 K pada dopiranjem. Iako od uzorka do uzorka postoje varijacije, one nisu korelirane sa nivoom dopiranja. Ispod 17 K aktivaciona energija smanjuje se za faktor 4, što je otprilike uočeno i iz mjerenja linearne vodljivosti. Ova veličina se smanjuje dopiranjem, kao i njena aktivaciona energija.

Također je u istom eksperimentu pokazano da relativna dielektrična konstanta na 20 K u čistim uzorcima varira između vrijednosti  $1.3-3.4 \cdot 10^6$ , dok se u ozračenima ona kreće između vrijednosti  $3.3 \cdot 10^6$  u uzorku sa 0.2% Nb do  $7.1 \cdot 10^7$  u uzorku sa 0.5% Nb. U uzorku dopiranim sa 1% Se ona iznosi  $1.8 \cdot 10^7$ , a u onom dopiranim sa 5% Ni  $1.1 \cdot 10^7$ . Dakle niskotemperaturna dielektrična konstanta je ili viša sa nivoom dopiranja ili jako varira (gotovo dva reda veličine) bez obzira na nivo i vrstu dopiranja.



Slika 39 Ovisnost vremena relaksacije i linearnog otpora između 11 i 30 K za čisti (#1) i dva dopirana uzorka (#4 - 0.2% Nb i #7 - 1% Se).

U prijašnjim eksperimentima pokazano je da na niskim temperaturama postoji maksimum u niskofrekventnom dielektričnom odzivu u  $\text{TaS}_3$ <sup>81</sup>, ali i u drugim sistemima, npr. plavoj bronci<sup>82</sup>, slika 40. U to vrijeme postojalo je nekoliko objašnjenja porijekla ove anomalije na niskim temperaturama: i) staklasta dinamika faze koja dolazi od hrapave topologije niskotemperaturne slobodne energije i uzrokuje kritično usporavanje na temperaturi ostakljivanja<sup>83</sup>, ii) zasjenjenje dinamike solitonima rezultira aktivacijskom ponašanju vremena relaksacije<sup>84</sup> (slično modelu Littlewooda na višim temperaturama<sup>67</sup>), iii) u fenomenološkom modelu lokalnog i kolektivnog zapinjanja aktivaciona energijom jednaka je energiji zapinjanja, koja je ovisna o vrsti nečistoća<sup>85</sup>. Kako se i) slučaj oslanja na frustracije sistema, u toj slici relaksaciono vrijeme bi trebalo rasti sa udjelom nečistoća. Zato je kao jedini konzistentan opis ostalo objašnjenje zasjenjene dinamike preko termalno aktiviranih solitonskih pobudjenja, slično slučaju na visokim temperaturama.

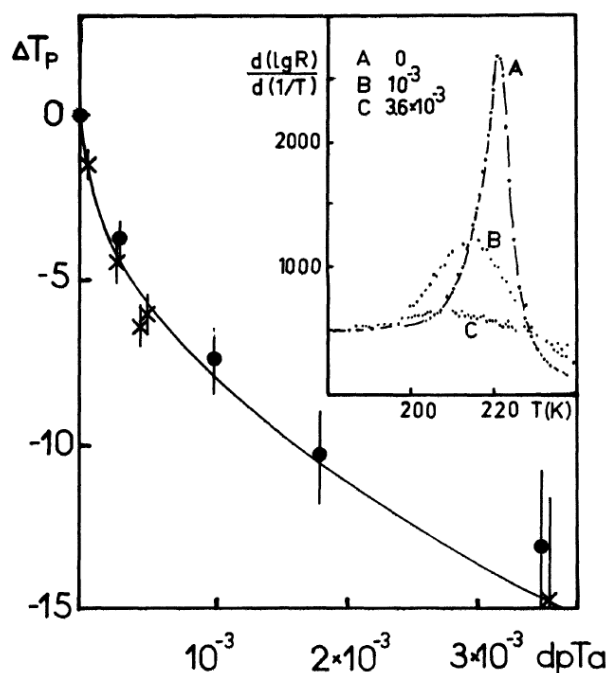


Slika 40 Temperaturna ovisnost dielektrične funkcije na više frekvencija.

#### 4.5.2 Ozračivanje

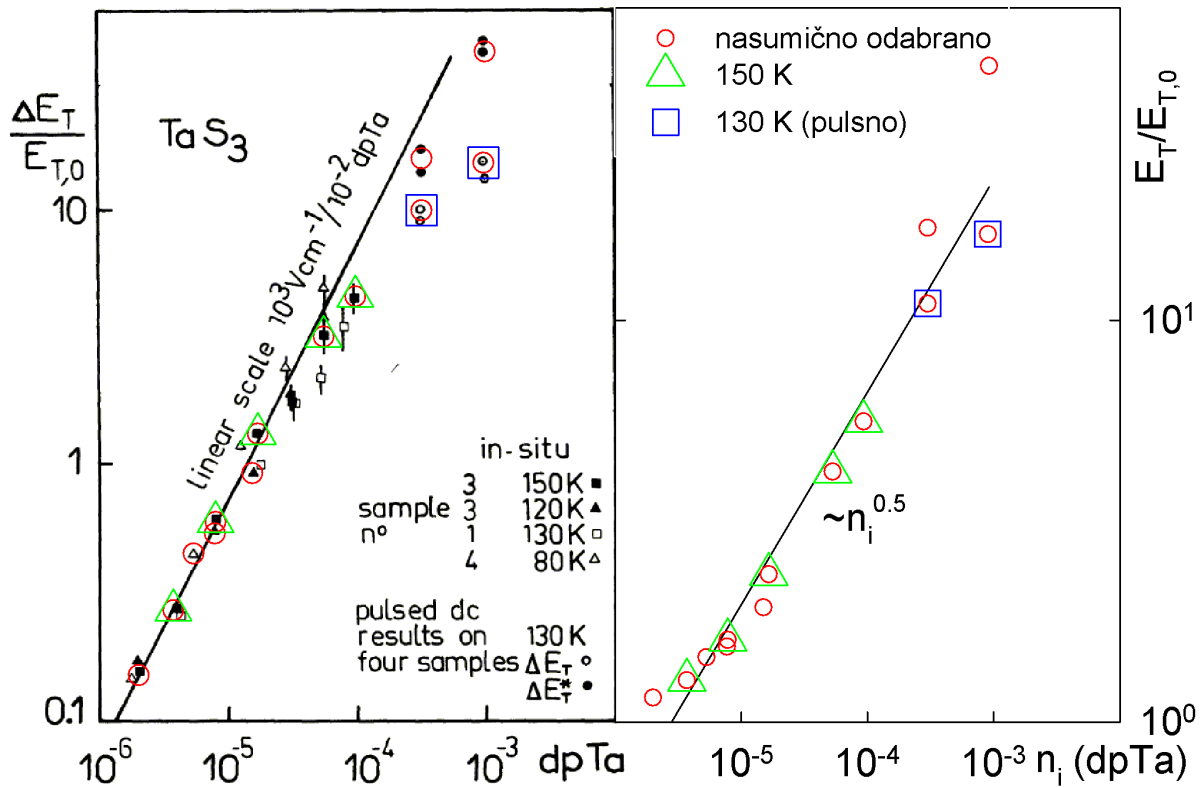
U prijašnjim eksperimentima ozračivanje je vršeno elektronima energija reda veličine 2 MeV. Radi male elektronske mase transfer energije sudarima sa elektrona na atome u rešetci je mali, pa izbacivanje atoma iz njegovog položaja zahtijeva veliku elektronsku energiju. No iz istog razloga elektroni prilikom sudara gube malo energije, pa je dubina prodiranja elektrona u kristal velika. Zato ozračivanje elektronima omogućuje homogeniju distribuciju defekata za deblje mete.

Analizom je određeno da je atome sumpora lakše izbaciti iz njihovih položaja nego atome tantala (zahtijeva manje energije)<sup>86</sup>. Mjerena je promjena otpora za različite energije elektrona u monoklinskom TaS<sub>3</sub> na temperaturi od 160 K, na kojoj su primijećene najveće promjene sa dozom zračenja. Promjena otpora je primijećena tek za više energije elektrona, na kojima počinje izbacivanje tantalovih atoma iz njihovih položaja. Sumporovi atomi izbacuju se na nižim energijama. Time je pokazano da su tantalovi defekti stabilni, dok su sumporovi podložni brzom rekombinaciji. Iako je eksperiment izvršen na monoklinskom TaS<sub>3</sub> uzorku, isti rezultat se očekuje i za ortorombski, bez obzira na drugačiji raspored atoma. Ovo sugeriraju rezultati efekata ozračivanja na kristalnu i amorfnu Fe<sub>75</sub>B<sub>25</sub> slitinu<sup>86</sup>. Također, u VGN sistemu NbSe<sub>3</sub> je pokazano da su udio defekata i broj rekombiniranih defekata proporcionalni dozi zračenja<sup>87</sup>.



Slika 41 Promjena temperature Peierlsovog prijelaza, umetak: intenzitet i širina prijelaza (iz logaritamske derivacije) za više udjela defekata.

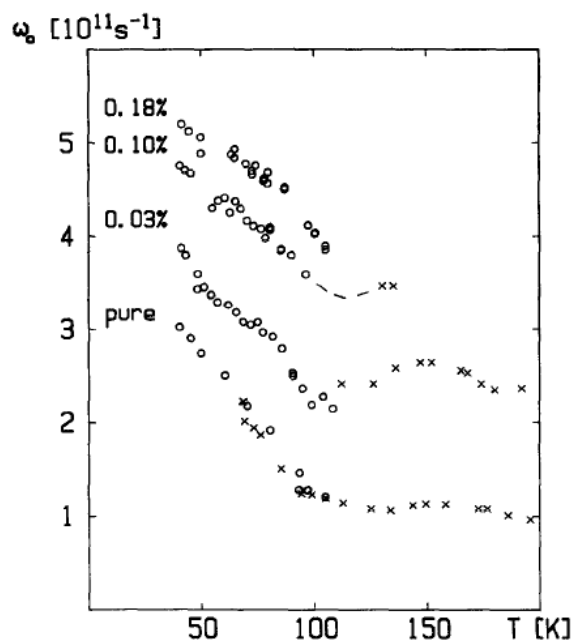
Transportnim mjerenjima je pokazano da se temperatura Peierlsovog prijelaza ozračivanjem snižava, a sam prijelaz širi udjelom defekata u kristalu<sup>15</sup>, slika 41. No, za razliku od linearne veze između broja defekata i promjene  $T_P$  u dopiranim uzorcima, u ozračenim uzorcima promjena je proporcionalna korijenu broja defekata i to sa konstantom proporcionalnosti  $0.25 \text{ K ppm}^{-0.5}$ . Pomoću elektronske difrakcije pokazano je da se ozračivanjem gubi koherencija u transverznom smjeru, što se primjećuje za nivo ozračenja reda 1000 ppm. U istom radu mjereno je i polje praga, slika 42. Iako u prikazu sa slike promjena polja praga (odstupanje od vrijednosti u čistom) linearno slijedi broj defekata, što upućuje na jako zapinjanje faze, pitanje je koliko je ovakav pristup opravdan. U desnom panelu prikazane su apsolutne vrijednosti polja praga. Iz ovakvog prikaza se vidi da polje praga ne prati linearnu ovisnost o broju defekata, već prati korijen broja defekata.



Slika 42 Lijevo: promjena polja praga normirana sa  $E_{T,0}$  za čisti uzorak u ovisnosti o nivou ozračivanja. na više temperatura (80-150 K). Bojom su označene točke koje su korištene za prikaz apsolutne normirane vrijednosti polja praga u desnom panelu.

Otpor uzorka ortorombskog  $\text{TaS}_3$  mjereno je metodom 4 kontakta na 120 K „in situ“ prilikom ozračivanja<sup>14</sup>. Pokazano je da se otpor uzorka na niskim temperaturama ne mijenja ozračivanjem, dok su na sobnoj temperaturi opažene promjene u obliku povećanja otpora nivoem ozračivanja za ~40% u 3600% ozračenom uzorku. U istom radu autori su objavili rezultate mjerenja vodljivosti u mikrovalnom području na frekvenciji 9.1 GHz. Iz ovih mjerenja odredili su rezonancu zapanjanja prema modelu jedne čestice u dnu harmoničke potencijalne jame (odnosno rigidnog modela)<sup>49</sup>, pri čemu je zanemaren inercijalni član. No, kako se radi o visokim frekvencijama ovaj član se ne bi smio zanemariti. Također, da bi se dobila dobra vrijednost dielektričnog odziva samog VGN-a moraju se oduzeti svi doprinosi koji ne odgovaraju dinamici faze, kao istosmjerna vodljivost i dielektrična konstanta na visokim frekvencijama ( $\epsilon_\infty$ ). Drugu vrijednost nije moguće odrediti na temelju mjerenja istosmjerne vodljivosti i dielektrične konstante na jednoj frekvenciji. No, unatoč tome dobivene vrijednosti frekvencija zapanjanja se za čisti uzorak slažu onima dobivenim u njihovim kasnijim rezultatima ( $\sim 2\pi \cdot 10 \text{ GHz}$ )<sup>10</sup>. Rezultati u ozračenim uzorcima pokazuju

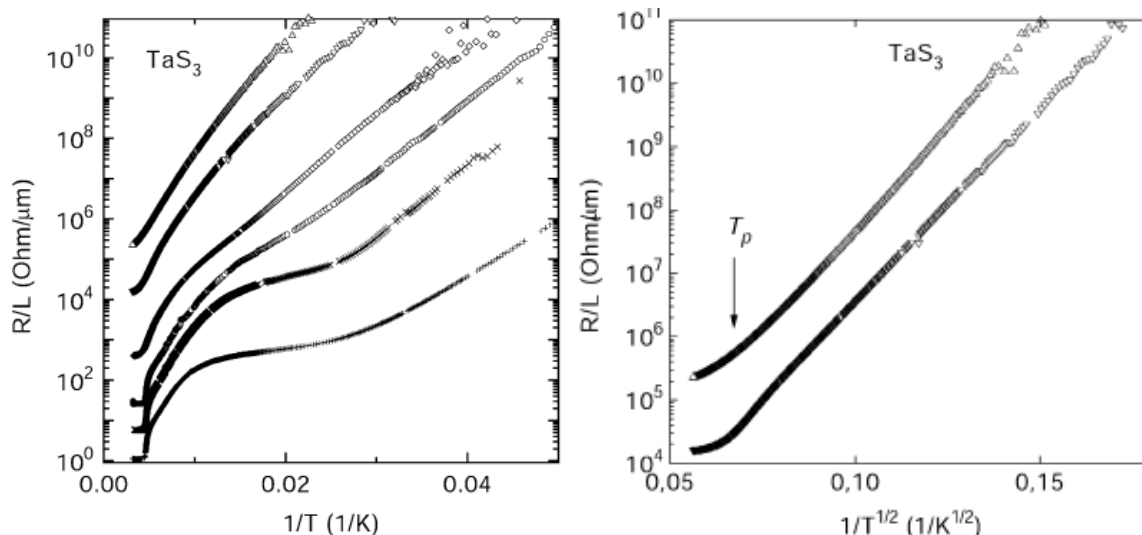
povećanje frekvencije zapinjanja nivoem ozračivanja. Polje praga određeno je ispod 100 K i na temelju tih mjerenja je također određena frekvencija zapinjanja, slika 43.



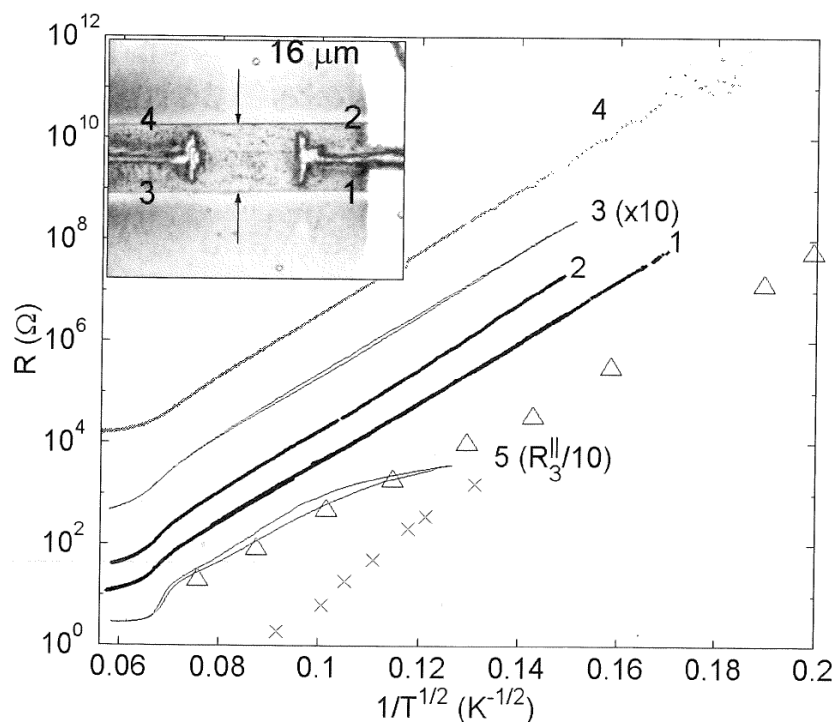
Slika 43 Određena frekvencija zapinjanja iz modela krutog VGN- i mikrovalnih mjerenja (x), odnosno polja praga (o).

#### 4.5.3 Geometrijski efekti

Novija mjerenja na tankim TaS<sub>3</sub> uzorcima (čak do 10 nm) pokazala su slično ponašanje linearne vodljivosti blizu temperature prijelaza kao kod uzoraka sa defektima (snižavanje  $T_p$  i širenje prijelaza), a područje zaravnjanja, koje je u čistima prisutno na 50-100 K se gubi, slika 44. U najtanjima je čak pokazano da vodljivost prelazi u VRH tip sa karakterističnom temperaturom  $T_0$  od otprilike 16500 K<sup>88</sup>.



Slika 44 Lijevo:  $R(1/T)$  karakteristika tankih uzoraka, desno:  $R(1/T^{0.5})$  karakteristika istih.



Slika 45 Otporna krivulje različitih uzoraka u različitim konfiguracijama kontakata: linije 1-3 u smjeru okomitom na lance u konfiguraciji sa 2 kontakta (linija 1) i 4 kontakta (shema prikazana u umetku slike), i to za čisti uzorak sa  $E_T < 0.3$  V/cm (linija 2) i nenamjerno dopiran uzorak sa  $E_T = 3$  V/cm (linija 3). Linija 4 je dobivena u longitudinalnom smjeru na tankom uzorku<sup>88</sup>, a linija 5 u longitudinalnom smjeru na istom uzorku kao i linija 3. Podaci označeni sa  $\Delta$  i  $x$  predstavljaju vodljivost u smjeru okomitom na lance iz drugih publikacija<sup>56,89</sup>. Umetak prikazuje shemu mjerenja u konfiguraciji 4 kontakata, gdje su položeni „T“ oblici na stranama laserski izrezani prorezi. Strujni kontakti su 1 i 2, a naponski 3 i 4.

---

Isto ponašanje je primijećeno u uzorcima i u smjeru okomitom na lance bez obzira na dimenzije uzoraka<sup>90</sup>. Ovakvi rezultati su objašnjeni prijelazom u tzv. Luttingerovu tekućinu<sup>91</sup>, koja je osnovno stanje 1D sustava u kojima ne postoje transverzalne korelacije. U ovakvim tekućinama pobuđenja su kolektivnog bozonskog karaktera, sa odvojenim spinskim i nabojnim stupnjevima slobode. Vodljivost slijedi zakon potencije napona i temperature.





## 5 Metode eksperimenta

U ovom poglavlju ću opisati metode kojima smo mjerili transportna i dielektrična svojstva uzoraka. Naglasak je stavljen na ograničenja mjerenja transporta pulsnom metodom, te princip rada autoravnotežnog mosta i analizatora impedancije, koji su nam omogućili mjerenje odziva u širokom frekventnom području 100 Hz - 3 GHz (u terminima radio-frekventnih pojasa, od SLF do UHF pojasa; „Super Low Frequency“ do „Ultra High Frequency“). Objasnit ću i analizu koju treba napraviti prije ozračivanja uzoraka, kako bi dobili uzorke sa homogenom raspodjelom i kontroliranim udjelom defekata.

Uzorci korišteni u mjerenjima su bili o-TaS<sub>3</sub> uzorci dopirani niobijem ili ozračeni H<sup>+</sup> ionima energije 2 MeV, kao i čisti uzorci. Dopirani uzorci i jedna serija čistih uzoraka dobiveni su od prof. Levy-ja iz EPF Lausanne (Švicarska), dok je druga serija čistih uzoraka dobivena od prof. Thorne-a sa Sveučilišta Cornell (Ithaca, SAD). Obje serije čistih uzoraka korištene su u dielektričnim i transportnim mjerenjima, pri čemu nisu opažene velike razlike u temperaturi i širini prijelaza među njima, u odnosu na uzorke sa namjerno uvedenim defektima. Ozračeni uzorci pripremljeni su ozračivanjem čistih uzoraka s Cornella na linearnom tandemu ubrzivaču na Institutu Ruđer Bošković u grupi dr. Milka Jakšića.

Uloga niobija u dopiranim uzorcima je zamjena sa izoelektronskim tantalovim atomima (nalaze se u istom stupcu periodnog sustava). Dosadašnji rezultati eksperimenata pokazuju da je utjecaj ovakvih dopanada uvođenje centara slabog zapinjanja faze, kao što je pokazano u odjeljku 4.5.1.

Udio defekata u ozračenim uzorcima (nivo ozračivanja) ćemo u daljnjem tekstu izražavati u jedinicama ppm („parts per million“) udjela inicijalno uvedenih defekata obzirom na broj svih atoma, dok ćemo kod dopiranih uzoraka udio defekata (nivo dopiranja) izražavati u postocima udjela defekata obzirom na broj formulskih jedinki. Dakle efektivno postoji odstupanje u izražavanju nivoa defekata između ozračenih i dopiranih u omjeru 4:1 (radi 4 atoma u formulskoj jedinki TaS<sub>3</sub>).

Za eksperiment su bila dostupna dva nivoa dopiranja: 0.2 i 0.5% udjela niobija. Radi potpunog suzbijanja spomenutog  $\alpha$  procesa ovi nivoi dopiranja su se pokazali previsokima, te se javila potreba za ispitivanjem uzoraka sa nižim nivoem defekata, što smo postigli uvođenjem defekata ozračivanjem. Treba pritom imati na umu da defekti u obliku izoelektronskih atoma niobija, koji sjedaju na mjesto tantalovih atoma, i intersticija, odnosno vakancija, tantalovih atoma nisu istovrsni defekti i ne utječu na isti način na VGN stanje i zapinjanje VGN faze.

Nivo defekata je izračunat obzirom na ukupni broja atoma u sistemu. No, kao što je pokazano u poglavlju 4.5.2, samo su tantalovi defekti stabilni. Zato nominalno izračunata vrijednost broja defekata po atomu rešetke se u konačnici odnosi na broj defekata po tantalovom atomu, odnosno po formulskoj jedinici, što je usklađeno sa literaturom. Raspon udjela defekata u ozračenim uzorcima se kretao od 2 ppm do 4000 ppm, ali rezultati mjerenja iznad 400 ppm su se pokazali nekonzistentnima, te su odbačeni. Razlog lošim rezultatima mogla je biti jaka struja ionskog snopa, korištena za najviše nivoe dopiranja. Uslijed jakih struja moglo se javiti jako grijanje uzoraka, što je u konačnici moglo utjecati na smanjenje broja defekata putem njihove međusobne rekombinacije, kao što ćemo jasnije argumentirati u poglavlju 5.1.

Eksperimenti kojima smo ispitivali uzorke bili su istosmjerna vodljivost na niskim i visokim poljima, te dielektrična spektroskopija na malim poljima. Mjerenja pokrivaju temperaturno područje od sobne temperature do najniže 20 K. Mjerenja u istosmjernom polju su napravljena u Zagrebu na Institutu za fiziku, dok su dielektrična mjerenja napravljena u Augsburgu na Experimentalphysik V u grupi prof. Aloisa Loidla. U idućim ću poglavljima objasniti svaku od navedenih mjernih tehnika, kao i pripreme uzoraka koje smo izvršili.

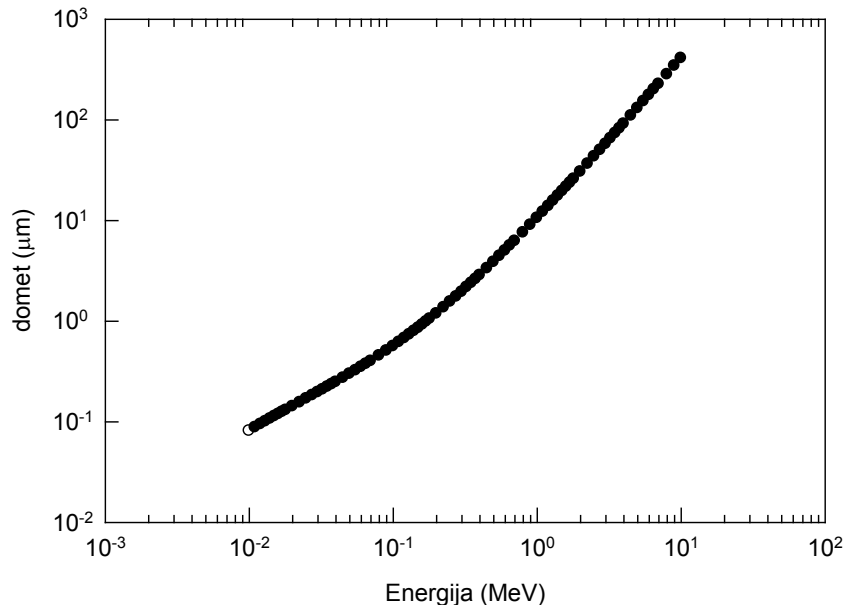
## 5.1 Ozračivanje uzoraka

Prijašnji postupci ozračivanja uzoraka uglavnom su se vršili elektronima energijama oko 2 MeV, iako su se upotrebljavali i protoni sličnih energijama ali na drugim sistemima<sup>92</sup>. Ozračivanje protonima se izbjegavalo iz (bar) dva razloga. Kao što je ranije spomenuto, elektroni tijekom jednog sudara radi svoje male mase ne mogu predati puno energije, pa zato i gube malo energije dok prolaze kroz uzorak. Energija elektrona od reda 1 MeV je taman dovoljna da izbaciti tantal iz njegovog položaja<sup>86</sup>.

Pošto je masa protona tri reda veličine veća od mase elektrona, proton prilikom svakog sudara gubi puno više energije nego elektron, pa je radi toga i njegov doseg puno kraći za isu energiju upada. Zato ozračivanje protonima predstavlja problem jer može doći do nehomogenog uvođenja defekata kroz presjek uzorka, što definitivno treba izbjeći. Ovisno o kutu raspršenja, atom kojeg proton izbaci iz njegovog položaja najvjerojatnije ima dovoljno veliku energiju da i on sam izbaci još nekoliko atoma iz njihovih položaja, čime pokreće kaskadu sekundarnih sudara. Ovo je drugi razlog zašto se ova metoda nije toliko upotrebljavala. Naime, današnja računala mogu simulirati ulazak iona u materijal za velik broj ulaznih iona, dovoljno da se može napraviti dobra statistika o broju intersticija svakog od atoma (uključujući i upadne atome) i vakancija i to po dubini uzorka. Time možemo znati koliko je ozračivanje homogeno po dubini uzorka i kolika je koncentracija defekata. 80-ih godina prošlog stoljeća je bilo nemoguće uzeti u obzir kaskade sudara i dobiti realniju sliku o broju uvedenih defekata. Doduše, dosadašnji eksperimenti na uzorcima ozračenim elektronima pokazala su kako tretirati efekte rekombinacije u ozračenim uzorcima, čije rezultate na jednostavan način možemo koristiti prilikom određivanja broja defekata u uzorcima ozračenim protonima. Korištenje drugih iona je također moguće, ali dubina prodiranja brzo opada sa masom iona, no broj defekata po upadnom ionu je veći.

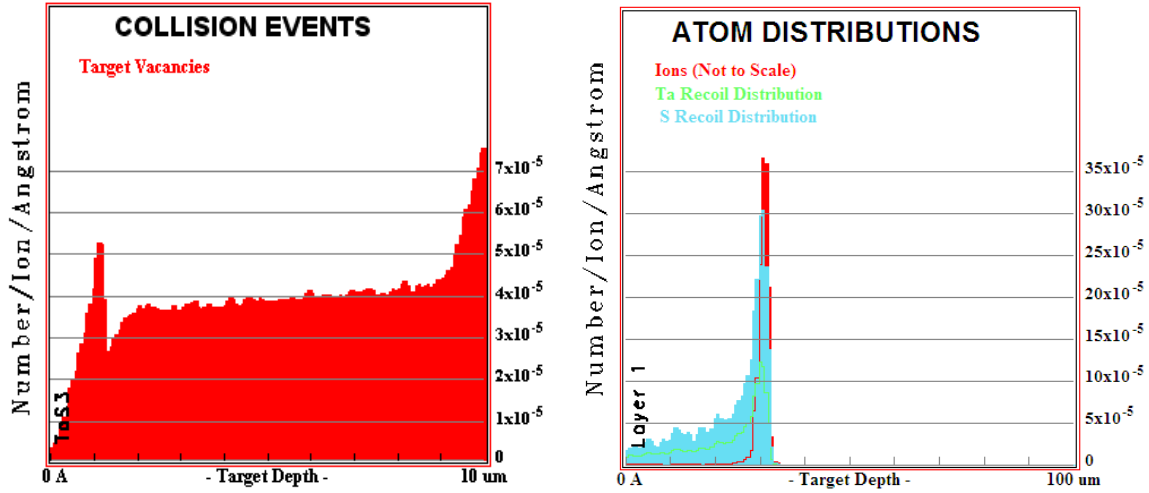
Prije nego su uzorci bili ozračeni trebalo je izračunati koliko iona iz snopa je potrebno za željenu količinu defekata. Zato smo koristili program SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) verzije iz 2006. godine, autora Jamesa Zieglera<sup>93</sup>. Ovaj program je standard za potrebe a priori određivanja nivoa oštećenja mete i dubinskog profila oštećenja u meti, a koristi se bazom podataka eksperimenata udarnih presjeka između iona u snopu određenih energija i atoma u meti. Pritom se koriste različite vrste analitičkih izračuna i stohastičkih simulacija, potrebnih da se korektno izračuna dubinski profili gustoća određenih defekata. Kako detalji kristalne i elektronske strukture nisu bitni za ione visokih energija ( $\sim$  MeV), za definiranje mete bilo je potrebno unijeti samo stehiometrijski sastav mete i njenu masenu gustoću. Zadnja je određena na temelju konstanti rešetke i broja jedinica formule (24), te iznosi  $5.96 \text{ g/cm}^3$ .

Prije konkretnih simulacija koristili smo se jednostavnim modulom programa koji računa dubine prodiranja  $\text{H}^+$  iona energije 2 MeV u  $\text{TaS}_3$  uzorak. Dobiveno je da dubina prodiranja raste sa energijom snopa, a za 2 MeV ona iznosi  $30 \mu\text{m}$ , slika 46. To se pokazalo jako pogodno za uzorke  $\text{TaS}_3$  koji rastu u obliku niti duljine do 1 cm, širine do 0.2 mm i debljine do  $10 \mu\text{m}$ .



Slika 46 dubina prodiranja  $\text{H}^+$  iona u metu o-TaS<sub>3</sub>.

Nakon određivanja dubine prodiranja pristupili smo određivanju dubinskog profila defekata. Rezultat izračuna pokazuje uniformni dubinski profil svih vrsta oštećenja mete do dubine od 10  $\mu\text{m}$ , slika 47. Za više energije iona u snopu broj defekata po ionu na određenoj dubini se smanjuje, ali se može dobiti još uniformniji profil i veća dubina prodiranja. Doduše više energije snopa nisu dostupne za  $\text{H}^+$  ione na korištenom ubrzivaču. Teži ioni mogu imati znatno više energije, ali zato im je dubina prodiranja znatno manja. Vrste dobivenih defekata u kristalu su uglavnom vakancije i intersticije tantalovih i sumporovih atoma, te intersticije vodikovih atoma. Broj intersticijskih atoma vodika je značajan tek oko dubine prodiranja, dok je unutar 10  $\mu\text{m}$  on za faktor  $10^4$  manji od broja intersticija tantala i sumpora. Dakle praktički svi ioni vodika koji uđu u uzorak samo prođu kroz njega, izbacivši pri tome tantalove i sumporove atome sa njihovih mjesta u rešetci, slika 47 desno.



Slika 47 dubinski profil vakancija u meti nakon ozračivanja. Desno je prikazan profil parcijalno za sve atome (ioni vodika su prikazani crvenom bojom).

Konačni rezultat simulacija je broj stvorenih vakancija po ionu vodika po angstromu dubine. Nazovimo ovu veličinu raspodjelom efikasnosti izbijanja,  $\eta$ . Udio defekata po ulaznom ionu u kristalu određen izrazom:

$$n_d = \frac{N_d}{N} = \frac{N_{H^+} \int_0^l \eta(l') dl'}{N_a \frac{SI}{V_{UC}}} \quad (145)$$

gdje je  $N$  ukupni broj atoma,  $S$  površina uzorka okomita na snop,  $d$  dubina uzorka,  $V_{UC}$  volumen jedinične ćelije, a  $N_a$  broj atoma u jediničnoj ćeliji. Prethodni izraz možemo zapisati preko srednje gustoće učinkovitosti i ukupnog naboja koji je prošao kroz metu,  $Q$ :

$$n_d = \langle \eta \rangle \frac{Q V_{UC}}{e N_a S} \quad (146)$$

Za određenu struju ionskog snopa  $I$  koja izlazi iz ubrzivača kvadrupolnim lećama možemo mijenjati površinu snopa  $S_B$ . Uz homogenu gustoću struje unutar presjeka snopa, udio defekata koji se stvori po jedinici vremena jednak je:

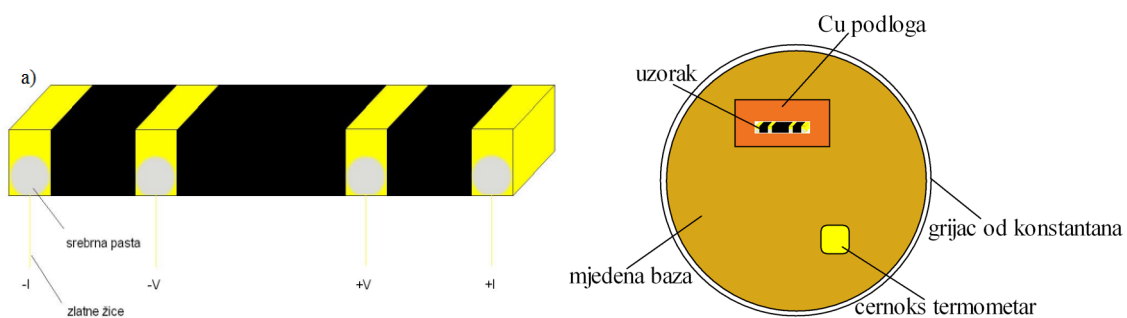
$$n_d = \langle \eta \rangle \frac{I V_{UC}}{e N_a S_B} \quad (147)$$

Dobiven udio defekata je udio vakancija i intersticija tantalovih i sumporovih atoma. Izbačeni atomi se zadržavaju u kristalu jer imaju kratku duljinu prodiranja ( $1 \mu\text{m}$  za sumporove, odnosno  $0.3 \mu\text{m}$  za tantalove atome energija  $2 \text{ MeV}$ ). Na konačnim temperaturama može doći do rekombinacije (odnosno prekaljivanje, eng.: annealning) ovih

dvaju vrsta defekata. Na osnovi numeričkih simulacija je pokazano da su defekti vezani uz sumpor puno nestabilniji od tantalovih, pa možemo pretpostaviti da od nominalnog broja defekata preživi njih 25% i vezani su velikom većinom za pomake tantalovih atoma<sup>86</sup>, kao što je spomenuto u odjeljku 4.5.2. Doduše, ovo pravilo se na temelju naših eksperimenata na najozračenijim uzorcima pokazala krivom. Razlog tome bi moglo biti grijanje uzoraka uslijed visokih struja snopa (400 nA u odnosu na 100 nA i niže) korištenih radi uštede u vremenu, što je potaknulo rekombinaciju tantalovih defekata. Kao što je spomenuto na početku poglavlja, rezultate eksperimenata na višim nivoima zračenja smo odbacili.

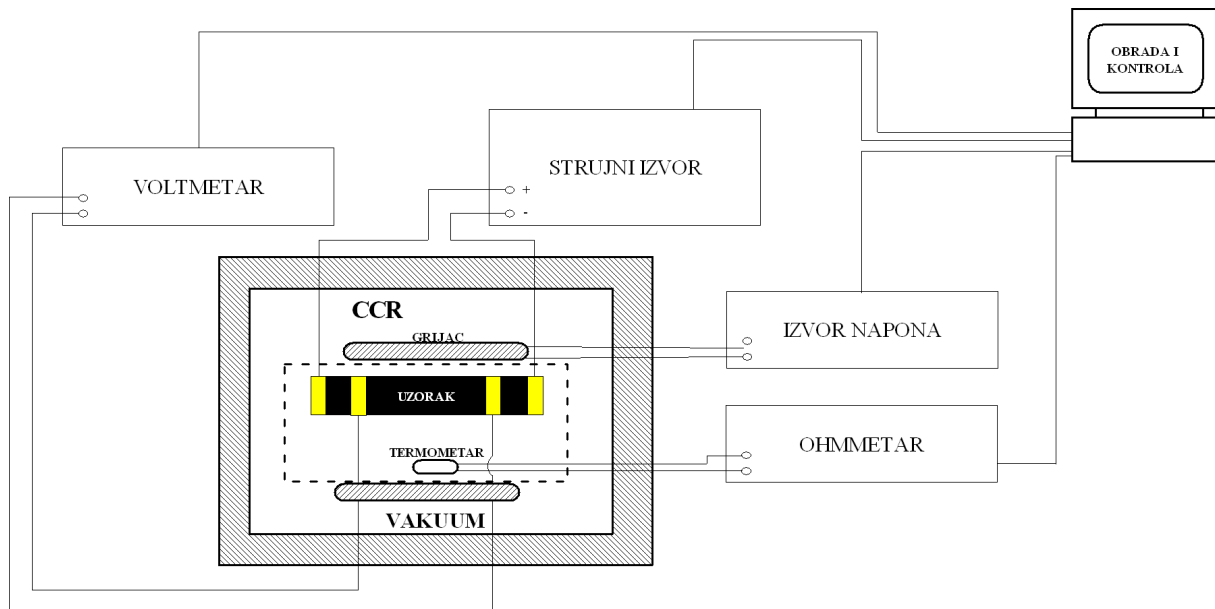
## 5.2 Nelinearni transport

Nelinearnu vodljivost mjerili smo metodom 4 kontakata, koja su bila pripremljena neparivanjem zlata, a spoj sa električnim vodovima činila je srebrna pasta na bazi metil-izobutil ketona, osušena na sobnoj temperaturi, slika 48 lijevo. Metoda 4 kontakata služi za izbjegavanje utjecaja kontakata na mjerenje vodljivosti. To činimo na način da kroz vanjske (strujne) kontakte uzorka puštamo struju kroz uzorak, a na unutrašnjim (naponskim) očitavamo napon. Ovako očitana vodljivost nema utjecaja od kontakata ako je otpor kontakata puno manji od otpora voltmetra. Također, da bi mjerenja bila točna i otpor uzorka između naponskih kontakata mora biti puno manji od otpora voltmetra. Zato su mjerenja napona vršena elektrometrom Keithley 6514A, koji ima unutarnji otpor 200 T $\Omega$ , pa je njime moguće mjeriti otpore do 2 T $\Omega$  bez dodatnih korekcija (zavisno željenoj preciznosti). Struja kroz uzorak je puštana izvorom struje Keithley 6221 izlaznog otpora također 200 T $\Omega$



Slika 48 lijevo: način postavljanja kontakata za mjerenje nelinearnog transporta, desno: raspored elemenata na mjedenoj bazi.

Eksploiment je vođen u helijevom hladnjaku zatvorenog kruga (CCR, eng: „Close Cycle Refrigerator“) koji omogućuje postizanje temperature do 14 K (uz određene preinake i do 10 K), slika 49. Otpor cernox termometra je mjereno multimetrom Keithley 2000, a izvor snage Kepco je napajao grijač od konstantanove žice, koja je omotana oko mjedene baze spojene sa vrhom glave CCR-a inoksovim šipkama, slika 48 desno. Mjedena baza velikom toplinskom vodljivošću i kapacitetom osigurava male razliku temperature između termometra i uzorka, kao i male fluktuacije. Temperaturnu stabilnost osiguravamo kontroliranim grijanjem tzv. PID metodom, koja mijenja snagu grijanja na temelju trenutne razlike zadane i trenutne temperature (parametar  $P$ ), brzinom promjene temperature (parametar  $D$ ) i integrala odstupanja trenutne od zadane temperature (parametar  $I$ ). Eksploiment je vođen programom za mjerenje preko GPIB veze, kojom je računalo spojeno sa svim instrumentima.



Slika 49 blok shema postava mjerenja nelinearnog otpora.

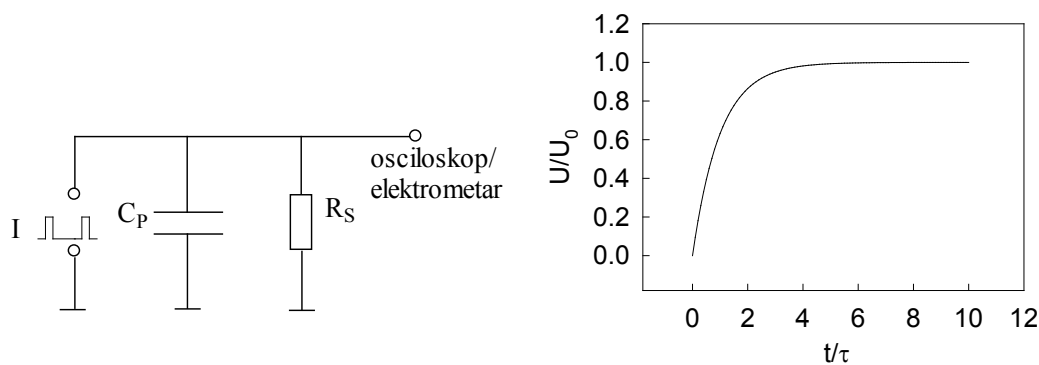
### 5.2.1 Pulsna metoda mjerenja

Za potrebe određivanja vodljivosti na visokim poljima upotrijebili smo pulsnu metodu mjerenja električne vodljivosti, kojom se smanjuje grijanje uzorka, koje može rezultirati očitavanjem manjeg otpora uzorka (u slučaju poluvodičke vodljivosti), a na visokim poljima i uništenjem uzorka. Prilikom određivanja polja praga vodljivost zbog grijanja može početi padati već ispod polja praga. Za male promjene temperature ovaj efekt se obično može primijetiti u obliku kvadratne promjene vodljivosti s naponom na uzorku radi kvadratne ovisnosti električne snage o naponu. Radi odvođenja topline u okolnu u stacionarno granici će promjena temperature biti proporcionalna električnoj snazi na uzorku.

*Strujni pulsevi*

Dovoljno kratkim pulsevima možemo izbjeći da se za vrijeme pulsa uzorak bitno zagrije. Ovakav eksperiment se može provesti na više različitih načina, od kojih svaki ima svoje prednosti i mane. Eksperimente sa dovoljno dugačkim pulsevima možemo izvoditi tako da za jednu vrijednost struje okinemo samo jedan puls, a napon možemo mjeriti elektrometrom, koji ima mogućnost mjeriti vrijednost napona oko svakih 1 ms. Na još kraćim pulsevima (kraći od 5 ms) moramo koristiti osciloskop. Radi šuma koji osciloskop očitava, svaku točku iz I-V karakteristike smo dobili usrednjavanjem preko 512 pulseva. Zato se upotrebljava kontinuirano okidanje pulseva, sa vremenom repeticije puno većom od duljine pulsa, kako bi se izbjegao efekt akumulacije topline. Prilikom ovakvih postava, efekti grijanja se u odzivu vide u obliku sporog pada napona na vremenskim skalama od  $\sim 10$  ms.

Metoda mjerenja sa samo jednim strujnim pulsom i elektrometrom je najviše korištena u mjerenjima radi jednostavnosti, a na niskim temperaturama i radi velikog otpor uzoraka. Pošto osciloskop ima relativno mali unutarnji otpor, on je korišten samo na višim temperaturama. Iako nije eksplicitno naznačeno na shemi, pulsним metodama smo mjerili u konfiguraciji 4 kontakta, osim na najvišim poljima i najkraćim pulsevima, kao što će biti objašnjeno u nastavku poglavlja.



Slika 50 lijevo: pojednostavljena (dvokontakt) shema eksperimenta sa parazitskim kapacitetom  $C_P$  i strujnim izvorom. Napon na uzorku ( $R_S$ ) se očitava osciloskopom ili elektrometrom. Desno: vremenski odziv ovakvog sustava.

Između vodova koji dolaze do uzorka i u samom uzorku postoje parazitski kapaciteti, koji uzrokuju da napon na uzorku ne poraste trenutno, već postepeno radi toga što se na početku puštanja struje pune parazitski kapaciteti, slika 50. Relaksacijsko vrijeme  $\tau = R_S C_P$  je problematičnije na nižim temperaturama radi eksponencijalnog povećanja otpora. U našim mjerenjima utvrđeno je da je kapacitet vodova enormno visok i reda je  $\sim 100$  nF, što je

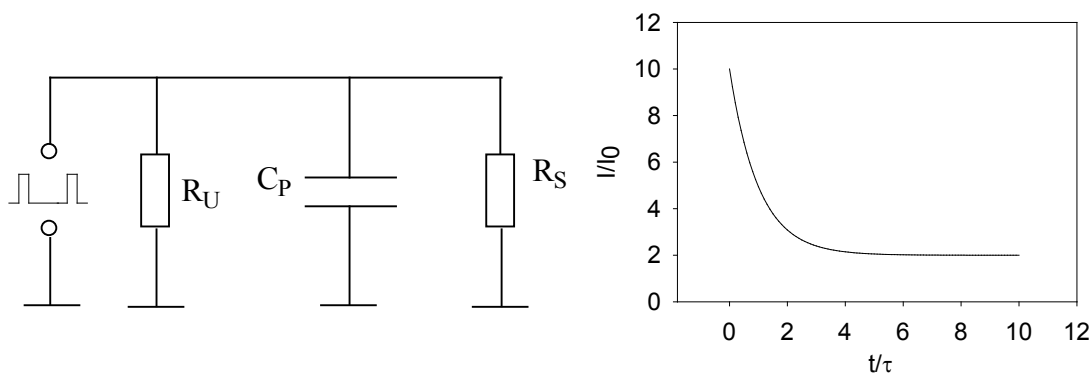


vjerojatno posljedica toga što su vodovi međusobno isprepleteni, a izolirani su tankim ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) slojem laka. Za otpore reda veličine  $10 \text{ k}\Omega$  vrijeme relaksacije iznosi  $1 \text{ ms}$ .

### *Naponski pulsevi*

Za visoke napone potrebno je skratiti vrijeme pulseva. Kako je metoda mjerenja strujnim pulsevima ograničena parazitskim kapacitetom vodova i otporom uzorka, potraga za visokim poljima praga uz relativno niske vrijednosti otpora nije bila moguća bez modificiranja eksperimenta. Ovakvi uvjeti su bili izraženi u dopiranim uzorcima iznad  $50 \text{ K}$ .

Efekte parazitskih kapaciteta moguće je izbjeći tako da se umjesto strujnog izvora koristi naponski izvor, pa se umjesto napona mjeri struja kroz uzorak (i parazitski kapacitet), slika 51. U četverokontaktnoj metodi mjeri se i napon na unutrašnjim kontaktima. Naponski izvor ima unutarnji otpor  $R_U$  spojen s uzorkom u seriju, pa bitno skraćuje vremensku konstantu. Zato se upotrebom naponskog izvora već na početku pulsa praktički trenutno uspostavi napon na uzorku (i vanjskim i unutarnjim kontaktima), dok struja u prvom trenu jako poraste na vrijednost  $U_0/R_U$  (kapacitet predstavlja kratki spoj u početnom trenutku punjenja). Kako se  $C_P$  puni struja se relaksira na vrijednost  $U_0/(R_S+R_U)$  na vremenskoj skali  $\tau=(R_U||R_S)C_P$  (znak  $||$  označava otpor paralelnog spoja dva otpora), koja je obično puno kraća od slučaja sa strujnim izvorom. Također, radi analogije sa prošlim slučajem, u određivanju vremena relaksacije, naponski izvor možemo promatrati i kao strujni izvor sa malim paralelno spojenim otporima na njegovom izlazu.

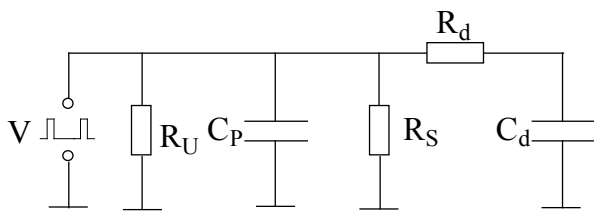


Slika 51 nadomjesna shema (lijevo) i odziv struje (desno) u slučaju postavljanju naponskog izvora pulseva. Naponski izvor je prikazan pomoću strujnog izvora radi analogije.

Međutim, kako smo rekli da VGN sistemi pokazuju kolosalni dielektrički odziv, tako se između kontakata uzorka može javiti dodatan parazitski kapacitet koji je vremenski (frekventno) ovisan. Nadomjesnu shemu takvog slučaja moramo upotpuniti tako da otporu uzorka u paralelu dodamo serijski spoj otpora  $R_d$  i kapaciteta  $C_d$ . Dodani kapacitet predstavlja

kapacitet na niskim frekvencijama, dok dodani otpor predstavlja inverznu vodljivost na visokim frekvencijama, slika 52. Kako se kapacitet  $C_d$  puni preko otpora  $R_d$ , mali unutrašnji otpor voltmetra u ovom slučaju ne može do kraja kompenzirati parazitske efekte, te najkraće moguće vrijeme relaksacije iznosi  $\tau_{\min}=R_d C_d$ . Odnosno, to je ono relaksacijsko vrijeme koje ćemo u sljedećem poglavlju odrediti u iz mjerenja dielektričkog odziva. U čistim uzorcima ovo relaksaciono vrijeme je kraće od  $1 \mu\text{s}$  iznad  $100 \text{ K}$ , a u ozračenim je još kraće, pa tromost samog VGN-a nije ograničavajući faktor u pulsnim mjerenjima, jer se javlja dodatan efekt u eksperimentu na kratkim vremenskim skalama, a to su oscilacije.

Dodatne komplikacije uzrokuju induktiviteti vodova, spojeni u paralelu sa kapacitetom između vodova, pa se javljaju oscilacije struje u krugu, koje su gušene otporom vodova. Ovakvi efekti uočeni su na vremenskim skalama od  $1 \mu\text{s}$  i moguće ih je ukloniti samo boljim ožičavanjem (koaksijalnim kabelima).



Slika 52 nadomjesna shema VGN uzorka sa velikim dielektričnim odzivom u spoju sa naponskim izvorom.

Struja se mjeri tako da se mjeri napon na predotporniku ( $R_I$ ) koji se stavlja u seriju sa uzorkom, slika 53. Otpor predotpornika mora biti bar dva reda veličine manji od otpora uzorka kako on ne bi puno utjecao na mjerenje. Sa druge strane, vrijednost otpora predotpornika mora biti dovoljno velika da sa osciloskopa možemo očitavati njegov napon, koji radi šuma mora biti veći od  $10 \text{ mV}$ . Dodavanje otpornika u seriju sa izvorom bitno mijenja relaksaciono vrijeme. Također, vodovi su spojeni parazitskim kapacitetima prema „masi“, pa su oni u paraleli sa predotpornikom. Efekt toga je taj da će se u početnom trenutku oba kapaciteta trenutno nabiti na vrijednosti napona određenima iz serijskog spoja kapaciteta. Nakon toga će se oba kapaciteta isprazniti preko otpornika koji su njima u paraleli, dok se ne stvori ravnotežni padovi napona na otpornicima određeni iz serijskog spoja otpora.

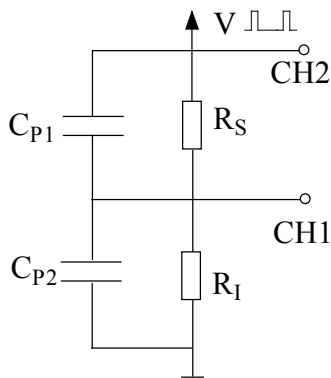
Ovaj efekt možemo izbjeći smanjenjem vrijednosti predotpornika, ali gore je argumentirano da ćemo na taj način izgubiti na razlučivosti mjerenja. Drugi način je da ili predotporniku ili uzorku stavimo dodatan kapacitet u paralelu, kako bi naponi na predotporniku na početku pulsa:

$$U_I(0) = U_0 \frac{C_{P1}}{C_{P1} + C_{P2}} \quad (148)$$

i na kraju pulsa:

$$U_I(\infty) = U_0 \frac{R_I}{R_S + R_I} \quad (149)$$

bili isti. Time smo izbjegli tranzicijski period za vrijeme kojeg se kapaciteti prazne, ali smo dobili trenutno povećanje struje. U slučaju grijanja uzorka za vrijeme trajanja tranzicijskog perioda ono bi se vidjelo kao iskrivljavanje konstantnog („ispeglanog“) napona očitano na predotporniku.



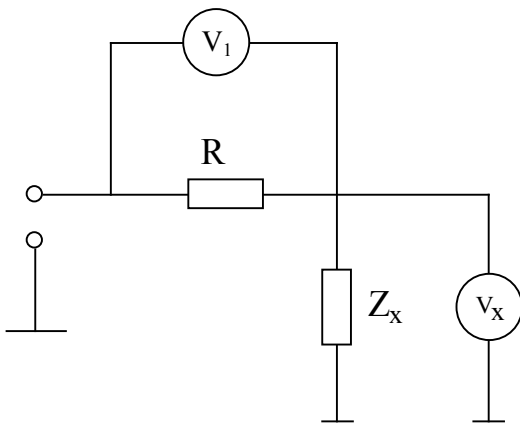
Slika 53 shema za spoj sa naponskim izvorom i parazitskim kapacitetima na uzorku i sa uzorka ( $R_S$ ) prema masi, paralelno sa predotporom koji služi za određivanje struje kroz krug. Radi jednostavnosti su zanemareni efekti kolosalnog dielektričnog odziva. Napon na predotporniku se mjeri na kanalu 1 osciloskopa, dok se napon na uzorku određuje oduzimanjem napona na kanalu 1 i 2 osciloskopa. Ova metoda je korištena za visoka polja i kratka vremena pulseva.

Doduše, radi toga što uzorak nema dva nego četiri kontakta, javljaju se dodatne nepoželjne grane toka struje kroz parazitske kapacitete, kao i spomenuti induktiviteti žica koji uzrokuju oscilacije struje. Ovi efekti iščezavaju na skali  $\sim 1 \mu s$ , pa ta skala ujedno predstavlja granicu mjerenja. Ovu kompenzacijsku metodu smo koristili u dvokontaktnoj konfiguraciji i kao zadnju opciju određivanja polja praga u dopiranim uzorcima iznad 50 K. Ona omogućuje mjerenja najkraćim pulsevima, ali je ujedno i najnepreciznija radi šumova. Konkretno, ova metoda je pokazala da je polje praga u dopiranim uzorcima iznad 50 K, ukoliko postoji, više od 200 V/cm. Iznad ovih vrijednosti primjećivali smo grijanje i na vremenskim skalama od samo 1  $\mu s$ .

### 5.3 Dielektrična spektroskopija

Princip rada većine analizatora impedancije svodi se na osnovnu, tzv. I-V metodu, u kojoj se mjeri struja kroz uzorak i napon na uzorku sa instrumentima koji mjere vektorske veličine, tj. realne i imaginarne komponente napona, slika 54. Struja kroz uzorak nepoznate impedancije  $Z_x$  se određuje voltmetrom  $V_1$  iz poznate vrijednosti otpora  $R$ , a napon se direktno mjeri voltmetrom  $V_x$ . Umjesto otpornika  $R$  obično se upotrebljava transformator, koji bitno pojačava signal, ali odozdo ograničava frekvenciju mjerenja.

U slučaju velikih vrijednosti impedancije (usporedivo sa unutarnjom impedancijom voltmetra) struja se mora mjeriti direktno, a napon indirektno; voltmetar  $V_x$  se spaja prije otpora  $R$ , koji je mali u odnosu na  $Z_x$  (ekvivalent naponskog i ampermetarskog spoja kod određivanja istosmjerne vodljivosti). Ovo je posebno bitno u tzv. RF I-V metodi, u kojoj se stojni valovi u vodičima izbjegavaju korištenjem otpora od  $50 \Omega$  (transformatora), radi prilagodbe impedancije. O ovoj će metodi biti rečeno više kasnije.

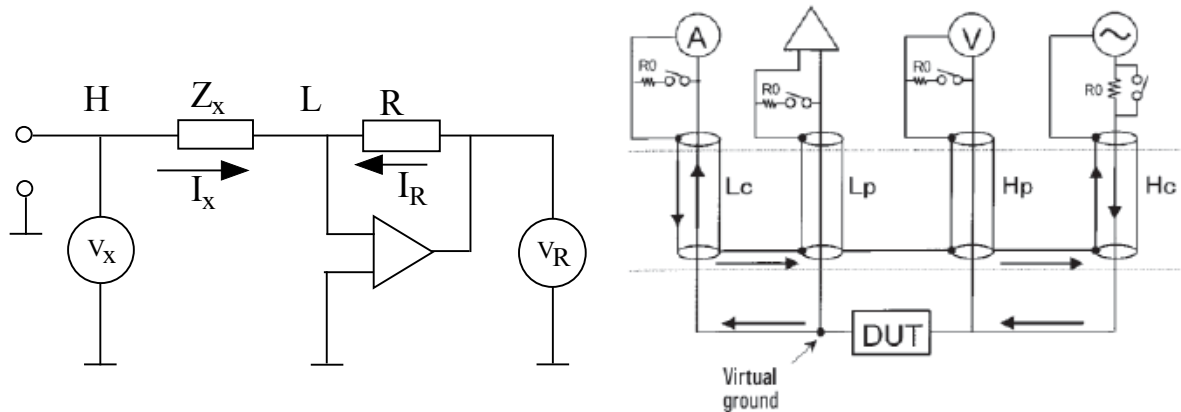


Slika 54 shema I-V metode određivanja impedancije uzorka  $Z_x$  za male vrijednosti impedancije.

Ovom osnovnom mjernom tehnikom može se mjeriti do 100 MHz i male vrijednosti impedancije radi parazitskih kapaciteta koji uzrokuju curenje struje sa kontakata uzorka spojenom na masu („LOW“ L kontakt). Radi toga se koriste autoravnotežni mostovi, koji kompenziraju efekt curenja struje sa L kontakta na masu tako da namjeste njegov potencijal na potencijal mase. Ovakvim namještanjem virtualne mase, struja kroz parazitski kapacitet iščezava.

### 5.3.1 Autoravnotežni most

Ovakva metoda mjerenja koristi se u dielektričnom spektrometru Agilent 4294A i omogućuje mjerenja između 40 Hz i 110 MHz. Princip rada je djelomično objašnjen poviše u tekstu. Sa uzorka su izvučene 4 žice, koje se spajaju na strujne i naponske terminale instrumenta. Sam uzorak je složen u dvokontaktnoj konfiguraciji, slika 55. Ovakav način spajanja se koristi se u svrhu točnijeg očitavanja napona na uzorku, kako bi se izbjegao utjecaj vodova<sup>94</sup>.



Slika 55 lijevo: metoda mjerenja impedancije uzorka autoravnotežnim mostom, desno: dodatni otpor  $R_0$  postavljen je paralelno svakom terminalu za sprečavanje nastanka stojnih valova.

Na L kontakt uzorka u seriju sa uzorkom je spojen probni otpor R kojim se mjeri struja kroz uzorak. Ulaz u pojačalo je spojeno između L kontakta uzorka i mase. Na izlazu pojačala formira se takav napon koji je suprotan njegovom ulazu ( $V_{L0}$ ). Kako je izlaz pojačala spojen preko otpornika R natrag na kontakt L, ovakva povratna veza će u konačnici uzrokovati potencijal na kontaktu L koji je jednak potencijalu mase, odnosno ulaz u pojačalo će u konačnici iščeznuti, što zapravo znači da ovako složeni ampermetar ima efektivni otpor 0. Vrijednosti otpornika R moraju se prilagoditi za vrijednosti impedancije testnog elementa, kako bi se postigla što bolja preciznost.

Kako L potencijal nije galvanski spojen sa masom, kažemo da se ovaj kontakt nalazi na virtualnoj masi. Rezultantna struja koja teče kroz otpornik R,  $I_R$ , mora po iznosu biti jednaka  $I_x$ , inače je struja koja teče u pojačalo konačna, i napon na  $V_{L0}$  kontaktu više nije jednak nuli. Napon očitani između desnog kontakta otpornika i mase bit će jednak naponu na otporniku. Dakle mjerenjem napona  $V_R$  možemo odrediti struju kroz uzorak. Radi poboljšanja preciznosti mjerenja, umjesto korištenja dva voltmetra koristi se jedan voltmetar spojen

između mase i preklopnika (multipleksora) koji ga prespaja između H („high“) kontakta i desnog kontakta otpornika.

Pojačalo se sastoji od uskopojasnog modula velikog faktora pojačanja, te izlaznog pojačala. Svaki modul je sastavljen od operacionog pojačala. Za niske frekvencije (do 100 kHz) može se koristiti ovako jednostavno složeno pojačalo, dok su za više frekvencije karakteristike operacionog pojačala loše i mora se uvesti modul koji razdvaja ulazni signal  $V_{L0}$  na dva dijela: komponentu koja je u fazi i komponentu koja je pomaknut za  $90^\circ$  u fazi u odnosu na ulaznu struju.

Ako su duljine kablova na primjer 4 puta manje od valne duljine signala, javit će se stojni valovi. Stojni valovi na L kanalu će onemogućiti da se most uravnoteži. Za duljinu kablova od 75 cm to znači da frekvencija na kojoj će se javiti stojni valovi iznosi 100 MHz. Kako bi se taj problem riješio, svaki koaksijalni ulaz u instrument šantiran je sa otpornikom od  $50 \Omega$ . Kako je impedancija koaksijalnih kabela također  $50 \Omega$ , refleksije na terminalima su onemogućene, što sprečava pojavu stojnih valova. Ovakva metoda se uključuje na frekvencijama iznad 5 MHz, zavisno o duljini kablova.

### 5.3.2 I-V RF Analizator impedancije

Mjerenja autoravnotežnim mostom na frekvencijama višim od 110 MHz nisu moguća, pa moramo koristiti druge tehnike za mjerenja na višim frekvencijama. I-V RF analizator omogućuje mjerenja do 3 GHz. U ovoj metodi uzorak se spaja na samo jedan terminal instrumenta, „Test port“, slika 56. Ovakva metoda mjerenja koristi se u dielektričnom spektrometru Agilent 4991A.

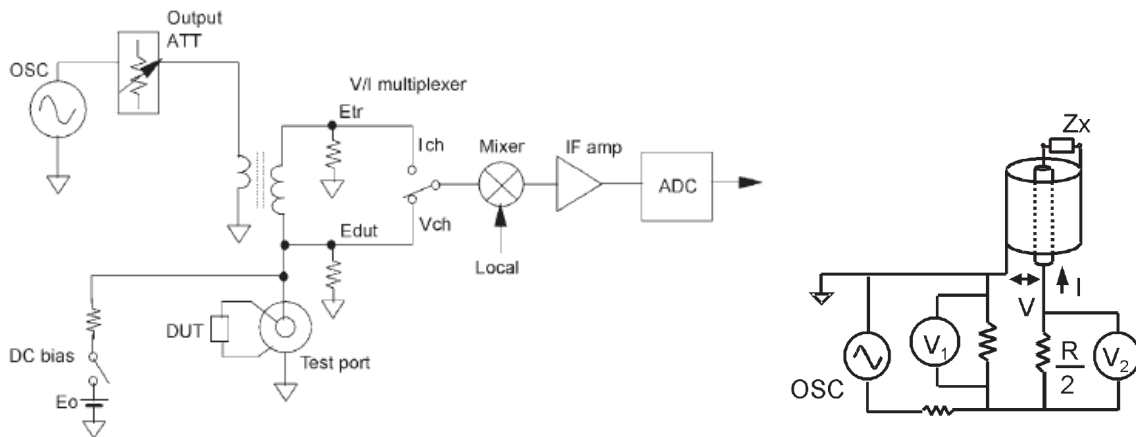
Generator se spaja na atenuator koji regulira razinu pobude na uzorku. Atenuirani signal se pojačava preko transformatora kako bi se unutarnji otpor izvora prilagodio na  $50 \Omega$ . Testni element (DUT- „Device Under Test“) spaja se serijski sa sekundarom transformatora. Paralelno uzorku spaja se impedancija od  $50 \Omega$ , preko koje se mjeri napon ( $E_{dut}$ ). Na drugu stranu transformatora spojena je još jedna impedancija od  $50 \Omega$ , koja služi za mjerenje struje kroz krug mjerenjem napona  $E_{tr}$ . Multipleksorom se mjere oba napona istim instrumentom. Impedancija uzorka jednaka je:

$$Z_x = \frac{E_{dut}}{E_{tr}} 50 (\Omega) \quad (150)$$

Opisana metoda dobra je za male vrijednosti impedancije jer direktno mjeri napon na uzorku, a mjerena struja je ukupna struja kroz uzorak i kroz  $50 \Omega$  impedanciju. Za veće impedancije

koristi se alternativni spoj u kojem se struja mjeri direktno, a očitani napon odgovara naponu uzorka i impedanciji testnog elementa, slika 56, desno<sup>94</sup>. Kako bi se to postiglo, impedancija na gornjem kraju transformatora spaja se između mase i serijski sa uzorkom. Impedancija uzorka u ovom je slučaju jednaka izrazu:

$$Z_x = \left( \frac{E_{dut}}{E_{tr}} - 1 \right) 25(\Omega) = \left( \frac{V_1}{V_2} - 1 \right) 25(\Omega) \quad (151)$$



Slika 56 lijevo: shema principa mjerenja impedancije uzorka (DUT) RF I-V metodom za male vrijednosti impedancije, desno: pojednostavljena shema spoja za visoke vrijednosti impedancije uzorka.



## 6 Transportna svojstva

U ovom poglavlju pokazat ću rezultate mjerenja linearne i nelinearne vodljivosti, te određivanja polja praga u temperaturnom području 20-300 K. Ova mjerenja su izvršena radi karakterizacije uzoraka i proučavanje utjecaja broja defekata na svojstva prijelaza u VGN stanje, mehanizme linearnog vođenja, te zapinjanje faze. Kako i transportna i dielektrična svojstva ovise o niskoenergetskim pobuđenjima VGN-a i zapinjanju faze na nečistoćama, usporedbom ova dva eksperimenta dobiva se potpunija slika o interakciji VGN-a i nečistoća, ta o dinamici faze i niskoenergetskim pobuđenjima.

Električni transport je mjeren na čistim uzorcima, ozračenim uzorcima s nivoom ozračivanja 2.2-440 ppm, te na dvije vrste dopiranih uzoraka (sa 0.2% i 0.5% Nb). Razmak vanjskih kontakata na uzorku je 4 mm, a među unutarnjim 2 mm. Otpor uzoraka na sobnoj temperaturi kretao se između 30  $\Omega$  i 200  $\Omega$ . Mjerenja širine i debljine uzoraka pokazala su da specifični otpor uzoraka odgovara vrijednostima iz literature (320  $\mu\Omega\text{cm}^{95}$ ) i ne ovisi o nivou ozračivanja ili nivou dopiranja. Mjeren je i otpor uzoraka za vrijeme ozračivanja, koji također nije pokazivao bitne razlike sa nivoom ozračivanja.

Temperaturne ovisnosti linearnog otpora mjerene su na poljima od 10 mV/cm iznad, te 100 mV/cm ispod 60 K. Viši napon je korišten radi visoke razine šuma i velikog termonapona.

Nelinearna vodljivost mjerena je klasičnom DC metodom i pulsnom metodom, ovisno o području temperatura i napona. Na niskim temperaturama, ispod 100 K, pulsna metoda mjerenja je bila ograničena na dugačke pulseve pošto su veliki otpori uzoraka isključili mjerenje osciloskopom. Kako je akvizicija podataka elektrometrom relativno spora, pulsna mjerenja su bila ograničena širinom pulseva iznad 20 ms. Na višim temperaturama koristili smo osciloskop, kojim smo mogli mjeriti kraćim pulsevima ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ). Ovakvom metodom smo mjerili čisti uzorak, te dva ozračena (40 i 180 ppm), dok su ostali uzorci iznad 100 K bili mjereni klasičnom DC metodom. Dopirani uzorci su u ovom području temperatura pokazali linearnost u otporu do granice na kojoj primijećeno grijanje.



Većina mjerenja do 77 K rađena su na uzorcima bez zlatnih kontakata. Ova mjerenja su pokazala iste karakteristike kao i mjerenja koja su izvedena s uzorcima sa naparenim zlatnim kontaktima. Sve nelinearne karakteristike koje će biti prikazane u nastavku poglavlja su mjerene u konfiguraciji 4 kontakta.

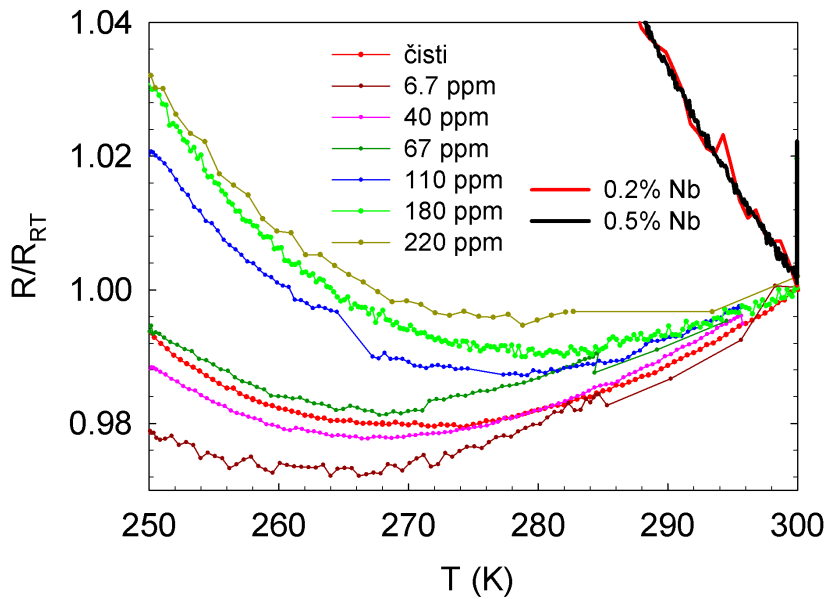
## 6.1 Temperaturna ovisnost linearnog otpora

Otpor na niskim poljima odražava karakteristiku niskoenergetskih pobuđenja nosioca naboja. Vidjeli smo da linearnu vodljivost čistih TaS<sub>3</sub> uzoraka nije moguće karakterizirati jednostavnim modelom vodljivosti čistog poluvodiča, kojeg karakterizira jedinstvena aktivaciono ponašanje u cijelom temperaturnom području, već se na 100 K primjećuje zaravnanje, ispod 50 K javlja se i drugi aktivacioni režim, te VRH vodljivost na najnižim temperaturama (ispod 20 K), slika 14. U ovom dijelu ćemo pokazati na koji način se mijenja temperaturna karakteristika vodljivosti u ozračenim i dopiranim uzorcima. Otpornost na sobnoj temperaturi se ne mijenja s udjelom defekata (kao što smo prije spomenuli). Ovo je utvrđeno mjerenjima dimenzija uzorka pod optičkim mikroskopom i vodljivosti (dopirani), odnosno mjerenjem otpora prije i poslije ozračivanja.

Vrijednost otpora svih uzoraka iznosila je tipično 30  $\Omega$ , a dopiranog sa 0.5% Nb čak i iznad 400  $\Omega$ . Razlog ovako velikoj razlici je taj što su ovi uzorci sintetizirani u puno tanjoj i nepravilnijoj formi nego čisti uzorci ili dopirani sa 0.2% Nb. Vrijednosti otpora uzoraka na 20 K dosezale su vrijednosti od 10 M  $\Omega$  (čisti), pa čak do iznad 1 G  $\Omega$  (dopirani sa 0.2% Nb). Zato su mjerenja na niskim temperaturama u nekim slučajevima vršena sa povećanom pažnjom i dugom odgodom očitavanja nakon puštanja struje, kako bi se napon na uzorku ustabilio radi duge relaksacije izazvane parazitskim kapacitetom između vodova. Npr., za granični slučaj prilikom mjerenja otpora uzorka od 1 G $\Omega$  i parazitskog kapaciteta od 100 nF dobiva se relaksacijsko vrijeme od 100 s. Vrijeme čekanja prije očitavanja potrebno da se dobije greška u očitavanju napona manja od 1% je 5 puta duže, a da se dobije greška od 10% je 2 puta duže od relaksacijskog vremena. Prije svakog očitavanja napona prilikom puštanja struje mjeren je napon kada nema struje. Na višim naponima relaksacijsko vrijeme se skraćivalo, kako je uzorak prelazio dublje u nelinearni režim.

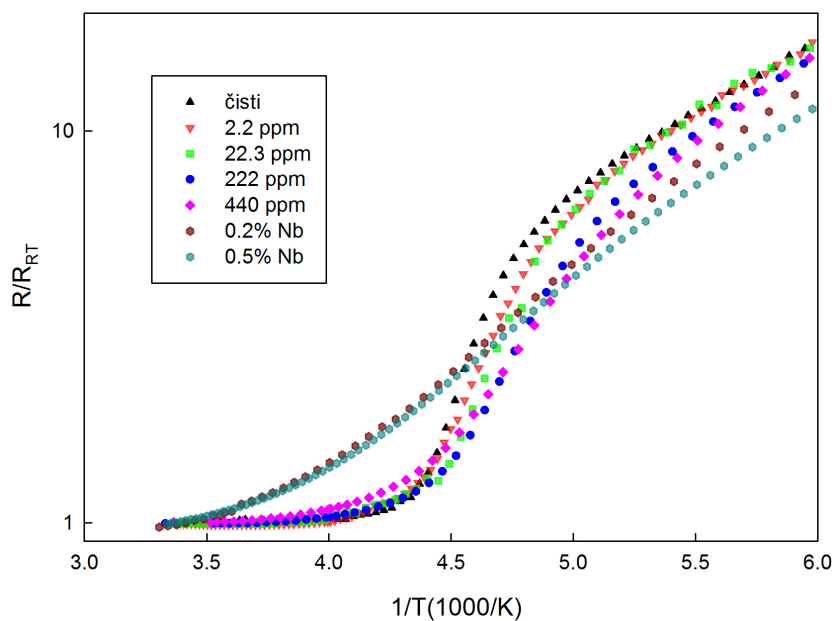
Slika 57 pokazuju otpor iznad temperature prijelaza, oko minimuma  $R(T)$  ovisnosti. Minimum u otporu se javlja na oko 270 K i posljedica je metalnog ponašanja vodljivosti na

višim temperaturama i slabljenja fluktuacija VGN parametra uređenja na nižim temperaturama<sup>17</sup>. Temperatura minimuma ( $T_{\min}$ ) se uvođenjem defekata ne mijenja ispod 110 ppm ozračenosti, dok na 110 ppm ona raste, a minimum je manje izražen, tabela 2. Između nivoa ozračenja 110 i 220 ppm on se u potpunosti gubi, što je opaženo i oba dopirana uzorka. Uzrok ovome bi moglo biti stabiliziranje VGN parametra uređenja (odnosno smanjenje fluktuacija<sup>14</sup>) preko zapinjanja faze na nečistoćama. U dopiranim uzorcima ovaj efekt je puno jače izražen.

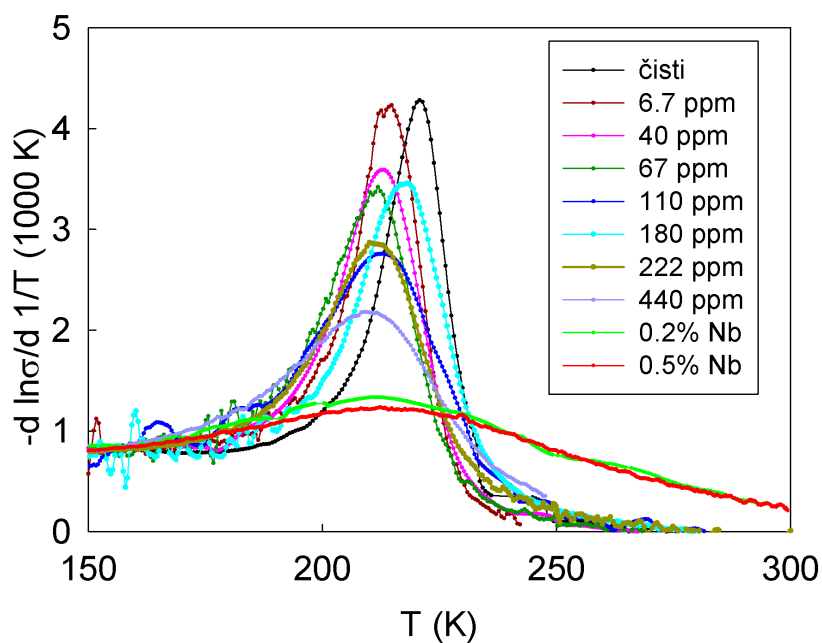


Slika 57 ponašanje minimuma u otporu prije prijelaza sa nivoem i vrstom defekata.

Temperatura prijelaza se snižava nivoem ozračenja i dopiranjem, a sam prijelaz se širi, što je kvalitativno vidljivo već iz otporne krivulje, slika 58. Iz maksimuma logaritamske derivacije otpora mogu se kvantitativno odrediti ove dvije veličine, slika 59. Širina prijelaza je očitana po kriteriju širine krivulje na pola visine maksimuma (FWHM, eng.: Full Width Half Maximum). Temperatura prijelaza u ozračenim i dopiranim uzorcima je uglavnom ista i iznosi 210-213 K, dok je u čistome ona bitno viša i iznosi 221 K. Prijelaz u dopiranim je puno širi (40 K) i niže vrijednosti maksimuma u derivaciji, odnosno VGN prijelaz je blaži nego u ozračenim, što se i direktno vidi i iz temperaturne ovisnosti otpora oko prijelaza.



Slika 58 usporedba ovisnosti otpora o temperaturi na visokim temperaturama za čisti, ozračene i dopirane uzorke.



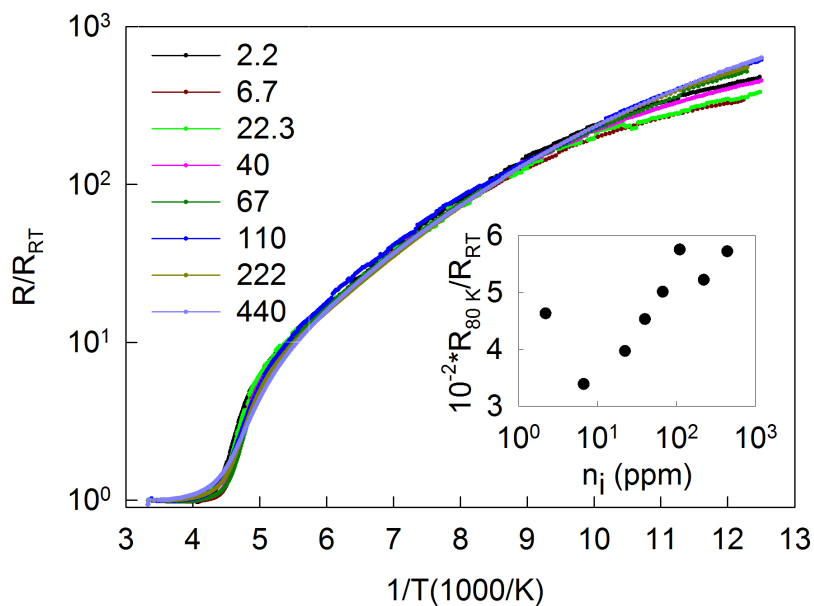
Slika 59 usporedba derivacije logaritma otpora po inverzu temperature za čisti, ozračene i dopirane.

Tabela 2 karakteristika minimuma u otporu između metalnog ponašanja i prijelaza u izolator ( $T_{\min}$  i  $R(T_{\min})/R(300K)$ ), temperatura i širina prijelaza, te aktivaciona energija ispod 50 K ( $\Delta_2$ ).

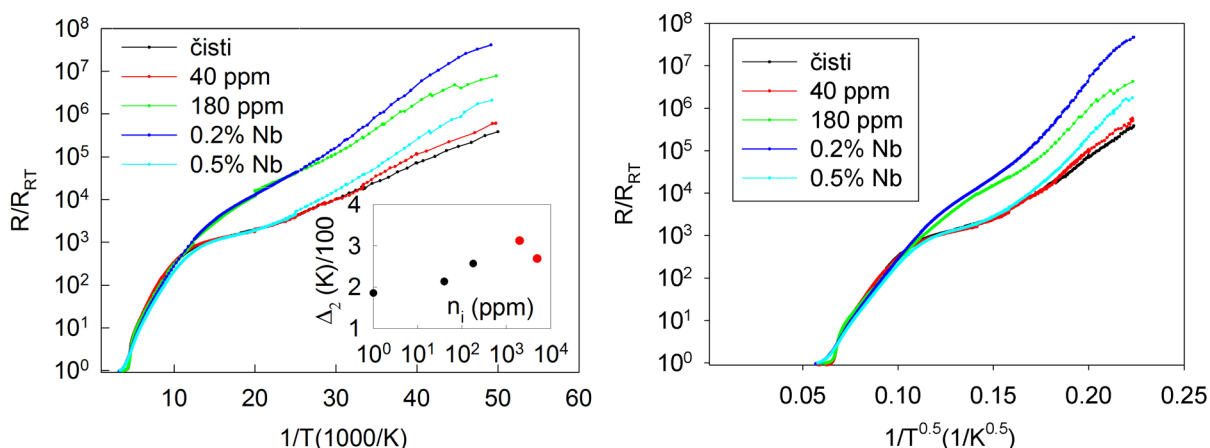
Nivo ozračenja (ppm)/ <u>nivo</u> <u>dopiranja (%)</u>	$T_{\min}$ (K)	$R(T_{\min})/R(300K)$	$T_p$ (K)	Širina prijelaza (K)	$\Delta_2$ (K)
čisti	272±2	0.9805	221	14	186
2.2	274±6	/	217	/	/
6.7	266±2	0.9805	213	15	/
22	282±2	/	218	/	/
40	267±1	0.9830	213	18	213
67	267±1	0.9830	211	20	/
110	277±2	0.9900	212	27	/
180	280±1	0.9900	217	20	257
220	>300	/	211	22	/
440	>300	/	210	32	/
<u>0.2</u>	>300	/	212	51	312
<u>0.5</u>	>300	/	213	52	270

Bez obzira na nivo defekata svi uzorci na temperaturama iznad 100 K imaju istu aktivacijsku energiju od 800 K, slika 60. Aktivacioni režim koji se uspostavlja ispod 50 K karakteriziran je nižom aktivacionom energijom ( $\Delta_2$ ) koja raste nivoom ozračenja, slika 61- lijevi panel. Kod dopiranih uzoraka  $\Delta_2$  je viša za uzorak sa 0.2% Nb. Područje zaravni u  $R(T)$  karakteristici (50-100 K) u ozračenim uzorcima s većim brojem defekata se potiskuje. To se najjasnije vidi iz omjera otpora na 80 K i sobne temperature u ovisnosti o nivou ozračenja, kako je prikazano u umetku slike. U dopiranom uzorku sa 0.5% Nb zaravan je ista kao i kod čistog uzorka, a za uzorak s 0.2% Nb je bitno potisnuta (više nego za bilo koji ozračeni).

Kako uzorci nižeg poprečnog presjeka slijede jedinstveno VRH ponašanje u već ispod prijelaza (odjeljak 4.5.3), kao i vodljivost u smjeru okomitom na lance, a naša mjerenja pokazuju brisanje područja zaravni, testirali smo naše rezultate na VRH ponašanje, slika 61- desni panel. Vidi se da podaci ne slijede jedinstveno VRH ponašanje.



Slika 60 RT karakteristika samo ozračenih uzoraka. U umetku slike je prikazan omjer otpora na 80 K i sobnoj temperaturi u ovisnosti o broju defekata.



Slika 61 Lijevo: temperaturna ovisnost otpora čistoga, ozračenih i dopiranih uzorka na cijelom temperaturnom području. U umetku je prikazana izračunata niskotemperaturna aktivaciona energija ( $\Delta_2$ ) u ovisnosti o udjelu defekata. Crvenim kružićima su prikazani dopirani uzorci sa koordinatama na apscisi: 2000 i 5000 ppm. Desno: isti podaci u prikazu  $R-1/T^{0.5}$ .

## 6.2 Nelinearna vodljivost i polje praga

Prijašnji rezultati mjerenja<sup>55</sup> pokazuju da je polje praga čistog uzorka iznad 160 K približno konstantno, dok ispod 160 K ima kompleksnije ponašanje sa karakterističnim minimumom na oko 110 K, slika 13. Ispod 100 K postoje dva polja praga, od kojih je polje koje se javlja već na visokim temperaturama više i raste eksponencijalno sa sniženjem temperature, a niže polje ima linearnu temperaturnu ovisnost (odlomak 4.1.2). Oko višeg polja praga promjena vodljivosti je više izražena nego oko nižeg polja praga, što je moguć efekt zapinjanja solitona na nečistoćama ili eventualno brzog grijanja na skalama ispod 1 ms.

Pulsnim mjerenjima i osciloskopom ispod 100 K nismo mogli mjeriti radi premalog otpora osciloskopa ( $1\text{ M}\Omega$ ) u odnosu na otpor uzorka. Zato smo na niskim temperaturama mjerili isključivo elektrometrom unutrašnjeg otpora oko  $10^{14}\ \Omega$ , što je predstavljalo ograničenje duljine pulseva na vrijednosti iznad 10 ms. Također, radi jednostavnosti eksperimenta koristili smo pretežno strujni izvor. Svi prikazani rezultati su dobiveni korištenjem strujnog izvora, dok smo naponski izvor koristili tek za testiranje nelinearnosti dopiranih uzoraka iznad 100 K, kao što ćemo komentirati kasnije. Grijanje u pulsним mjerenjima je prepoznato kao relaksacioni pad napona ili relaksacioni rast struje (zavisno o korištenoj metodi mjerenja), dok je u istosmjernim mjerenjima ono prepoznato ukoliko postoji kvadratična  $G(E)$  ovisnost.

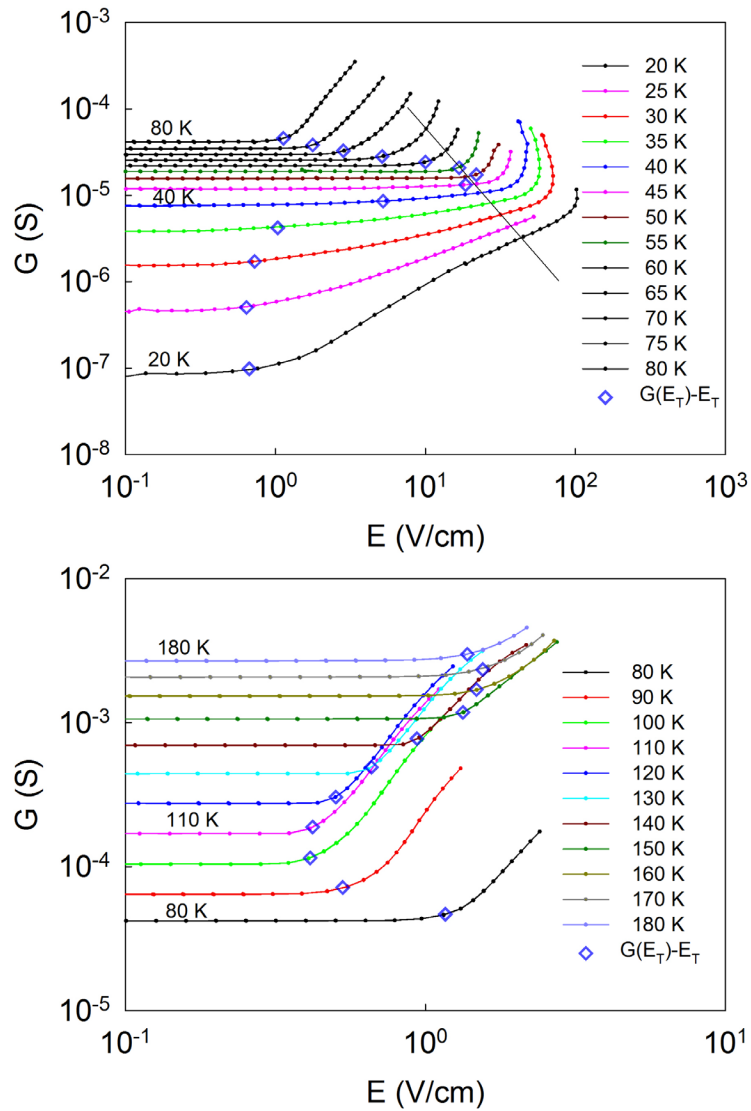
Svi rezultati koji će biti prikazani u ovom poglavlju dobiveni su metodom mjerenja sa 4 kontakta. Iz nelinearnosti je korisno izvući omjer vodljivosti na dvostrukom (ili n-terostrukom) polju praga i linearne vodljivosti, a pokazano je i da nelinearna vodljivost u  $\text{TaS}_3$  slijedi isto temperaturno ponašanje kao i linearna vodljivost iznad 100 K i ispod  $50\text{ K}^{96}$ . Kako je logaritamska skala najpogodnija za očitavanje omjera, nelinearnost za sve uzorke prikazana je u log-log skali vodljivosti i polja. To je ujedno učinjeno i radi ograničenja rezultata mjerenja, koji rijetko uključuju polja dvostruko većih od  $E_T$ . Za iste nagibe krivulja iznad  $E_T$  ovi omjeri su isti. Ujedno na taj način možemo prikazati nelinearnost preko čitavog mjerenog temperaturnog područja i područja polja. No, iz log-log skale nije uvijek moguće zaključiti da li postoji konačno polje praga, odnosno da li nelinearnost postoji već na najnižim mjerenim poljima. Npr, funkcija  $y_0+a*x$  u log-log skali ima koljeno, a ustvari nelinearnost počinje već od  $x=0$ . Zato će biti prikazane nelinearne karakteristike i na linearnoj skali za nekoliko temperatura i uzoraka.

Kako će biti pokazano kasnije, postoje dvije vrste nelinearnosti u dva temperaturna područja (npr. slika 62), a polje praga ima maksimum na 50 K, temperaturi koja razdvaja ova područja (slika 70). Radi toga ćemo u danjem tekstu područje temperatura ispod 50 K zvati niskotemperaturno područje, a iznad 50 K visokotemperaturno.

### *Čisti uzorci*

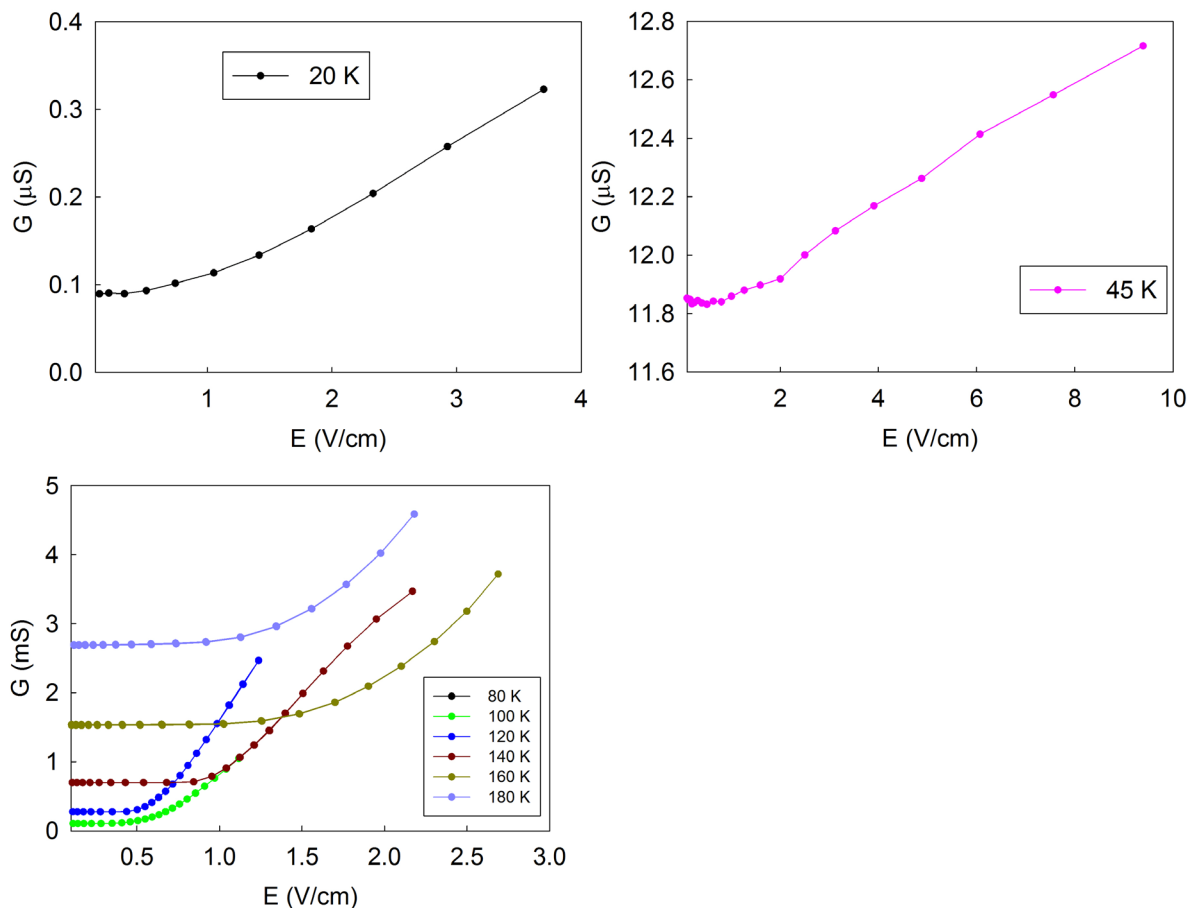
Slika 62 prikazuje rezultate mjerenja na čistim TaS<sub>3</sub> uzorcima. Na malim poljima vodljivost je konstantna, a iznad određene vrijednosti polja,  $E_T$ , počinje rasti. Ovaj rast je mnogo slabije izražen na temperaturama nižim od 50 K, kao što je to vidljivo iz linearnog prikaza, slika 63. Na oko 50 K vodljivost je linearna do vrijednosti polja na kojoj se počinju javljati efekti grijanja. Utjecaj grijanja je procijenjen iz  $\Delta G(P)$  ( $\Delta G(P)=G(P)-G(0)$ ) krivulja, gdje je  $G$  vodljivost uzorka, a  $P$  snaga grijanja. U slučaju da je primijećena linearna promjena vodljivosti sa snagom, ta je nelinearnost pripisana grijanju. Zbog toga smo temperaturno područje podijelili na visokotemperaturno iznad i niskotemperaturno ispod 50 K.

Na niskim temperaturama opaženo je samo jedno polje praga na istoj temperaturi, za razliku od prijašnjih mjerenja, koja pokazuju dva različita režima nelinearnosti u različitim poljima. Razlog što nismo uočili dodatnu nelinearnost na višim poljima je grijanje. Na niskim temperaturama nelinearnost je slabo izražena, što je u skladu sa niskotemperaturnom nelinearnošću iznad nižeg polja praga iz reference [55]. Prikaz nelinearnosti na linearnoj skali pokazuje da nelinearnost postoji već i na najnižim poljima, što je u skladu sa VRH vođenjem struje<sup>80</sup>, slika 63. Zato je problem u definiranju polja praga. Odredit ćemo ga iz standardnog postupka u kojem se za polje praga uzima ono polje na kojem vodljivost poraste za 10%. Osim što je na nižim poljima relativni nivo šuma u naponu viši, povećanje apsolutnog nivoa šuma na niskim temperaturama dodatno povećava nepreciznost mjerenja vodljivosti oko polja praga. Ovaj efekt u kombinaciji sa slabom nelinearnošću otežava utvrđivanje niskotemperaturnog polja praga. U daljnjem tekstu jakost nelinearnosti se odnosi na brzinu rasta vodljivosti iznad polja praga.



Slika 62 Gore: nelinearni otpor čistog TaS<sub>3</sub> uzorka između 20 i 80 K, te 80 i 180 K (dolje). Ravna crna linija na gornjoj slici označava liniju konstantne snage grijanja ( $R \sim V^2$ ). Šuplji simboli označavaju  $G(E_T, T)$  ovisnost.





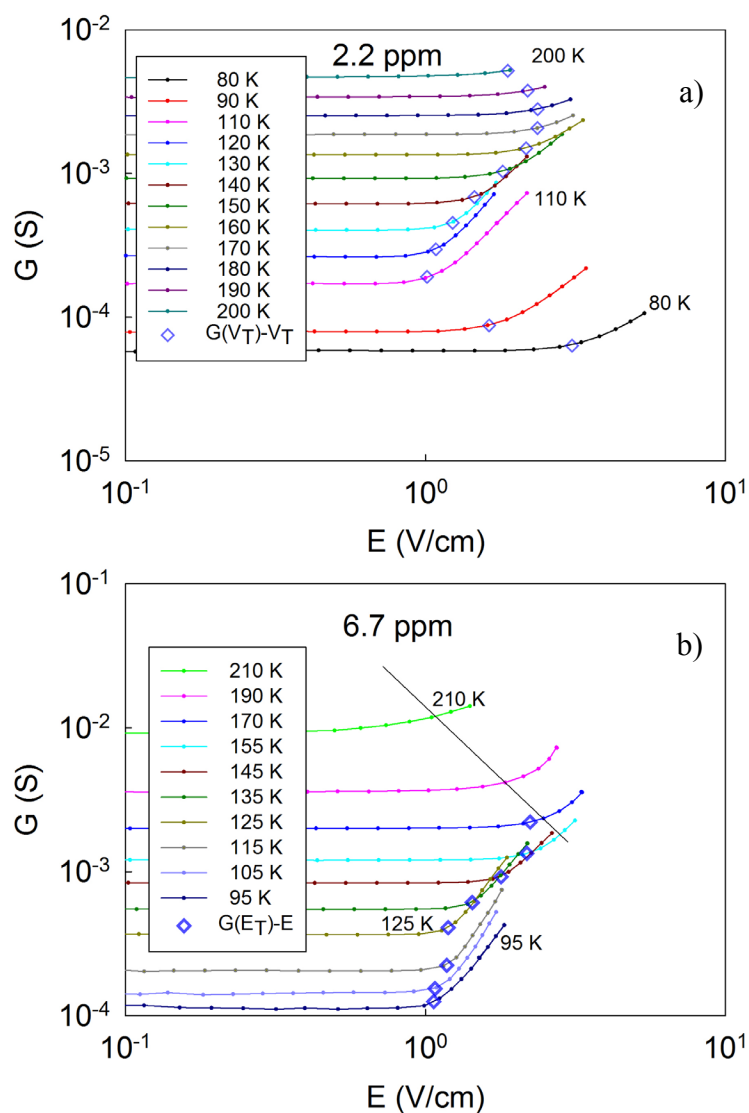
Slika 63 Nelinearne karakteristike u  $G(E)$  prikazu na linearnoj skali za nekoliko temperatura.

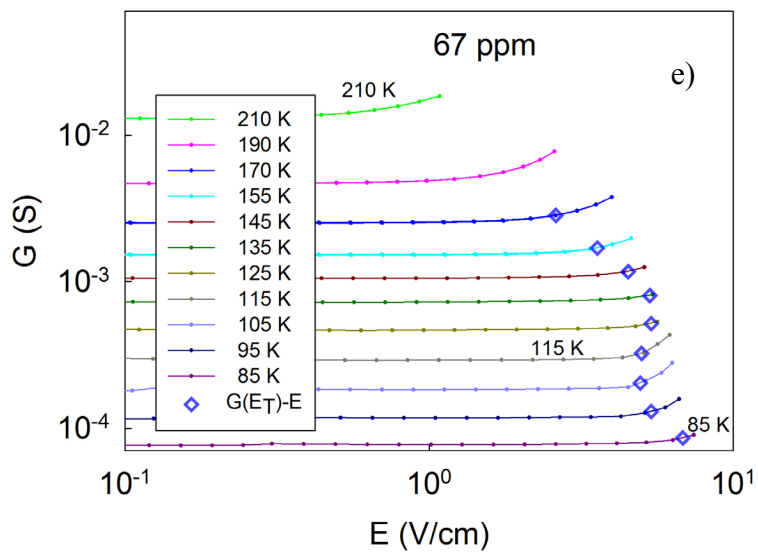
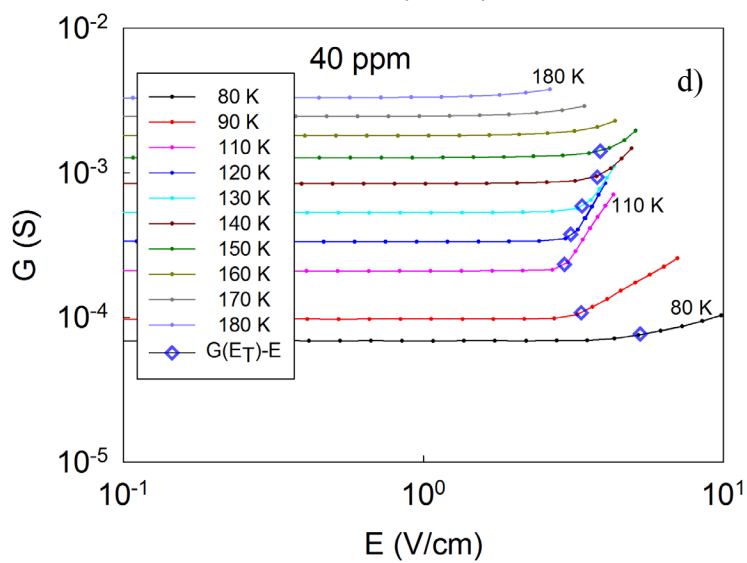
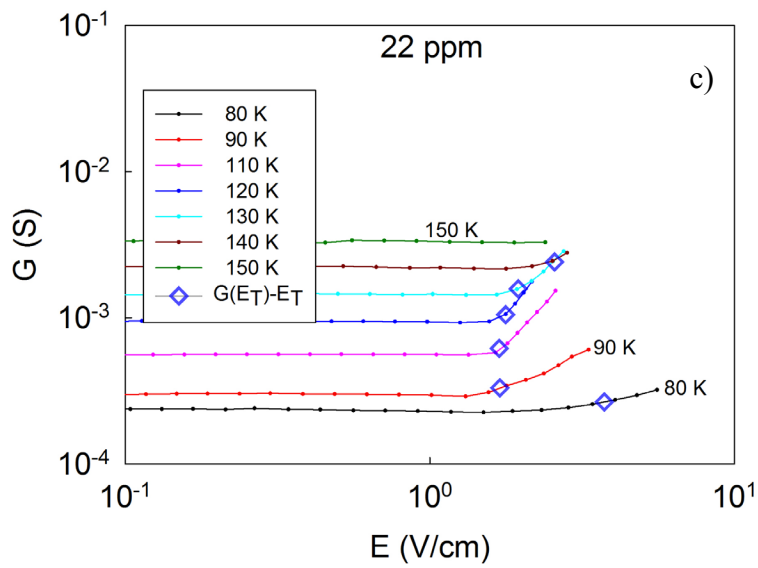
Na višim poljima, umjesto opažanja druge nelinearnosti, opaža se nagla promjena vodljivosti koja upućuje na grijanje. Naime, eksperimentalni rezultati na nekim temperaturama (30-40 K) pokazuju da vodljivost na najvišim strujama toliko poraste da napon počinje padati, što efektivno odgovara negativnom diferencijalnom otporu. U prijašnjim mjerenjima ovakav efekt je primijećen isključivo na uzorcima sa kratkim razmakom između naponskih kontakata (usporedivo sa duljinom domene)<sup>39</sup>. Ovakva nelinearnost primijećena je i u pulsним mjerenjima na istim poljima, no bez popratne relaksacije, kakvu bi očekivali u slučaju grijanje za vrijeme pulsa. Ovo je moguća posljedica brze dinamike grijanja na niskim temperaturama, koje elektrometar ne može pratiti. Poboľšanjem eksperimentalnog postava uzrok ovog efekta trebao bi biti jasniji. Dijelovi nelinearnih karakteristika koji pokazuju ovakvo ponašanje neće se analizirati u disertaciji.

Na višim temperaturama nelinearnost je jača, a sam prijelaz u nelinearni režim vodljivosti uži. Polje praga je time moguće preciznije odrediti. Karakteristični minimum u polju praga na 100-110 K je jasno istaknut. Cjelokupno temperaturno ponašanje polja praga je u skladu sa starijim rezultatima<sup>56</sup>.

## Ozračeni uzorci

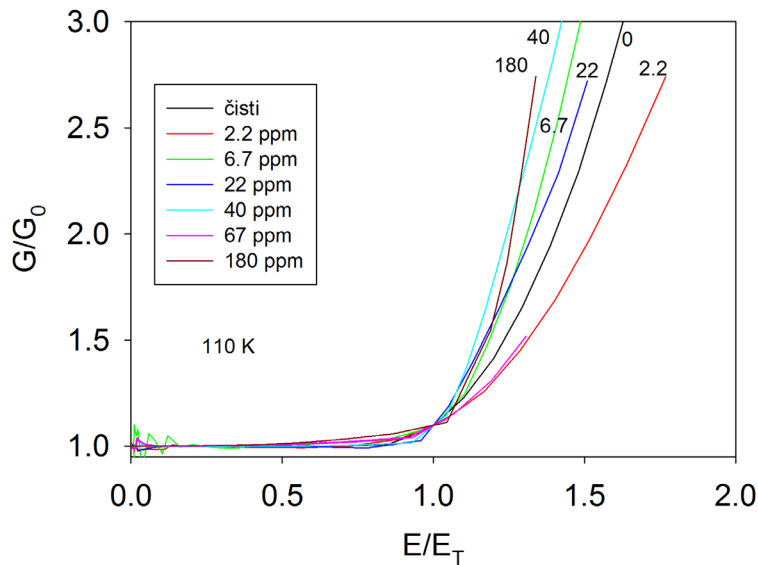
Rezultati mjerenja nelinearne vodljivosti u ozračenim uzorcima prikazani su također u logaritamskoj skali, slika 64. Većina ozračenih uzoraka mjerena je klasičnom DC metodom iznad 80 K jer su mjerenja izvršena u vrijeme kada pulsna tehnika još nije bila razvijena, a CCR još nije bio u pogonu. Na višim temperaturama (oko 200 K) javio se problem grijanja radi smanjenja otpora uzorka. U slučaju da je primijećena linearna promjena vodljivosti sa snagom, onda polje praga na toj temperaturi nije određivano.





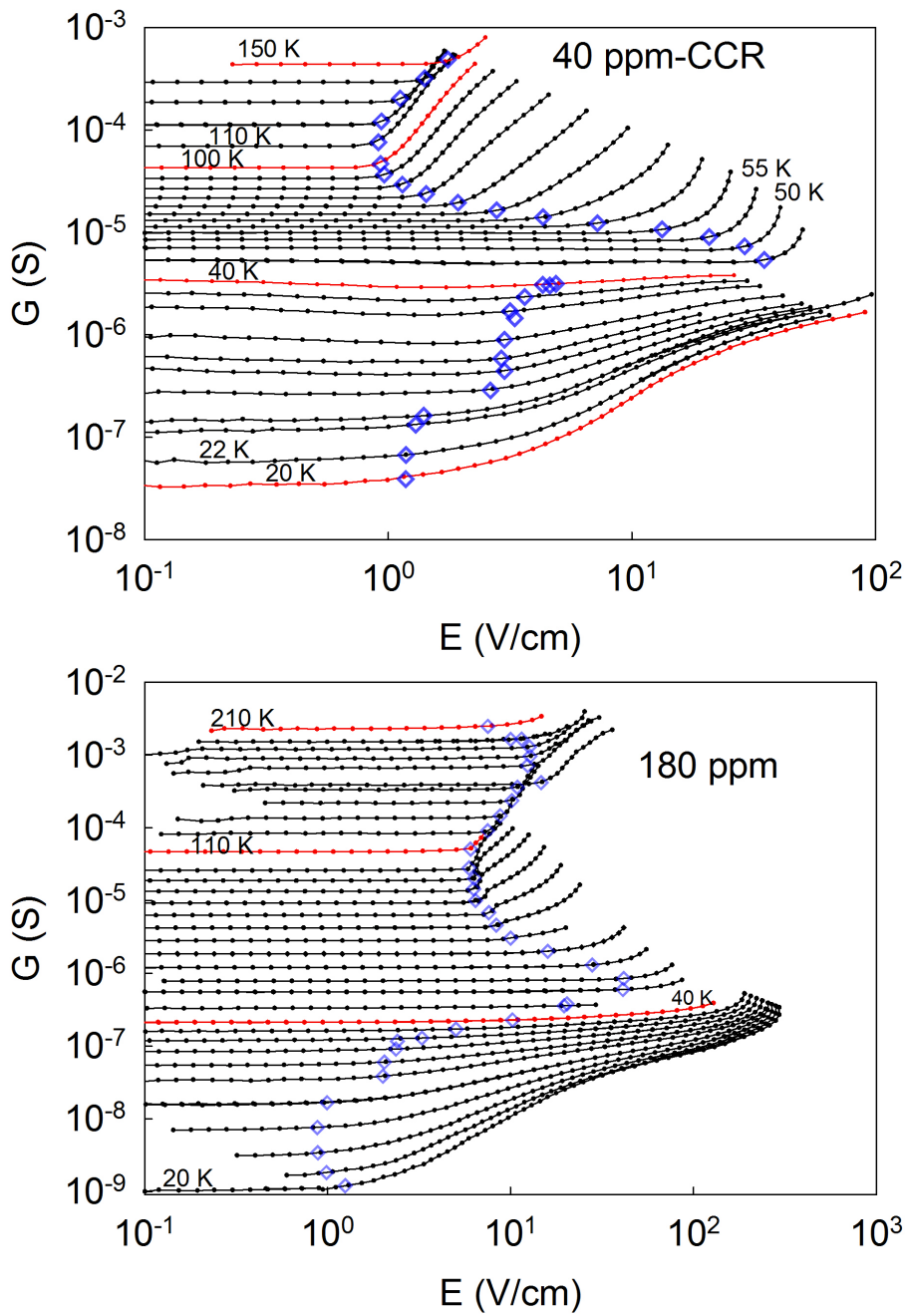
Slika 64 a)-e) krivulje nelinearnosti ozračenih uzoraka na temperaturnom području iznad tekućeg dušika (nivo ozračenosti označen na pojedinom grafu).

Iz nelinearnih karakteristika je jasno da se povećanjem doze zračenja polje praga povećava. No, jakost nelinearnosti se bitno ne mijenja povećanjem ozračenosti. Slika 65 pokazuje normalizirane vodljivosti u ovisnosti o normaliziranom električnom polju za više nivoa ozračenja na 110 K. Obje veličine su normalizirane na linearnu vodljivost, odnosno polje praga. Rezultati pokazuju da ne postoji korelacija između jakosti nelinearnosti i nivoa ozračenosti.

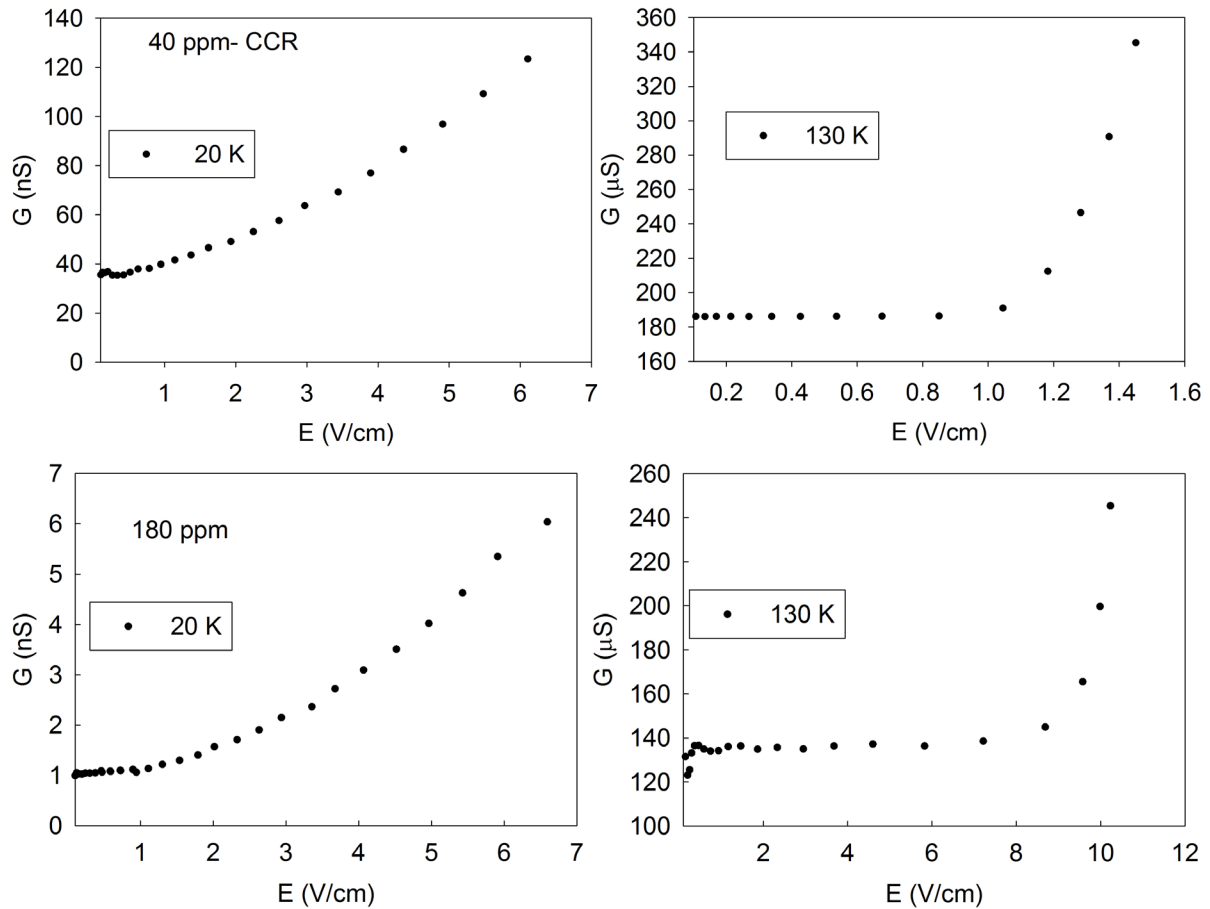


Slika 65 normalizirana vodljivost u ovisnosti o normaliziranom polju (s obzirom na  $G_0$  i  $E_T$ ) na 110 K za više ozračenih uzoraka. Nivo ozračenosti je označen uz svaku krivulju, radi jasnoće.

Nakon što je pulsna tehnika mjerenja otpora razvijena, ostala su samo dva ozračena uzorka (sa 40 i 180 ppm defekata), koja su mjerena u cijelom temperaturnom području, slika 66. Time je upotpunjena slika na kompletno temperaturno područje za ozračene uzorke. No, nelinearne karakteristike na dva ozračena uzorka nivoa ozračenosti od 40 ppm se ne slažu. Jedan od ovih uzoraka je mjereno prije, a drugi nakon što je pulsna metoda razvijena. Kako novija mjerenja uključuju i niske temperature, a starija ne, radi potpunosti će biti prikazani rezultati mjerenja na oba uzorka. Pretpostavljamo da je drugi uzorak krivo ozračen, te da je stvarni nivo ozračenja niži, a sudeći po iznosu polja praga iznosi 1-10 ppm, slika 70. Ovaj uzorak je u grafovima označen oznakom „40 ppm-CCR“.



Slika 66 krivulje nelinearnosti na potpunom temperaturnom području dva ozračena uzoraka. Umjesto legendi označeno je samo nekoliko temperatura radi boljeg snalaženja. Šuplji simboli prikazuju određena polja praga i vrijednosti vodljivosti na istima.



Slika 67 Nelinearne karakteristike u  $G(E)$  prikazu na linearnoj skali za dvije temperature (podijeljeno horizontalno) i dva nivoa ozračenja (podijeljeno vertikalno).

Linearni prikaz nelinearnosti pokazuje da je za ozračeniji uzorak niskotemperaturna nelinearnost jasnije izražena, ali u oba uzorka nelinearnost počinje od jako niskih polja, slika 67. Iz logaritamskog prikaza može se zaključiti da oba ozračenja uzorka imaju otprilike isti udio nelinearne komponente vodljivosti u granici visokih polja (ne gledajući dio krivulja koji ima brzi uspon na visokim poljima radi grijanja).

#### *Dopirani uzorci*

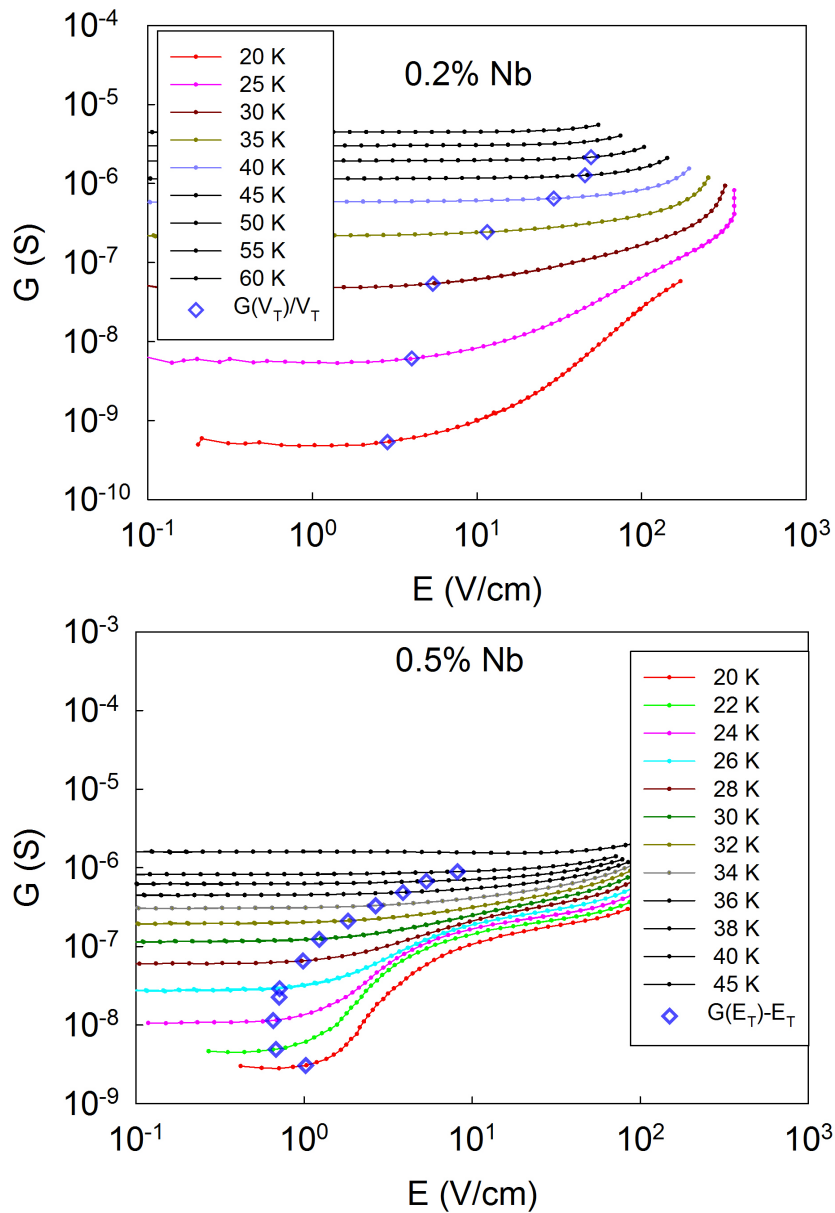
Nelinearna vodljivost dopiranih uzoraka izmjerena je samo u niskotemperaturnom području ispod 50 K. Mjerenja na višim temperaturama pokazala su da je vodljivost linearna do vrlo visokih polja od 200 V/cm iznad kojih dolazi do grijanja uzorka.

Vodljivost dopiranih uzoraka iznad 100 K na visokim poljima mjerena je u početku strujnim, a kasnije i naponskim izvorom, kako je objašnjeno u poglavlju 5.2.1. Razlike u izmjerenim vrijednostima vodljivosti, kao i vremenski odziv tijekom pulsa, jasan su pokazatelj grijanja na visokim poljima. Vrijeme porasta napona bez dodatnog

kompensacijskog kondenzatora prilikom mjerenja naponskim izvorom je bilo oko 10-ak  $\mu\text{s}$ . Dodavanjem ovog kondenzatora paralelno otporniku za mjerenje struje uspjeli smo smanjiti vrijeme porasta koristeći metodu mjerenja otpora sa 2 kontakta, no javio se problem oscilacija na kratkim vremenskim skalama efektivnog RLC kruga (induktivitet dolazi uglavnom od žica). Ovaj efekt je odozdo ograničio vremensku skalu na kojoj smo mogli promatrati efekte grijanja na 2  $\mu\text{s}$  (skala na kojoj se uguše oscilacije). Također, sva 4 kontakta uzorka međusobno su spojeni preko parazita, a i svaki posebno sa masom. Zato nije bilo moguće na pisani način postići da napon na svakom dijelu uzorka bude jednak konačnom, odnosno da nema vremenske dinamike.

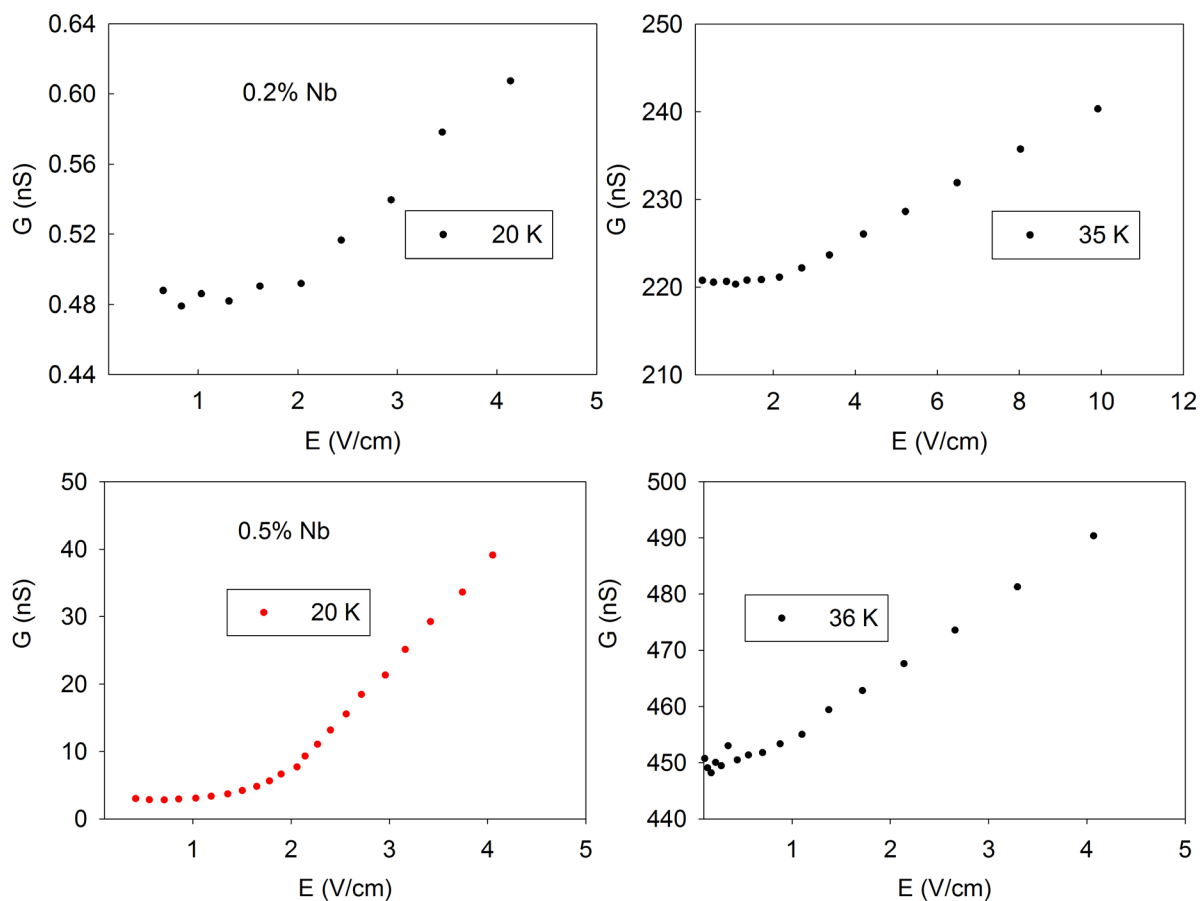
Unatoč ovako kratkim naponskim pulsevima u režimu mjerenja sa 2 kontakta, nelinearnosti u vodljivosti nisu opažene za dopirane uzorke iznad 50 K. Najviša polja na kojima nije primijećeno grijanje iznosila su 200 V/cm. Na temelju ovakvog opažanja zaključujemo da postoji osnovana indicija da na ovom temperaturnom području ne postoji nelinearnost u dopiranim uzorcima ili je ona dovoljno slabo izražena da je nismo uspjeli uočiti. Također postoji mogućnost da nelinearnost ipak postoji, ali je polje praga prebačeno na puno više vrijednosti. Dodatno poboljšanje metode moglo bi se postići stavljanjem samo 2 kontakta na uzorak i kvalitetnim ožičavanjem koaksijalnim kablovima kako bi se smanjili parazitski kapaciteti.

Nelinearne karakteristike u logaritamskom prikazu pokazuju otprilike isti udio nelinearnog dijela vodljivosti u granici visokih polja, slika 68. Također, uzorku sa višim nivoom dopiranja prijelaz u nelinearni režim nešto jasnije definiran, što je naročito vidljivo iz linearnog prikaza, slika 69.



Slika 68 krivulje nelinearnosti u niskotemperaturnom području dva dopirana uzorka. Šuplji simboli prikazuju određena polja praga i vrijednosti vodljivosti na istima.

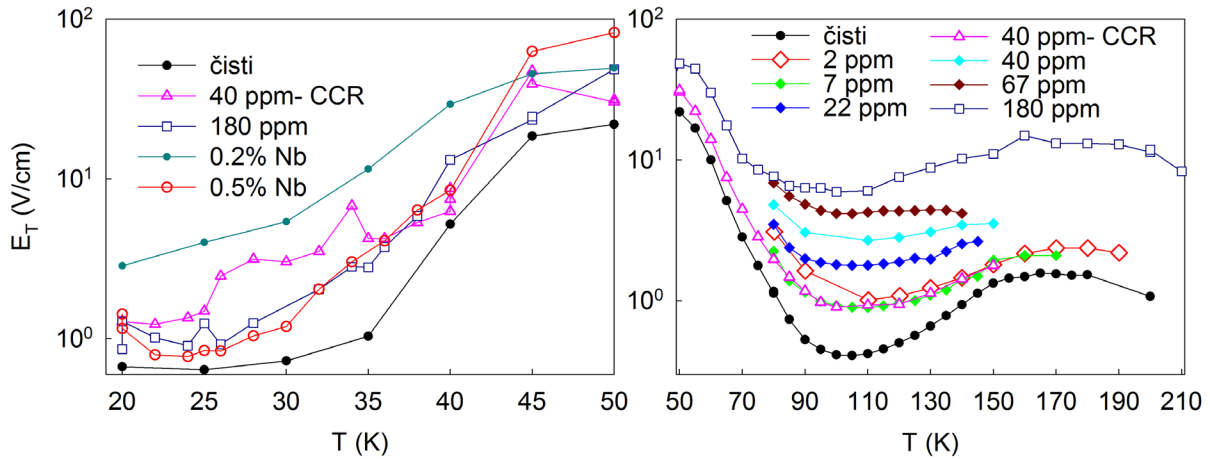




Slika 69 Nelinearne karakteristike u  $G(E)$  prikazu na linearnoj skali za dvije temperature i dva nivoa dopiranja.

### *Polja praga*

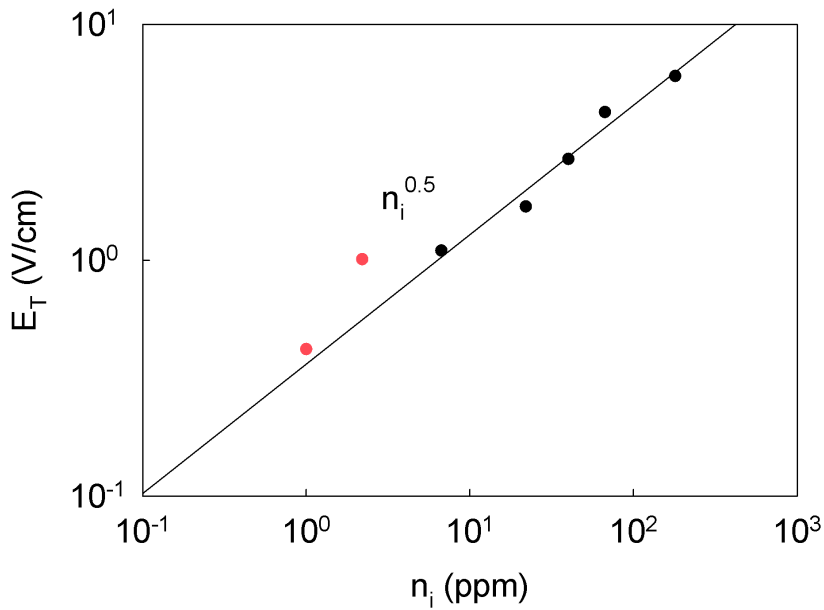
Slika 70 prikazuje polja praga, određenih iz mjerenja nelinearne vodljivosti čistog, dopiranih i ozračenih uzoraka, u dva odvojena temperaturna područja ispod i iznad 50 K, s obzirom na kvalitativno različito ponašanje nelinearne vodljivosti u ta dva područja. Niskotemperaturna nelinearnost je relativno neosjetljiva na broj kristalnih defekata, bilo oni u obliku niobijevih dopanada, bilo u obliku intersticija i vakancija koje nastaju prilikom ozračivanja. U ovom temperaturnom području  $E_T$  raste sa temperaturom i najniže je u čistom uzorku. Sustavnu promjenu  $E_T$  sa povećanjem broja defekata nije moguće jasno utvrditi na temelju rezultata analize koja vrijednost  $E_T$  nalazi iz povećanja vodljivosti za 10 %, a najveća razlika od uzorka do uzorka je ispod reda veličine. Ovakvo zapažanje vrijedi bez obzira da li gledali posebno dopirane i ozračene uzorke ili ne. U sljedećem odjeljku modificiranom analizom za nelinearno vođenje VRH-om pokazat ćemo da zapravo ne postoje bitne razlike u polju na kojem nelinearni dio vodljivosti relativno poraste na otprilike 50 % svoje vrijednosti.



Slika 70 polja praga čistoga uzorka, te ozračenih i dopiranih uzorka na niskim temperaturama (lijevo) i visokim temperaturama (desno).

Utjecaj ozračivanja na visokotemperaturnu nelinearnost je takvo da pomiče  $E_T$  na više vrijednosti, dok je utjecaj dopiranja takav da nelinearnost najvjerojatnije ne postoji ili je polje praga ekstremno visoko. Ovo predstavlja jednu od glavnih razlika između dopiranih i ozračenih uzoraka. Omjer lokalnog maksimuma (na 170 K) i minimuma u polju (na 110 K) ne mijenja se ozračivanjem, sudeći iz pulsni mjerenja. No, mjerenja u istosmjernom polju pokazuju smanjenje ovog omjera. Ovako oprečni rezultati su moguća posljedica pogreške u određivanju polja praga iz istosmjernih mjerenja radi efekata grijanja iznad 130 K, koje nismo uspjeli izdvojiti u analizi. Najveće odstupanje nastaje za više nivoe ozračivanja, gdje su efekti grijanja izraženiji radi povećanja  $E_T$ -a. S obzirom da  $E_T$  za čisti uzorak i za uzorak s najvećom razinom ozračivanja ima gotovo istu temperaturnu ovisnost, može se zaključiti da unošenje defekata ozračivanjem samo povećava iznos  $E_T$ .

Slika 71 pokazuje ovisnost  $E_T$  o koncentraciji defekata na 110 K, na kojoj  $E_T$  ima minimum i za koju postoje eksperimentalni podaci za sve razine ozračivanja. Iznad 7 ppm  $E_T$ - $n_i$  ovisnost slijedi zakon potencije sa eksponentom 0.5 (i pogreškom  $\pm 0.05$ ), što se ne slaže ni sa jednim opisanim mehanizmom zapinjanja. Iznad 100 K ovaj eksponent je konstantan.



Slika 71 ovisnost polja praga o koncentraciji defekata na 110 K. Čisti uzorak je uveden u graf simbolično sa koncentracijom defekata 1 ppm. Crvene točke su izuzete iz prilagodbu na zakon potencije koji je označen crnom linijom.

### 6.2.1 Analiza niskotemperaturne nelinearnosti

Kako niskotemperaturna nelinearnost počinje već na niskim poljima i po obliku se bitno razlikuje od visokotemperaturne, napravljena je analiza ove nelinearnosti modelom skokova varijabilnog doseg (VRH) za dva ozračena i jedan dopirani uzorak. Iako je jednodimenzionalno VRH ponašanje vodljivosti na niskim poljima primijećeno ispod 20 K<sup>56</sup>, rezultate nelinearne vodljivosti smo testirali na VRH doprinos na širem području polja, kao što i autori rada [55] predlažu da ovaj nelinearni doprinos vodljivosti dolazi. Ovaj doprinos teoretski su opisali Apsley i Hughens<sup>80</sup>, koji su na niskim poljima pokazali da postoje dva doprinosa vodljivosti varijabilnim preskocima: standardni VRH doprinos vodljivosti koji ne ovisi o polju, te doprinos koji raste sa kvadratom polja. Na najvišim poljima vodljivost blago pada prema zakonu potencije (potencija za 3D slučaj iznosi -1/4).

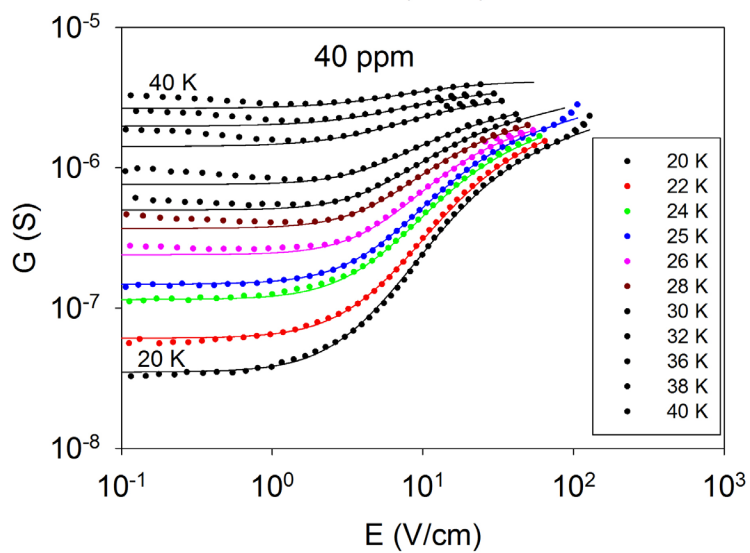
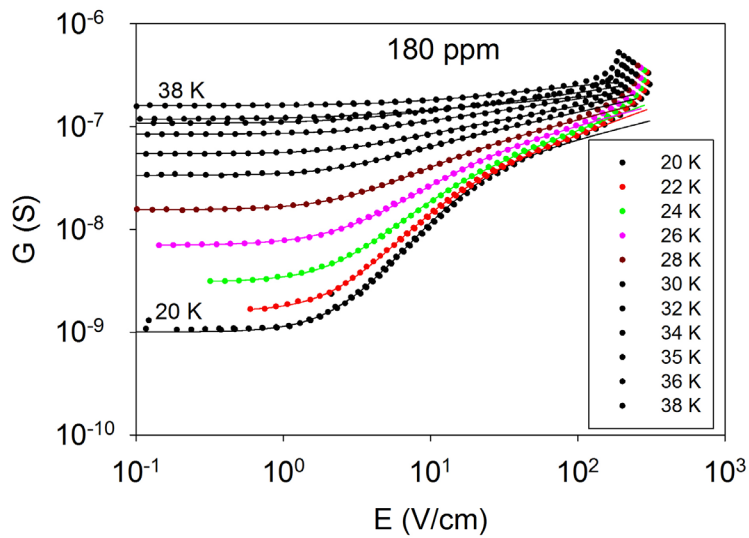
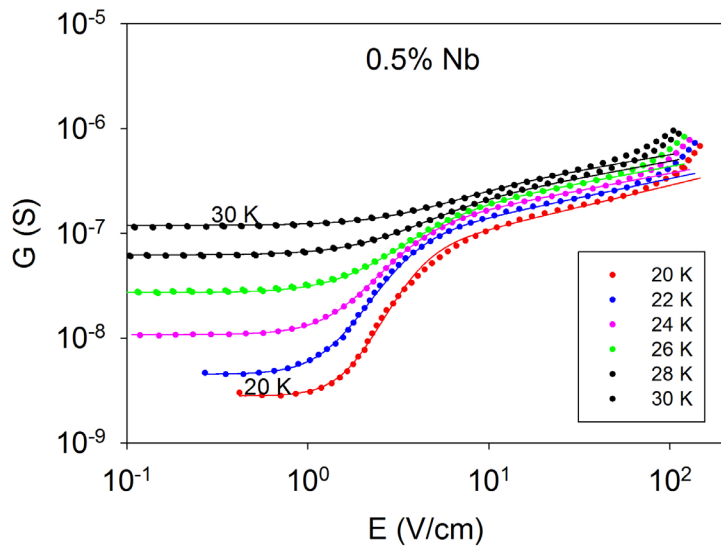
Provedena su detaljna mjerenja u koracima od 2 K sa dva ozračena i jednim dopiranim uzorkom na niskim temperaturama kako bi mogli detaljnije ispitati rezultate mjerenja. Složenu funkciju opisanu u referenci [80] zamijenili smo jednostavnom funkcijom sa općenitim eksponentima: na niskim poljima općenito slijedi zakon potencije  $E^{b+b1}$ , a na visokim poljima  $E^{b1}$  na način:

$$G(E) = G_0 + \frac{\Delta G}{1 + \left(\frac{E_0}{E}\right)^b} \left(\frac{E}{E_0}\right)^{b_1} \quad (152)$$

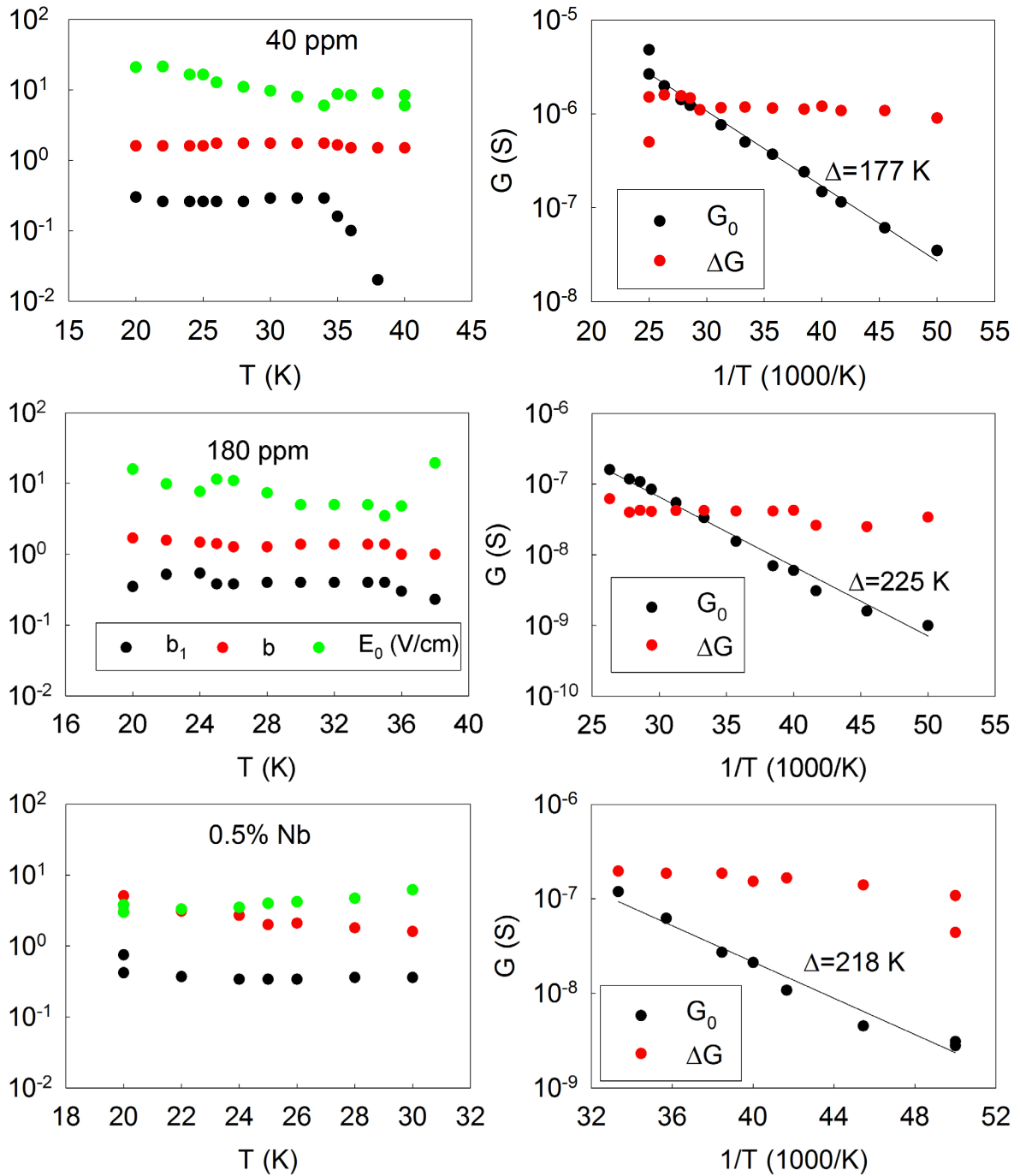
EkspONENT  $b_1$  je uveden radi vodljivosti na visokim poljima, gdje je primijećeno odstupanje od ponašanja opisanog u modelu (zaravan na visokim poljima i blagi pad nakon toga). Na najvišim poljima, oko 100 V/cm se javlja nova nelinearnost, koja je najvjerojatnije posljedica grijanja. Krivulje prilagodbe dobro se slažu sa rezultatima do oko 30-50 K. Iznad tih temperatura udio amplitude nelinearnog dijela postaje manji od linearnog ( $\Delta G/G_0 < 1$ ), slika 72. Uzorak sa nominalno 40 ppm defekata pokazuje neobičan pad vodljivosti na niskim poljima, a nakon toga očekivan rast na višim. Podaci su prilagođavani uz odbacivanje vrijednosti na niskim poljima.

Parametar prilagodbe  $b_1$  je većinom mali, pa je ponašanje na niskim temperaturama uglavnom određeno sa parametrom  $b$ , koje pokazuje slaganje sa teoretskim opisom, koji predviđa  $b=2$  i uglavnom ne ovisi o temperaturi, slika 73. Parametar  $E_0$  se može otprilike procijeniti iz  $G(E)$  karakteristike kao polje na kojem je promjena vodljivosti maksimalna.  $E_0$  ne mijenja sa temperaturom i poprima vrijednost od oko 10 V/cm za sva tri uzorka. Parametar  $G_0$  (linearna vodljivost) pokazuje aktivaciono ponašanje sa aktivacionom energijom od oko 200 K.

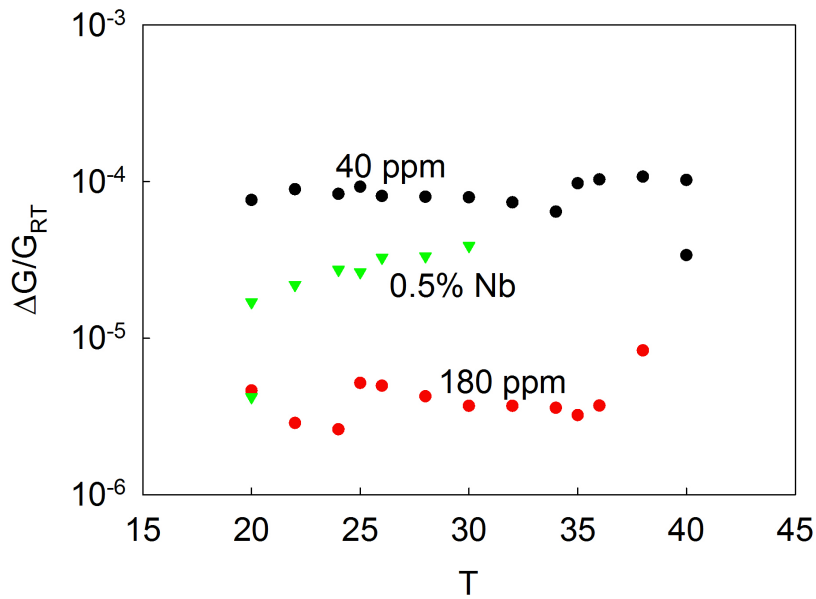
Parametar  $\Delta G$  je približno amplituda nelinearne vodljivosti. Ova komponenta je približno ista kao i linearna vodljivost na 30 K za sva tri uzorka, a normalizirana na vodljivost na sobnoj temperaturi ona je najviša u ozračenom uzorku sa 40 ppm defekata, dok je najslabija u uzorku sa 180 ppm defekata, slika 74. Zašto su  $\Delta G$  i  $G_0(30 \text{ K})$  otprilike isti, u ovom trenutku nije jasno.



Slika 72 prilagodba niskotemperaturne nelinearnosti triju uzoraka na izraz (152). Prilagodbe su predstavljene punim linijama, a originalni podaci kružićima.



Slika 73 Parametri prilagodbe niske temperaturne nelinearnosti triju uzoraka na izraz (152).  
 Legende svih panela na lijevoj strani odgovaraju onoj za uzorak od 180 ppm ozračenosti.

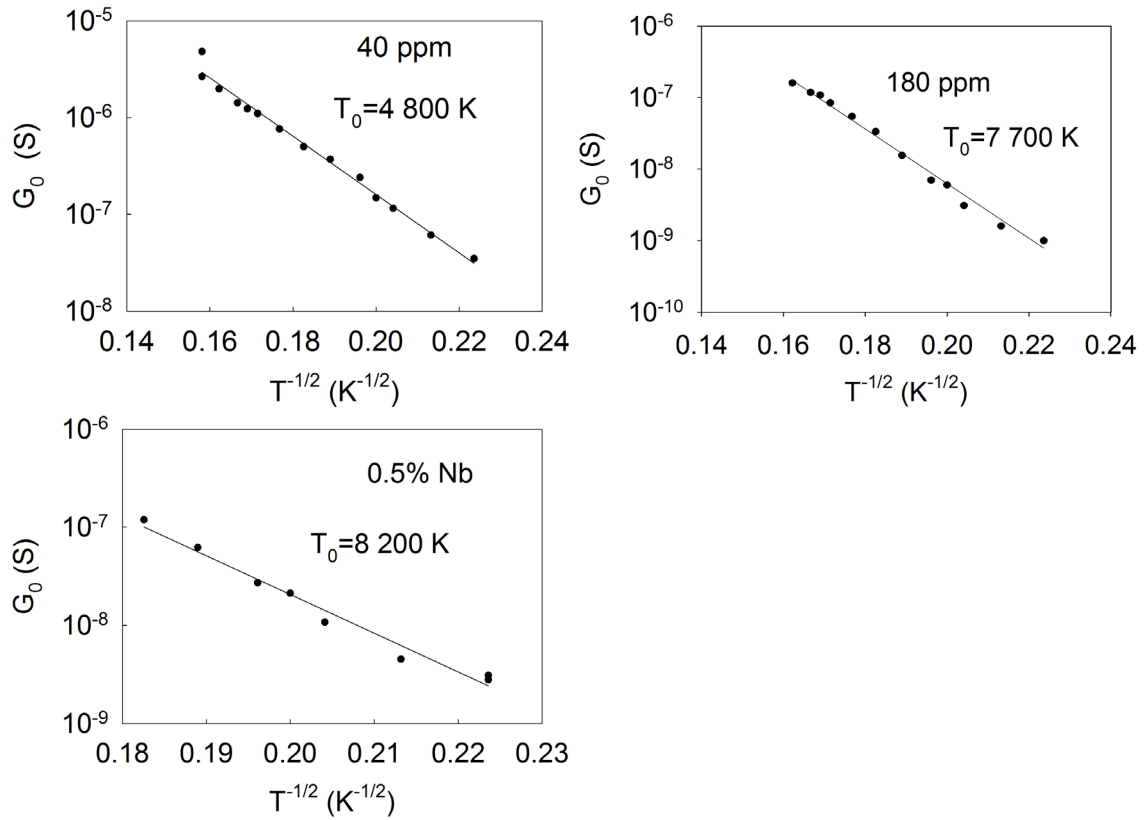


Slika 74 Amplituda nelinearnog dijela normalizirana na vrijednost vodljivosti na sobnoj temepraturi.

Vodljivost na niskim poljima, prikazana u ovisnosti sa inverzom korijena temperature, pokazuje slaganje sa mehanizmom preskoka varijabilnog doseg a unutar lanaca, sa karakterističnom skalom temperature u području 5 000 - 8 000 K, slika 75. Ova temperatura ovisi o broju lokaliziranih stanja po jediničnoj ćeliji ( $s$ ) i širini vrpce energije lokaliziranih stanja ( $B$ ) na način:

$$T_0 \approx \frac{B}{s\pi k} \quad (153)$$

Pretpostavljajući da je broj lokaliziranih stanja po ćeliji preskoka konstantan i reda 1, širina vrpce lokaliziranih stanja u jedinicama Kelvina je otprilike za faktor 3 veća od  $T_0$  i raste sa brojem defekata. Doduše, treba imati na umu da je navedena analiza napravljena u uskom temperaturnom području, gdje još uvijek vrijedi i aktivaciono ponašanje, pa je vjerodostojnost prilagodbe upitna.



Slika 75 testiranje dobivenih rezultata prilagodbe na VRH u jednoj dimenziji, sa karakterističnom temperaturom  $T_0$ .





## 7 Dielektrični odziv

Nisko (radio-) frekventni dielektrični odziv čistog o-TaS<sub>3</sub>, izmjeren u širokom frekventnom i temperaturnom području [1], pokazao je da se proces relaksacije faze, koji se javlja na visokim temperaturama ( $\alpha$  proces), smrzava na oko 40 K. Predloženi kriterij smrzavanja povezuje temperaturu prijelaza u VGN staklo,  $T_G$ , s veličinom domena korelirane faze VGN-a, koja je ovisna o gustoći defekata. Glavna motivacija za ovaj rad bila je provjera ovakvog kriterija smrzavanja. Zato su izvršena mjerenja dielektričkog odziva velikog broja uzoraka sa namjerno uvedenim defektima, kako je prije navedeno, u obliku niobijevih atoma (dopiranjem), te tantalovih intersticija i vakancija (ozračivanjem).

Prvo ću dati detalje eksperimenta i procjene granica pouzdanosti mjerenja u frekventnom i temperaturnom području. Nakon opisa dobivanja dielektričnog odziva iz eksperimentalnih podataka i načina prilagodbe na teorijske krivulje, prikazati ću rezultate mjerenja i ovisnost izvedenih parametara o temperaturi i nivou ozračivanja i dopiranja.

### 7.1 Opis mjerenja

Kako vrijednost dielektrične funkcije ovisi o geometriji uzoraka, bilo je potrebno znati duljinu i poprečni presjek uzoraka. Kako se specifični otpor TaS<sub>3</sub> uzoraka na sobnoj temperaturi ( $3.1 \cdot 10^5$  S/m) ne mijenja bitno ozračivanjem ili dopiranjem, umjesto direktnog mjerenja poprečnog presjeka, iskoristili smo niskofrekventna dvokontaktna mjerenja vodljivosti na sobnoj temperaturi. Duljine uzoraka bile su određene dimenzijama ispitnih glava instrumenata, a iznosile su 2 mm. Otpori uzoraka na sobnoj temperaturi bili su u rasponu 50-100  $\Omega$ . Na opisani način određeni poprečni presjeci imali su površine reda veličine  $10^{-4}$  mm<sup>2</sup>. Ovo je u skladu sa debljinama uzoraka, koje su ugrubo izmjerene prije ozračivanja radi sigurnosti da će uvedeni defekti biti distribuirani homogeno po uzorku. Za pobude su korištene amplitude napona 5-10 mV, dakle polja 25-50 mV/cm. Ovakva polja omogućuju promatranje dielektričnog odziva u linearnom režimu u čistim uzorcima. Kako su

polja praga u ozračenim i dopiranim uzorcima veća od onih u čistim uzorcima, možemo zaključiti da su mjerenja vođena u linearnom režimu odziva u svim uzorcima.

Uzorci su postavljeni u CCR koji ima kruti koaksijalni kabel duljine ~20 cm proveden od terminala sa montiranim uzorkom u CCR-u, sa jedne strane, do vanjskog terminala za priključivanje instrumenata, sa druge strane. Na vanjski terminal se direktno priključuje ulaz u instrument bez dodatnih kablova. Ovakvom izvedbom veze između uzorka i instrumenta omogućeno je minimalan utjecaj okoline na promjenu faznog pomaka radi geometrije kabela, ali prije svega sam fazni pomak je minimalan radi kratke veze između uzorka i instrumenta, te omogućuje mjerenja na frekvencijama do ~1 GHz bez pojave stojnih valova. Prije montiranja svakog uzorka nepoželjni efekti pomaka u fazi ili parazitskih kapaciteta iz pozadine su se kompenzirani uz pomoć etalonskih proba (kratki i otvoreni spoj, kondenzator i otpornik) i tvorničkog programa instrumenta.

Pojedini uzorak je u istom postavu mjereno s dva instrumenta, Agilent 4991A, koji omogućuje mjerenja od 1MHz-3GHz, i Agilent 4294A, koji omogućuje mjerenje u rasponu frekvencija 40 Hz-110 MHz. Time je pokriveno široko frekventno područje od 100 Hz (u eksperimentu se nije mjerilo na frekvencijama ispod 100 Hz) do 3 GHz s preklapanjem rezultata dvaju instrumenata u frekvenciji preko dvije dekade (1 MHz-100 MHz), što je omogućilo provjeru konzistentnosti dvaju mjerenja i preklapanja parametara krivulja prilagodbe. Prvi instrument koji je nakon izvršene kompenzacije faze bio spojen sa izvodom iz CCR-a bio je Agilent 4991A, zato jer su mjerenja na visokim frekvencijama osjetljivija na promjene izazvane mehaničkim manipulacijama (spajanje i odspajanje instrumenata i sl.). Agilent 4294A spajao se nakon mjerenja sa prethodnim instrumentom, bez dodatne kalibracije, kako bi mogli mjeriti na istom uzorku (demontaža istoga sa glave kriostata praktički rezultirala bi njegovim uništenjem).

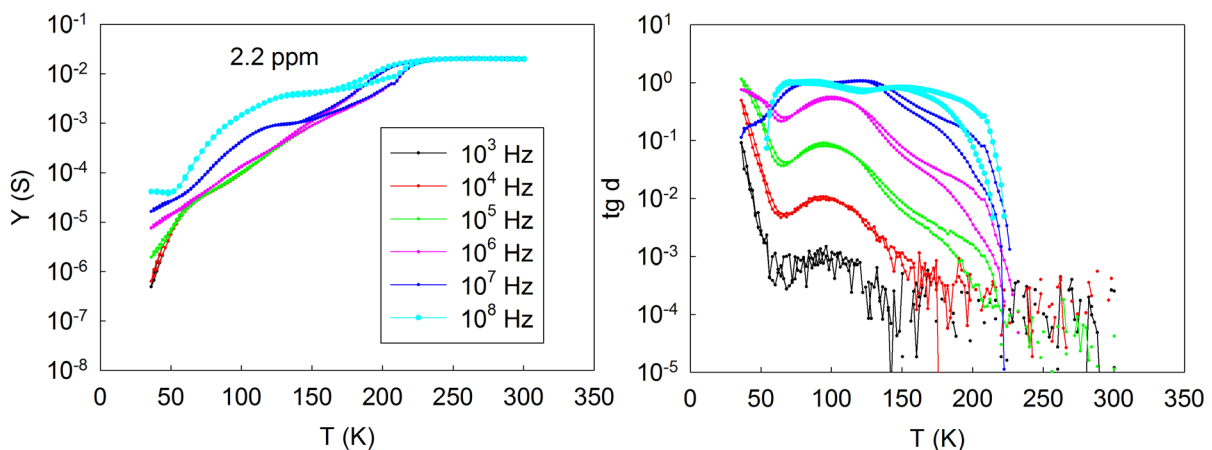
Temperaturno područje u kojem je mjereno bilo je iznad 30 K do sobne temperature, sa velikim oscilacijama u temperaturi prilikom dostizanja najnižih temperatura radi lošije izvedene temperaturne stabilizacije. Na sobnoj temperaturi nisu primijećene frekventne varijacije vodljivosti, što upućuje na dobru kvalitetu kontakata, koja je važna, obzirom da za razliku od DC vodljivosti, dielektrični odziv ne možemo promatrati u konfiguraciji četiri kontakata.

## 7.2 Granice mjerenja

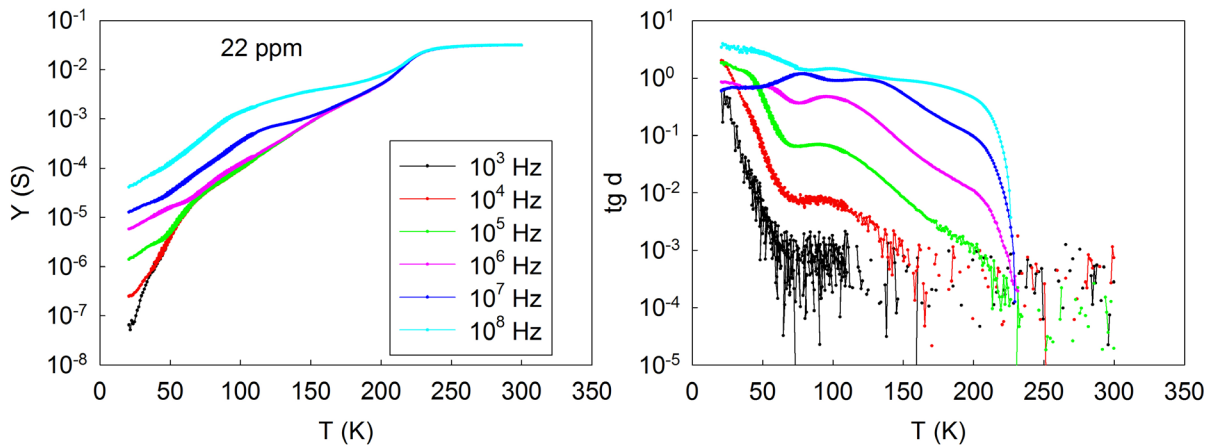
Iz izmjerenih rezultata potrebno je utvrditi na kojim frekvencijama i temperaturama bi mogli nastati problemi u mjerenju, odnosno u kojem su području rezultati pouzdani s obzirom na karakteristike mjernih instrumenata. Instrument imaginarni i realni dio vodljivosti određuje iz apsolutnog iznosa i faznog pomaka, odnosno ako je jedna od komponenti vodljivosti puno veća od druge, manju komponentu je teško za odrediti. U nastavku poglavlja biti će uspoređene vrijednosti apsolutne admitancije (apsolutni iznos vodljivosti, oznake  $Y$ ) i vrijednosti omjera imaginarne i realne komponente vodljivosti (označen kao  $\text{tg}\delta$ ) na cijelom temperaturnom i frekventnom području, u svrhu određivanja pouzdanosti mjerenja.

### 7.2.1 Agilent 4294A

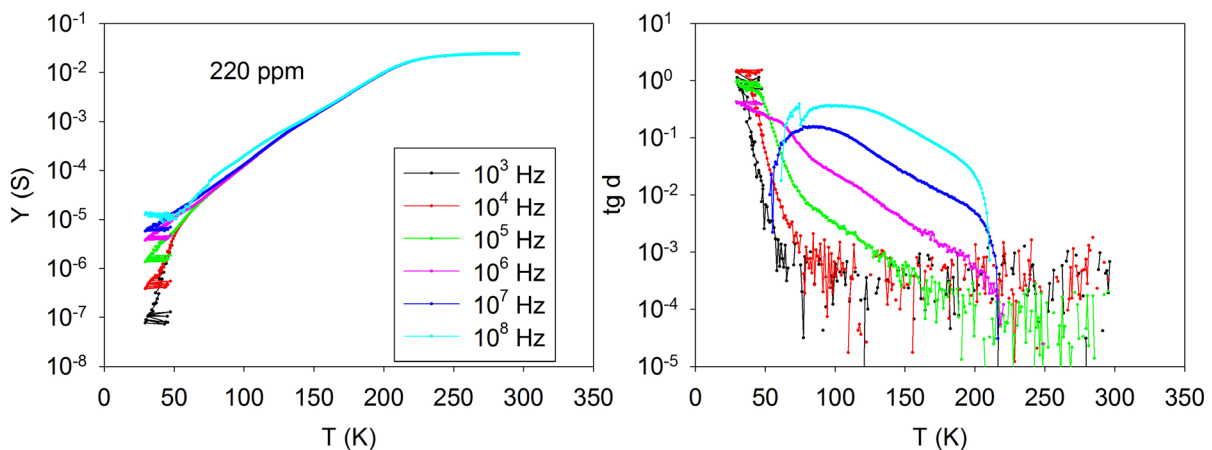
Ovaj instrument je imao glavnu ulogu u ovom eksperimentu, te je za slabo ozračene uzorke on bio dovoljan za praćenje VGN dinamike, slika 76. Uzorak nivoa ozračenja od 2.2 ppm na najnižim frekvencijama ima temperaturnu histerezu admitancije od temperature prijelaza do iznad 100 K, što je primijećeno i u čistom uzorku na širem temperaturnom području<sup>97</sup>. Povećanjem frekvencije i nivoa ozračenja histereza se zatvara.



Slika 76 admitancija (lijevo) i omjer imaginarne i realne vodljivosti uzorka sa 2.2 ppm nivoa ozračenosti izmjerenih instrumentom Agilent 4294A.



Slika 77 admitancija (lijevo) i omjer imaginarne i realne vodljivosti uzorka sa 22 ppm nivoa ozračenosti izmjerenih instrumentom Agilent 4294A.

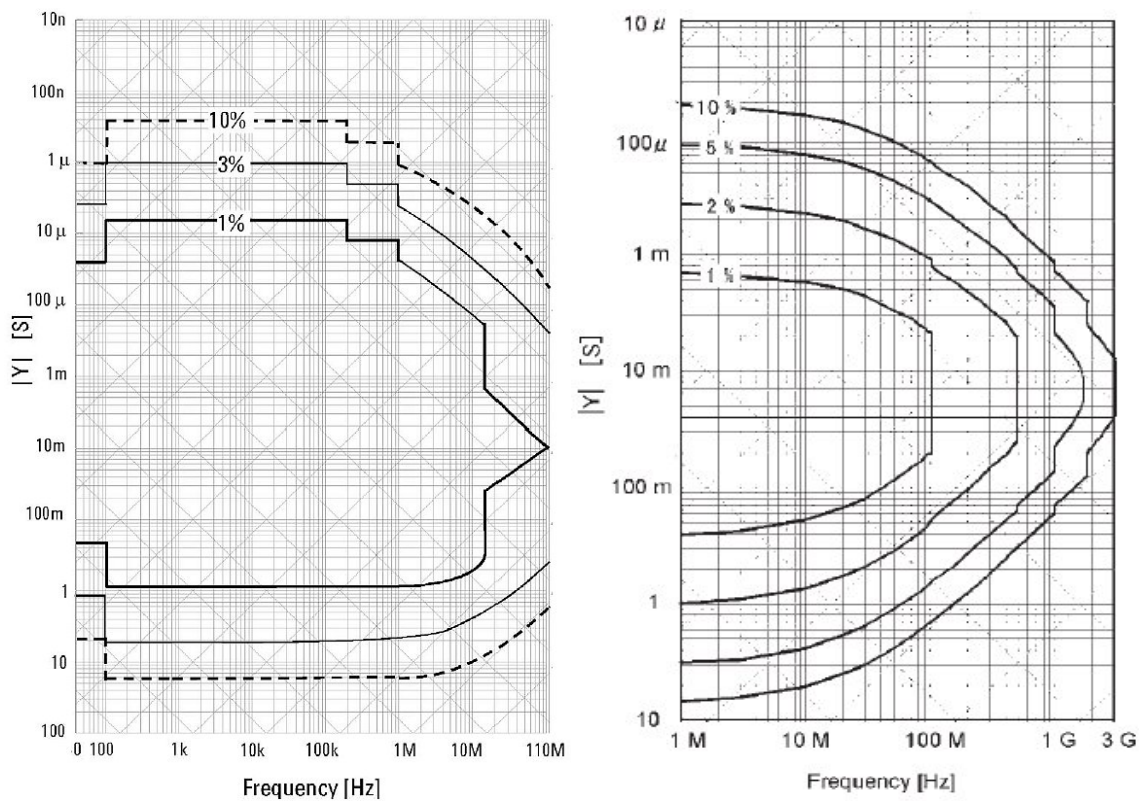


Slika 78 admitancija (lijevo) i omjer imaginarne i realne vodljivosti uzorka sa 220 ppm nivoa ozračenosti izmjerenih instrumentom Agilent 4294A.

Kako vrijednosti admitancije na najvišim frekvencijama pada sa nivoem ozračenja, već iz sirovih podataka moguće je zaključiti da dielektrički odziv pada sa nivoem ozračivanja, slika 77 i slika 78. Na čitavom temperaturnom području vrijednosti admitancije nemaju puno šuma, no radi velike razlike u vodljivosti javlja se šum u  $\text{tg}\delta$ . Na nižim temperaturama i nižim frekvencijama admitancija pada ispod vrijednosti  $0.1 \mu\text{S}$ , što predstavlja granicu točnosti za ovaj instrument, jer je za mjerenje ovakvih admitancija preciznost lošija od 10 %, slika 79. No, vrijednost  $\text{tg}\delta$  na niskim temperaturama poraste do reda veličine 1, pa vrijednost imaginarne komponente vodljivosti postaje usporediva sa realnom komponentom. Kako instrument ima za zadaću iz ukupne vodljivosti admitancije izračunati dvije komponente koje su po vrijednostima bliske, unatoč niskim vrijednostima admitancije, praćenje dielektrične

funkcije je još uvijek dovoljno točno. Na visokim temperaturama i najnižim frekvencijama povećanjem broja nosilaca, omjer imaginarnog i realnog dijela vodljivosti pada ispod  $10^{-3}$ . Zato se na ovom dijelu dielektričnog odziva javljaju šumovi. No, kako je na visokim temperaturama VGN dinamika brza, a na visokim frekvencijama  $\text{tg}\delta$  je blizak vrijednosti 1, na visokim temperaturama također nema problema u točnosti mjerenja.

Uzorci koji su ozračeni sa većim dozama pokazuju relaksaciju na visokim temperaturama i iznad frekvencija od 100 MHz, što se vidi iz toga da se krivulje admitancija na najvišim frekvencijama počinju poklapati kako se temperatura približava  $T_P$  već za 22 ppm ozračenosti. Zato je za te uzorke bilo potrebno primijeniti instrument koji omogućuje mjerenja na višim frekvencijama. Za tu svrhu smo koristili Agilent 4991.

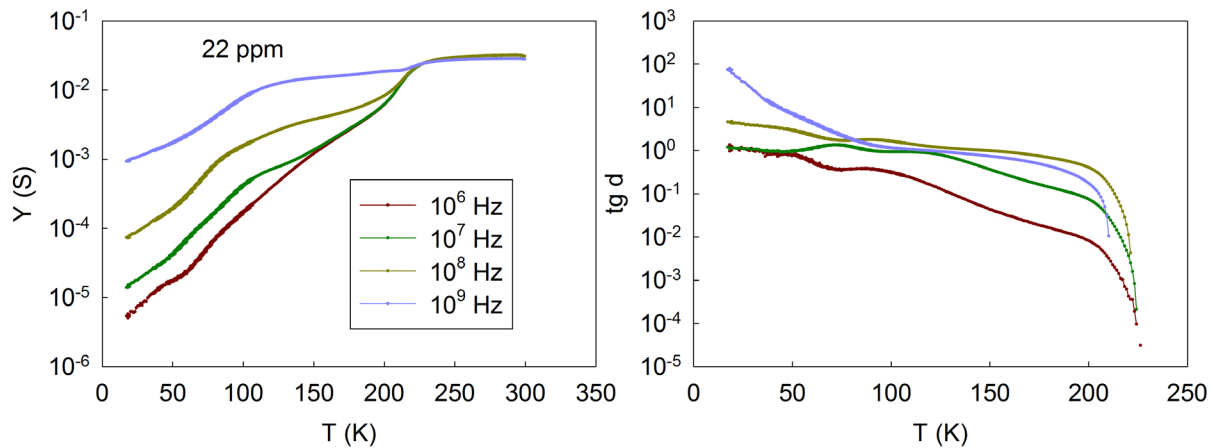


Slika 79 Konture osjetljivosti 1, 3 i 10% instrumenta Agilent 4294 (lijevo) i Agilent 4991 (desno) u  $Y$ - $f$  prostoru.

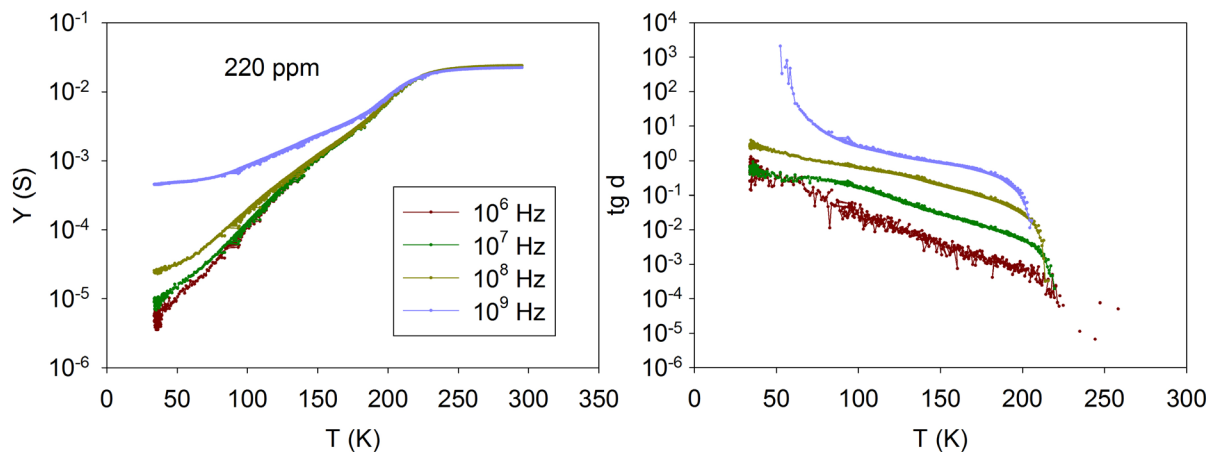
### 7.2.2 Agilent 4991

Radi višeg područja frekvencija mjerenja ovim instrumentom admitancija, mjerena admitancija je viša nego ona mjerena instrumentom Agilent 4294, slika 80 i slika 81. Vrijednost admitancije na najnižim temperaturama i frekvencijama je 2 reda veličine viša nego kod mjerenja Agilentom 4294. No, ovaj instrument ne može mjeriti toliko niske

admitancije kao prethodni (slika 79), pa na najnižim temperaturama nastaje isti problem točnosti mjerenja. Međutim, radi spore dinamike VGN-a na niskim temperaturama, rezultati mjerenja ovim instrumentom nisu zanimljivi na niskim temperaturama. Na višim temperaturama problem male admitancije nestaje, a omjer imaginarne i realne komponente su uglavnom unutar granica za mjerenje zadovoljavajuće točnosti (oko  $10^{\pm 3}$ ).



Slika 80 admitancija (lijevo) i omjer kompleksne i realne vodljivosti uzorka sa 22 ppm nivoa defekata pomoću instrumenta Agilent 4991.



Slika 81 admitancija (lijevo) i omjer kompleksne i realne vodljivosti uzorka sa 220 ppm nivoa defekata pomoću instrumenta Agilent 4991.

### 7.3 Obrada sirovih podataka

Realni i imaginarni dio vodljivosti  $\text{TaS}_3$  uzorka u spomenutom frekventnom i temperaturnom području sastoje se od jednočestične i VGN komponente vodljivosti. Mjerne

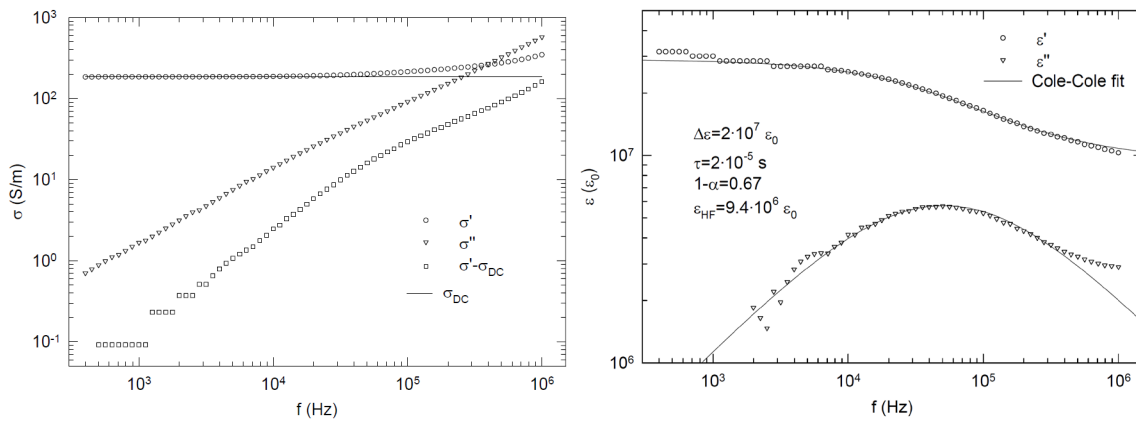
frekvencije instrumenata su dovoljno male u odnosu na jednočestična pobuđenja, pa je taj doprinos vodljivosti konstantan sa frekvencijom i jednak je vodljivosti u slabom istosmjernom polju. Na temelju izmjerene struje i napona na uzorku, te faznog pomaka u ovim dvjema veličinama, instrument može računati više veličina. Kako smo eksperimentu pristupili sa modelom ukupne vodljivosti u uzorku koja ima dva aditivna kanala: jednočestični i kolektivni (VGN) zadali smo instrumentu da računa kompleksnu vodljivost (admitanciju):

$$Y(\omega) = G'(\omega) + i\omega C'(\omega) \quad (154)$$

što u terminima VGN i jednočestične vodljivosti:

$$Y(\omega) = G_{DC} + G'_{VGN}(\omega) + i\omega C'_{VGN}(\omega) \quad (155)$$

gdje simbol ' označava realni dio veličina u izrazu.



Slika 82 lijevo: ukupni realni i imaginarni dio električne vodljivosti ( $\sigma'$  i  $\sigma''$ ). Od realnog dijela mora se oduzeti jednočestična ( $\sigma_{DC}$ ) vodljivost kako bi se dobila VGN komponenta. Desno: izračunata VGN komponenta dielektričnog odziva (prazni simboli) i prilagodba na kompleksnu funkciju određenom Cole-Cole distribuciju relaksacijskih vremena (odlomak 4.3.5).

Geometrijski faktor omjera površine i duljine uzorka ( $S/l$ ) dobiven je na osnovu specifične vodljivosti i vodljivosti na sobnoj temperaturi ( $S/l = G_{300K} / \sigma_{300K}$ ), kako je spomenuto na početku poglavlja. Kompleksni dielektrični odziv VGN-a dobiva se iz ukupne kompleksne vodljivosti sistema oduzimanjem istosmjerne vodljivosti  $\sigma_{DC}$  (frekventno neovisne vodljivosti na niskim frekvencijama):

$$\varepsilon = \frac{\sigma - \sigma_{DC}}{i\omega} \quad (156)$$

gdje  $\sigma$  označava ukupnu kompleksnu specifičnu vodljivost, a  $\varepsilon$  VGN komponentu dielektričnog odziva. Dakle, da bi dobili imaginarni dio dielektričnog odziva  $\varepsilon''$  prvo moramo

oduzeti dio vodljivosti koji ne pripada VGN-u, odnosno vodljivost na DC poljima, dok se imaginarni dio vodljivosti sastoji samo od VGN komponente, slika 82. Realni dio dielektričnog odziva  $\epsilon'$ , osim VGN odziva, sastoji se i od raznih procesa kojima su karakteristične frekvencije daleko izvan mjernog područja instrumenata. Ti procesi zato imaju konstantan doprinos u dielektričnom odzivu. Ovu komponentu dielektričnog odziva ( $\epsilon_{HF}$ ) moramo oduzeti od ukupnog realnog dijela dielektričnog odziva. Kako je kalibracija instrumenta učinjena prije mjerenja, eventualni pozadinski doprinosi dielektričnoj funkciji koji se mogu pojaviti su mali i nisu uzeti u obzir.

Dielektrični odziv se prilagođava na krivulju relaksacionog odgovora sa Cole-Cole distribucijom relaksacijskih vremena:

$$\epsilon_{VGN}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \epsilon_{HF} \quad (157)$$

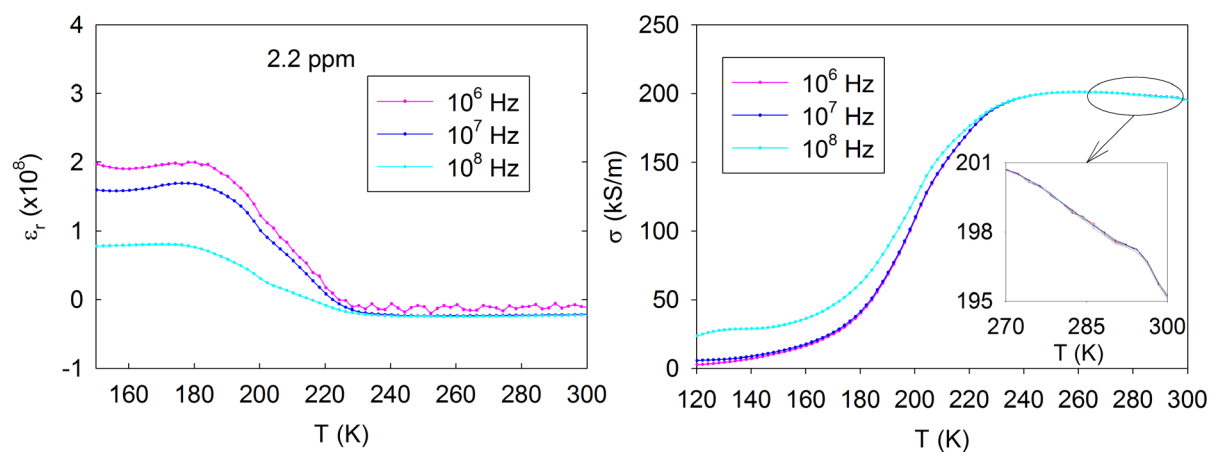
gdje je  $\Delta\epsilon$  amplituda dielektričnog odziva, a  $\alpha$  parametar koji utječe na širinu raspodjele. U slučaju da postoje dva relaksacijska procesa, podatke moramo prilagoditi na dva aditivna relaksaciona odziva. Ovakav slučaj se vidi u obliku dvije stepenice u realnoj, odnosno dva maksimuma u imaginarnoj komponenti vodljivosti. U našim mjerenjima bilo je dovoljno koristiti krivulju prilagodbe sa samo jednim relaksacionim procesom.

## 7.4 Rezultati

Iznad temperature prijelaza frekventni odziv je induktivnog karaktera, što se vidi iz negativne očitane vrijednosti kapaciteta, slika 83. Na temperaturi prijelaza naglo se pojavljuje kapacitivni član odziva, a realna vodljivost se smanjuje. Na sobnoj temperaturi između 1kHz i 100 MHz ne vidi se frekventna ovisnost vodljivosti, što znači odsutnost neželjenih efekata koji mogu rezultirati radi raznih parazitskih kapaciteta (uglavnom električni kontakti na

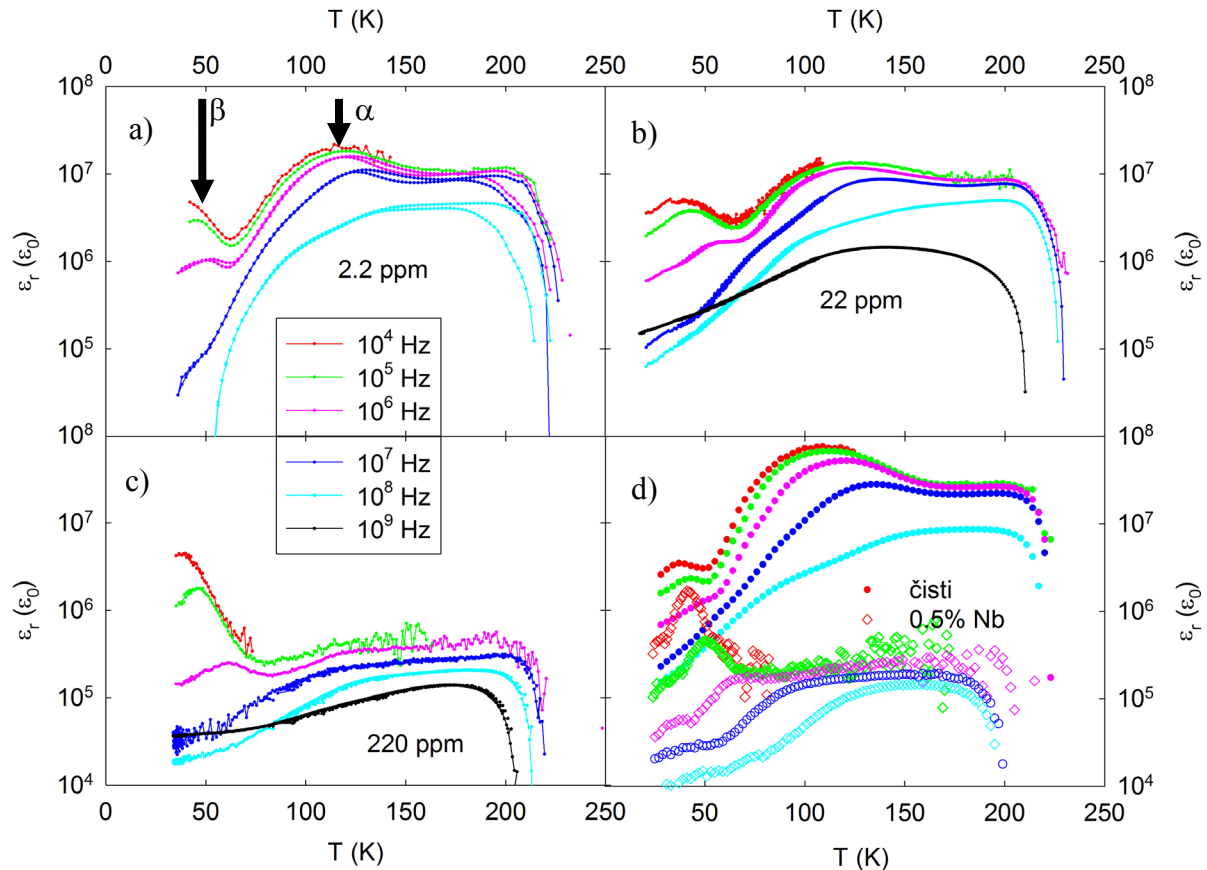


uzorku).



Slika 83 lijevo: realni dio dielektričnog odziva oko temperature prijelaza, desno: vodljivost oko temperature prijelaza. Dio krivulja blizu sobne temperature je povećan u umetku. Za sve frekvencije ispod 10 MHz, a u umetku desne slike i ispod 100 MHz,  $\sigma(T)$  krivulje se preklapaju (mjereno je do 1 kHz).

Prilikom opisa dielektričnih mjerenja koristit ćemo se istom kvalifikacijom visoko- i niskotemperaturnog područja kao što je definirana u prethodnom odjeljku, gdje smo prikazali rezultate nelinearne vodljivosti. Temperaturna ovisnost dielektričnog odziva na više frekvencija daje uvid u dinamiku i amplitudu odziva kroz cijelo temperaturno područje, slika 84.

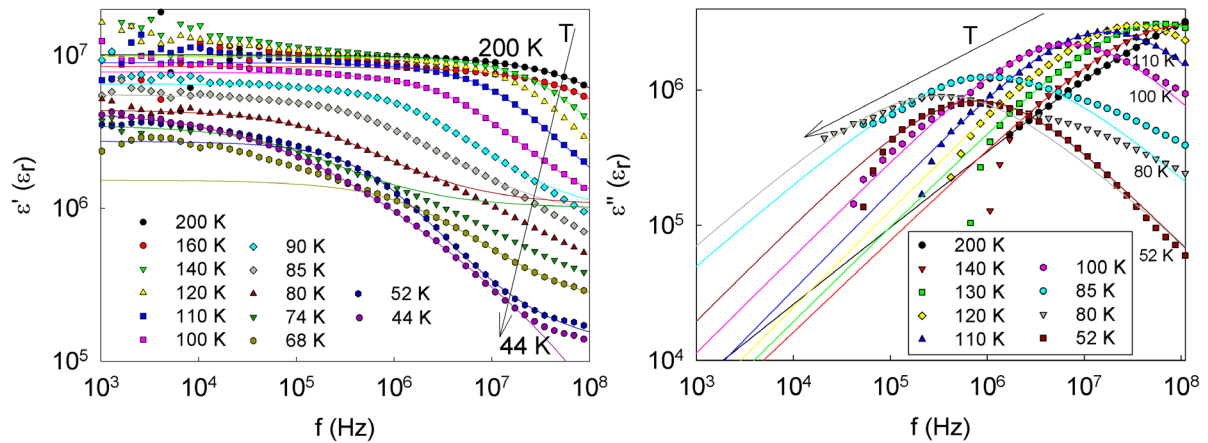


Slika 84 temperaturna evolucija dielektričnog odziva tri ozračenja uzorka, jednog dopiranog i čistog na frekvencijama od 10 kHz-1GHz. Ista legenda boja vrijedi za sva 4 panela. U d) panelu rezultati na čistom uzorku su prikazani punim, a na dopiranom praznim simbolima. Na a) panelu su označena dva maksimumi odziva na niskim frekvencijama, koji odgovaraju maksimumima amplituda  $\alpha$  i  $\beta$  procesa.

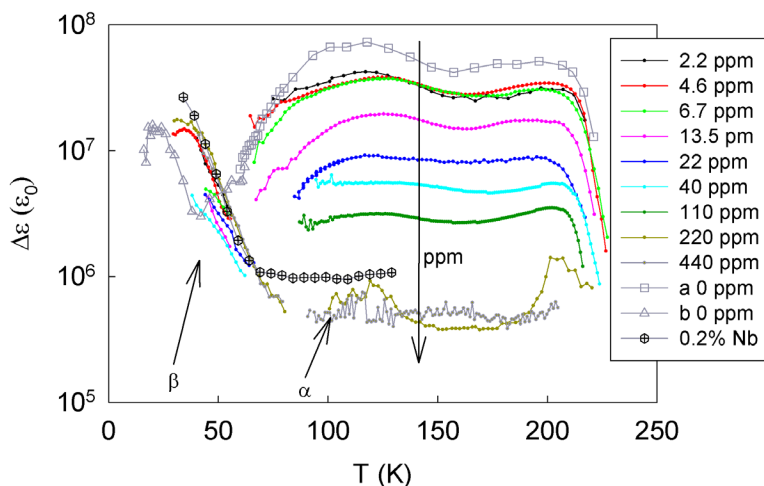
Čisti uzorak na visokotemperaturnom području pokazuje snažan dielektrični odziv  $\alpha$  procesa (opisanog u poglavlju 4.3.5), koji sniženjem temperature postaje sve sporiji, a ispod 100 K i sve slabiji, dok sasvim ne nestane iz dielektričnog odziva na 60 K. Na ovoj temperaturi ujedno se javlja brži proces,  $\beta$  proces. Uzorak koji je najmanje ozračen pokazuje malo odstupanje dielektričnog odziva visokotemperaturnog  $\alpha$  procesa od onog u čistom uzorku, ali povećanjem nivoa ozračenosti  $\alpha$  proces se snažno potiskuje. U dopiranim

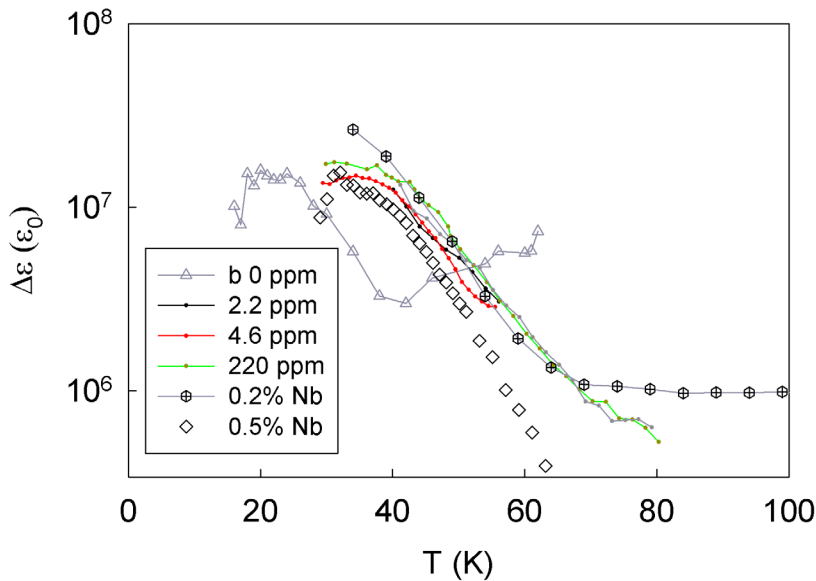
uzorcima  $\alpha$  proces je odsutan. U suprotnosti sa ovakvim utjecajem defekta je utjecaj defekata na niskotemperaturni  $\beta$  proces, koji ostaje uglavnom nepromijenjen bilo da je uzorak ozračivan, bilo da se radi o dopiranom uzorku.

Ovo opažanje jasnije se vidi iz parametara amplitude odziva ( $\Delta\varepsilon$ ) dobivenog prilagodbe mjerenih rezultata na izraz (157). Slika 85 pokazuje primjere krivulja prilagodbe rezultata mjerenja dobivenih na više temperatura za uzorak od 22 ppm nivoa ozračenja. Dobivene amplitude prikazuje slika 86.



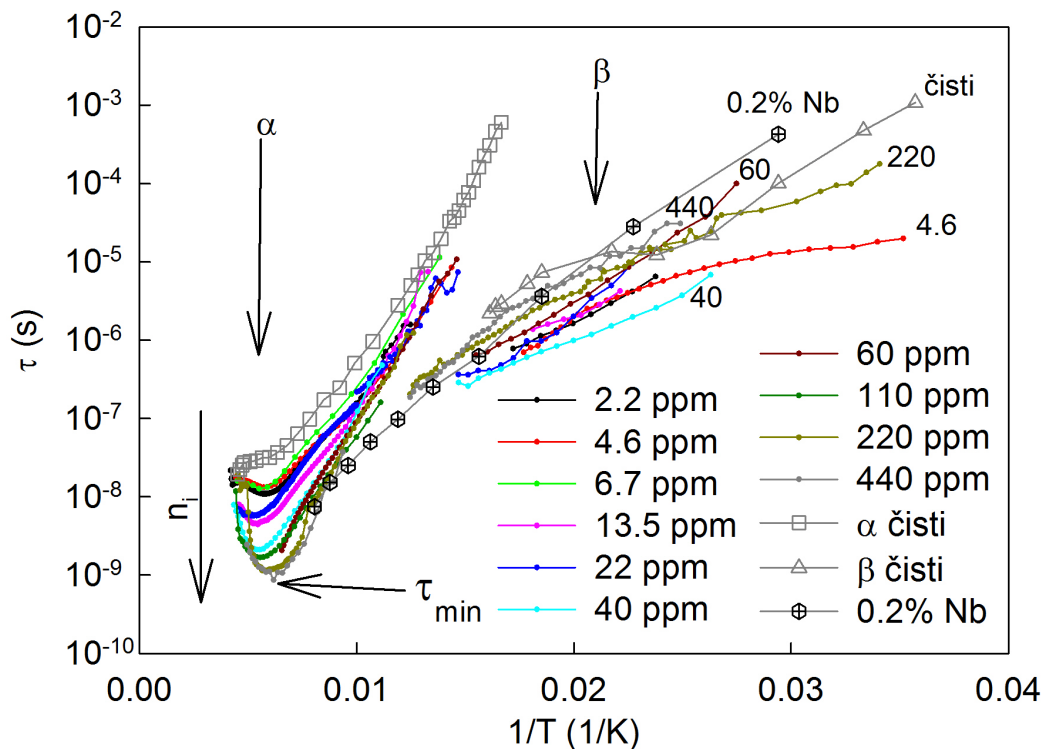
Slika 85 krivulje prilagodbe (linije) za realni (lijevo) i imaginarni (desno) dio dielektričnog odziva (kružići) na više temperatura za uzorak sa 22 ppm nivoa ozračenja. Strelice pokazuju smjer snižavanja temperature. Također, radi jasnoće su istaknute temperature neke od krivulja.





Slika 86 Gore: temperaturna evolucija amplitude dielektričnog odziva oba procesa za više nivoa defekata ozračenih uzoraka, jedan dopirani i čisti uzorak. Dolje: uvećani niskotemperaturni dio sa čistim, oba dopirana uzorka i tri ozračena uzorka.

Amplituda dielektričnog odziva  $\alpha$  procesa se malo mijenja do nivoa koncentracije defekata od 7 ppm. Na većim koncentracijama defekata amplituda  $\alpha$  procesa pada sa koncentracijom defekata. Iznad koncentracije defekata od 220 ppm  $\alpha$  proces naglo se reducira i više se ne mijenja sa nivoom ozračenja, dok se u dopiranim uzorcima ne primjećuje dinamika u temperaturnom području koje odgovara  $\alpha$  procesu. Na niskim temperaturama se vidi da se amplituda  $\beta$  procesa ne snižava uvođenjem defekata. Na višim temperaturama u čistim uzorcima  $\beta$  proces je u sjeni jakog  $\alpha$  procesa, dok je u ozračenim uzorcima  $\beta$  proces primijećen i na višim temperaturama (80 K za nivo dopiranja 220 ppm), što pokazuje da se  $\beta$  proces javlja neovisno od  $\alpha$  procesa. Ovakav zaključak sugeriraju i rezultati mjerenja na dopiranom uzorku od 0.2% niobija.



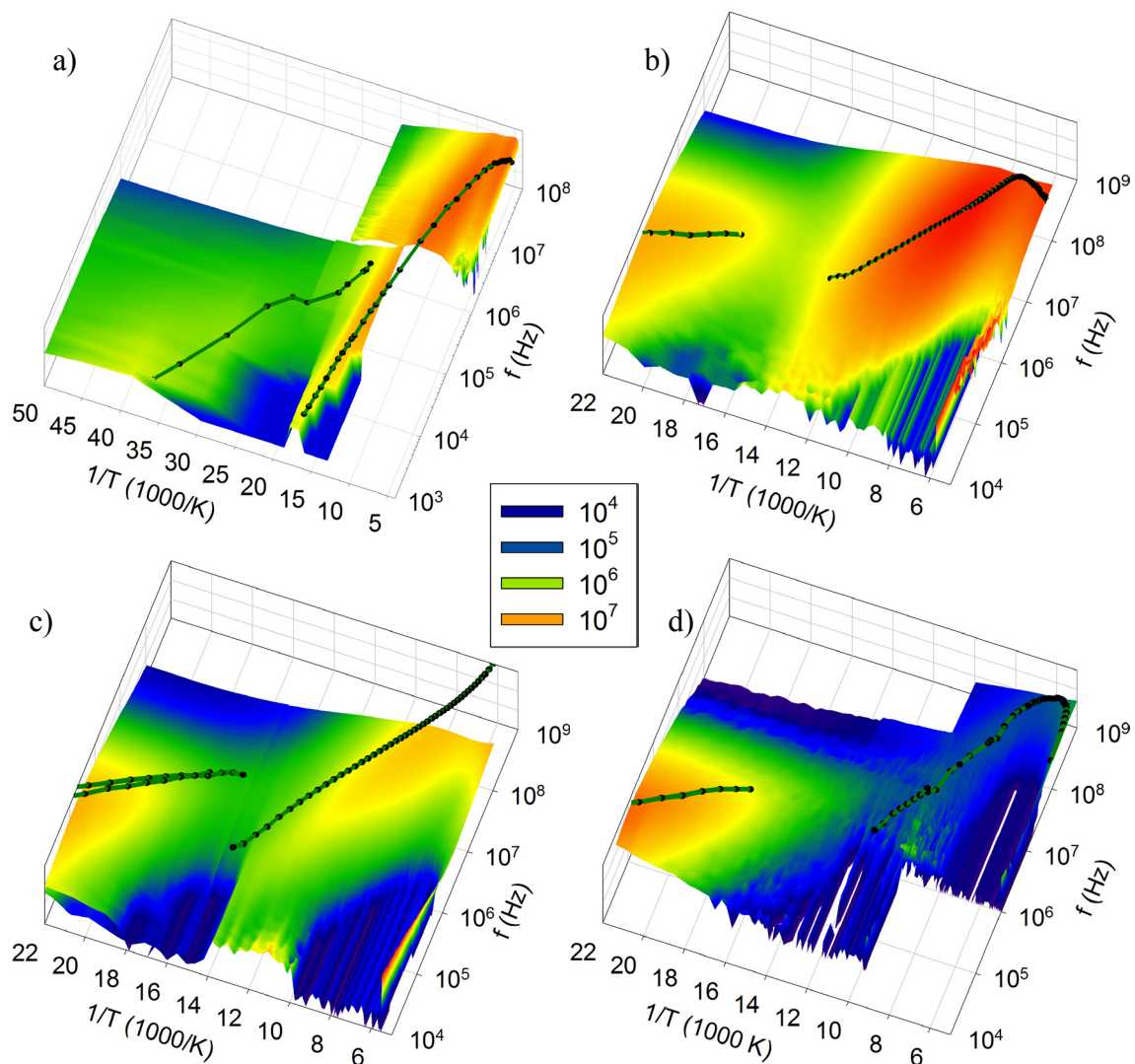
Slika 87 temperaturna evolucija vremena relaksacije dielektričnog odziva oba procesa za više nivoa defekata ozračenih uzoraka, dopirani i čisti uzorak. Strelice označavaju temperaturna područja  $\alpha$  i  $\beta$  procesa, te minimalno vrijeme relaksacije  $\tau_{\min}$ . Radi jasnoće su posebno označeni neki od nivoa ozračenosti niskotemperaturnih karakteristika, te smjer evolucije visokotemperaturnog relaksacijskog vremena sa povećanjem nivoa ozračenosti (strelicom prema dolje).

Vrijeme relaksacije na višim temperaturama pokazuje ubrzavanje dinamike  $\alpha$  procesa uvođenjem defekata, slika 87. Nešto ispod prijelaza primijećeni su minimumi u relaksacijskom vremenu ( $\tau_{\min}$ ), koji se snižavaju povećanjem udjela defekata. Snižanjem temperature  $\alpha$  proces brže usporava u ozračenima nego u čistim uzorcima, što se vidi kao povećanje aktivacione energije iz  $\tau(T)$  ovisnosti.

Povećanjem koncentracije defekata  $\alpha$  i  $\beta$  proces se sve teže mogu razlučiti. To je zato što se na temperaturi gdje  $\alpha$  proces nestaje, oni ne razlikuju puno po vremenu relaksacije, a u isto vrijeme  $\alpha$  proces slabi povećanjem koncentracije defekata. Osim amplitude odziva, broj defekata ne utječe ni na relaksacijsko vrijeme  $\beta$  procesa, kao što to pokazuje slika 87 u niskotemperaturnom dijelu. Iako postoje promjene u vremenu relaksacije preko jednog reda veličine, one nisu korelirane sa brojem defekata.

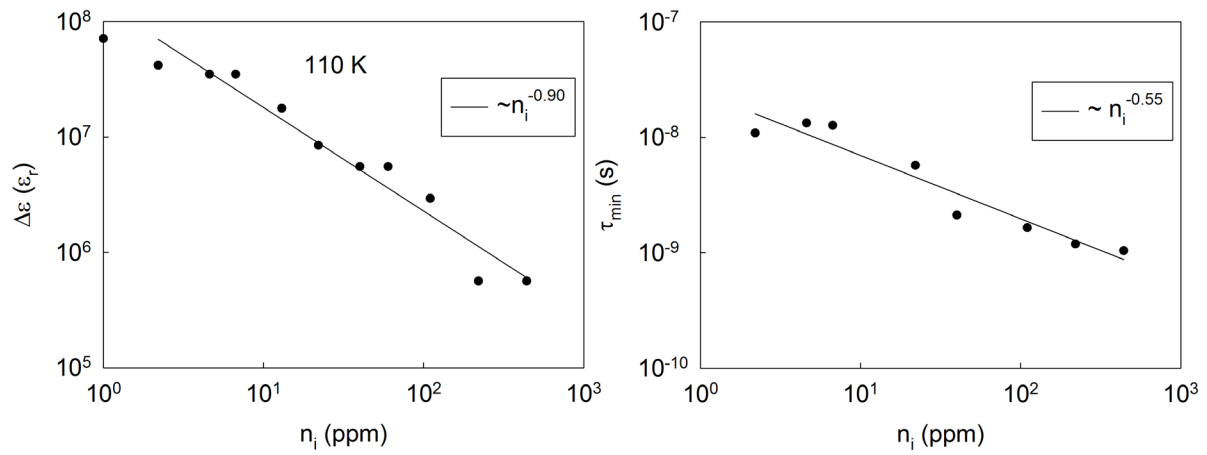
Evoluciju  $\alpha$  i  $\beta$  procesa najilustrativnije pokazuju 3D prikazi ovisnosti frekventnih spektara imaginarnog dijela dielektričnog odziva ( $\varepsilon''$ ) o inverzu temperature, slika 88. Na slici nije pokriveno cijelo područje iz temperaturno-frekventne domene, već uglavnom samo dijelovi na kojima postoji odziv nekog od procesa. Također, svaki 3D prikaz se sastoji od više mjerenja. Relaksacijsko vrijeme na određenoj temperaturi može se „na prste“ odrediti kao maksimum u  $\varepsilon''(f)$ . Zato su kao linije vodilje dodane vrijednosti relaksacijske frekvencije (inverza relaksacijskog vremena) na pojedinim temperaturama na visini (z-koordinati) višoj od maksimalne vrijednosti  $\varepsilon''$ , kako ne bi došlo do prekrivanja linije. Radi nagnutih 3D grafova na nekim mjestima dolazi do paralakse, pa se ova linija ne slaže savršeno sa maksimumima u  $\varepsilon''(f)$ . Ukratko: relaksacijski procesi se na slikama vidi kao brda koja se spajaju „kanalićem“ (osim u slučaju čistog uzorka, u kojem se kanalić ne vidi jasno), a linija koja prati vrhove brda u projekciji na  $f^{-1}/T$  ravninu je ovisnost  $\tau^{-1}(T^{-1})$ .

U čistim uzorcima  $\alpha$  proces dominira svojom amplitudom i gubi se na malim temperaturama, na kojima nastaje dosta slabiji  $\beta$  proces. Za nivo ozračenja od 2.2 ppm  $\alpha$  proces se više ne ističe toliko nad  $\beta$  procesom, a temperature na kojima se gubi jedan, odnosno pojavljuje drugi proces su još uvijek jasno vidljive. Rezultati eksperimenta na uzorku od 22 ppm slijede ovaj trend, dok na uzorku sa 220 ppm defekata  $\alpha$  proces je toliko potisnut da dominira  $\beta$  proces, koji je nepromijenjen. Također se vidi kako su  $\alpha$  i  $\beta$  procesi ovdje pomiješani na način da jedan proces prelazi u drugi bez da se mogu jasno razdvojiti dva procesa iz spektara. Proces  $\alpha$  se vidi kao „kanalić“ koji ulazi u  $\beta$  proces na nižim temperaturama.



Slika 88 3D plotovi imaginarnog dijela dielektričnog odziva u jedinicama  $\epsilon_0$  u ovisnosti o inverzu temperature i frekvencije u a) čistom uzorku, b) ozračenom uzorku sa 2.2 ppm defekata, c) ozračenom uzorku sa 67 ppm defekata, d) ozračenom uzorku sa 220 ppm defekata. Linije sa crnim točkama označavaju inverz relaksacijskih vremena u ovisnosti o inverzu temperature, odnosno vrhove frekventnih karakteristika za konstantne temperature.

Slika 89 pokazuje ovisnost maksimuma amplitude odziva na 110 K i minimuma vremena relaksacije  $\alpha$  procesa,  $\tau_{\min}$ . Oba prate nivo ozračenosti prema zakonu potencije. EkspONENT u zakonu potencije amplitude blizu je vrijednosti 1, kako je predviđeno iz slike jakog zapinjanja. Kako je pokazano u prethodnom poglavlju, ovisnost polja praga o nivou ozračenja također slijedi zakon potencije, ali sa upola manjim eksponentom, slika 71, koji je blizak eksponentu kojim  $\tau_{\min}$  pada sa brojem defekata.



Slika 89 ovisnost amplitude dielektričnog odziva o broju defekata na 150 K (lijevo) i minimalnog relaksacijskog vremena (desno). Čisti uzorak je simbolično prikazan sa koncentracijom defekata od 1 ppm.





## 8 Diskusija

U ovom poglavlju predstaviti ću pregled rezultata našeg eksperimenta, kao i neke rezultate iz drugih izvora koji će služiti za diskusiju dobivenih rezultata. Krenut ću od transportnih svojstava, kojima ću pokazati utjecaj defekata na sam Peierlsov prijelaz, na ponašanje linearnog otpora u tri karakteristična temperaturna područja (ispod, na i iznad zaravni), te na nelinearna svojstva ispod i iznad 50 K. Na osnovu rezultata dielektričnih mjerenja dat ću osvrt na utjecaj defekata na dinamiku  $\alpha$  i  $\beta$  procesa, iz čega ću istaknuti staklasti prijelaz i kriterij ostakljivanja, koji je bio inspiracija za ovo istraživanje. Također ću diskutirati i vrstu centara zapinjanja u ozračenim i dopiranim uzorcima. Na kraju ću se osvrnuti i model krutog VGN-a i vezu amplitude dielektričnog odziva VGN-a (koja je približno jednaka dielektričnoj konstanti) i polja praga.

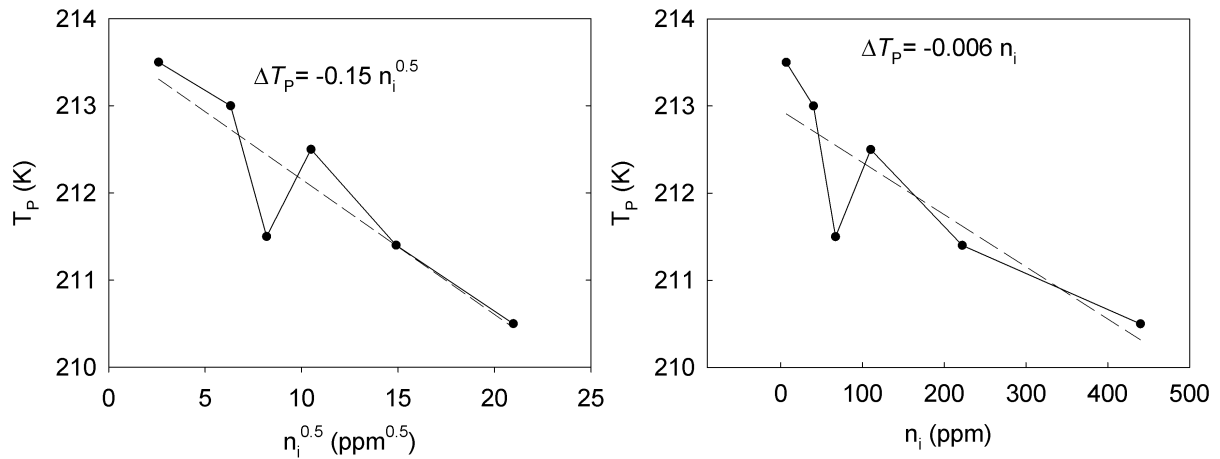
### 8.1 Utjecaj defekata na vodljivost

#### 8.1.1 Linearna vodljivost

##### *Peierlsov prijelaz*

Autori prijašnjih eksperimenata na ozračenim uzorcima<sup>15</sup> su utvrdili da se  $T_P$  prijelaz snižava proporcionalno korijenu broja defekata, sa konstantom proporcionalnosti  $0.250 \text{ K ppm}^{-0.5}$ , dok su autori eksperimenata na dopiranim uzorcima<sup>13</sup> utvrdili linearno sniženje  $T_P$  sa brojem defekata, sa konstantom proporcionalnosti  $7 \text{ mK/ppm}$ . Rezultati našeg eksperimenta na ozračenim uzorcima pokazuju kvalitativno dobro slaganje sa prijašnjim rezultatima na ozračenim uzorcima, ali sa nešto slabijom ovisnošću temperature  $T_P$  o broju uvedenih defekata (konstante proporcionalnosti  $0.15 \text{ K ppm}^{-0.5}$ ), slika 90-lijevo. No, prema rezultatima našeg eksperimenta promjena  $T_P$ -a pokazuje i dobro slaganje sa linearnom funkcijom broja defekata, sa konstantom proporcionalnosti  $6 \text{ mK/ppm}$ , slika 90-desno. To je u dobroj suglasnosti sa onom utvrđenom na dopiranim uzorcima, iako je u oba slučaja

odsječak na osi y (vrijednost  $T_P$ -a za čisti uzorak) premali. Dakle, naši eksperimenti na ozračenim uzorcima kvalitativno pokazuju dobro slaganje sa oba objavljena trenda sniženja  $T_P$ -a.



Slika 90 ovisnost  $T_P$  o korijenu broja defekata (lijevo) i o broju defekata (desno) u ozračenim uzorcima. Na oba panela je naznačen trend promjene temperature Peierlsovog prijelaza ( $\Delta T_P$ ) sa korijenom nivoa ozračenja i sa nivoom ozračenja.

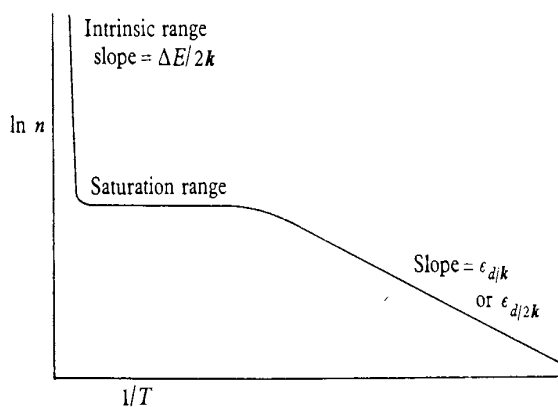
Eksperiment na dopiranim uzorcima pokazuje odstupanje od ova dva trenda, jer praktički nema promjene  $T_P$ -a između dva nivoa dopiranja, tabela 2. No, mjerenje na uzorku sa 0.2% Nb pokazuje slaganje  $T_P$ -a sa onime iz prijašnjih mjerenja (212 K, u odnosu na prije izmjerenih 210 K). Izuzimanjem rezultata  $T_P$ -a na dopiranijem uzorku (0.5% Nb), u konačnici možemo zaključiti da vrsta defekata ne utječe bitno na samu temperaturu prijelaza.

Minimum otpora iznad prijelaza se potiskuje na više temperature i nestaje iznad nivoa ozračenosti 220 ppm, a u dopiranim uzorcima je već na sobnoj temperaturi prisutan samo brz pad otpora sa temperaturom slika 57. Ovi rezultati izdvajaju dopiraniji uzorak (sa 0.5% Nb), koji ne slijedi očekivano ponašanje otporne karakteristike (jednaka je onoj za 0.2% Nb), kao ni globalni trend smanjenja pada temperature Peierlsovog prijelaza.

#### *Aktivacioni režimi i zaravnanje*

Poznato je da u slabo dopiranim<sup>98</sup> poluvodičima stanja unutar procjepa rezultiraju pojavu područja zaravni u otpornoj krivulju  $R(T)$  (koje ujedno određuje temperaturno područje rada aktivnih elektroničkih komponenti), a izvan zaravni otporna krivulja je opisana aktivacionim režimom sa višom aktivacionom energijom na višim temperaturama i

sa nižom aktivacionom energijom na nižim temperaturama, slika 91. To je rezultat toga što na višim temperaturama brojnošću dominiraju nosioci pobuđeni preko cijelog procjepa (intrinzični nosioci). Na nižim temperaturama broj intrinzičnih nosioca puno brže opada nego broj nosioca pobuđenih sa atoma dopanada radi puno niže energije pobude (aktivacije). Zato su na niskim temperaturama otporne krivulje određene aktivacionom energijom koja odgovara apsolutnoj vrijednosti razlike nivoa atoma dopanada i ruba valentne (akceptor), odnosno vodljive vrpce (za donori), a na visokim temperaturama aktivacionom energijom koja odgovara poluširini procjepa.



Slika 91 tri područja ponašanja vodljivosti dopiranih poluvodiča.

Ovakvo ponašanje primijećeno je i u  $\text{TaS}_3$  uzorcima. Iznad 100 K u svim uzorcima aktivaciono ponašanje se može opisati sa istom aktivacionom energijom od 800 K, slika 60. Zaravan otporne krivulje se nalazi na temperaturnom intervalu 50-100. Ispod 50 K pojavljuje se aktivacioni režim sa nižom aktivacionom energijom, što upućuje na nosioce naboja koji leže unutar procijepa. Uvođenje defekata uzrokuje porast ove aktivacione energije, pomicanje donje granice visokotemperaturnog aktivacionog režima i nagibanje platoa. No, uzorak sa 0.5% niobija pokazuje ponašanje blisko čistom uzorku, što je neočekivano s obzirom na vrijednost temperature Peierlsovog prijelaza i ponašanja otpora iznad te vrijednosti temperature, slika 61.

Teorijski određena energija solitona iznosi  $200 \text{ K}^{55}$ , što odgovara aktivacionoj energiji temperaturene ovisnosti vodljivosti ispod zaravni. Pod pretpostavkom da je niskotemperaturni režim vodljivosti određen solitonskim pomacima, tada se na temelju spomenutih opažanja utjecaja defekata na otpornu krivulju (povećanje niskotemperaturne aktivacijske energije i nagiba zaravni, te snižavanja temperature prijelaza u područje

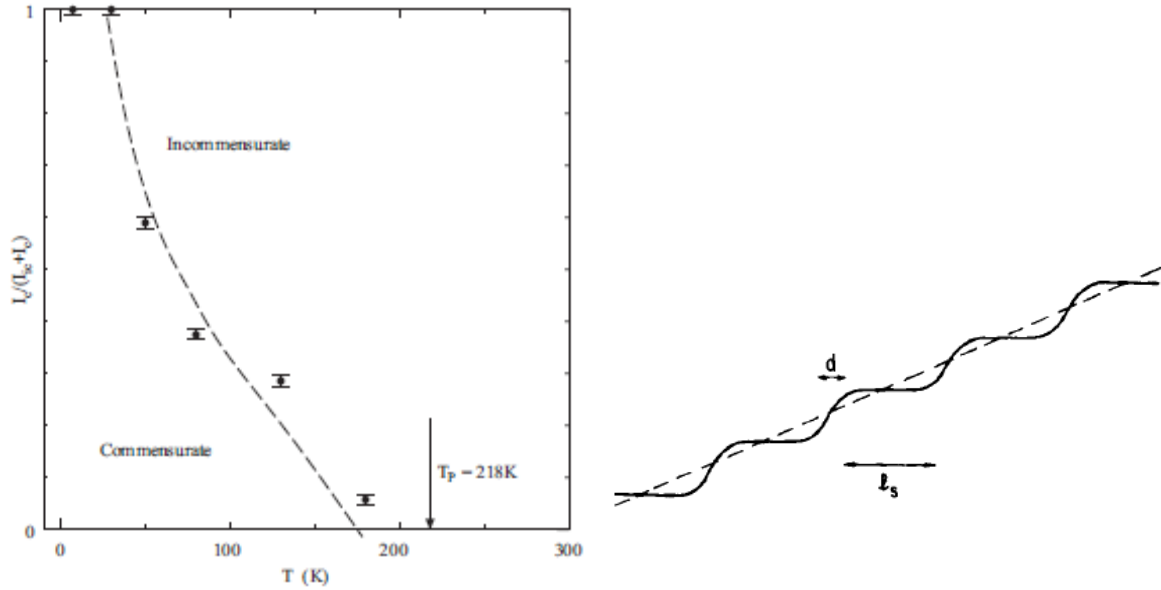
zaravni), može zaključiti da uvođenje defekata uzrokuje povećanje energije solitona i smanjenje broja solitona oko zaravni.

### *Solitoni- porijeklo?*

Iako su solitonska pobuđenja u obliku lokaliziranog naboja očekivana u VGN sustavima na temelju teorijskih razmatranja<sup>17</sup>, prijašnja elektro-optička mjerenja i eksperiment foto-inducirane apsorpcije nisu mogla potvrditi postojanje ovakvih stanja<sup>52</sup>. Rezultati nedavnih eksperimenata fotovodljivosti<sup>53</sup> upućuju na postojanje kolektivnih stanja unutar procjepa. Ovim eksperimentima su solitoni djelomično demistificirani sa eksperimentalne strane gledišta.

Pokazano je da defekti rešetke ne utječu na veličinu procijepa, ali utječu na energiju koju možemo pridijeliti solitonima. No, nije sasvim jasno odakle solitoni dolaze. Nedavni eksperiment difrakcije x-zraka<sup>30</sup> (XRD) mogu pomoći u razrješenju ovog pitanja. U XRD eksperimentu na čistim TaS<sub>3</sub> uzorcima je pokazano da između 150 i 30 K postoje dva VGN-a sa dva valna vektora. Difrakcijski maksimum od jednog valnog vektora jača, a od drugog slabi sniženjem temperature, slika 92- lijevi panel. Izvan ovog temperaturnog područja postoji samo jedna VGN komponenta. Kako je pokazano u odjeljku 2.4, ukoliko postoji različita efektivna gustoća stanja vodljive i valentne vrpce, valni se vektor radi nabojne neutralnosti mijenja sa temperaturom, tako da je na konačnim temperaturama nesumjerljiv, a na 0 K sumjerljiv sa kristalnom rešetkom. Pri tome stanje sumjerljivog VGN-a ima nižu energiju, pa u slučaju da je nesumjerljiv valni vektor iznosom blizu sumjerljivom, mogu se javiti područja sumjerljivosti. Ova područja su odijeljena solitonskim dislokacijama faze, koja osiguravaju nabojnu neutralnost (promjena faze proporcionalna je lokaliziranom naboju, izraz (58)). Slika 92 (desni panel) ilustrativno pokazuje takav slučaj. Ako se ravnotežni valni vektor (onaj definiran iz principa nabojne neutralnosti, relacija (58)) previše razlikuje od sumjerljivog, ovakvih je dislokacija potrebno više, što radi energije stvaranja solitona nije energetski povoljno.

U ovom svjetlu moguće je pokazane XRD rezultate objasniti na sljedeći način. Na visokim temperaturama prisutna je samo nesumjerljiva faza sa temperaturno ovisnim valnim vektorom (0.255 ispod prijelaza i 0.252 na 80 K), dok je na niskim temperaturama prisutna samo sumjerljiva faza sa konstantnim valnim vektorom. Između je VGN blizak sumjerljivosti i sastoji se od dvije faze koje se prostorno izmjenjuju: sumjerljive i skokova koji ima nesumjerljiv valni vektor.



Slika 92 Lijevo: prijelaz iz nesumjerljivog u sumjerljivi VGN iz XRD mjerenja prikazan preko udjela intenziteta sumjerljive linije. Desno: izmjenjivanje područja sumjerljivosti i nesumjerljivosti u obliku solitonskih dislokacija faze udaljenih za  $l_s$ .

Kako se ravnotežni valni vektor približava vrijednosti sumjerljivog, broj solitona pada dok se na temperaturi  $T_S$  razmak između dva solitona ne protegne na veličinu cijele domene korelacije faze. Ispod te temperature je broj solitona konstantan i prisutan je radi neslaganja faza na susjednim nečistoćama. Veličina domene u čistom uzorku je  $1 \mu\text{m}$ , a soliton uzrokuje promjenu faze od  $2\pi/4$  (faktor 4 dolazi od sumjerljivosti 4. reda). Zato na temperaturi  $T_S$  odstupanje ravnotežnog od sumjerljivog valnog vektora iznosi  $\sim 0.82 \cdot 10^{-4} c^*$  ( $\Delta q_{\text{VGN}}/c^* = 2\pi/4l_{\text{domene}}c^* = c/4l_{\text{domene}}$ ). Kako je spomenuto, odmah ispod temperature  $T_P$  odstupanje ravnotežnog valnog vektora od sumjerljivog iznosi 2% vrijednosti sumjerljivog valnog vektora<sup>30</sup>, odnosno  $5 \cdot 10^{-3} c^*$  ( $\Delta q_{\text{VGN}}(T_P)/c^* = 0.02 \cdot 1/4$ ). Na temelju iznosa aktivacione energije od 800 K i relacije nabojne neutralnosti (58) temperatura  $T_S$  se može izračunati na temelju sljedećih dviju relacija:

$$\begin{aligned} \Delta q_{T_P} &\propto e^{-\frac{\Delta}{T_P}} \\ \Delta q_{T_S} &\propto e^{-\frac{\Delta}{T_S}}, \end{aligned} \quad (158)$$

i iznosi 100 K, što odgovara temperaturi gornje granice zaravni. No, iz transportnih mjerenja na ovoj temperaturi očekuje se tek otvaranje solitonskog kanala vođenja, a ne minimum broja solitona. Dakle, glavni doprinos pojavljivanja solitona ne možemo objasniti na temelju XRD eksperimenta i predloženog stanja bliskog sumjerljivom.

### 8.1.2 Nelinearna vodljivost i polja praga

Eksperimentalni rezultati pokazuju da postoje kvalitativne promjene u nelinearnoj vodljivosti oko 50 K kod svih uzoraka, što je jasno vidljivo iz oblika  $G(E)$  krivulja oko te temperature (npr. slika 62). Dok se nelinearnost na visokim temperaturama pojavljuje tek iznad dobro definiranog polja (što je u suglasnosti sa teorijom klizanja VGN-a), nelinearnost na niskim temperaturama u svim uzorcima počinje već od najnižih polja na kojima je mjereno. Više polje praga na niskim temperaturama nismo mogli promatrati radi jakog utjecaja grijanja.

#### *Niske temperature*

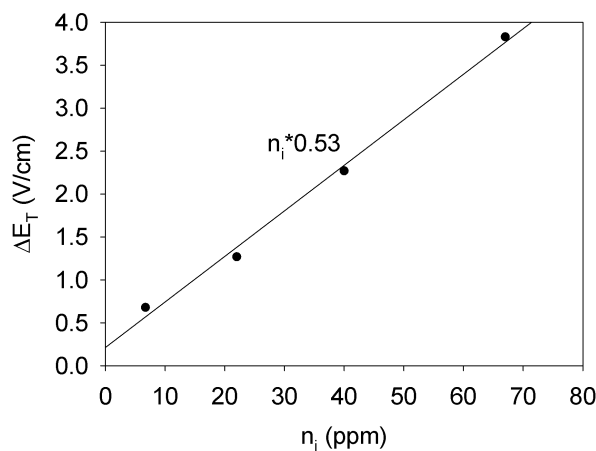
Iako promjena vodljivosti ispod 50 K približno slijedi kvadrat polja praga, što na prvi pogled upućuje na efekt grijanja, ono nije uzrok nelinearnosti na tako malim poljima. Polje praga u niskotemperaturnom području pada sa sniženjem temperature i ne ovisi o broju i vrsti nečistoća. Analiza napravljena na osnovu teorije VRH vodljivosti uz prisustvo konačnog električnog polja<sup>80</sup> pokazuje da je parametar prilagodbe, polje  $E_0$ , neovisno o temperaturi, te o broju i vrsti defekata. Ovaj parametar ne može se povezati sa poljem praga, a približno odgovara polju na kojem vodljivost raste najbrže.

#### *Visoke temperature*

Pulsnom metodom smo utvrdili da u dopiranim uzorcima nelinearno vođenje ne postoji sve do 200 V/cm. Iznad ovog polja nismo mogli izbjeći efekte grijanja. Drugi autori pulsnih mjerenja<sup>13</sup> su primijetili nelinearnost već na „razumnim“ vrijednostima polja praga u uzorcima dopiranim sa Nb i Se nečistoćama na 130 K. Npr. polje praga u uzorku sa 0.2% Nb iznosi 16 V/cm, ali je nelinearnost jako slabo izražena, slika 36. U uzorku sa 0.1% Nb primijećena je nelinearnost koja je već usporediva sa onom u čistim uzorcima, a polje praga iznosi svega 3 V/cm. U uzorku sa 0.5% Nb nelinearnost nije spomenuta. Ova istraživanja su pokazala da su defekti u obliku izoelektronskih atoma niobija centri slabog zapinjanja faze. Usavršavanje našeg eksperimentalnog postava moglo bi uvelike pomoći za uočavanje malih promjena vodljivosti dopiranih uzoraka i proučavanje nelinearne vodljivosti na višim temperaturama.

U ozračenim uzorcima utvrdili smo da ovisnost visokotemperaturnog polja praga raste sa korijenom nivoa ozračivanja, slika 71. Ovakav rezultat ne govori u prilog ni jednoj

od opisanih teorija zapinjanja faze. U prijašnjem eksperimentu<sup>15</sup> na ozračenim uzorcima autori su pokazali da promjena polja praga u odnosu na čisti uzorak slijedi linearnu ovisnost broja defekata. Na temelju ovog zapažanja, predloženo je da su defekti u ozračenim uzorcima centri jakog zapinjanja. U prikazu apsolutnog polja praga ova ovisnost kvalitativno se slaže sa našim eksperimentom, slika 42. Također, naši rezultati pokazuju da promjena polja praga također slijedi linearnu ovisnost broja nečistoća, slika 93. Koeficijent smjera iz [15] iznosi 0.1 V/ppm·cm, te odstupa od onog utvrđenog u našim mjerenjima za faktor 2 (iznosi 0.055 V/ppm·cm), što upućuje na jaču rekombinaciju defekata u našim uzorcima.



Slika 93 Ovisnost polja praga o udjelu defekata u ozračenim uzorcima.

Autori rada iz reference [55] tvrde da je polje praga iznad 100 K posljedica dva aditivna doprinosa: jakog zapinjanja, koje slabi na višim temperaturama radi termalnih fluktuacija faze<sup>51</sup>, i slabog zapinjanja, koje se slabo mijenja na ovom području temperatura. Uz pretpostavku da ozračivanjem uvodima isključivo centre jakog zapinjanja, član koji dolazi od slabog zapinjanja bi trebao biti konstantan, a promjena polja praga rasti linearno sa brojem uvedenih defekata. Rezultati prijašnjih eksperimenata i rezultati našeg eksperimenta potvrđuju ovakav scenarij. No, kako je temperaturna ovisnost polja praga kvalitativno ista u svim uzorcima (minimum oko 110 K i maksimum oko 160 K) ovi rezultati opovrgavaju gore spomenutu temperaturnu ovisnost doprinosa slabog i jakog zapinjanja.

## 8.2 Utjecaj defekata na dielektrični odziv

### *Niske temperature*

Na temelju prilagodbe  $G(E)$  ovisnosti iz našeg eksperimenta, nelinearnu vodljivost na niskim temperaturama moguće je objasniti VRH mehanizmom, vjerojatno solitonskih preskoka. Teorijski je pokazano da je dielektrični odziv nesumjerljivog VGN-a u kojemu su formirani solitonski defekti faze, opisan odgovorom gušenog harmoničkog oscilatora<sup>99</sup>. Također, amplituda odgovora ne ovisi o duljini među solitonima, ukoliko je ona puno veća od  $\sim 6\xi$  ( $\xi$  je duljina koherencije faze). Uz dvije pretpostavke: da odziv na niskim temperaturama dolazi od formacije solitona i da je duljina među solitonima određena duljinom između dvije nečistoće, spomenuti uvjet je zadovoljen za sve naše uzorke.

U ovom svjetlu se mogu objasniti i rezultati eksperimenta, koji pokazuju da ispod 50 K dielektrična konstanta ne ovisi o broju i vrsti defekata, kao što je to slučaj i sa poljem praga.

### *Visoke temperature*

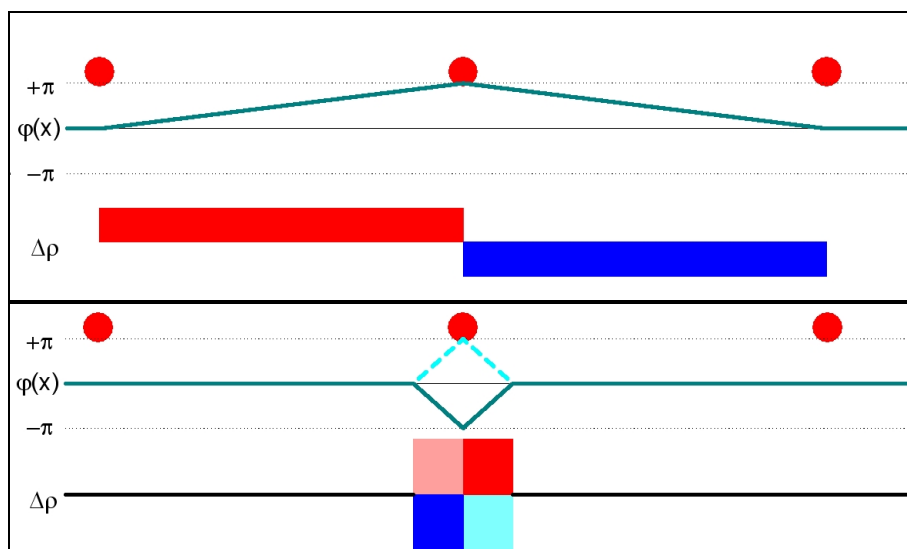
Atenuacija odziva  $\alpha$  procesa u dopiranim uzorcima toliko je jaka da nismo primijetili odziv ovog procesa. Prijašnji eksperimenti<sup>10,12</sup> uključivali su i mjerenja na slabije dopiranim uzorcima sa 0.1 % niobija, koji su pokazali izraženu nelinearnost na višim temperaturama. Isti uzorci su pokazali da postoji i odziv  $\alpha$  procesa u ovom temperaturnom području. Prema utvrđenim ovisnosti polja i dielektrične konstante o nivou dopiranja autori tvrde da je u sustavima dopiranim izoelektronskim nečistoćama dominantan utjecaj slabog zapinjanja. Treba naglasiti da iz modela<sup>46</sup> utjecaj slabog zapinjanja na dielektrični odziv ne slijedi kvadratna atenuacija dielektrične konstante sa udjelom dopanada, već prema potenciji  $-4/3$ . No, ako se kombinira teorija koja određuje polje praga u uzorcima sa slabim centrima zapinjanja<sup>48</sup> i model krutog VGN-a, onda slijedi recipročna kvadratna ovisnost, koja nije općenito prihvaćena<sup>100</sup>.

Isti princip, kojim smo gore argumentirali atenuaciju dielektričnog odziva sa kvadratom broja slabih defekata, možemo upotrijebiti kako bi pokazali da u prisustvu jakih centara zapinjanja dielektrična konstanta slijedi recipročnu ovisnost udjela broja defekata. Ovakva ovisnost dielektrične konstante je primijećena u visokotemperaturnim mjerenjima u ozračenim uzorcima, slika 89. To je dodatan dokaz da su intersticije i vakancije centri jakog zapinjanja.



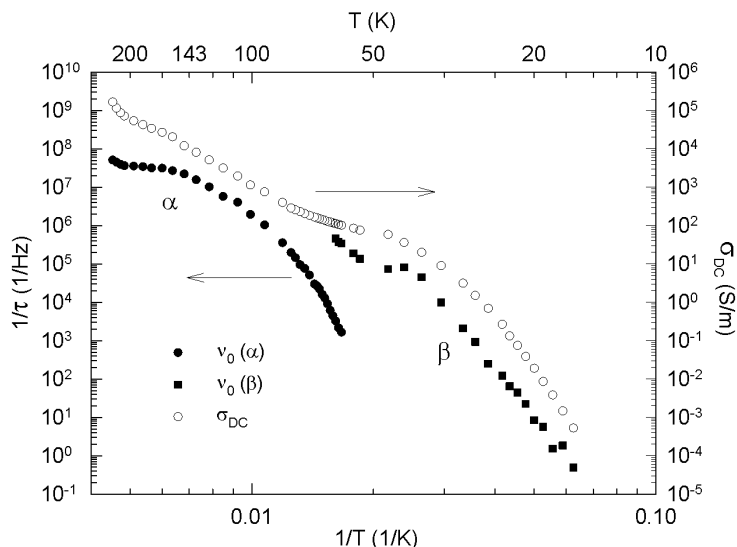
### 8.2.1 Staklasti prijelaz i dinamika faze

Smatra se da je  $\alpha$  proces odgovor VGN-a polarizacijom preko cijele duljine domene, dok se za  $\beta$  proces smatra da je odgovor na kratkim duljinama oko granica domena, što je u skladu sa mehanizmom polarizacije putem solitonskih deformacija faze. Slika 94 ilustrativno pokazuje oba scenarija. Za polarizaciju putem VGN deformacija su potrebni slobodni nosioci, koji se u izmjeničnom polju kreću između dvije domene naprijed-nazad. Radi pomanjkanja broja jednočestičnih slobodnih nosilaca VGN na skalama duljine korelacije (razmaka među nečistoćama) faze postaje krut, pa se dinamika  $\alpha$  procesa na niskim temperaturama usporava i zamrzava na 40 K. U prilog tome govori činjenica da relaksacijsko vrijeme prati otpornu krivulju koja je prisutna iznad 100 K, slika 95. Isti trend dinamika ovog procesa slijedi sve do nešto iznad 60 K, gdje prelazi u kritično ponašanje i nestaje.



Slika 94 shema polarizacije i varijacije faze preko cijele duljine domene u  $\alpha$  procesu (gore), te preko malog dijela domene u  $\beta$  procesu (dolje). Na grafovima su prikazani promjena faze,  $\varphi(x)$ , i gustoća naboja,  $\Delta\rho(x)$ , između nečistoća.

Ispod 60 K u čistim uzorcima  $\beta$  proces postaje dominantan, sa bržom dinamikom faze, koja je također određena otpornom krivuljom (ali onom ispod 50 K). Ova činjenica i činjenica da amplituda ovog procesa ne ovisi o broju i vrsti defekata (za veliku udaljenost među defektima) govori u prilog tome da  $\beta$  proces polarizacije više nije posljedica jednočestičnih nosilaca naboja, već je kolektivne prirode. Ovaj proces nema kritično ponašanje.



Slika 95 određenost dinamike faze brojem slobodnih nosilaca naboja u čistom uzorku vidljiva je usporedbom relaksacijskih vremena i DC vodljivosti<sup>1</sup>.

Relaksacijska vremena  $\alpha$  procesa u ozračenim uzorcima iznad 60 K pokazuju odstupanje od opažene veze relaksacijskih vremena i otpornih krivulja<sup>1</sup>, slika 87. Naime, iako aktivaciona energija koja opisuje otporne krivulje iznad 100 K ( $\Delta_p$ ) ne ovisi o broju defekata, aktivaciona energija koja opisuje relaksacijska vremena ( $E_{act}$ ), a koja je u čistome jednaka  $\Delta_p$ , raste sa brojem defekata, slika 96. Razlog tome mogla bi biti frustrirana dinamika faze VGN-a prilikom uvođenja centara zapinjanja, kakva je prisutna u staklima, npr. slika 29.

#### *Provjera kriterija smrzavanja*

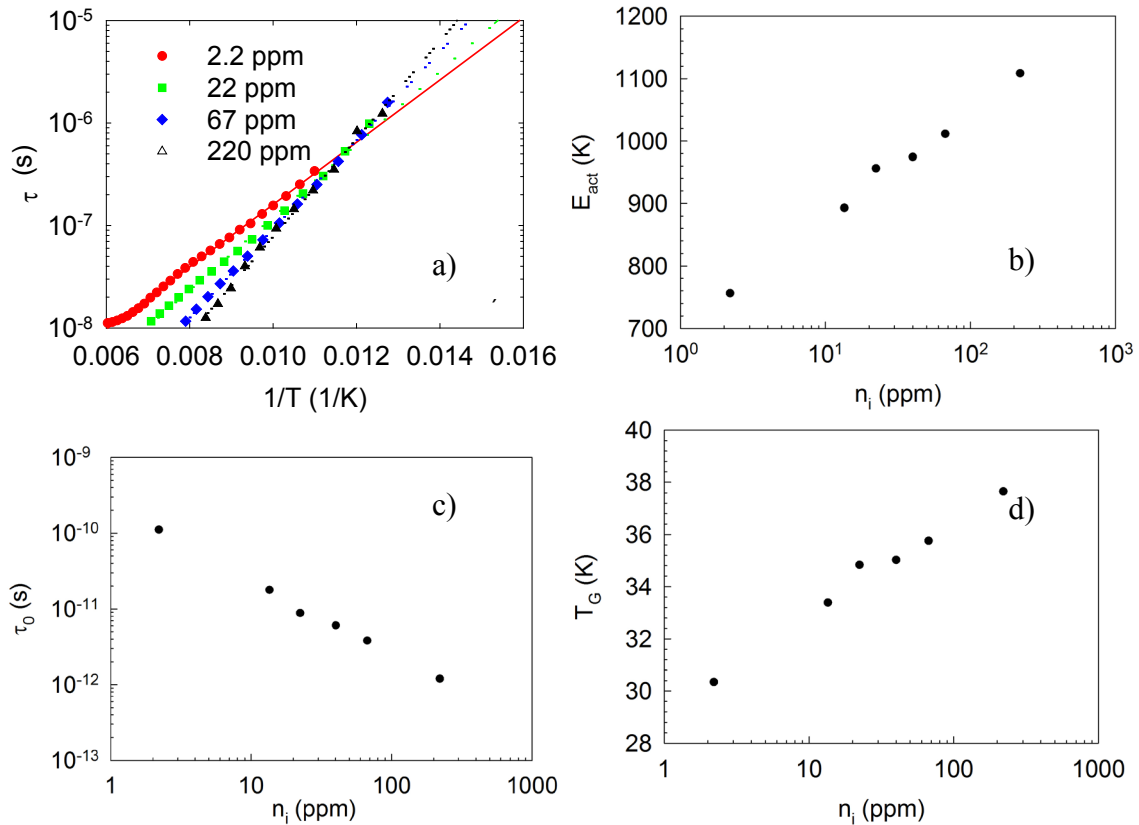
Temperatura prijelaza u staklo ( $T_G$ ) računa se na osnovu kriterija da relaksacijsko vrijeme na  $T_G$  iznosi 100 s. Kako se  $\alpha$  proces radi slabljenja amplitude ne može više opaziti na temperaturama gdje bi ovaj uvjet mogao biti ispunjen, koristi se računanje  $T_G$  preko krivulje prilagodbe na aktivacioni zakon, slika 96:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (159)$$

Na istoj slici su pokazani parametri prilagodbe i  $T_G$ . Vidimo da se aktivaciona energija povećava, a vrijeme  $\tau_0$  skraćuje ozračivanjem (i to sa eksponentom  $\approx -1$ ). Temperatura  $T_G$  određena je izrazom:

$$k_B T_G = \frac{\Delta}{\ln \tau_G - \ln \tau_0}, \quad (160)$$

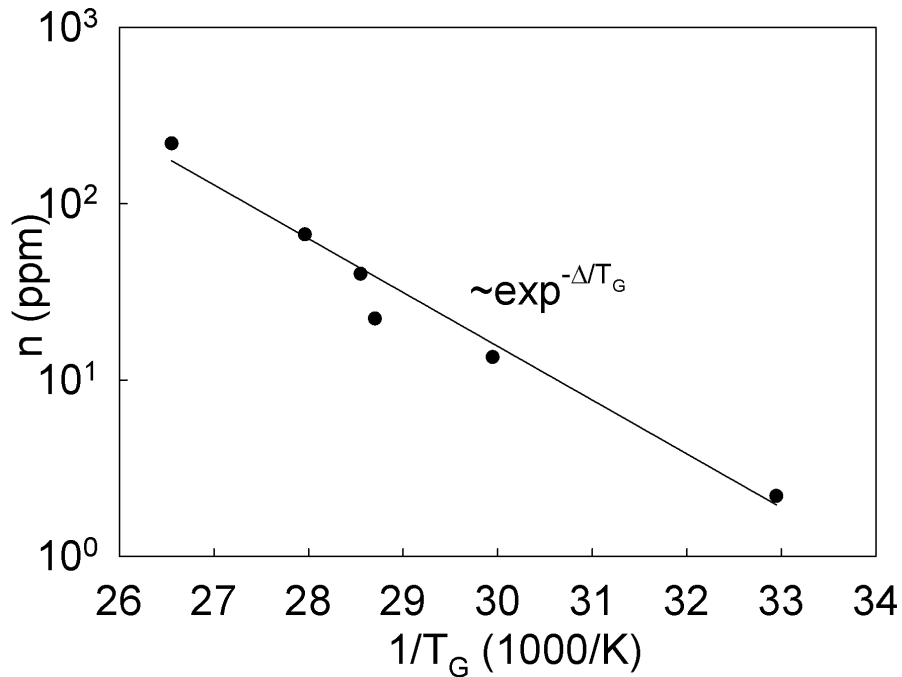
gdje  $\tau_G$  označava kriterij ostakljivanja (100 s).



Slika 96 usporavanje  $\alpha$  procesa u ozračenim uzorcima je strmije što je broj defekata veći-a). Na panelima b)-d) su prikazani parametri prilagodbe.

Na čistim uzorcima je strukturnim mjerenjima elektronskom mikroskopijom tamnog polja<sup>9</sup> pokazano da je gustoća domena  $10^{15}/\text{cm}^3$ , što je jednako koncentraciji slobodnih šupljina na temperaturi  $T_G$ . Mjerenja termalno stimulirane struje izbijanja su pokazale da je upravo ova koncentracija slobodnih nosioca zamrznuta ispod temperature prijelaza<sup>9</sup>. Ovakve slučajnosti koncentracija dale su za naslutiti da je kriterij smrzavanja deformacije VGN faze  $\alpha$  procesa takav da na  $T_G$  postoji samo jedna slobodna šupljina u domeni, koja služi kao medijator polarizacije.

Ovisnost temperature  $T_G$  o nivou ozračenja govori u prilog ovoj jednostavnoj tvrdnji jer su broj defekata i  $T_G$  vezani aktivacijskim zakonom, slika 97. Aktivacijska energija u ovom slučaju iznosi 700 K, što je sa 100 K manje od one koja određuje otpornu krivulju iznad 100 K. Ako zanemarimo ovu razliku i ako uzmemo da je broj domena u uzorku jednak broju defekata (što je za centre jakog zapinjanja opravdano),  $T_G$  je ona temperatura na kojoj postoji samo jedna šupljina u domeni. Ovime smo potvrdili od prije postavljen kriterij smrzavanja.



Slika 97 broj defekata potreban da bi temperatura prijelaza VGN dinamike u staklo bila  $T_G$ .

U tekućinama koje formiraju staklo  $\alpha$  i  $\beta$  proces su također prisutni, sa ekvivalentnim objašnjenjima dielektričnog odziva preko rotacija dugačkih lančastih polarnih molekula koje na niskim temperaturama počinju smetati jedna drugoj prilikom zauzimanja povoljne orijentacije određene vanjskim poljem. Ovakva interakcija molekula izaziva frustracije koje vode na ostakljivanje tekućine na određenoj temperaturi. Ispod ove temperature se još vidi samo odziv od malih pomaka slobodnih dijelova molekula, odnosno polarizacije i međudjelovanja na malim skalama. Iz ovog razloga se dinamika VGN faze uspoređuje sa staklima.

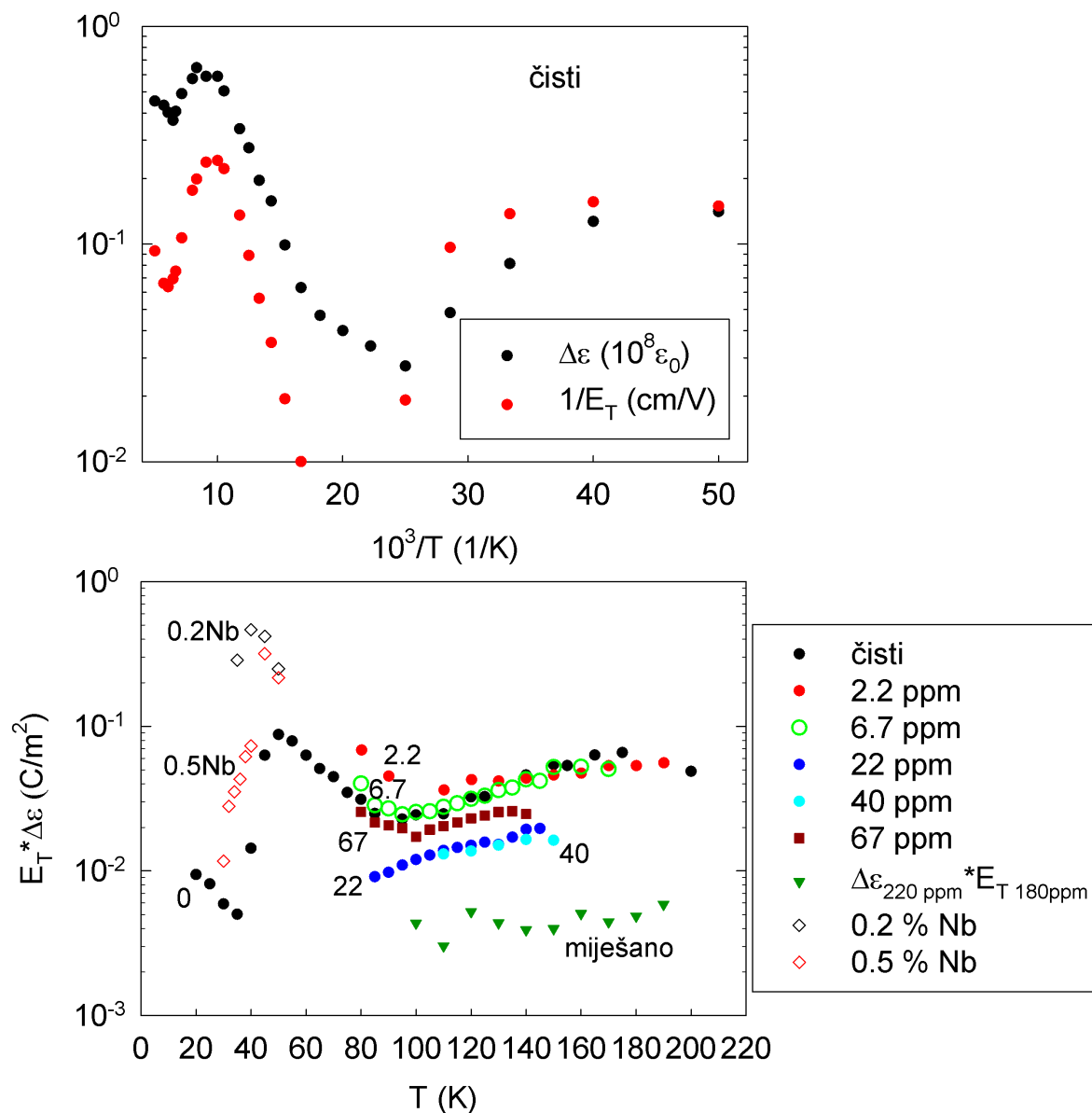
### 8.3 Amplituda dielektričnog odziva i polje praga

U modelu krutog VGN-a pokazano je da su amplituda dielektričnog odziva VGN-a i polje praga inverzno proporcionalni (prema izrazu (95)), te da njihov umnožak ne ovisi o broju defekata. Za provjeru ovog rezultata u prijašnjim mjerenjima su uspoređene temperaturne ovisnosti amplitude dielektričkog odziva i inverza polja praga, slika 21. Pokazano je poklapanje u širokom temperaturnom području, sa prekidom oko područja na

kojem nestaje  $\alpha$ , a nastaje  $\beta$  proces. Na niskim temperaturama, promatrano je niže polje praga i amplituda dielektričnog odziva  $\beta$  procesa. Slični rezultati dobiveni su iznad 100 K u uzorcima sa 0.1% niobija<sup>12</sup>.

Slika 98 (gornji panel) pokazuje slaganje naših mjerenja sa prethodnim rezultatima u čistom uzorku iznad 50 K i ispod 40 K. Karakteristični minimum polja praga na 100 K slaže se sa karakterističnim maksimumom dielektričnog odziva  $\alpha$  procesa. Slično je i na niskim temperaturama; minimum polja praga na oko 20-30 K slaže se sa maksimumom dielektričnog odziva  $\alpha$  procesa. Između 40 i 50 K dolazi do naglog prijelaza u umnošku ovih dvaju veličina, što se vidi na donjem panelu. Na donjem panelu pokazana je temperaturnu ovisnost umnoška polja praga i dielektrične konstante za odabrane ozračene uzorke i oba dopirana uzorka. U modelu krutog VGN-a predviđena je neovisnost ovog umnoška o broju defekata i temperaturi (do na varijacije u valnom vektoru). Na visokim temperaturama prisutne su varijacije sa temperaturom i brojem defekata, ali one se prostiru na svega pola reda veličine. Radi potpunosti obzirom broj defekata, prikazani su i podaci umnoška polja praga uzorka sa 180 ppm i dielektrične konstante uzorka sa 220 ppm nivoa defekata (označeni zeleni trokutićima), jer su nedostajali podaci dielektrične konstante uzorka sa 180 ppm defekata. Kako je između 100 i 220 ppm najbrži pad dielektrične konstante, ovi podaci pokazuju puno niže vrijednosti od ostalih. No, što je važnije, oni pokazuju i temperaturnu invarijantnost. Dopirani uzorci na niskim temperaturama pokazuju povećanje ovog umnoška oko 50 K, dok se oko 30 K približavaju vrijednostima izračunatim za čista uzorak.

Ovime smo pokazali da je veza dielektrične konstante i polja praga u jednostavnom modelu krutog VGN-a dobro opisana i na niskim i visokim temperaturama, ali sa prekidom oko 50 K, bez obzira na broj i vrstu defekata. Također, vrijednost ovog umnoška u niskotemperaturnom području poprima za faktor 2 puta niže vrijednosti.



Slika 98 Gore: usporedba temperaturne ovisnosti inverza polja praga i amplitude dielektričnog odziva na širokom temperaturnom području. Dolje: umnožak amplitude dielektričnog odziva i polja praga za više nivoa dopiranja. Radi boljeg snalaženja, pokraj svake krivulje je označen nivo ozračivanja. Na niskim temperaturama je pokazana karakteristika samo za čisti uzorak i dopirane. Zeleni trokutići predstavljaju umnožak od dva bliska nivoa ozračenja.



## 9 Zaključak

U ovom radu su prikazana detaljna istraživanja utjecaja kristalnih defekata na svojstva TaS<sub>3</sub> uzoraka, sa naglaskom na niskoenergetska pobuđenja faze VGN stanja, koristeći metode transportnih i dielektričnih mjerenja. U transportnim mjerenjima koristili smo i pulsne tehnike mjerenja, kako bi izbjegli utjecaj grijanja na visokim poljima. Kako je spomenuto u diskusiji, uzorci dopirani sa 0.5% Nb su pokazali neobično odstupanje od očekivanih ponašanja. Radi toga smo rezultate mjerenja na ovim uzorcima uzeli sa zadržkom.

Kao glavni rezultat valja izdvojiti potvrdu kriterija ostakljivanja visokotemperaturne fazne dinamike na skalama duljine veličine domene. On je u istom VGN sustavu (bez namjerno uvedenih defekata rešetke) postuliran još prije 10 godina<sup>1</sup> na temelju dielektričnih mjerenja i mjerenja termalno stimulirane struje izbijanja (koja su publicirana kasnije<sup>9</sup>). Prvo mjerenje je pokazalo da je na temperaturi  $T_G$  broj slobodnih šupljina unutar jedne domene reda veličine 1, dok je drugo pokazalo da je ispod ove temperature broj zamrznutih nosioca naboja odgovara redu veličine broja domena. Nešto kasnije ovaj kriterij je potvrđen i u plavoj bronci<sup>71</sup>. Konačno, rezultatima dielektrične spektroskopije u ozračenim uzorcima pokazali smo da je ovaj kriterij zadovoljen i u uzorcima sa drugim veličinama domena. Uzorci dopirani niobijem, koji su bili prvi izbor za ovu svrhu, nisu ovdje bili od puno koristi radi prevelike količine dopanada, koji su onemogućili promatranje  $\alpha$  procesa.

Na niskim temperaturama (ispod ~60 K) fazna dinamika i amplituda dielektričnog odziva, uvođenjem defekata u TaS<sub>3</sub> uzorcima ostaju nepromijenjeni, bez obzira na vrstu i broj defekata. Na tim temperaturama fazna dinamika je određena slobodnim nosiocima koji nisu jednočestične prirode (na niskim temperaturama ih više nema), već su kolektivne prirode i lokalizirani na duljinama puno kraćim od veličine domena u čistim uzorcima. U prilog tome govori i to da su dielektrična konstanta i polje praga ispod 50 K također invarijantni na broj i vrstu defekata.

U čistim uzorcima je pokazano da relaksacijsko vrijeme oba procesa slijedi otpornu krivulju<sup>1</sup>. To je u skladu sa Littlewood-ovom modelom utjecaja vezanja VGN-a i slobodnih nosioca na faznu dinamiku<sup>67</sup>. Alternativno, promjena polarizacije domene zahtijeva slobodne nosioce naboja, koji radi principa nabojne neutralnosti prenose deformaciju faze vala gustoće naboja. Mjerenja ozračenih uzoraka otkrivaju odstupanje od ovog pravila. Naime, na visokim

temperaturama otporne krivulje ne ovise o broju defekata, a relaksacijsko vrijeme slijedi aktivacijski zakon sa višom aktivacionom energijom, dok je na niskim temperaturama situacija obrnuta; otporne krivulje slijede aktivacioni zakon sa višom aktivacionom energijom. Invarijantnost otpornih krivulja na visokim temperaturama posljedica je toga što defekti ne utječu na procijep. Sa druge strane, kako dinamika VGN faze brže usporava sa temperaturom u prisustvu centara jakog zapinjanja, smanjenje veličine domena uvode frustracije faze između domena radi kooperativnosti (korelacija) između domena, koje smanjuju slobodu promjene faze koja je prisutna u čistim uzorcima. Inicijalno brža dinamika faze ispod  $T_p$  moguće je posljedica povećanja frekvencije zapinjanja  $\omega_0$ , koja je potvrđena u dopiranim uzorcima<sup>10</sup>.

Iznad 100 K polje praga i dielektrična konstanta u ozračenim uzorcima pokazuju da su vakancije i intersticije tantalovih atoma centri jakog zapinjanja VGN faze. Oblik temperature ovisnosti polja praga u ozračenim uzorcima sličan je onome u čistim uzorcima. Dakle, odstupanje polja praga od očekivane eksponencijalne temperature ovisnosti prema relaciji (77) iznad 100 K ne nastaje radi aditivnog doprinosa slabog zapinjanja, jer bi u tom slučaju ozračivanjem on bio dominantan na širem temperaturnom području. Moguće je da opis temperature ovisnosti polja praga na višim temperaturama zapravo leži u nedavno primijećenom IC-C prijelazu (nesumjerljiv u sumjerljiv VGN) na temperaturnom intervalu 30-130 K. U dopiranim uzorcima nismo uspjeli provjeriti vrstu zapinjanja uzrokovanih niobijevim atomima, ali na osnovu prijašnjih mjerenja je utvrđeno da su oni centri slabog zapinjanja.

Na niskim temperaturama se čini da ni jedni ni drugi defekti ne utječu na zapinjanje faze više nego što utječu u čistim uzorcima. Nelinearna vodljivost na ovim temperaturama je najvjerojatnije posljedica skokova varijabilnog dosega, kako je pokazano iz krivulja prilagodbe. VRH doprinos vodljivosti na malim poljima je očekivan ispod 20 K u čistim, ali i u jako tankim uzorcima već ispod  $T_p$ . No, pokazali smo da u uzorcima sa uvedenim defektima VRH doprinos linearnoj vodljivosti nije prisutan iznad 25 K.

Kako je u diskusiji pokazano, solitonska stanja odgovorna za linearnu vodljivost ispod 50 K nisu posljedica IC-C prijelaza, koji je utvrđen nedavno iz XRD mjerenja<sup>30</sup>. Povećanje aktivacione energije otpornih karakteristika na niskim temperaturama i nagibanje područja zaravni uvođenjem defekata zato nije moguće objasniti mogućim utjecajem defekata na solitonska stanja putem IC-C prijelaza. Porijeklo ovog učinka je u ovom trenutku nepoznato, kao i točno porijeklo eventualnih solitona.



Polja praga i dielektrična konstanta kvalitativno zadovoljavaju model krutog VGN-a, odnosno relaciju (95), sa diskontinuitetom oko 50 K. No, kao i u prethodnim eksperimentima, postoji kvantitativno neslaganje umnoška ovih dviju veličina, koji pokazuje male promjene uvođenjem defekata, slika 98.

Usporedbom prethodnih rezultata na dopiranim<sup>13</sup> i ozračenim<sup>15</sup> uzorcima sa našim rezultatima na ozračenim uzorcima, pokazano je da sniženje temperature  $T_P$  uvođenjem defekata ne ovisi o vrsti defekata, nego samo o njihovom broju. Iako se  $T_P$  snižava, iznad prijelaza defekti zapinjanjem faze stabiliziraju parametar uređenja VGN-a, pa se metalna vodljivost potiskuje na više temperature, što je naročito izraženo u dopiranim uzorcima.



## 10 Bibliografija

---

- <sup>1</sup> D. Starešinić, K. Biljaković, W. Brütting, K. Hosseini, P. Monceau, H. Berger i F. Levy, Phys. Rev. B 65 (2002) 16
- <sup>2</sup> H. Fröhlich, Proc. R. Soc. A 223 (1954) 296
- <sup>3</sup> R. Peierls, 1930 Ann. Phys. Lpz. 4, 121
- <sup>4</sup> P. M. Williams, G. S. Parry i C. B. Scruby, Philosophical Magazine 29 (1974) 695
- <sup>5</sup> J. A. Wilson, F. J. Di Salvo i S. Mahajan, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 882
- <sup>6</sup> K. Biljaković, J. C. Lasjaunias, F. Zougmore, P. Monceau, F. Levy, L. Bernard, R. Currat, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1907
- <sup>7</sup> P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharov i A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 318
- <sup>8</sup> R. J. Cava, R. M. Fleming, R. G. Dunn i E. A. Rietman, Phys. Rev. B 31 (1985) 8325
- <sup>9</sup> D. Starešinić, S. V. Zaitsev-Zotov, N. I. Baklanov i K. Biljaković, J Chem. Phys. 128 (2008) 9
- <sup>10</sup> D. Reagor i G. Grüner, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 661
- <sup>11</sup> N. I. Baklanov, S. V. Zaitsev-Zotov, V. V. Frolova i P. Monceau, Phys. Lett. A 251 (1999) 340
- <sup>12</sup> W. Y. Wu, A. Jánossy i G. Grüner, Solid Stat. Comm. 49 (1984) 1013
- <sup>13</sup> P. L. Hsieh, F. de Czito, A. Janossy i G. Grüner, J. Phys. C3 6 (1983) 1753
- <sup>14</sup> G. Mihály, L. Mihály i H. Mutka, Solid Stat. Comm. 49 (1984) 11
- <sup>15</sup> H. Mutka i S. Bouffard, J. Phys. Lett. 45 (1984) L-113
- <sup>16</sup> S. Barišić, Phys. Rev. B 5 (1972) 3
- <sup>17</sup> B. Horowitz, H. Gutfreund i M. Wenger, Phys. Rev. B 12 (1975) 3174
- <sup>18</sup> S. A. Brazovskii, Pis'Ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 28 (1978) 656; JETP Lett. 28 (1978) 606
- <sup>19</sup> G. Grüner, *Density waves in solids*, Addison-Wesley Publishing Company
- <sup>20</sup> J. P. Pogue, B. Hennion, C. Escribe-Filippini i M. Sato, Phys. Rev. B, 43 (1991) 10
- <sup>21</sup> B. Hennion, J.P. Pogue i M. Sato, Phys. Rev. Lett, 68 (1992) 15
- <sup>22</sup> S. Ravy, H. Requardt, D. Le Bolloc'h, P. Foury-Leylekian, J. P. Pouget, R. Currat, P. Monceau i M. Krisch, Phys. Rev. B 69 (2004) 115113

- 
- <sup>23</sup> A. Tomeljak, H. Schäfer, D. Städter, M. Beyer, K. Biljaković i J. Demsar, PRL 102 (2009) 066404
- <sup>24</sup> S. N. Artemenko, V. Ya. Pokrovskii, S.V. Zaitsev-Zotov, JETP 83 (1996) 590
- <sup>25</sup> P. A. Lee, T. M. Rice i P. W. Anderson, Solid State Comm. 14 (1979) 703
- <sup>26</sup> B. Horowitz i J. A. Krumhansl, Phys. Rev. B 29 (1984) 2109
- <sup>27</sup> E. Bjerkelund i A. Kjekshus, Z. Anorg. Allg. Chemie 328 (1964) 235
- <sup>28</sup> N. P. Ong, G. X. Tessema, G. Verma, J. C. Eckert, J. Savage i S. K. Khanna, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81 (1982) 41
- <sup>29</sup> K. Tsutsumi, T. Sambongi, S. Kagoshima i T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 5
- <sup>30</sup> K. Inagaki, M. Tsubota, K. Ichimura, S. Tanda, K. Yamamoto, N. Hanasaki, Y. Nogami, N. Ikeda, T. Ito i H. Toyokawa, Physica B 404 (2009) 396
- <sup>31</sup> C. Roucau, J. Phys. 44(1983) C3-1725.
- <sup>32</sup> A. Meerschaut, J. Phys. C3 44 (1983) 1615
- <sup>33</sup> S. L. Herr, G. Minton, J. W. Brill, Phys. Rev. B 33 (1986) 8851
- <sup>34</sup> Yu. I. Latyshev, Ya. S. Savitskaya i V. V. Frolov, Jetp. Lett. 38 (1983) 541
- <sup>35</sup> Dian-lin Zhang, Shu-yuan Lin, B. J. Jin, C. W. Chu, Phys. Rev. B 37 (1988) 4502
- <sup>36</sup> J.C. Tsang, C. Hermann i M. W. Shafer, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1528
- <sup>37</sup> S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget i S. Brazovskii, Phys. Rev. B 62 (2000) 24
- <sup>38</sup> F. Ya. Nad' i P. Monceau, Phys. Rev. B 46 (1992) 7413
- <sup>39</sup> H. S. J. van der Zant, E. Slot, S. V. Zaitsev-Zotovi i S. N. Artemenko, PRL 87 (2001) 126401
- <sup>40</sup> S. Sridhar, D. Reagor i G. Gruner, Phys. Rev. B 34 (1986) 4
- <sup>41</sup> G. Mozurkewich i R. L. Jacobsen, Synth. Met. 30 (1992) 2
- <sup>42</sup> X. Zhan, J. W. Brill, Phys. Rev. B 54 (1996) 19
- <sup>43</sup> D. Starešinić, A. Borovac, K. Biljaković, H. Berger, F. Levy, J. W. Brill, Eur. Phys. J B 24 (2001) 4
- <sup>44</sup> V. Y. Pokrovskii, S. G. Zybtssev i I. G. Gorlova, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 206404
- <sup>45</sup> J. Nichols, D. Dominko, L. Ladino, J. Zhou i J. W. Brill, Phys. Rev. B 79 (2009) 241110(R)
- <sup>46</sup> H. Fukuyama i P. A. Lee, Phys. Rev. B 17 (1978) 535
- <sup>47</sup> H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 513
- <sup>48</sup> P. A. Lee i T. M. Rice, Phys. Rev. B 19 (1979) 3970
- <sup>49</sup> G. Grüner, A. Zawadowski, P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 511
- <sup>50</sup> J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1978

- 
- <sup>51</sup> K. Maki, Phys. Rev. B, 33 (1986) 4
- <sup>52</sup> G. Minton i J. W. Brill, Synth. Met. 29 (1989) F481, G. Minton i J. W. Brill, Phys. Rev. B 45 (1992) 8256
- <sup>53</sup> S. V. Zaitsev-Zotov i V. E. Minakova, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 266404
- <sup>54</sup> V. F. Nasretdinova i S. V. Zaitsev\_Zotov, JETP Lett. 89 (2009) 514
- <sup>55</sup> M. E. Itkis, F. Ya. Nad, P. Monceau, J. Phys., Condens. Matter 2 (1990) 8327
- <sup>56</sup> S. K. Zhilinskii, M. E. Itkis, I. Yu. Kal'nova, F. Ya. Nad', V. B. Preobrazhenskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 85 (1983) 362; Sov. Phys. JETP 58 (1983) 211
- <sup>57</sup> S. V. Zaitsev-Zotov, G. Remenyi, P. Monceau, Phys. Rev. B 56 (1997) 6388
- <sup>58</sup> S. V. Zaitsev-Zotov, G. Remenyi, P. Monceau, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1098
- <sup>59</sup> S. V. Zaitsev-Zotov, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 605
- <sup>60</sup> D. Dominko i D. Starešinić, J. Phys., Cond. Matt 22 (2010) 055603
- <sup>61</sup> D. Dominko, diplomski rad
- <sup>62</sup> V. Ya. Pokrovskii, S.V. Zaitsev-Zotov, Synthetic metals 32 (1989) 321
- <sup>63</sup> N. P. Ong, G. Verma i K. Maki, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 663.
- <sup>64</sup> W.G. Lyons i J.R. Tucker, Phys Rev. B 40 (1989) 1720
- <sup>65</sup> S.K. Zhilinskii, M.E. Itkis, I.Yu. Kal'nova, F.Ya. Nad i V. B. Preobrazhenskii, Zh.E'ksp. Teor. Fiz. 85 (1983) 362
- <sup>66</sup> Z.Z. Wang, H. Salva, P. Monceau, M. Renard, C. Rouceau, A. Ayroles, F. Levy, L. Guemas i A. Meerschaut, J. Phys. France 44 (1983) L-311
- <sup>67</sup> P. B. Littlewood, Phys. Rev. B 36 (1987) 3108
- <sup>68</sup> T. Baier i W. Wonneberger, Z. Phys. B- Cond. Matt. 79 (1990) 211
- <sup>69</sup> W. Aichmann i W. Wonneberger, Z. Phys. B- Cond. Matt. 84 (1991) 375
- <sup>70</sup> K. Hosseini, doktorska teza (2000) Sveučilište u Bayreuthu, Njemačka (nije publicirano)
- <sup>71</sup> D. Starešinić, K. Hosseini, W. Brütting, K. Biljaković, E. Riedel, i S. van Smaalen, Phys Rev. B 69 (2004) 113102
- <sup>72</sup> Starešinić i ostali, u pripremi
- <sup>73</sup> K. Biljaković, D. Starešinić, D. Dominko, J. C. Lasjaunias, Physica B 404 (2009) 456
- <sup>74</sup> P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand und A. Loidl, Physikalische Blätter 56 (2000) 35
- <sup>75</sup> K. Biljaković, J. C. Lasjaunias, P. Monceau i F. Levy, Europhys. Lett. 8 (1989) 771
- <sup>76</sup> K. Biljaković, M. Miljak, D. Starešinić, J. C. Lasjaunias, P. Monceau, H. Berger i F. Levy, Europhys. Lett. 62 (2003) 554
- <sup>77</sup> S. R. Bondenson i Z. G. Soos, Phys. Rev. B 22 (1980) 1793

- 
- <sup>78</sup> K. Biljaković, J. C. Lasjaunias, F. Zougmore, P. Monceau, F. Levy, L. Bernard i R. Currat Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1907; J. Odin, J. C. Lasjaunias, A. Berton, P. Monceau i K. Biljaković, Phys. Rev. B 46 (1992) 1326; J. Odin, Eur. Phys. J. B 24 (2001) 315; J. C. Lasjaunias, P. Monceau, D. Starešinić i K. Biljaković, Eur. Phys. J. B 28 (2002) 187
- <sup>79</sup> J. R. Tucker, W. G. Lyons i G. Gammie, Phys Rev. B 38 (1988) 1148
- <sup>80</sup> N. Apsley i H. P. Hughes, Phil. Mag. 30 (1974) 963; Phil. Mag. 31 (1975) 1327
- <sup>81</sup> F. Ya. Nađ i P. Monceau, Phys. Rev. B 51 (1995) 2052
- <sup>82</sup> G. Kriza, Y. Kim, A. Belezny i G. Mihály, Solid. State Comm. 79 (1991) 811
- <sup>83</sup> K. Biljaković, NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993 str. 339
- <sup>84</sup> A. F. Volkov, Phys. Lett. A 182 (1993) 433
- <sup>85</sup> A. Larkin i S. Brazovskii, Solid State Comm. 93 (1995) 275
- <sup>86</sup> D. Lesueur, J. Morillo, H. Mutka, A. Audouard, J. C. Jousset, Radiation Effects 77 (1983) 125
- <sup>87</sup> P. Monceau, J. Richard i R. Lagnier, J. Phys. C Solid Stat. Phys. 14 (1981) 2995
- <sup>88</sup> S. V. Zaitsev-Zotov, Microelectronic Engineering 69 (2003) 549
- <sup>89</sup> T. Takoshima, M. Ido, K. Tsutsumi i T. Sambongi, Solid State Comm. 35 (1980) 911
- <sup>90</sup> V. Ya, Pokrovski, I. G. Gorlova, S. G. Zybtev i S. V. Zaitsev-Zotov, J. Phys. IV 131 (2005) 185
- <sup>91</sup> J. Voit, Rep. Prog. Phys. 58 (1995) 977.
- <sup>92</sup> P. M. Chaikin, W. W. Fuller, R. Laco, J. F. Kwak, R. L. Greene, J. C. Eckert i N. P. Ong, Solid State Comm. 39 (1981) 553
- <sup>93</sup> <http://www.srim.org/>
- <sup>94</sup> Agilent Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques 4th Edition
- <sup>95</sup> P. Monceau, H. Salva i Z. Z. Wang, J. Phys. C3 44 (1983) 1639
- <sup>96</sup> R. M. Fleming, R. J. Cava, L. F. Schneerneyer, E. A. Rietman i R. G. Dunn, Phys. Rev. B 33 (1986) 8
- <sup>97</sup> D. Starešinić, D. Dominko, P. Lunkenheimer i A. Loidl, J. Phys: Cond. Matt. 20 (2008) 445231
- <sup>98</sup> R. S. Smith, *Semiconductors*, University Press (1978), odjeljak 4.3
- <sup>99</sup> B. Horovitz i S. E. Trullinger, Solid State Comm. 49 (1984) 195
- <sup>100</sup> T. Chen i J. R. Tucker, Phys. Rev. B 41 (1990) 7402

## Životopis

Damir Dominko, sin Josipe Dominko i Maksimilijana Dominko, je rođen 7. svibnja 1981. godine u Zagrebu.

### Školovanje

- ♦ osnovna škola: Otok, Zagreb, 1987-1994
- ♦ srednja škola: Tehnička škola Ruđer Bošković, Zagreb, 1994-1999
- ♦ dodiplomski studij: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, Fizički odsjek 1999-2005
  - tema diplomskog rada: „Temperaturna histereza u nelinearnoj vodljivosti o-TaS<sub>3</sub>“
  - voditelj: dr. sc. Damir Starešinić
  - suvoditelj: Prof. dr. sc. Slaven Barišić
- ♦ doktorski studij: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, Fizički odsjek 2006-2012

### Radno iskustvo

- ♦ od 2006. godine je zaposlen na Institutu za fiziku u Zagrebu kao znanstveni novak u Laboratoriju za kompleksne sisteme, pod vodstvom dr. sc. Katice Biljaković



---

## Lista radova

1. I. Živković, D. M. Djokić, M. Herak, D. Pajić, K. Prša, P. Pattison, D. Dominko, Z. Micković, D. Cinčić, L. Forró, H. Berger i H. M. Rønnow, Phys. Rev. B 86 (2012) 054405:  
*„Site-selective quantum correlations revealed by magnetic anisotropy in the tetramer system  $SeCuO_3$ “*
2. D. Dominko, D. Starešinić, K. Salamon, K. Biljaković, A. Tomelj, H. Schafer, T. Huber, J. Demsar, G. Socol, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, Z. Siketić, I. B. Radović, G. Pletikapić, V. Svetličić, M. Dekić, H. Šamić i J. Marcus, Journal of Applied Physics, 110 (2011):  
*„Detection of charge density wave ground state in granular thin films of blue bronze  $K_{0.3}MoO_3$  by femtosecond spectroscopy“*
3. D. Dominko i D. Starešinić, J. of Phys.-Cond. Matt., 22 (2010) 5:  
*„The influence of temperature and electric field history on the conductivity of the charge density wave system  $o-TaS_3$ “*
4. J. Nichols, D. Dominko, L. Ladino, J. Zhou i J. W. Brill, Phys Rev B, 79 (2009) 24:  
*„Characterization of the torsional piezoelectriclike response of tantalum trisulfide associated with charge-density-wave depinning“*
5. D. Staresinic, D. Dominko, P. Lunkenheimer i A. Loidl, J. of Phys.-Cond. Matt., 20 (2008) 44:  
*„Thermal hysteresis in the dielectric response of the charge density wave system  $o-TaS_3$ “*
6. L. Ladino, J. W. Brill, M. Freamat, M. Uddin i D. Dominko, Phys Rev B, 74 (2006) 11:  
*„Dynamics of the electro-optic response of blue bronze  $K_{0.3}MoO_3$ “*

### Konferencijski radovi

1. D. Dominko, D. Starešinić, K. Biljaković, P. Lunkenheimer, A. Loidl, J. Phys IV 131 (2005) 183:



*„Temperature hysteresis in dielectric and transport properties of charge density wave system  $o\text{-TaS}_3$ “*

2. K. Biljaković, D. Staresinic, D. Dominko, J. Lasjaunias, Phys. B- Cond Matt 404 (2009) 456:

*„Charge density glass from fictions to facts“*

3. D. Starešinić, D. Dominko, K. Salamon, K. Biljaković, A. Tomeljak, H. Schafer, T. Huber, J. Demsar, G. Socol, C. Ristoscu, I. N. Mihailescu, Z. Siketić, I. B. Radović, G. Pletikapić, V. Svetličić, M. Đekić, H. Šamić, J. Marcus, Phys. B- Cond Matt. 407 (2012) 1889:

*„Charge density waves in nanocrystalline thin films of blue bronze  $K_{0.3}MoO_3$ “*