

# Elektronska svojstva i fazni prijelazi jako koreliranih sustava

---

Čulo, Matija

Doctoral thesis / Disertacija

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:605144>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-23**



Repository / Repozitorij:

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





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Matija Čulo

**ELEKTRONSKA SVOJSTVA I FAZNI  
PRIJELAZI JAKO KORELIRANIH  
SUSTAVA: ORGANSKI VODIČI I  
MANGANITI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.





UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Matija Čulo

**ELECTRONIC PROPERTIES AND  
PHASE TRANSITIONS OF STRONGLY  
CORRELATED SYSTEMS: ORGANIC  
CONDUCTORS AND MANGANITES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Matija Čulo

**ELEKTRONSKA SVOJSTVA I FAZNI  
PRIJELAZI JAKO KORELIRANIH  
SUSTAVA: ORGANSKI VODIČI I  
MANGANITI**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Bojana Hamzić

Zagreb, 2015.





UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Matija Čulo

**ELECTRONIC PROPERTIES AND  
PHASE TRANSITIONS OF STRONGLY  
CORRELATED SYSTEMS: ORGANIC  
CONDUCTORS AND MANGANITES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr sc. Bojana Hamzić

Zagreb, 2015.





ELEKTRONSKA SVOJSTVA I FAZNI PRIJELAZI JAKO KORELIRANIH SUSTAVA:  
ORGANSKI VODIČI I MANGANITI

Matija Čulo

Institut za fiziku, Zagreb

**Mentor:** dr. sc. Bojana Hamzić, Institut za fiziku

**Sažetak:** U fokusu ove doktorske disertacije su sustavi s bogatim faznim dijagramima, jakim elektronskim korelacijama i dimenzionalnosti od 3D do kvazi-1D: 3D manganiti  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ) kod kojih se pojavljuje faza uređenja naboja (CO), 2D organski vodiči  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  koji pokazuje CO s nabojnim prugama i  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  gdje faza CO vjerojatno ne postoji te kvazi-1D organski vodič TTF-TCNQ karakterističan po uzastopnim faznim prijelazima u stanje vala gustoće naboja. Uzorci su karakterizirani uglavnom magnetotransportnim tehnikama (otpornost, magnetootpor, anizotropija magnetootpora i Hallov efekt). U manganitima su detektirani fazni prijelazi iz paramagnetske u CO fazu, prisustvo mehanizma vodljivosti preskakanjem (VRH) ovisnog o spinu i koncentraciji  $x$  u CO fazi te smanjivanje magnetootpora i anizotropije magnetootpora s povećanjem  $x$ . Ovi rezultati su interpretirani pomoću koegzistencije feromagnetske i antiferomagnetske faze za  $0,5 < x \leq 0,58$ . Za  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  naši rezultati, kao i mnogi drugi, pokazali su izostanak faznog prijelaza. Predložen je 2D VRH mehanizam vodljivosti, a njegovo porijeklo je pripisano neredu u anionskom podsustavu. Za  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  naši rezultati mjerenja su pokazali prisustvo CO prijelaza, dominaciju šupljina u semimetalnom stanju te izostanak VRH mehanizma ispod CO faznog prijelaza. U TTF-TCNQ po prvi put su dobiveni rezultati Hallovog efekta na nižim temperaturama te su detektirana sva tri fazna prijelaza. Razriješeno je i otvoreno pitanje starih rezultata te je ponuđena interpretacija da elektroni i šupljine podjednako doprinose metalnom tipu vodljivosti na visokim temperaturama.

(163 stranice, 80 slika, 7 tablica, 333 literaturna navoda)

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** elektronske korelacije, reducirana dimenzionalnost, uređenje naboja, val gustoće naboja, magnetotransport, preskakanje promjenjivog dosega, nered

**Datum obrane:** 20.04.2015.

**Povjerenstvo za obranu:**

prof. dr. sc. Ivo Batistić (Predsjednik povjerenstva), PMF

dr. sc. Bojana Hamzić (Mentor), Institut za fiziku

dr. sc. Silvia Tomić, Institut za fiziku

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Bijenička cesta 32.



ELECTRONIC PROPERTIES AND PHASE TRANSITIONS OF STRONGLY  
CORRELATED SYSTEMS: ORGANIC CONDUCTORS AND MANGANITES

Matija Čulo

Institute of Physics, Zagreb

**Supervisor:** dr. sc. Bojana Hamzić, Institute of Physics

**Abstract:** This thesis focuses on systems which are known for rich phase diagrams, strong electronic correlations and dimensionality from 3D to quasi-1D: 3D manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ) with a charge order phase (CO), quasi-2D organic conductors  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  which has a CO phase with charge stripes and  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  where a CO phase probably does not exist and quasi-1D organic conductor TTF-TCNQ known for successive phase transitions to a charge density wave state. The samples were characterized by magnetotransport techniques (resistivity, magnetoresistance, anisotropy of magnetoresistance and Hall effect). In manganites we detected phase transitions from a paramagnetic to the CO phase, the presence of spin and concentration  $x$  dependent variable range hopping mechanism (VRH) and decreasing of magnetoresistance and anisotropy of magnetoresistance with increasing  $x$ . These results were interpreted by a coexistence of a ferromagnetic and an antiferromagnetic phase for  $0,5 < x \leq 0,58$ . Our results, like many others, show that there are no phase transitions in  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . We proposed 2D VRH mechanism whose origin is ascribed to disorder in the anion network. In  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  our results show the presence of the CO phase, the dominance of holes in the semimetallic state and the absence of VRH mechanism below the CO phase transition. Hall effect results in TTF-TCNQ were obtained for the first time at low temperatures and they showed the presence of all three phase transitions. We resolved open questions of old results and suggested that at high temperatures electrons and holes equally contribute to the conductivity.

(163 pages, 80 figures, 7 tables, 333 references)

**Original in:** Croatian

**Keywords:** electronic correlations, reduced dimensionality, charge order, charge density wave, magnetotransport, variable range hopping, disorder

**The date of the thesis defense:** 20.04.2015.

**The thesis committee:**

prof. dr. sc. Ivo Batistić (Committee chair), Faculty of Science

dr. sc. Bojana Hamzić (Supervisor), Institute of Physics

dr. sc. Silvia Tomić, Institute of Physics

The thesis is deposited in Central Physics Library, Faculty of Science, Department of Physics in Zagreb, Bijenička cesta 32.



---

Ova doktorska disertacija je izrađena na Institutu za fiziku u Zagrebu u okviru projekata “Jako korelirani organski, anorganski i biomaterijali” voditeljice dr. sc. Silvie Tomić, “Signatures of Dirac electrons in BEDT-TTF salts under pressure” voditelja prof. dr. Martina Dressela i dr. sc. Silvie Tomić, “Quantum criticality between metal and charge order” voditelja prof. dr. Martina Dressela i dr. sc. Bojane Hamzić i “Strongly Correlated Electrons in Layered Organics and Manganites: Low Frequency Excitations and Non-linear Dynamics” voditeljice dr. sc. Silvie Tomić. Disertacija je izrađena u okviru poslijediplomskog studija fizike kondenzirane materije na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod mentorstvom dr. sc. Bojane Hamzić u suradnji s kolegama dr. sc. Tomislavom Ivekom i dr. sc. Silviom Tomić s Instituta za fiziku, kolegama doc. dr. sc. Emilom Tafrom, izv. prof. dr. sc. Mariom Basletićem i prof. dr. sc. Amirom Hamzićem s Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu te kolegom doc. dr. sc. Markom Pinterićem s Fakultete za gradbeništvo u Mariboru. Najveći dio mjerenja je proveden u Laboratoriju za magneto-transportna mjerenja na Institutu za fiziku, a dio mjerenja je proveden u Laboratoriju za dielektričnu spektroskopiju u čvrstom stanju voditeljice dr. sc. Silvie Tomić te u Laboratoriju za niske temperature i jaka magnetska polja voditelja prof. dr. sc. Amira Hamzića.



# Zahvaljujem...

Mentorici dr. sc. Bojani Hamzić na strpljivosti, upornosti, optimizmu, motivaciji i bezuvjetnoj pomoći oko svih aspekata ove disertacije, od provedbe eksperimenata, preko obrade i interpretacije rezultata mjerenja do samog pisanja rada.

Izv. prof. dr. sc. Mariu Basletiću i doc. dr. sc. Emilu Tafri na prenesenom znanju vezanom uz izvedbu eksperimenata te obradu rezultata mjerenja i brojnim korisnim diskusijama vezanim uz interpretaciju rezultata mjerenja.

Dr. sc. Silvii Tomić na brojnim korisnim diskusijama i velikoj pomoći pri interpretaciji rezultata mjerenja spojeva  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

Kolegi dr. sc. Tomislavu Iveku na bezuvjetnoj pomoći u brojnim problemima informatičke prirode te brojnim korisnim diskusijama vezanim uz različita područja fizike.

Doc. dr. sc. Marku Pinteriću na prenesenom znanju o provedbi mjerenja dielektrične funkcije i obradi rezultata mjerenja.

Prof. dr. sc. Amiru Hamziću na pomoći u interpretaciji rezultata mjerenja magnetootpora na manganitima.

Dr. sc. Eduardu Tutišu na pomoći u razumijevanju teorije Mottovih izolatora, faze uređenja naboja i mehanizma vodljivosti preskakanjem.



---

Kolegi dr. sc. Damiru Dominku na informatičkoj pomoći te korisnim raspravama vezanim uz različita područja fizike.

Kolegi dr. sc. Ivanu Juriću na korisnim raspravama o mehanizmu vodljivosti preskakanjem.

Članovima komisije za ocjenu rada prof. dr. sc. Ivi Batistiću, dr. sc. Silvii Tomić i doc. dr. sc. Mihaelu Grbiću na kritikama i korisnim savjetima koji su podigli kvalitetu ove doktorske disertacije.

Studentima koji su u sklopu izrade svojih seminarskih i diplomskih radova sudjelovali u dijelu eksperimentalnih mjerenja, od kojih bih izdvojio Vjekoslava Vulića i Branimira Mihaljevića.

Svim djelatnicima Instituta za fiziku na raznim oblicima pomoći, posebno Krešimiru Drvođeliću iz mehaničke radionice na izradi dijela sustava za rotiranje uzorka u magnetskom polju te mehatroničaru Damiru Altusu.

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Osnovna svojstva organskih vodiča i manganita</b>	<b>7</b>
2.1	TTF-TCNQ . . . . .	7
2.1.1	Prvi organski vodič . . . . .	7
2.1.2	Kristalna i elektronska struktura . . . . .	9
2.1.3	Valovi gustoće naboja . . . . .	11
2.1.4	TTF-TCNQ pod tlakom . . . . .	13
2.1.5	Otvorena pitanja . . . . .	14
2.2	BEDT-TTF familija spojeva . . . . .	17
2.2.1	Organski supravodiči s najvišim kritičnim temperaturama . . . . .	17
2.2.2	Kristalna i elektronska struktura . . . . .	19
2.2.3	Fazni dijagrami . . . . .	26
2.2.4	Otvorena pitanja . . . . .	33
2.3	Manganiti $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	35
2.3.1	Otkriće kolosalnog magnetootpora . . . . .	35
2.3.2	Kristalna i elektronska struktura . . . . .	36
2.3.3	Fazni dijagram $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	39
2.3.4	Mehanizam dvostruke izmjene . . . . .	42
2.3.5	Polaronska vodljivost . . . . .	44
2.3.6	Faza uređenja naboja . . . . .	45
2.3.7	Otvorena pitanja . . . . .	48
<b>3</b>	<b>Teorijski pregled</b>	<b>51</b>

---

3.1	Val gustoće naboja . . . . .	51
3.2	Mottov izolator . . . . .	54
3.3	Stanje uređenja naboja . . . . .	56
3.4	Andersonov izolator . . . . .	58
3.4.1	Andersonov model . . . . .	58
3.4.2	Mottovo preskakanje promjenjivog doseg	60
3.4.3	Efros-Shklovskiijevo preskakanje promjenjivog doseg	62
<b>4</b>	<b>Opis eksperimenta</b>	<b>65</b>
4.1	Mjerenje dc otpornosti . . . . .	65
4.2	Mjerenje magnetootpora . . . . .	67
4.3	Mjerenje Hallovog efekta . . . . .	68
4.4	Opis kriostata i nosača uzoraka . . . . .	71
4.5	Opis uzoraka i geometrije mjerenja . . . . .	72
4.5.1	TTF-TCNQ . . . . .	72
4.5.2	$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> . . . . .	74
4.5.3	$\alpha$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> . . . . .	75
4.5.4	La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Rezultati istraživanja TTF-TCNQ</b>	<b>77</b>
5.1	Eksperimentalni rezultati . . . . .	77
5.1.1	Dc električni transport i magnetootpor . . . . .	77
5.1.2	Hallov efekt . . . . .	78
5.2	Diskusija . . . . .	82
5.3	Zaključak . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Rezultati istraživanja BEDT-TTF familije spojeva</b>	<b>85</b>
6.1	Eksperimentalni rezultati . . . . .	85
6.1.1	Dc električni transport i magnetootpor . . . . .	85
6.1.2	Hallov efekt . . . . .	89
6.1.3	Dielektrična funkcija . . . . .	91
6.2	Diskusija . . . . .	96
6.2.1	$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> . . . . .	96

6.2.2	$\alpha$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> . . . . .	108
6.3	Zaključak . . . . .	111
<b>7</b>	<b>Rezultati istraživanja La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>115</b>
7.1	Ekperimentalni rezultati . . . . .	115
7.1.1	Dc električni transport i magnetootpor . . . . .	115
7.1.2	Hallov efekt . . . . .	119
7.2	Diskusija . . . . .	122
7.2.1	Polaronski mehanizam vodljivosti . . . . .	122
7.2.2	Spinski ovisno preskakanje promjenjivog dosega . . . . .	124
7.2.3	“Topljenje” faze uređenja naboja . . . . .	133
7.3	Zaključak . . . . .	134
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>137</b>



# Poglavlje 1

## Uvod

Tvari posjeduju različita fizikalna svojstva kao što su elastična, magnetska, termodinamička ili transportna koja se pod utjecajem vanjskih parametara (temperatura, tlak, magnetsko polje, ...) mogu promijeniti, te se za različite materijale prisustvo različitih faza prikazuje faznim dijagramima. Od svih fizikalnih svojstava razlika između izolatorskog i metalnog ponašanja je moguće i najveća, a uspješno je objašnjena tek primjenom kvantne mehanike u okviru teorije vrpce koju su kasnih 20-ih godina 20. stoljeća razvili Bethe [1], Sommerfeld [2] i Bloch [3]. Prema toj teoriji materijal pokazuje izolatorska svojstva ako su njegove energijske vrpce potpuno popunjene, tj. ako Fermijev nivo leži unutar energijskog procjepa, dok u slučaju djelomično popunjenih vrpce, tj. kada Fermijev nivo leži unutar energijskih vrpce, materijal pokazuje metalna svojstva.

Postoje različiti mehanizmi koji uzrokuju izolatorska svojstva sustava čak i kada teorija vrpce predviđa metalno stanje. Klasičan primjer su oksidi prijelaznih metala koji, unatoč djelomično popunjenim  $d$  ili  $f$  vrpcama, najčešće pokazuju izolatorska svojstva. Na to su prvi ukazali Mott i Peierls kada su u svom radu iz 1937. godine [4] izrazili svojevrsno čuđenje što kristali poput NiO, u kojima je  $d$  vrpca metalnih atoma djelomično popunjena, pokazuju izolatorska svojstva. Isti autori su kasnije istaknuli da razlog izolatorskog ponašanja oksida prijelaznih metala vjerojatno leži u jakim Coulombovim međudjelovanjima između elektrona. Ovakvi materijali su ubrzo opisani kao "Mottovi izolatori" da bi se razlikovali od konvencionalnih izolatora s energijskim vrpcama.

Danas se pod pojmom Mottovog izolatora često podrazumijevaju samo sustavi s polupopunjenim vrpcama (jedan elektron po kristalnom čvoru), gdje jako Coulombovo međudjelovanje dovodi do lokalizacije naboja na svakom čvoru kristalne rešetke što rezultira izolatorskim stanjem. Međutim, do lokalizacije naboja uslijed Coulombovih međudjelovanja može doći i u slučaju ostalih sumjerljivih popunjenja vrpce. Tako Coulombovo međudjelovanje u sustavima s četvrtpopunjenim vrpcama (jedan elektron na dva kristalna čvora) može dovesti do osnovnog stanja u kojem je naboj preraspodijeljen tako da jedan čvor ima više, a drugi manje naboja (disproporcijacija ili nejednolika raspodjela naboja), tj. do stanja u kojem elektronski pod-

sustav tvori dugodosežnu superstrukturu koja je sumjerljiva s kristalnom rešetkom. Takvo izolatorsko stanje naziva se stanje uređenja naboja (eng. charge order, kratica CO).

Coulombovo međudjelovanje osim sprežanja nabojnih uzrokuje i sprežanje spinskih stupnjeva slobode. To dovodi do osnovnih stanja s različitim magnetskim dugodosežnim uređenjima kao što su feromagnetsko, ferimagnetsko ili antiferomagnetsko stanje. Zajednička značajka  $d$  i  $f$  elektronskih sustava je također i postojanje aktivnog orbitalnog stupnja slobode. Tako u osnovnom stanju neki oksidi prijelaznih metala, npr.  $V_2O_3$  [5],  $LiVO_2$  [6],  $LaVO_3$  [7] i  $LaMnO_3$  [8] razvijaju dugodosežno orbitalno uređenje.

Osnovna gradivna jedinica mnogih oksida prijelaznih metala su tetraedri ili oktaedri koji se sastoje od metalnog iona u centru okruženog sa četiri, odnosno šest kisikovih iona. Ovi poliedri se u kristalu slažu tako da dijele vrhove ili stranice što uzrokuje formiranje lančastih ili slojevitih kristalnih struktura. Kao posljedica toga, elektronska struktura takvih materijala je često jako anizotropna, a u nekim slučajevima pokazuje kvazijednodimenzionalna (kvazi-1D) ili kvazidvodimenzionalna (kvazi-2D) svojstva [9–11]. Ograničeno gibanje elektrona smanjuje efekte zasjenjenja što pojačava Coulombovo međudjelovanje, a time i korelacije između elektrona. Pored toga, niskodimenzionalnost elektronske strukture može dovesti i do efekata ugnježđenja Fermijeve plohe koji uzrokuju veliku osjetljivost elektronskog podsustava na vanjske smetnje određenog valnog vektora.

Jedna od posljedica ugnježđenja Fermijeve plohe može biti metal-izolatorski fazni prijelaz uslijed elektron-fononskog međudjelovanja kojeg je 1930. godine predložio britanski fizičar Rudolf Ernst Peierls [12, 13]. Prema Peierlsu, 1D elektronski plin postaje nestabilan na deformacije kristalne rešetke valnog vektora  $2k_F$ . Frölich [14] je pokazao da se gustoća elektrona u osnovnom stanju mijenja sinusoidalno s periodom  $2k_F$ . Ovakvu prostornu modulaciju gustoće elektrona nazivamo val gustoće naboja (VGN), a sami fazni prijelaz Peierlsov prijelaz. Iako u realnim materijalima ugnježđenje Fermijeve plohe, za razliku od 1D elektronskog plina, nikada nije potpuno, Peierlsov prijelaz i VGN osnovno stanje potvrđeni su u mnogim kvazi-1D materijalima [15]. U Peierlsovom teorijskom modelu zanemareno je elektronsko međudjelovanje. Kako i prostorne modulacije gustoće elektrona možemo promatrati kao oblik uređenja naboja prihvatili smo uobičajeni pristup da se stanje uređenja naboja uzrokovano elektronskim međudjelovanjem naziva CO stanje, a stanje uređenja naboja uzrokovano elektron-fononskim međudjelovanjem VGN.

Daljnja istraživanja su pokazala da jake elektronske korelacije nisu karakteristične samo za okside prijelaznih metala, nego i za mnoge  $d$  i  $f$  elektronske intermetalne spojeve, kao i za  $\pi$ -elektronske organske vodiče. Kako su organske molekule uglavnom strukture sa zatvorenim ljuskama koje u kristalima daju popunjene elektronske vrpce, većina organskih materijala su na sobnoj temperaturi izolatori. Stoga su neki kemičari bili zaintrigirani činjenicom da nekolicina organskih spojeva pokazuje metalni sjaj nalik srebru ili bakru. Ubrzo se rodila ideja da bi takvi materijali ili njihovi derivati mogli pokazivati pravo metalno ponašanje, a strategija u pripravi takvih spojeva se sastojala u kombinaciji različitih vrsta molekula i/ili iona što omogućuje prijenos naboja među njima te stoga i formiranje djelomično popunjenih vrpci,

---

odnosno vodljiva svojstva. Tako su u proteklih 40-ak godina sintetizirani brojni organski vodiči koji, zbog oblika molekularnih  $\pi$ -orbitala, poput oksida prijelaznih metala, pokazuju sklonost formiranju lanaca ili slojeva što uzrokuje jako anizotropna fizikalna svojstva. No, za razliku od oksida prijelaznih metala koji su uglavnom kvazi-2D ili 3D, organski vodiči u pravilu pokazuju niskodimenzionalna svojstva od kvazi-1D do kvazi-2D. Mnogi od ovih niskodimenzionalnih materijala postali su modelni sustavi za proučavanje elektronskih međudjelovanja u jednoj i dvije dimenzije.

Jako korelirane sustave možemo definirati kao materijale u kojima dolazi do snažnog sprezanja između nabojnih, spinskih, fononskih i/ili orbitalnih stupnjeva slobode. Iako se na prvi pogled čini da bi ovakvo kompleksno međudjelovanje proizvelo sustav koji je u potpunosti katičan, upravo suprotno, ovi sustavi pokazuju sklonost samoorganizaciji. Prisutnost različitih međudjelovanja usporedive jakosti čini ove sustave osjetljivim na promjenu vanjskih parametara kao što su temperatura, tlak, magnetsko polje, kemijska supstitucija i/ili dopiranje što dovodi do vrlo bogatih faznih dijagrama u kojima se mogu pronaći različite faze slomljene simetrije poput antiferomagneta, feromagneta, valova gustoće spina, valova gustoće naboja, faze uređenja naboja itd. Ove faze pokazuju mnoštvo nelinearnih karakteristika i kompleksnu dinamiku uključujući i kolektivna pobuđenja [16–21]. Za razliku od anorganskih materijala kod kojih se prijelazi između različitih faza postižu dopiranjem koje uvodi nered u sustav, različita stanja u faznom dijagramu organskih materijala moguće je postići kemijskom supstitucijom ili primjenom tlaka. Na taj način organski materijali nude mogućnost proučavanja “čistih” osnovnih stanja što je posebno važno prilikom testiranja raznih teorijskih modela.

U ovoj doktorskoj disertaciji smo kao primjer oksida prijelaznih metala proučavali manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ), a kao primjere organskih vodiča kvazi-1D materijal TTF-TCNQ te kvazi-2D materijale  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  i  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . Manganiti  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  pripadaju porodici spojeva manganovih oksida [22], a jedno od njihovih najpoznatijih svojstava je kolosalni magnetootpor (eng. colossal magnetoresistance, kratica CMR). Efekt magnetskog polja na otpornost nekih manganovih oksida može doseći i vrijednosti do  $-99\%$  [23], za razliku od većine materijala gdje je obično mali (nekoliko postotaka). Osim CMR, manganovi oksidi su zanimljivi i zbog vrlo bogatih faznih dijagrama. CMR je vezan za područje faznog dijagrama s feromagnetskom metalnom fazom  $0.2 < x < 0.5$ , dok se u području  $0.5 < x < 0.9$  na niskim temperaturama javlja izolatorska CO faza praćena antiferomagnetizmom [24]. Ovu usku povezanost magnetskih i električnih transportnih svojstava te CMR pokušao je objasniti Zener 1951. tzv. mehanizmom dvostruke izmjene [25], no prava priroda CMR ni dan danas nije do kraja riješena [24, 26, 27]. Znanstvenici su se u novije vrijeme više fokusirali na slabije istraženo područje faznog dijagrama  $x > 0.5$  u kojem CMR iščezava, a posebno je zanimljiva granica između feromagnetskog i CO stanja te fazni prijelaz u CO stanje čija prava narav te ovisnost o koncentraciji  $x$  ostaje i dalje nejasna.

TTF-TCNQ, gdje TTF označava tetrathiafulvalene, a TCNQ tetracyanoquinodimethane, prvi je sintetizirani organski spoj s metalnim tipom vodljivosti [28, 29], a sastoji se od planarnih molekula TTF i TCNQ koje u kristalu tvore odvojene TTF i TCNQ lance [30]. Dok na



višim temperaturama materijal pokazuje metalno ponašanje na nižim temperaturama karakterističan je po tri uzastopna fazna prijelaza na 54 K, 49 K i 38 K koji su posljedica sukcesivnog razvoja VGN najprije na TCNQ, a zatim i na TTF lancu. Kvantitativne vrijednosti nekih fizikalnih veličina u literaturi su i dalje nepoznate. Npr. postoje samo dva rezultata mjerenja Hallovog koeficijenta  $R_H$  ograničena na područje visokih temperatura (iznad faznih prijelaza) koja se razlikuju u iznosu i predznaku  $R_H$  [31, 32]. Obzirom na spomenuto, ostaje nepoznato pitanje dominantnih nosioca naboja na visokim temperaturama kao i ovisnost  $R_H$  o temperaturi u području faznih prijelaza.

U kristalnoj strukturi BEDT-TTF [bis-(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene] ili još kraće ET familije spojeva organski ET slojevi su međusobno odvojeni anorganskim slojevima. Organski sloj uslijed prijenosa naboja postaje vodljiv, a slojevita struktura uzrokuje kvazi-2D karakter nastalih elektronskih vrpce odgovornih za fizikalna svojstva. Anorganski sloj se smatra inertnim, važnim samo za elektrostatsku stabilizaciju kristala. Razlika u svojstvima je posljedica različite vrste aniona kao i rasporeda molekula u ET ravnini ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$  ili  $\theta$  tip uređenja) [33, 34]. Tako  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  koji je na sobnoj temperaturi polumetal, na 136 K uslijed lokalizacije naboja uzrokovane dominantno elektronskim međudjelovanjem prelazi u CO stanje gdje susjedne ET molekule nose različiti naboj, tj. inducira se statički električni dipol. Budući da u literaturi postoje samo mjerenja magnetotransportnih svojstava pod tlakom koji potiskuje CO fazu i uzrokuje metalno ponašanje u cijelom temperaturnom području te supravodljivu (eng. superconducting, kratica SC) fazu za određene tlakove, razumijevanje transporta naboja u CO fazi pri normalnom tlaku još je uvijek nepotpuno. S druge strane, srodni spoj  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  na normalnom tlaku pokazuje izolatorsko ponašanje u cijelom području  $T < 300$  K, a smatra se dimernim Mottovim izolatorom [35]. Brojni eksperimenti pokazuju prisustvo anomalija na različitim temperaturama [36–38], a posebno je zanimljiva anomalija u elastičnim svojstvima na 6 K [38] koju neki teorijski modeli povezuju sa CO prijelazom [39–43]. Drugi eksperimenti pak u potpunosti isključuju prisustvo CO faze u faznom dijagramu [44, 45] te je porijeklo prisutnih anomalija još uvijek nepoznato.

U fokusu eksperimentalnog istraživanja ove doktorske disertacije bili su CO fazni prijelaz i CO faza u manganitima i  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  te VGN prijelazi i stanja u TTF-TCNQ. Posebno je zanimljiva CO faza za koju se pretpostavlja da je usko vezana uz CMR u manganitima, uz SC fazu kod  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  te uz anomalije u fizikalnim svojstvima  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ . Naši rezultati istraživanja električnih transportnih svojstava dali su doprinos razumijevanju prirode faznih prijelaza, mehanizama vodljivosti u područjima iznad i ispod faznih prijelaza, vrste nosioca naboja odgovornih za transport te sličnosti i razlika između faza uređenja naboja u organskim vodičima i manganitima. Kao alat za istraživanje elektronskih svojstava i faznih prijelaza izabranih materijala, najviše je korištena tehnika za magnetotransportna mjerenja u magnetskim poljima do 5 T koja uključuje mjerenje otpornosti, magnetootpora, anizotropije magnetootpora i Hallovog efekta te dodatno tehnika za mjerenje dielektrične funkcije u slučaju  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  kao i tehnika za magnetska mjerenja (eng. Superconducting Quantum Interference Device, kratica SQUID) pri karakterizaciji manganita.

---

Doktorska disertacija je podijeljena na osam poglavlja. Nakon uvoda koji je ujedno i sadržaj prvog poglavlja slijedi:

- **Poglavlje 2:** gdje su opisane kristalna i elektronska struktura te fazni dijagrami ispitivanih materijala te je izložen pregled eksperimentalnih i teorijskih istraživanja koja su prethodila ovom radu.

- **Poglavlje 3:** koje daje pregled teorije izolatorskih faza koje su svojstvene istraživanim materijalima (VGN, Mottov izolator, CO stanje i Andersonov izolator) te opis električnog transporta naboja u lokaliziranoj slici vodljivosti preskakanjem.

- **Poglavlje 4:** u kojem je dan opis geometrije uzoraka koja je s obzirom na anizotropiju izuzetno važna i korištenih eksperimentalnih tehnika mjerenja dc otpornosti, magnetootpora i Hallvog efekta.

- **Poglavlje 5:** u kojem su izloženi naši rezultati mjerenja anizotropije otpornosti i Hallvog koeficijenta  $R_H$  na TTF-TCNQ za  $30\text{ K} < T < 300\text{ K}$ .

- **Poglavlje 6:** gdje su prikazani naši rezultati mjerenja dc otpornosti, anizotropije dc otpornosti, magnetootpora i Hallvog efekta na  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  i  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , a u slučaju  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  i dodatna mjerenja dielektrične funkcije.

- **Poglavlje 7:** koje daje pregled rezultata istraživanja električnih transportnih, magnetotransportnih i magnetskih svojstava  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ .

- **Poglavlje 8:** u kojem su izneseni najvažniji zaključci vezani uz istraživanje pojedinih materijala te su opisane sličnosti i razlike između faza uređenja naboja u organskim vodičima i manganitima.



## Poglavlje 2

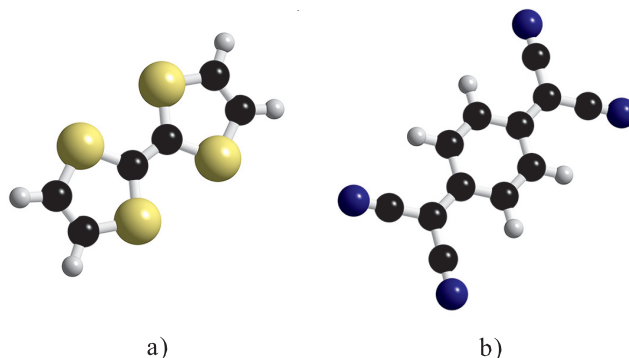
# Osnovna svojstva organskih vodiča i manganita

### 2.1 TTF-TCNQ

#### 2.1.1 Prvi organski vodič

Veliki interes za organske vodiče potaknuo je rad Williama Littlea [46] iz 1964. godine u kojem je predložena mogućnost sinteze supravodiča na sobnoj temperaturi upotrebom organskih polimera na koje su vezane polarizabilne atomske grupe. Littleova ideja temeljila se na izotopnom efektu prema kojem je temperatura prijelaza u supravodljivo stanje (kritična temperatura)  $T_c$  određena masom iona  $M$  u kristalnoj rešetki  $T_c \sim M^{-1/2}$ . To je posljedica činjenice da u konvencionalnim supravodičima elektronsko međudjelovanje prenose fononi. Little je predložio da ukoliko bi elektronsko međudjelovanje prenosili drugi elektroni, u izrazu za  $T_c$  bi se umjesto mase iona  $M$  našla masa elektrona  $m$  što bi drastično povisilo temperaturu supravodljivog prijelaza. Littleov scenarij je bio teško zamisliv u trodimenzionalnim materijalima pa su se kao potencijalni visokotemperaturni supravodiči razmatrali uglavnom kvazi-1D organski materijali. Iako Littleova ideja visokotemperaturne supravodljivosti nikada nije realizirana (temperature supravodljivog prijelaza u organskim materijalima ne prelaze 20 K), sinteza i proučavanje kvazi-1D materijala otvorile su vrata u egzotični svijet fizike niskodimenzionalnih sustava karakterističnim po jakim korelacijama i vrlo bogatim faznim dijagramima.

Jedan od prvih kandidata za realizaciju Littleove ideje visokotemperaturne supravodljivosti je bio TTF-TCNQ, organski spoj dobiven 1973. godine kemijskom reakcijom između tetrathiafulvelene-a (TTF) i tetracyanoquinodimethane-a (TCNQ) (slika 2.1). Dok su čisti TTF i TCNQ, čije su molekule strukture sa zatvorenim ljuskama, očekivano pokazivali izolatorska svojstva, TTF-TCNQ je bio prvi organski spoj s metalnim tipom vodljivosti. Iako



**Slika 2.1:** *Struktura molekula a) TTF i b) TCNQ. Crne kuglice prikazuju C atome, bijele H atome, žute S atome, a plave N atome. Slike preuzete s web stranica [www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/ttf](http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/ttf) i [www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/tcnq](http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/tcnq).*

je vrijednost vodljivosti na sobnoj temperaturi šest redova veličine manja od vrijednosti kod konvencionalnih metala, TTF-TCNQ je u to doba imao najveću vodljivost među organskim spojevima [28, 29].

TTF je dobar elektronski donator, a TCNQ je dobar elektronski akceptor što uzrokuje veliku kemijsku reaktivnost ovih spojeva. Posljedica je to izuzetne stabilnosti oksidiranog oblika molekule TTF kao i reduciranog oblika molekule TCNQ, radikala  $\bullet\text{TTF}^+$  i  $\bullet\text{TCNQ}^-$ . TTF i TCNQ stoga tvore niz kompleksnih soli, npr.  $\text{TTF}^+\text{Cl}^-$  i  $\text{K}^+\text{TCNQ}^-$ , u kojima su  $\bullet\text{TTF}^+$  i  $\bullet\text{TCNQ}^-$  radikali naslagani jedan na drugog tvoreći tako niz paralelnih lanaca, dok se anioni, odnosno kationi nalaze između lanaca. Budući da su  $\bullet\text{TTF}^+$  i  $\bullet\text{TCNQ}^-$  radikali strukture s otvorenim  $\pi$ -molekularnim orbitalama, koje se protežu preko cijele molekule, nastale  $\pi$ -elektronske vrpce u kristalu su djelomično popunjene. Stoga su kompleksne soli TTF visoko vodljivi spojevi opisani metalnom vodljivošću, tj. u slici delokaliziranih elektrona, dok su kompleksne soli TCNQ srednje vodljivi spojevi. Lokalizacija elektrona u kompleksnim solima TCNQ je najčešće posljedica ili jakih elektronskih međudjelovanja ili asimetrične strukture kationa koji svojom nasumičnom orijentacijom duž TCNQ lanca uzrokuje nered u kristalnoj strukturi.

Sinteza TTF-TCNQ je bila obećavajuća zbog dva razloga. Prvo, TTF je visoko simetrična molekula pa ne bi trebala izazvati lokalizaciju elektrona na TCNQ lancu posredstvom nereda. Drugo, TTF je zbog prisutnosti sumporovih atoma jako polarizabilna molekula pa bi elektronsko međudjelovanje trebalo biti znatno manje nego u nekim kompleksima s TCNQ. I zbilja, kristalnu strukturu TTF-TCNQ karakteriziraju odvojeni TTF i TCNQ lanci poput onih u kompleksnim solima  $\text{TTF}^+\text{Cl}^-$  i  $\text{K}^+\text{TCNQ}^-$ . Prijenos naboja nije potpun, nego u prosjeku 0.59 elektrona po formulskoj jedinki TTF-TCNQ prijede iz  $\pi$ -vrpce nastale od najviše popunjene molekularne orbitale (eng. highest occupied molecular orbital, kratica HOMO) na TTF lancu u  $\pi^*$ -vrpcu nastalu od najniže prazne molekularne orbitale (eng. lowest unoccupied

<i>Prostorna grupa</i>	$P2_1/c$
<i>a</i>	12.298(6) Å
<i>b</i>	3.819(2) Å
<i>c</i>	18.468(8) Å
$\beta$	104.46(4)°
<i>V</i>	839.9 Å <sup>3</sup>
<i>Molarna masa</i>	408.55 g/mol
<i>Gustoća</i>	1.62(1) g/cm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2

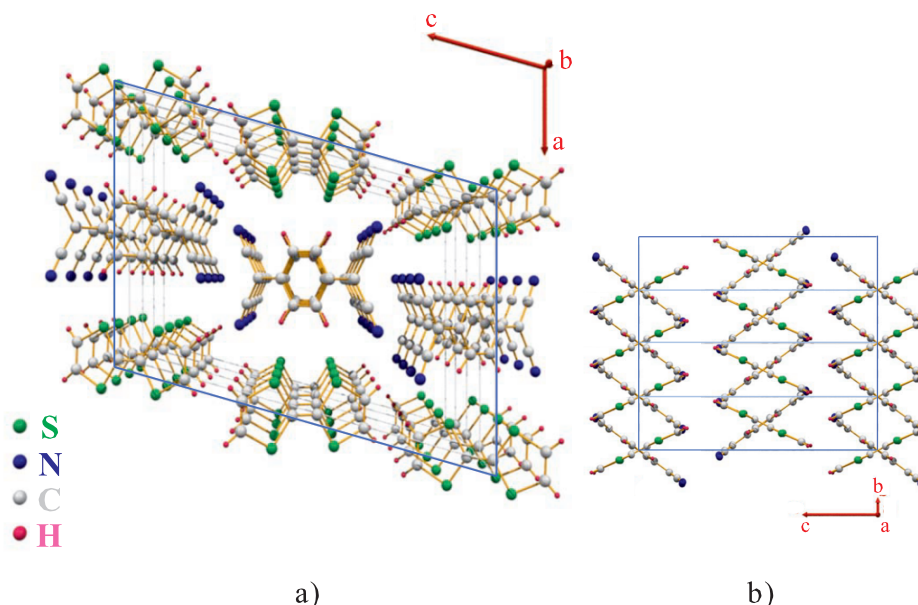
**Tablica 2.1:** Kristalografski podatci za TTF-TCNQ. Tablica preuzeta iz [47].

molecular orbital, kratica LUMO) na TCNQ lancu uzrokujući metalni tip vodljivosti na oba lanca, s tim da su nosioci naboja na TTF lancu šupljine, a na TCNQ lancu elektroni [30]. TTF-TCNQ pripada familiji spojeva soli s prijenosom naboja.

### 2.1.2 Kristalna i elektronska struktura

Kristalna struktura TTF-TCNQ određena je raspršenjem rentgenskih zraka ubrzo nakon prve sinteze [47]. TTF-TCNQ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu s prostornom grupom  $P2_1/c$  i dvije formulske jedinice po jediničnoj ćeliji ( $Z = 2$ ). Parametri jedinične ćelije su dani u tablici 2.1. Dok intramolekularne kemijske veze imaju dominantan kovalentni karakter, međulančane kemijske veze su zbog prijenosa naboja uglavnom ionske. Kristalnu strukturu karakteriziraju odvojeni TTF i TCNQ lanci u kojima se planarne TTF i TCNQ molekule slažu jedna na drugu duž kristalografskog **b** smjera omogućujući tako dobar preklap molekularnih  $\pi$  orbitala (slika 2.2 a)). Udaljenost dviju istovrsnih molekula je u tom smjeru najmanja te iznosi za TTF 3.47 Å, a za TCNQ 3.17 Å. Ove udaljenosti su bitno manje od uobičajenih van der Waalsovih udaljenosti pa veza između istovrsnih molekula ima zamjetan kovalentni (metalni) doprinos. Maksimalno preklapanje  $\pi$  orbitala se postiže zakretanjem ravnina molekula oko kristalografskog **a** smjera za 24.5° u slučaju TTF i 34.0° u slučaju TCNQ. Predznak kuta zakretanja alternira i između susjednih istovrsnih lanaca duž **c** smjera i između susjednih raznovrsnih lanaca duž **a** smjera što dovodi do karakteristične strukture riblje kosti (slika 2.2 b)). Udaljenost istovrsnih molekula duž **a** i **c** kristalografskog smjera je osjetno veća pa je u skladu s tim preklap molekularnih  $\pi$  orbitala u tim smjerovima zanemariv. Nešto veći preklap se ostvaruje duž **c** kristalografskog smjera u skladu s manjom udaljenošću istovrsnih molekula u tom smjeru.

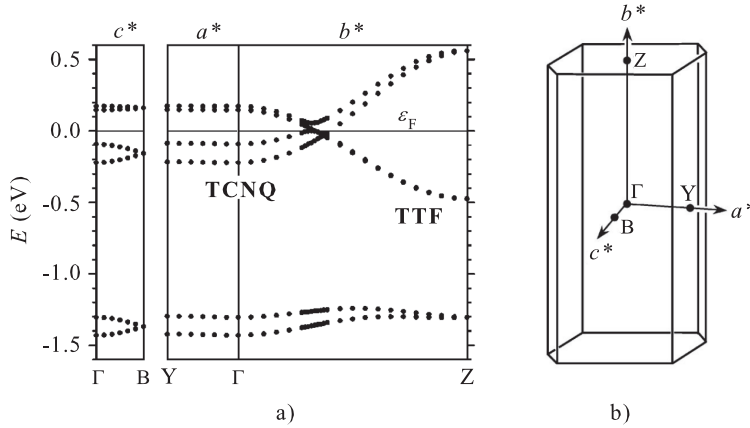
Vrlo neujednačeni preklap molekularnih  $\pi$  orbitala između istovrsnih molekula uzrokuje velike razlike u integralima preskoka  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$  što dovodi do nastanka jako anizotropnih elektronskih vrpca. To se lijepo vidi na slici 2.3 koja prikazuje disperziju TTF HOMO  $\pi$  i TCNQ LUMO  $\pi^*$  elektronskih vrpca duž sva tri kristalografska smjera u recipročnom prostoru dobivenu na temelju teorije funkcionala gustoće (eng. density functional theory, kratica DFT)



**Slika 2.2:** Kristalna struktura TTF-TCNQ. Plavim linijama je naznačena jedinična monoklinska ćelija. a) Pogled duž kristalografskog  $b$  smjera otkriva odvojene TTF i TCNQ lance. Zbog oblika u tom smjeru dolazi do maksimalnog preklapanja molekularnih  $\pi$  orbitala. b) Pogled duž  $a$  smjera otkriva karakterističnu strukturu riblje kosti. Slike preuzete iz [48].

[49]. Glavna odlika elektronskih vrpca na slici je naglašena disperzija duž  $\Gamma$ -Z smjera u Brillouinovoj zoni, tj. kristalografskog  $b^*$  smjera te zanemariva disperzija duž  $\Gamma$ -Y i  $\Gamma$ -B smjerova, tj. kristalografskih  $a^*$  i  $c^*$  smjerova. Blaga disperzija u  $\Gamma$ -B smjeru je posljedica slabog međudjelovanja između krajnjih molekularnih grupa u susjednim TCNQ lancima u  $c$  smjeru, no taj efekt je premali da bi uzrokovao presjecanje Fermijeve površine duž kristalografskog  $c^*$  smjera. Dakle, topologija Fermijeve površine u TTF-TCNQ je gotovo 1D, tj. elektronske vrpce u TTF-TCNQ posjeduju kvazi-1D svojstva.

Dublet vrpca koje se u točki  $\Gamma$  Brillouinove zone nalaze malo ispod Fermijeve površine, a u točki Z su neokupirane, izveden je uglavnom od  $\pi$ -vezanih  $2p$  orbitala atoma ugljika iz cijano grupe CN pa se zato veže uz TCNQ lanac. Cijepanje u energiji u iznosu 130 meV u točki  $\Gamma$  je posljedica međudjelovanja dvaju TCNQ lanaca unutar jedinične ćelije. Dublet gotovo degeneriranih vrpca koje su neokupirane u točki  $\Gamma$ , a u točki Z se nalaze ispod Fermijeve površine, izveden je uglavnom od  $3p_{z^2}$  orbitala atoma sumpora te se stoga veže uz TTF lanac. Kao što vidimo, disperzija TCNQ vrpce je takva da se minimalna energija postiže u centru Brillouinove zone, tj. u točki  $\Gamma$  za koju je  $k = 0$ . Disperzija TTF vrpce je obrnuta te se kod nje minimalna energija postiže na rubu Brillouinove zone, tj. u točki Z za koju je  $k = \pm\pi/b$ . Prijenos naboja iz TTF u TCNQ vrpcu osigurava izjednačavanje Fermijeve površine koji se podudara s mjestom presjeka dviju vrpca. Kao posljedica toga, sva stanja između  $-\pi/b$  i  $+\pi/b$  su zauzeta, s tim da stanja unutar intervala  $-k_F$  do  $+k_F$  pripadaju TCNQ lancu, a izvan tog intervala TTF lancu.



**Slika 2.3:** a) Disperzija elektronskih vrpca TTF-TCNQ duž sva tri kristalografska smjera u recipročnom prostoru. Fermijev nivo  $\epsilon_F$  odgovara energiji  $E = 0$  eV. b) Prva Brillouinova zona s naznačenim visokosimetrijskim točkama. Slike preuzete iz [49].

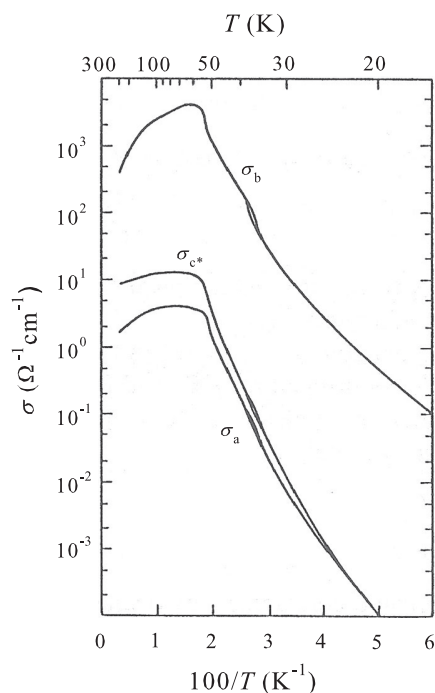
### 2.1.3 Valovi gustoće naboja

Slika 2.4 prikazuje ovisnost električne vodljivosti TTF-TCNQ o temperaturi duž tri okomita kristalografska smjera **a**, **b** i **c\*** [50]. Kao što vidimo, električna vodljivost je izuzetno anizotropna s vrijednosti duž kristalografskog **b** smjera na niskim temperaturama i nekoliko redova veličine većom od okomitih **a** i **c\*** smjerova. Anizotropija je na sobnoj temperaturi osjetno manja

$$\sigma_b : \sigma_{c^*} : \sigma_a = t_b^2 : t_{c^*}^2 : t_a^2 \approx 400 (\Omega\text{cm})^{-1} : 10 (\Omega\text{cm})^{-1} : 2 (\Omega\text{cm})^{-1} \quad (2.1)$$

no i dalje dovoljno velika za ispoljavanje kvazi-1D elektronskih svojstava. Duž sva tri okomita kristalografska smjera vodljivost na visokim temperaturama pokazuje metalno ponašanje (u smislu da raste sa snižavanjem temperature), a maksimalna vrijednost se postiže na oko 60 K. U prvim radovima o transportnim mjerenjima [51] autori su ponudili objašnjenje da je vodljivost na visokim temperaturama u **b** smjeru, tj. duž lanaca, zaista metalnog tipa dok u preostala dva okomita smjera dolazi do difuzijske propagacije naboja [52]. Do ovih su zaključaka došli na osnovi procjene srednjeg slobodnog puta pomoću izmjerene električne vodljivosti i poznate elektronske gustoće koje za kristalografski **b** smjer daju vrijednosti veće od parametra rešetke, dok za **a** i **c\*** smjerove daju vrijednosti znatno manje od parametara rešetke. Slično ponašanje može se pronaći kod većeg broja organskih kvazi-1D vodiča [53–55], gdje za objašnjenje nekoherentnog međulančanog transporta postoji više teorijskih pristupa [56–59]. Pristupi bazirani na difuzijskoj vodljivosti daju slične izraze za otpornost kao i teorija vrpca budući da je vjerojatnost preskoka u jedinici vremena između lanaca  $\tau_{\perp}$  određena relaksacijskim vremenom duž lanaca  $\tau_{\parallel}$ ,  $\tau_{\perp}^{-1} = \tau_{\parallel}(t_{\perp}/\hbar)^2$  ( $t_{\perp}$  je integral preskoka između lanaca, a  $\hbar$  je reducirana Planckova konstanta)[53]. Kao posljedica toga difuzijski transport u smjerovima okomitim na lance slijedi sličnu temperaturnu ovisnost kao i  $\tau_{\parallel}$ , tj. u slučaju TTF-TCNQ slijedi temperaturnu ovisnost vodljivosti duž lanaca (**b** smjer).





**Slika 2.4:** Električna vodljivost TTF-TCNQ duž tri okomita kristalografska smjera **a**, **b** i **c\***. Slika preuzeta iz [50].

Rad iz 1973. godine [29] navodi da je maksimalna vodljivost na 60 K reda veličine  $10^5$   $(\Omega\text{cm})^{-1}$ , što je oko vrijednosti vodljivosti bakra na sobnoj temperaturi, no uz sto puta manje nosioca naboja. Autori tog rada su predložili da je ovaj gigantski “šiljak” u vodljivosti tik ispred faznih prijelaza u izolatorsko stanje posljedica supravodljivih fluktuacija izazvanih mekšanjem fonona valnog vektora  $2k_F$  što je povećalo interes za TTF-TCNQ kao i za vodljivost u organskim materijalima općenito. Međutim, gigantska vrijednost vodljivosti u TTF-TCNQ iz 1973. godine više nije izmjerena u niti jednom laboratoriju. Umjesto toga, povećanje vodljivosti za otprilike faktor 10 u odnosu na vrijednost na sobnoj temperaturi je reproducirano u više laboratorija.

Slika 2.4 pokazuje da TTF-TCNQ na nižim temperaturama prelazi u izolatorsko stanje. U rezultatima vodljivosti su vidljiva dva fazna prijelaza, jedan na temperaturi  $T_H = 54$  K, gdje se vodljivost smanjuje za otprilike faktor dva i jedan na temperaturi  $T_L = 38$  K koji označava oštri fazni prijelaz prvog reda u osnovno izolatorsko stanje. Fazni prijelaz na  $T_M = 49$  K nije u vodljivosti posebno naglašen, no između temperatura  $T_M$  i  $T_L$  otporna krivulja duž sva tri kristalografska smjera pokazuje histeretično ponašanje.

Kvazi-1D elektronska svojstva, metal-izolatorski prijelaz i mekšanje fonona valnog vektora  $2k_F$  povezani su s pojavom Peierlsovog prijelaza i vala gustoće naboja (VGN) [16]. Snažnu potvrdu Peierlsovog prijelaza u TTF-TCNQ dala su mjerenja difuznog raspršenja rentgenskih zraka i elastičnog raspršenja neutrona [60–62]. Ta su mjerenja pokazala da na faznom prijelazu  $T_H = 54$  K nastaje superstruktura  $2a \times 3.7b \times c$  sa sumjerljivom modulacijom u

transverzalnom  $\mathbf{a}$  smjeru te nesumjerljivom modulacijom u longitudinalnom  $\mathbf{b}$  smjeru čiji period odgovara deformaciji kristalne rešetke valnog vektora  $2k_F$ . Ispod temperature  $T_M = 49$  K period u  $\mathbf{a}$  smjeru počinje kontinuirano rasti pa modulacija u transverzalnom  $\mathbf{a}$  smjeru postaje nesumjerljiva. Na temperaturi  $T_L = 38$  K period u  $\mathbf{a}$  smjeru skače na vrijednost  $4a$ , tj. transverzalna modulacija ponovno postaje sumjerljiva (superstruktura  $4a \times 3.7b \times c$ ).

Prisustvo tri različita fazna prijelaza tumači se sukcesivnim razvojem VGN na TCNQ, a zatim na TTF lancima što je potvrđeno zahtjevnim eksperimentima u kojima su uspješno razdvojeni doprinosi pojedinih lanaca. Najvažniji od njih su  $^1\text{H}$  mjerenja nuklearne magnetske rezonancije (NMR) u kojima su zasebno TTF ili TCNQ molekule obogaćene deuterijem [63],  $^{13}\text{C}$  NMR mjerenja susceptibilnosti TTF-TCNQ s TTF molekulama obogaćenim s  $^{13}\text{C}$  [64] te EPR mjerenja elektronskog  $g$ -faktora [65, 66] koja su pokazala da se na temperaturi  $T_H$  otvara spinski procjep, ali samo na TCNQ lancu, dok se spinski procjep na TTF lancu otvara tek na temperaturi  $T_L$ . Fazni prijelaz na  $T_H$  identificira se dakle kao Peierlsov prijelaz kod kojeg se VGN razvija samo na TCNQ lancu. VGN se na TTF lancu počinje razvijati na srednjem faznom prijelazu  $T_M$ , a u potpunosti se formira tek na faznom prijelazu  $T_L$  [30]. Komponenta valnog vektora superstrukture u smjeru okomitom na lance je indikacija Coulombovih međudjelovanja između VGN na šupljinskim TTF i elektronskim TCNQ lancima. Napomenimo da se u novije vrijeme zasebni VGN na TTF i TCNQ lancima mogu direktno vidjeti na STM slikama [67].

Jasnu potvrdu VGN u TTF-TCNQ dala su i mjerenja nelinearne vodljivosti. Naime, ispod temperature Peierlsovog prijelaza postoje dva kanala električne vodljivosti. Jedan kanal čine uobičajena jednočestična pobuđenja koja su termički pobuđena preko Peierlsovog energijskog procjepa. Taj kanal uzrokuje linearnu vodljivost, tj. ponaša se u skladu s Ohmovim zakonom i odgovoran je za uočena izolatorska svojstva ispod temperature  $T_L$ . Drugi kanal čine kolektivna pobuđenja kondenzata elektron-šupljina parova s paralelnim spinovima u osnovnom stanju VGN i pokazuje nelinearnu vodljivost [15]. Teorijska razmatranja pokazuju da se ovaj kondenzat može gibati bez utroška energije, tj. za infinitezimalno male vanjske pobude pa je stoga Frölich 1954. godine [14] napravio model supravodljivosti u sustavima s VGN. Međutim, u realnim sustavima kristalni defekti uzrokuju zapinjanje VGN zbog čega je kolektivni kanal inertan. Tek primjena dovoljno jakog vanjskog električnog polja, tzv. polja praga, može uzrokovati otpinjanje VGN. Za polja veća od polja praga električnoj vodljivosti doprinose oba kanala, narušava se Ohmov zakon i električna vodljivost više nije linearna. Mjerenja  $I$ - $V$  karakteristika [68] su pokazala da se nelinearna vodljivost u TTF-TCNQ pojavljuje u blizini temperature  $T_H$  gdje polje praga ima minimalnu vrijednost od 0.25 V/cm. Hlađenjem vrijednost polja praga naglo raste i oko temperature  $T_M$  doseže vrijednosti 1-10 V/cm.

### 2.1.4 TTF-TCNQ pod tlakom

Povećanje preklopa molekularnih orbitala, a time i integrala preskoka  $t$ , u smjerovima okomitim na lance trebalo bi smanjiti 1D karakter elektronskih vrpca te tako dovesti do potiskiva-

nja Peierlsovog prijelaza u TTF-TCNQ. Vjerovalo se da bi potiskivanje Peierlsovog prijelaza moglo omogućiti razvoj dugodosežnog supravodljivog uređenja na višim temperaturama što je bila motivacija za početak istraživanja TTF-TCNQ pod tlakom.

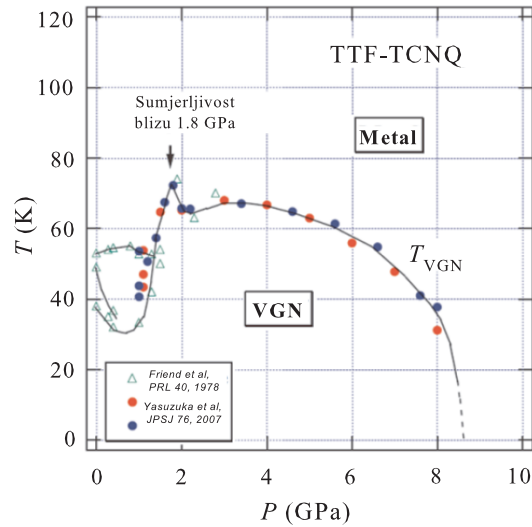
Istraživanja TTF-TCNQ pod tlakom su započela još 1973. godine kada nisu postojali strukturni dokazi o postojanju tri fazna prijelaza, a sama narav metal-izolatorskog prijelaza je još uvijek bila dvojbena. Prva električna transportna mjerenja [69] su pokazala da se temperatura metal-izolatorskog prijelaza povećava s porastom tlaka do 20 kbar što je isključilo mogućnost da se radi o Mott-Hubbardovom prijelazu. Povećanje tlaka naime dovodi do povećanja integrala preskoka  $t$  te do smanjenja efektivnog Coulombovog međudjelovanja  $U_{\text{eff}}$ . Ista mjerenja su također pokazala da je promjena vodljivosti s tlakom  $d\sigma/dP$  na nižoj temperaturi manja što znači da maksimum vodljivosti prije metal-izolatorskog prijelaza ne može biti posljedica supravodljivih fluktuacija.

Kasnija električna transportna mjerenja [70] su proširila područje tlakova do 35 kbar i ustanovila da ispod 15 kbar postoje dva fazna prijelaza,  $T_H$  i  $T_L$  koja pokazuju različito ponašanje s porastom tlaka. Iznad 5 kbar fazni prijelazi  $T_H$  i  $T_L$  se počinju međusobno približavati da bi se iznad 15 kbar detektirao samo jedan fazni prijelaz  $T_H$ . Daljnjim porastom tlaka temperatura  $T_H$  se povećava s oštrim maksimumom na 20 kbar. Kao objašnjenje jedinstvenog faznog prijelaza iznad 15 kbar se navodi istovremeno razvijanje VGN na TTF i TCNQ lancu uzrokovano povećanim međudjelovanjem između lanaca, a kao objašnjenje maksimuma u  $T_H$  nastanak sumjerljivog VGN s deformacijom kristalne rešetke  $3b$  uzrokovano povećanjem prijenosa naboja s vrijednosti 0.59 na vrijednost  $2/3$ .

U novije vrijeme su električna transportna mjerenja TTF-TCNQ na ekstremno visokim tlakovima pokazala da oko 90 kbar uistinu dolazi do potiskivanja Peierlsovog prijelaza i stabilizacije metalne faze od sobne temperature do temperature tekućeg helija. Ipak, naznake supravodljivog prijelaza nisu vidljive niti na najvišim tlakovima [71]. Cjelokupni fazni dijagram TTF-TCNQ je prikazan na slici 2.5.

### 2.1.5 Otvorena pitanja

Iako se intenzivno istražuje već više od 40 godina, još uvijek postoji mnogo nedoumica u vezi fizikalne prirode TTF-TCNQ. Naime, činjenica da se elektroni mogu delokalizirati duž TTF i TCNQ lanaca pokazuje da Hubbardov član  $U$  ne premašuje širinu vrpce  $4t_b$ . Ipak, postoje eksperimentalni dokazi da Coulombovo međudjelovanje igra značajnu ulogu u elektronskoj strukturi TTF-TCNQ te da je teorija vrpce vjerojatno neprikladna [30, 49, 73, 74]. Na temelju nedavnih ARPES mjerenja [75, 76] pokazano je da je TTF-TCNQ prvi materijal čije su spektralne karakteristike suglasne s Hubbardovim modelom 1D vrpce te predstavljaju dokaz za separaciju spina i naboja elektrona. Separacija spina i naboja signalizira rušenje teorije Fermijeve tekućine i uspostave novog, 1D kvantnog kolektivnog, stanja poznatog u literaturi kao Luttingerova tekućina (eng. Luttinger liquid, kratica LL). Međutim, kvantitativne vrijednosti nekih parametara još se uvijek ne slažu u potpunosti s LL teorijom [49, 73, 74]. U



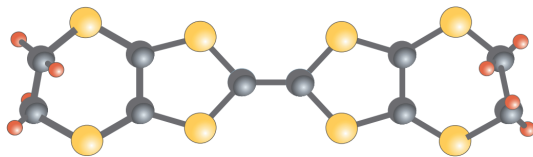
**Slika 2.5:** Fazni dijagram TTF-TCNQ. Zeleni trokuti prikazuju podatke iz [70], a plave i crvene točke podatke iz [71]. Slika preuzeta iz [72].

slučaju strogo 1D sustava teorijski modeli predviđaju da samo dio nosioca naboja, oko 1 % ukupnog broja, sudjeluju u električnom transportu. Tako bi se mjerenjem Hallovog efekta trebale dobiti vrijednosti Hallovog koeficijenta znatno veće od očekivanih prema proračunu temeljenom na teoriji vrpce [77].

Istraživanja Hallovog efekta u TTF-TCNQ međutim nikada nisu u potpunosti dovršena. Štoviše, u literaturi se mogu pronaći samo dva rezultata, oba iz 1977. godine. Jedan od njih odnosi se na dc mjerenja Hallovog efekta u metalnoj fazi [31], a drugi na mikrovalna mjerenja Hallove pokretljivosti na sobnoj temperaturi [32]. Rezultati dc mjerenja su pokazali da je Hallov koeficijent u metalnoj fazi negativan te da njegova srednja vrijednost na sobnoj temperaturi daje koncentraciju nosioca naboja koja ne odstupa bitno od teorijskih procjena samo za elektrone. Značilo je to da u metalnoj fazi veću pokretljivost imaju elektroni, tj. da u električnim transportnim svojstvima dominiraju TCNQ lanci. S druge strane, pozitivna Hallova pokretljivost dobivena mikrovalnim mjerenjima značila je da veći doprinos vodljivosti daju šupljine, tj. da u električnim transportnim svojstvima dominiraju TTF lanci. Usporedba ovih, krajnje nekonzistentnih rezultata nije bila moguća ne samo zbog toga što kvaliteta uzoraka vjerojatno nije bila ista, nego i zbog toga što je geometrija mjerenja u dvama eksperimentima bila različita.

Mjerenja termoelektrične snage datiraju otprilike iz istog perioda kao i mjerenja Hallovog efekta te su pokazala da je na visokim temperaturama Seebeckov koeficijent negativan i približno linearan s temperaturom što je indicacija metalnog stanja i dominacije elektrona, odnosno TCNQ lanaca u električnom transportu. Ispod Peierlsovog prijelaza  $T_H$  nađene su i pozitivne i negativne vrijednosti Seebeckovog koeficijenta u uzorcima iz različitih izvora [78, 79].

Cilj našeg istraživanja je bio izvršiti mjerenja Hallovog efekta na istoj seriji uzoraka u različitim geometrijama i na taj način usporediti rezultate iz 1977. godine, odrediti karakter i koncentraciju dominantnih nosioca naboja u metalnoj fazi te eventualno ovisnost Hallovog efekta o geometriji mjerenja. Cilj je također bio proširiti mjerenja Hallovog efekta u područje jačih magnetskih polja te u područje nižih temperatura, posebno oko faznih prijelaza  $T_H$ ,  $T_M$  i  $T_L$  te objasniti dobivene rezultate u okviru postojećih teorijskih modela. Naime, VGN se na TCNQ lancu formira na  $T_H$ , dok se na TTF lancu počinje formirati na  $T_M$ , a u potpunosti nastaje tek na  $T_L$ . Stoga se u temperaturnom području  $T_L < T < T_H$  očekuje dominacija šupljina u Hallovom efektu, što bi bila snažna potvrda da se VGN formira najprije na TCNQ, a zatim na TTF lancu.



**Slika 2.6:** Shematski prikaz ET molekule. Sive kuglice prikazuju C atome, crvene H atome, a žute S atome. Slika preuzeta iz [80].

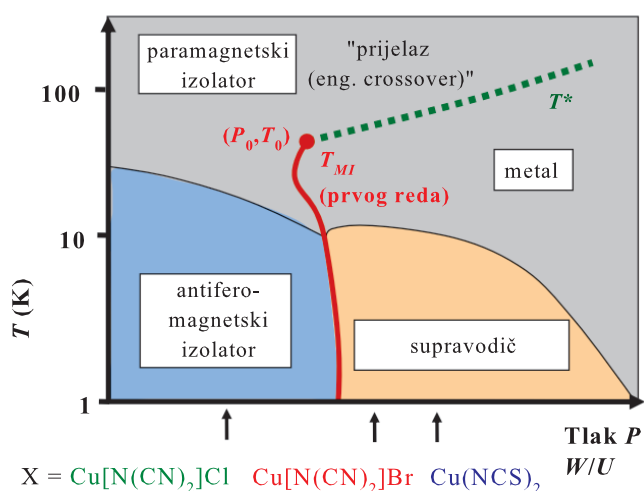
## 2.2 BEDT-TTF familija spojeva

### 2.2.1 Organski supravodiči s najvišim kritičnim temperaturama

BEDT-TTF familija spojeva temelji se na organskoj molekuli bis-(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF ili još kraće ET) prikazanoj na slici 2.6. Ova familija spojeva se u posljednje vrijeme intenzivno istražuje zbog nekonvencionalne supravodljivosti koja se može usporediti sa supravodljivošću kod kuprata. Osim toga, ET familija spojeva pokazuje i široki raspon drugih fizikalnih pojava koje uključuju uređenje naboja, Mottov prijelaz, antiferomagnetizam, stanje nekoherentnog (“lošeg”) metala, svojstva Fermijeve tekućine i stanje kvantne spinske tekućine. Isto tako, pripadnici ove klase materijala se često uzimaju kao modelni sustavi za proučavanje efekata elektronskih korelacija u dvije dimenzije.

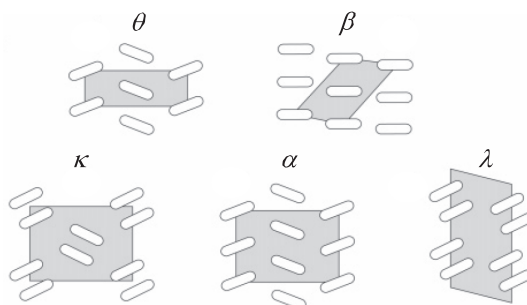
Sama za sebe, ET molekula je struktura sa zatvorenim ljuskama. Međutim, zbog male energije ionizacije ET molekula je dobar elektronski donor pa poput TTF u međudjelovanju s drugim kemijskim vrstama gradi mnoge kompleksne soli s prijenosom naboja. Kod međudjelovanja s monovalentnim kemijskim vrstama X, što je najčešće i slučaj, nastaju kompleksne soli koje možemo opisati općom kemijskom formulom  $(ET)_2X$ . To bi prema slici nominalnih valencija značilo da u prosjeku jedna ET molekula donira pola elektrona anionskoj vrsti X uzrokujući tako nastanak kationa  $ET^{0.5+}$  s otvorenim ljuskama i aniona  $X^-$  sa zatvorenim ljuskama. ET molekule u kristalnoj strukturi ovih spojeva grade organske ET slojeve koji su međusobno odvojeni anorganskim X slojevima uzrokujući tako slojevitost kristalne strukture i kvazi-2D fizikalna svojstva. Otvorene HOMO  $\pi$  orbitale ET molekula u mnogim kristalima  $(ET)_2X$  uzrokuju nastanak djelomično popunjenih elektronskih vrpca koje su odgovorne za vodljiva svojstva ovih spojeva.

Proračuni strukture vrpca [81–88] pokazuju da je anionski sloj izolatorski, dok je kationski sloj djelomično popunjen što je u skladu sa slikom nominalnih valencija. Zbog toga se smatra da su fizikalna svojstva danog  $(ET)_2X$  spoja određena organskim kationskim slojem, dok se anionski sloj najčešće smatra inertnim, važnim samo za elektrostatsku stabilizaciju kristala. No, zamjena jedne anionske vrste X s drugom uzrokuje značajne promjene u fizikalnom ponašanju pripadnika ET familije spojeva. Tako npr. spojevi  $\kappa$ - $(ET)_2Cu(NCS)_2$  i  $\kappa$ - $(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$  ispod  $\approx 10$  K postaju supravodljivi na normalnom tlaku i predstavljaju organske supravodiče s najvišim kritičnim temperaturama  $T_c$ . S druge strane  $\kappa$ - $(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$  je na normalnom tlaku antiferomagnetski izolator, a  $\kappa$ - $(ET)_2Cu_2(CN)_3$  vjerojatno

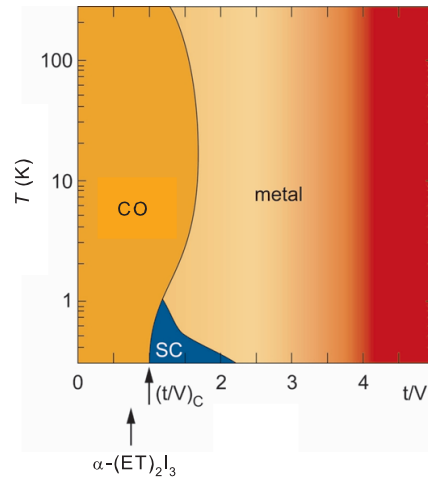


**Slika 2.7:** Fazni dijagram  $\kappa$ -(ET) $_2$ X familije spojeva. Strelice označavaju položaje soli s različitim anionima X na normalnom tlaku. Fazni dijagram pokazuje da zamjena aniona na ekvivalentan način kao i primjena hidrostatskog tlaka uzrokuje promjenu odnosa Hubbardovog međudjelovanja  $U$  i širine vrpce  $W = 2zt$  ( $z$  je broj prvih susjeda) što bitno utječe na fizikalna svojstva  $\kappa$ -(ET) $_2$ X familije spojeva. Slika preuzeta iz [87].

kvantna spinska tekućina. Posljednja dva spoja podliježu prijelazu u supravodljivo stanje, ali tek primjenom umjerenih hidrostatskih tlakova, u slučaju  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl 300 bar, a u slučaju  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  1.5 kbar [33, 36, 89]. To pokazuje da promjena anionskih vrsta ima sličan utjecaj kao i hidrostatski tlak na fizikalna svojstva što se ponekad naziva kemijskim tlakom. To se lijepo vidi na faznom dijagramu prikazanom na slici 2.7. Osim ovakvog posrednog utjecaja, u literaturi se također mogu pronaći i radovi koji diskutiraju direktni utjecaj anionskog sloja na različita fizikalna svojstva kao što su valovi gustoće naboja i stanja uređenja naboja kod pripadnika ET familije spojeva [90–92]. Osim o vrsti aniona X, fizikalna svojstva ET familije također ovise i o rasporedu ET molekula unutar organskog sloja. Postoji nekoliko stabilnih termodinamičkih faza koje se obično označavaju grčkim slovima



**Slika 2.8:** Shematski prikaz prostornog rasporeda ET molekula unutar organske 2D ravnine za različite kristalne modifikacije (ET) $_2$ X familije spojeva. ET molekule su prikazane praznim elipsama, a jedinična ćelija sivim područjima. Slika preuzeta iz [93].



**Slika 2.9:** Fazni dijagram ET organskih vodiča s četvrtpopunjenim vodljivim vrpčama. SC označava supravodljivu, a CO fazu uređenja naboja. Strelica označava položaj organskog vodiča  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  u faznom dijagramu na normalnom tlaku. Slika preuzeta s web stranice [www.pi1.uni-stuttgart.de/forschung/organic/2dim\\_leiter\\_supraleiter.en.html](http://www.pi1.uni-stuttgart.de/forschung/organic/2dim_leiter_supraleiter.en.html).

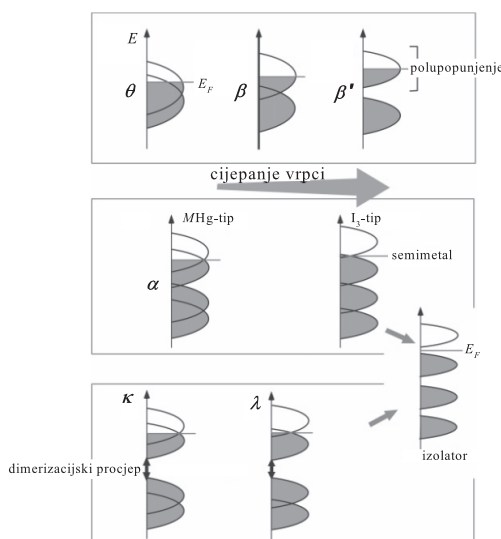
$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\lambda$  i  $\kappa$ . Shematski prikaz prostornog rasporeda ET molekula u 2D ravnini prikazan je na slici 2.8. Kao što vidimo, kod  $\beta$  i  $\theta$  faze jedinična ćelija sadrži dvije, a kod  $\alpha$ ,  $\lambda$  i  $\kappa$  četiri ET molekule. Utjecaj prostornog rasporeda ET molekula na fizikalna svojstva ilustrirat ćemo na primjeru (ET) $_2$ I $_3$  koji se javlja u četiri različite modifikacije. Modifikacije  $\theta$ ,  $\beta$  i  $\kappa$  su metalne i podliježu supravodljivom prijelazu [94–97], s tim da u slučaju  $\beta$  postoje dvije različite supravodljive faze na normalnom tlaku, jedna ispod 8 K i jedna ispod 1.5 K. S druge strane, modifikacija  $\alpha$  na 136 K pokazuje polumetal-izolatorski fazni prijelaz prvog reda u stanje uređenja naboja (CO). Razlika u fizikalnim svojstvima različitih modifikacija (ET) $_2$ I $_3$  potječe od razlike u odnosu vrijednosti integrala preskoka i proširenog Hubbardovog člana  $t/V$  na koju se također može utjecati i primjenom tlaka. Slika 2.9 prikazuje fazni dijagram ET organskih vodiča s četvrtpopunjenim vodljivim vrpčama u kojem se ovisno o omjeru  $t/V$  javljaju metalna, supravodljiva (SC) i CO faza.

### 2.2.2 Kristalna i elektronska struktura

Međudjelovanje dviju ET molekula je zbog njihove planarne strukture i oblika molekularnih HOMO  $\pi$  orbitala kao i kod TTF najveće u slučaju u kojem se dvije molekule nalaze jedna poverh druge. Međutim, za razliku od TTF, sterički efekti etilenskih grupa sprečavaju stvaranje beskonačnih kolona te su bočna međudjelovanja između ET molekula usporediva s frontalnim. Zbog toga pripadnici ET familije spojeva imaju slojevit kristalnu strukturu u kojoj su organski ET i anorganski X slojevi naizmjenično poslagani jedan poverh drugog.

Zbog slojevite kristalne strukture integrali preskoka okomito na organske ET ravnine  $t_{\perp}$  su bitno manji od integrala preskoka unutar njih  $t_{\parallel}$  što uzrokuje kvazi-2D fizikalna svojstva





**Slika 2.10:** Shematski prikaz gustoće stanja za različite kristalne modifikacije  $(ET)_2X$  familije spojeva. Kristalne modifikacije su podijeljene u tri grupe. U grupu koja ima samo dvije elektronske vrpce spadaju modifikacije  $\theta$  i  $\beta$ , u grupu koja ima četiri elektronske vrpce, ali bez dimerizacijskog procjepa modifikacija  $\alpha$ , a u grupu koja ima četiri elektronske vrpce, ali i dimerizacijski procjep među njima  $\kappa$  i  $\lambda$ . Slika preuzeta iz [93].

ET familije spojeva. Što se pak tiče anizotropije integrala preskoka unutar organskog sloja, ona je uglavnom određena specifičnim rasporedom ET molekula. Iako imaju bitno različitu kristalnu strukturu, Hotta [98] je predložila jedinstveni teorijski model elektronske strukture za sve pripadnike ET familije spojeva. Najjednostavnija faza je  $\theta$  s dvije molekule ET po jediničnoj ćeliji te samo dva različita integrala preskoka koja su k tome jednolika duž dva kristalografska smjera. Kao posljedica toga, elektronsku strukturu čine dvije HOMO  $\pi$  vrpce koje su degenerirane duž granice Brillouinove zone. Fermijev nivo prolazi gornjom vrpcom pa je valentna vrpca kao cjelina 3/4 popunjena (slika 2.10).  $\beta$  faza također sadrži dvije molekule ET po jediničnoj ćeliji, no za razliku od  $\theta$  faze integrali preskoka nisu homogeni, nego alterniraju duž dva kristalografska smjera što rezultira s pet različitih integrala preskoka. Elektronska struktura se sastoji od dvije HOMO  $\pi$  vrpce kod kojih zbog nejednolikih vrijednosti susjednih integrala preskoka dolazi do cijepanja degeneracije duž granice Brillouinove zone. Fermijev nivo također siječe gornju vrpcu, a ovisno o jačini cijepanja valentna vrpca može biti 3/4 ili polupopunjena [93] (slika 2.10).

Kod  $\kappa$  i  $\lambda$  faze jedinična ćelija sadrži četiri ET molekule, a jedan integral preskoka ima osjetno veću vrijednost od ostalih. Par ET molekula vezanih tim integralom preskoka čini dimer koji mnogi teorijski modeli uzimaju kao osnovni strukturni motiv u 2D kristalnoj rešetki. Kod  $\kappa$  i  $\lambda$  postoje četiri HOMO  $\pi$  vrpce u Brillouinovoj zoni koje su posljedica četiri ET molekule po jediničnoj ćeliji. Te četiri vrpce su zbog snažne dimerizacije grupirane u parove s jasno vidljivim energijskim procjepom među njima (slika 2.10). Gornje dvije vrpce su nastale preklapom protuvezanih molekularnih orbitala ET dimera te imaju sličnu disperziju HOMO  $\pi$

vrpcama kod  $\theta$ , odnosno  $\beta$  faze. To pokazuje da dimeri kod  $\kappa$  i  $\lambda$  faze imaju sličnu ulogu kao ET molekule kod  $\beta$  i  $\theta$  faze. Kod  $\kappa$  faze je efektivni integral preskoka između dimera jednak duž svih smjerova što uzrokuje djelomičnu degeneraciju protuveznih orbitala. Fermijev nivo siječe gornji par vrpce što uzrokuje polupopunjenu valentnu vrpcu. Kod  $\lambda$  faze ovisno o cijepanju degeneracije između gornje dvije vrpce duž granice Brillouinove zone valentna vrpca može biti ili polupopunjena ili potpuno popunjena (slika 2.10).

U slučaju  $\alpha$  faze kod koje jedinična ćelija također sadrži četiri ET molekule postoje dva tipa elektronske strukture. Kod  $\alpha$ -I<sub>3</sub> tipa dva integrala preskoka imaju značajno veću vrijednost od ostalih. Hottin model koji uzima u obzir samo ta dva integrala preskoka predviđa formiranje lančaste zig-zag strukture. Četiri HOMO  $\pi$  vrpce bi u tom slučaju bile međusobno razmaknute što bi s obzirom na prijenos naboja dovelo do elektronske strukture s tri potpuno popunjene vrpce i jednom potpuno praznom vrpcom, dakle do formiranja izolatorskog stanja. U stvarnosti međutim dolazi do formiranja polumetalnog stanja s malim džepovima elektrona i šupljina oko Fermijevog nivoa što je posljedica blagih modifikacija elektronske strukture uzrokovanih ostalim integralima preskoka. Kod  $\alpha$ -M<sub>2</sub>Hg tipa gdje  $M$  označava K, Rb, Tl ili NH<sub>4</sub> četiri integrala preskoka imaju podjednake vrijednosti koje su veće nego u slučaju  $\alpha$ -I<sub>3</sub> tipa što dovodi do značajnog preklapanja između gornje dvije vrpce (slika 2.10) i stabilizacije metalnog stanja, supravodljivog stanja ili anomalnog stanja nalik valu gustoće [99, 100].

Prije nego detaljnije proučimo kristalnu i elektronsku strukturu dvaju spojeva koji su predmet istraživanja ovog rada,  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> i  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, napravimo mali sažetak. Pripadnici ET familije spojeva se prema elektronskoj strukturi mogu podijeliti u tri grupe. Prvu grupu čine spojevi  $\theta$  i  $\beta$  faze koji imaju dvije elektronske vrpce u Brillouinovoj zoni. Drugoj grupi pripadaju spojevi s  $\alpha$  fazom koji imaju četiri elektronske vrpce u Brillouinovoj zoni, ali bez dimerizacijskog procjepa. Konačno, u treću grupu spadaju spojevi s  $\lambda$  i  $\kappa$  fazom koji također imaju četiri elektronske vrpce, ali i dimerizacijski procjep među njima (slika 2.10).

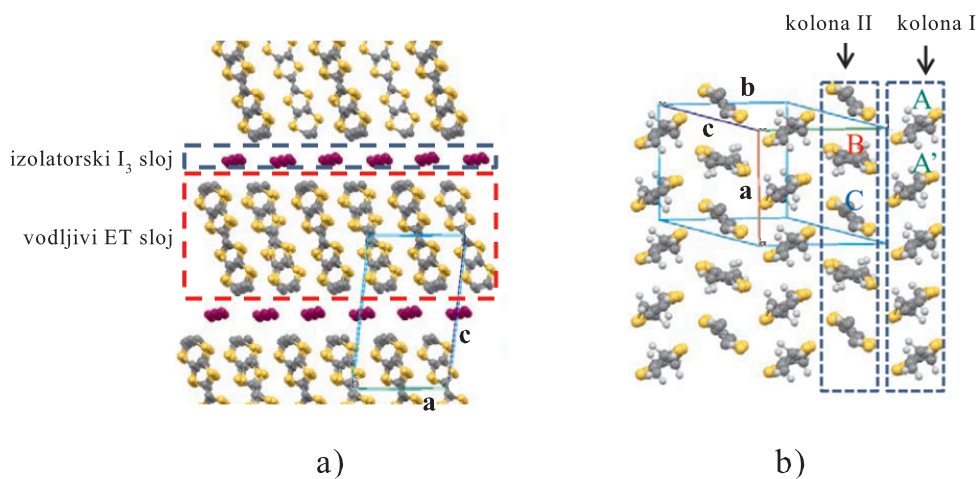
### $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

$\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> je bio prvi organski spoj koji je pokazivao visoko vodljiva svojstva u 2D te predstavlja jedan od najistaknutijih predstavnika CO stanja među 2D organskim vodičima. Njegova kristalna struktura prikazana je na slici 2.11.  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> kristalizira u triklinskom kristalnom sustavu s prostornom grupom  $P\bar{1}$ . Parametri jedinične ćelije dani su u tablici 2.2. Organski ET<sup>0.5+</sup> slojevi i anorganski I<sup>3-</sup> slojevi su naizmjenično poslagani jedan povrh drugog duž kristalografskog  $c$  smjera. ET molekule su unutar kristalografske  $ab$  ravnine razmještene u trokutastu rešetku čineći dvije vrste kolona koje formiraju strukturu riblje kosti. Na sobnoj temperaturi kolona I koja se sastoji od kristalografski ekvivalentnih molekula A i A' povezanih centrom inverzije je blago dimerizirana, dok je kolona II koja se sastoji od molekula B i C, koje se nalaze u centru inverzije, homogena.

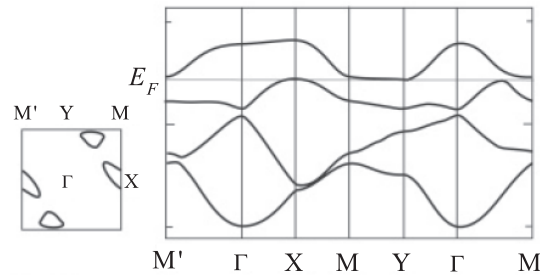
Jedinična ćelija  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> sadrži četiri ET molekule, pa unutar Brillouinove zone dolazi do formiranja četiri HOMO  $\pi$  vrpce. Sudeći prema stehiometriji te su vrpce 3/4 popunjene

<i>Prostorna grupa</i>	$P\bar{1}$
<i>a</i>	9.187(1) Å
<i>b</i>	10.793(2) Å
<i>c</i>	17.400(3) Å
$\beta$	97.911(6)°
$\gamma$	90.795(6)°
<i>V</i>	1695.4(5) Å <sup>3</sup>
<i>Molarna masa</i>	1150.1 g/mol
<i>Gustoća</i>	2.22 g/cm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4

**Tablica 2.2:** Kristalografski podatci za  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Tablica preuzeta iz [101].



**Slika 2.11:** Kristalna struktura  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. a) Pogled na *ac* ravninu duž *b* osi otkriva slojevitost kristalnu strukturu u kojoj su organski ET i anorganski I<sub>3</sub> slojevi naizmjenično naslagani jedan na drugoga. b) Pogled na ET molekule u kristalografskoj *ab* ravnini projiciranoj duž *c* osi. Slika preuzeta iz [102].



**Slika 2.12:** Pojednostavljeni prikaz Fermijeve površine s malim džepovima elektrona i šupljina i odgovarajuće strukture vrpce u  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ . Slika preuzeta iz [93].

elektronima (ili četvrtpopunjene šupljinama) što dovodi ili do polumetalnog stanja ili do izolatorskog stanja ovisno o tome otvara li se energijski procjep između treće i četvrte vrpce (slika 2.10). Kompleksna kristalna struktura uzrokuje mnoštvo različitih integrala preskoka između ET molekula unutar organskog sloja. Prve račune elektronske strukture na sobnoj temperaturi su napravili Mori i suradnici [103] 1984. godine. Na temelju HOMO dobivenih proširenim Hückelovim metodama odredili su sedam različitih integrala preklopa  $S$  koje su upotrijebili u aproksimaciji čvrste veze. Njihovi računi su pokazali da  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  ima polumetalnu elektronsku strukturu. Međutim, proračuni energije pojedinih HOMO su pokazali da je energija HOMO molekula A oko 0.1 eV veća od energije HOMO molekula B i C. Također, u literaturi su već postojali radovi koji su ukazivali na mogućnost disproporcionacije naboja koja uzrokuje ionizaciju kationskog sloja na način  $A^+A^+B^0C^0$ , gdje  $A^+$  označava pozitivno nabijenu molekulu, a  $B^0$  i  $C^0$  neutralne molekule. Šupljine su u osnovnom stanju lokalizirane na molekulama A, no na sobnoj temperaturi su relativno jednostavno aktivirane preko energijskog procjepa. Na temelju tih činjenica Mori i suradnici su zaključili da je  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  poluvodič s uskim energijskim procjepom koji se na visokim temperaturama ponaša kao 2D polumetal što je potaknulo veliki interes zbog mogućnosti transformacije  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  pod hidrostatskim tlakom u poluvodič s nultim energijskim procjepom [104]. U novijoj literaturi [105] predviđa se da je  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  na visokim temperaturama polumetal s malim džepovima elektrona i šupljina oko Fermijeve površine. Pojednostavljena elektronska struktura  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  prikazana je na slici 2.12 zajedno s odgovarajućom Fermijevom površinom.

### $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$

$\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  predstavlja jedan od najzobilnijih kandidata za realizaciju stanja kvantne spinske tekućine koje je još 1973. godine predložio Anderson [106]. Naime, unatoč jakom antiferomagnetskom međudjelovanju superizmjene između spinova  $J \approx 250$  K u  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  nema naznaka dugodosežnog magnetskog uređenja niti na temperaturama od svega 32 mK [107, 108].  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu s prostornom grupom  $P2_1/c$ . Parametri jedinične ćelije dani su u tablici 2.3. Organski ET $^{0.5+}$  slojevi i anorganski Cu $_2$ (CN) $_3^-$  slojevi su naizmjenično poslagani jedan povrhu drugog

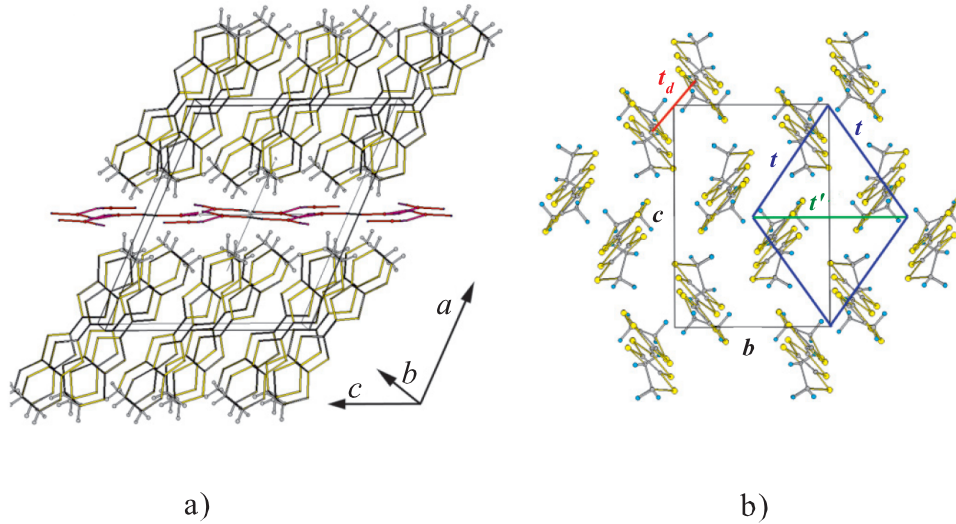
<i>Prostorna grupa</i>	$P2_1/c$
<i>a</i>	16.0919(3) Å
<i>b</i>	8.5722(2) Å
<i>c</i>	13.3889(2) Å
$\beta$	113.406(1)°
<i>V</i>	1694.93(6) Å <sup>3</sup>
<i>Molarna masa</i>	974.55 g/mol
<i>Gustoća</i>	1.909 g/cm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4

**Tablica 2.3:** Kristalografski podatci za  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. Tablica preuzeta iz [109].

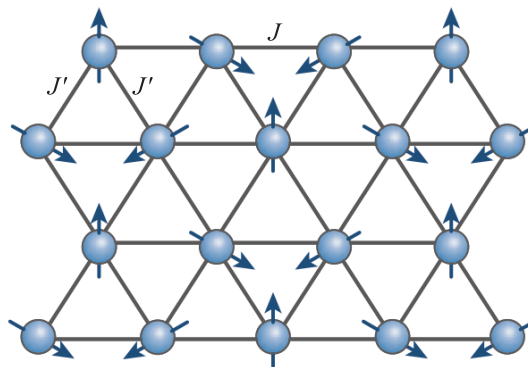
duž kristalografskog **a** smjera. Dugačka os ET molekula je nagnuta s obzirom na organske i anorganske slojeve pod kutom otprilike 35° (slika 2.13 a).  $\kappa$  tip uređenja ET molekula u kristalografskoj *bc* ravnini prikazan je na slici 2.13 b). Budući da ima dvije moguće konformacije etilenskih grupa, ET molekula nije sasvim planarna. Kod zig-zag uređenja (eng. staggered) etilenske grupe na suprotnim krajevima molekule su položene u različitim smjerovima, dok su kod prekrivajućeg uređenja (eng. eclipsed) etilenske grupe na suprotnim krajevima molekule položene u istom smjeru. Zbog toga je u kristalima  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> kao i kod srodnih spojeva baziranih na ET molekuli uvijek prisutan određeni stupanj konformacijskog nereda etilenskih grupa. Tako se u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi 77 % etilenskih grupa nalazi u zig-zag uređenju. Snižavanjem temperature etilenske grupe se postepeno uređuju da bi na temperaturi 150 K sve etilenske grupe zauzele zig-zag uređenje [109]. Anionski sloj se sastoji od planarne mreže Cu iona trokutasto okruženih prenosnim CN<sup>-</sup> grupama. Budući da jedna od CN<sup>-</sup> grupa leži u centru inverzije kristala mora biti kristalografski neuređena s 50 % N i 50 % C atoma na tim dvama atomskim položajima [33].

ET molekule unutar kationskog sloja razmještene su u  $\kappa$  tipu uređenja te tvore 2D rešetku koja se može opisati s tri različita integrala preskoka koji su na slici 2.13 b) označeni s *t*, *t'* i *t<sub>d</sub>*. Budući da je vrijednost integrala preskoka *t<sub>d</sub>* oko četiri puta veća od vrijednosti integrala preskoka *t* i *t'* mnogi teorijski modeli par ET molekula povezanih integralom *t<sub>d</sub>* promatraju kao dimer koji periodičnim ponavljanjem unutar organskog sloja tvori trokutastu 2D rešetku. ET dimeri unutar 2D trokutaste rešetke su orijentirani gotovo okomito jedan na drugog. Budući da u prosjeku dvije ET molekule doniraju jedan elektron anionskoj vrsti Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> svaki ET dimer sadrži jednu šupljinu, tj. naboj +*e* i spin 1/2. Elektronske vrpce izvedene od molekularnih orbitala dimera su stoga polupopunjene.

DFT računi [81, 82, 109] pokazuju da je kod  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi vrijednost *t'/t* = 0.83 relativno blizu jedinici što ukazuje na to da je trokutasta 2D rešetka gotovo izotropna. Bliske vrijednosti integrala preskoka *t* i *t'* u 2D trokutastoj rešetki dovede i do bliskih vrijednosti međudjelovanja superizmjene *J* i *J'* što uzrokuje visoki stupanj geometrijske frustracije koja se često navodi kao jedan od uzroka odsustva dugodosežnog magnetskog uređenja u sustavu spinova s jakim antiferomagnetskim međudjelovanjem supe-



**Slika 2.13:** Kristalna struktura  $\kappa$ -( $ET$ ) $_2Cu_2(CN)_3$ . a) Pogled na  $ac$  ravninu otkriva slojevitost strukturu u kojoj su organski  $ET$  i anorganski  $Cu_2(CN)_3$  slojevi naizmjenično naslagani jedan na drugoga. b) Pogled na  $ET$  dimere u kristalografskoj  $bc$  ravnini projiciranoj duž  $a$  osi. Gotovo izotropna trokutasta rešetka je prikazana punim debelim linijama.  $t$  i  $t'$  su označeni integrali preskoka između dimera, a  $t_d$  integral preskoka unutar dimera. Jedinična ćelija je označena s crnim pravokutnikom. Slike preuzete iz [110].



**Slika 2.14:** Shematski prikaz geometrijske frustracije na 2D trokutastoj rešetki. U trokutastoj rešetki nemoguće je istodobno zadovoljiti antiferomagnetsko usmjerenje svih susjednih spinova pa kvantne fluktuacije sprečavaju nastanak dugodosežnog magnetskog uređenja, tj. osnovno stanje sustava je kvantna spinska tekućina. Slika preuzeta iz [111].

rizmjene (slika 2.14). Tome u prilog ide i činjenica da srodni spoj  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, kod kojeg je stupanj frustracije  $t'/t = 0.44$  bitno manji pri normalnom tlaku na 25 K prelazi u stanje antiferomagnetskog izolatora.

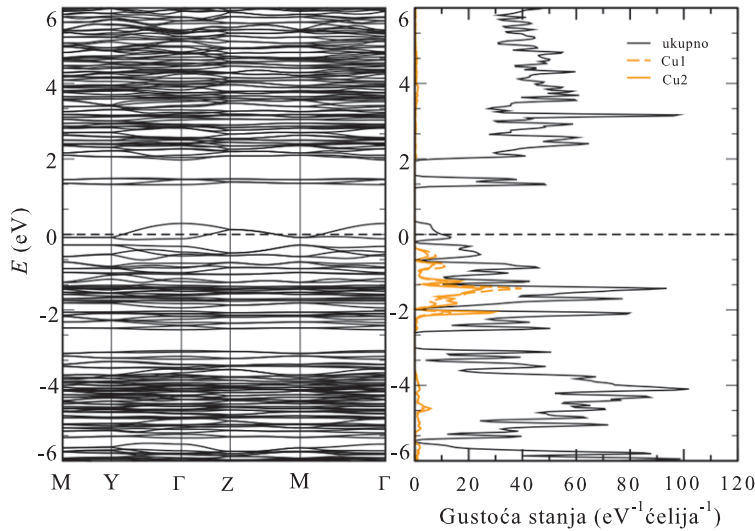
Unatoč kompleksnoj kristalnoj strukturi, elektronska struktura  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> u blizini Fermijevog nivoa je iznenađujuće jednostavna. Slika 2.15 prikazuje strukturu vrpce i gustoću stanja dobivene na temelju FPLAPW (eng. Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) računa [112]. Kao što vidimo, postoje samo dvije vrpce širine oko 0.4 eV koje sijeku Fermijev nivo. Te su vrpce nastale gotovo u potpunosti od S 3*p* i C 2*p* atomskih stanja ET molekule te su jasno odvojene od donjih popunjenih i gornjih nepopunjenih vrpce. Konačna gustoća stanja na Fermijevom nivou upućivala bi na metalno ponašanje što je u kontradikciji s dobro poznatom činjenicom da je  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> izolator. Izolatorska svojstva  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> često se pripisuju snažnom Hubbardovom međudjelovanju  $U$  koje opisuje odbijanje dvaju elektrona na istom dimeru  $U/t = 7.3$  [81] zbog čega se smatra da je  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> dimerni Mottov izolator.

Oko 0.3 do 0.6 eV ispod Fermijevog nivoa postoje dvije dodatne vrpce nastale također od S 3*p* i C 2*p* atomskih stanja ET molekule. To je u skladu s proširenim Hückelovim računima [36] koji dvije vrpce izvedene od protuveznih HOMO orbitala ET molekula smještaju oko Fermijevog nivoa, a dvije vrpce izvedene od odgovarajućih veznih HOMO orbitala oko 0.4 eV ispod Fermijevog nivoa. Cu 3*d* atomska stanja daju komplet vrpce između oko 0.4 i 2.1 eV ispod Fermijevog nivoa što pokazuje da se u kristalu  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> bakar javlja u obliku Cu<sup>+</sup> iona koji ima zatvorene ljuske što je u skladu s eksperimentalnim rezultatima [36].

### 2.2.3 Fazni dijagrami

$\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> je na visokim temperaturama polumetal, a na  $T_{CO} = 136$  K pokazuje polumetal-izolatorski fazni prijelaz prvog reda s naglim otvaranjem energijskog procjepa [34]. Brojna istraživanja koja su uslijedila, kako eksperimentalna tako i teorijska usredotočila su se na porijeklo ovog polumetal-izolatorskog faznog prijelaza. Mjerenja magnetske susceptibilnosti [113, 114] pokazala su da se paramagnetska susceptibilnost u polumetalnom stanju snižavanjem temperature postepeno smanjuje, a na polumetal-izolatorskom faznom prijelazu pokazuje nagli pad. To pokazuje da se na faznom prijelazu otvara energijski procjep u spinskom sektoru te da je osnovno stanje  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> dijamagnetski izolator. Otvaranje energijskog procjepa je najprije pripisano formiranju valova gustoće naboja ili spina [115, 116]. Međutim, apsorpcijski spektri u mikrovalnom području [117] nisu pokazali znakove osnovnog stanja vala gustoće koji potječe od nestabilnosti Fermijeve površine što je ove rane pretpostavke dovelo u pitanje. Kalorimetrijska istraživanja [118, 119] su na temelju vrijednosti promjene entropije upućivala na čistu elektronsku narav polumetal-izolatorskog faznog prijelaza što je Heidmanna i suradnike [118] navelo da predlože moguće promjene distribucije naboja u izolatorskom stanju.

Kino i Fukuyama [83, 120] su proveli teorijska istraživanja polumetal-izolatorskog prijelaza u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> rješavajući Hubbardov hamiltonijan u aproksimaciji srednjeg polja. Njihovi

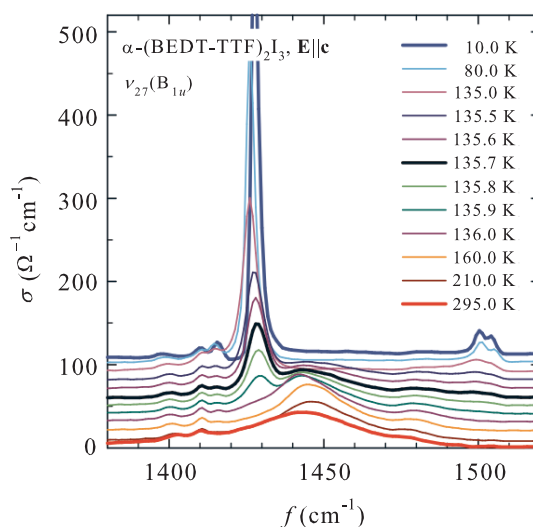


**Slika 2.15:** *Struktura vrpca i gustoća stanja  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> dobivena na temelju FPLAPW računa. Doprinosi Cu gustoći stanja je označen narančastom bojom, dok je crnom bojom prikazana ukupna gustoća stanja. Činjenica da Cu doprinosi gustoći stanja ispod Fermijevog nivoa pokazuje da se Cu nalazi u nemagnetskom oksidacijskom stanju Cu<sup>+</sup> s potpuno popunjenom d podljuskom. Slika preuzeta iz [112].*

računi su pokazali da je osnovno stanje  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> dijamagnetsko zbog antiferomagnetske konfiguracije spinova koja je posljedica stvaranja spinskih singleta unutar dimerizirane kolone I. Seo [121] je u svoje račune uveo i prošireni Hubbardov član  $V$  te pokazao da s porastom omjera  $V/U$  dolazi do stabilizacije nabojnih pruga uzduž kolona I i II, tj. duž kristalografskog **a** smjera (vertikalne pruge) te nabojnih pruga u smjeru okomitom na kolone I i II, tj. duž kristalografskog **b** smjera (horizontalne pruge). Na temelju analize magnetske susceptibilnosti ispod faznog prijalaza Seo je ukazao na mogućnost stabilizacije horizontalnih pruga u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> što pokazuje da je osnovno stanje  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> CO stanje.

Prvu eksperimentalnu potvrdu disproporcijacije naboja u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> koja je nužna za uspostavu CO stanja dala su <sup>13</sup>C NMR mjerenja. Naime, amplituda disproporcijacije naboja se može procjeniti iz relaksacijske stope  $T_1^{-1}$  za koju se u idealnom slučaju očekuje da je proporcionalna elektronskoj gustoći naboja molekula. <sup>13</sup>C NMR mjerenja [122] u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> su pokazala da u polumetalnoj fazi relaksacijska stopa ima samo jednu komponentu što ukazuje na to da sve molekule imaju jednaku gustoću naboja. Ispod  $T_{CO}$  relaksacijska stopa ima dvije komponente što su autori interpretirali kao posljedicu disproporcijacije naboja, tj. prisutnosti ET molekula koje su skoro neutralne i ET molekula koje imaju povećanu gustoću naboja. Disproporcijacija naboja je također potvrđena i vibracijskim spektroskopskim tehnikama kao što su infracrvena [123–125] i Ramanova spektroskopija [126]. Naime, vibracijska spektroskopija je jedna od najosjetljivijih metoda za istraživanje lokalne distribucije naboja, a temelji se na činjenici da duljina C = C veza u TTF i njegovim derivatima ovisi o naboju molekule. To u slučaju ET molekule uzrokuje osjetljivost jedne vibracije aktivne u infracr-

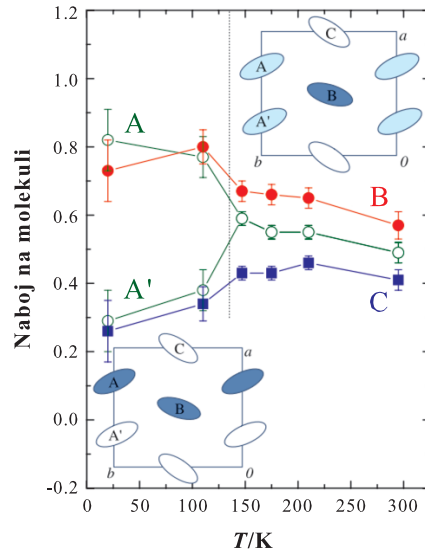




**Slika 2.16:** Ovisnost intramolekulske vibracije  $\nu_{27}(B_{1u})$  ET molekule u  $\alpha-(\text{ET})_2\text{I}_3$  mjerene za okomiti smjer  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  o temperaturi. Krivulje na različitim temperaturama su pomaknute za  $10 (\Omega\text{cm})^{-1}$  radi preglednosti. Uočavamo da  $\nu_{27}(B_{1u})$  vibracija postaje vrlo jaka na CO prijelazu. Slika preuzeta iz [128].

venom spektru (eng. infrared-active, kratica IR-aktivna)  $\nu_{27}(B_{1u})$  i dvije vibracije aktivne u Ramanovom spektru  $\nu_3(A_g)$  i  $\nu_4(A_g)$  na ukupnu količinu naboja na molekuli što se očituje kao linearno smanjivanje frekvencije tih vibracija s povećanjem pozitivnog naboja za oko  $100 \text{ cm}^{-1}$  po  $+1e$  [127]. Tako se npr. IR-aktivna  $\nu_{27}(B_{1u})$  vibracija kod  $\alpha-(\text{ET})_2\text{I}_3$  u infracrvenoj spektroskopiji u polumetalnom stanju ( $T > T_{CO}$ ) vidi kao široka jednostruka linija na oko  $1445 \text{ cm}^{-1}$  što odgovara u prosjeku naboju  $+0.5e$  po ET molekuli. Na  $T = T_{CO}$   $\nu_{27}(B_{1u})$  vibracija se cijepa na dva para linija, jedan na  $1415$  i  $1428 \text{ cm}^{-1}$  te jedan na  $1500$  i  $1505 \text{ cm}^{-1}$  (slika 2.16). Paru linija niže frekvencije odgovaraju naboji otprilike  $+0.8e$  i  $+0.85e$ , dok paru linija više frekvencije odgovaraju naboji otprilike  $+0.2e$  i  $+0.15e$ . Ovakva distribucija naboja ostaje nepromjenjena daljnjim snižavanjem temperature u izolatorskom stanju ( $T < T_{CO}$ ).

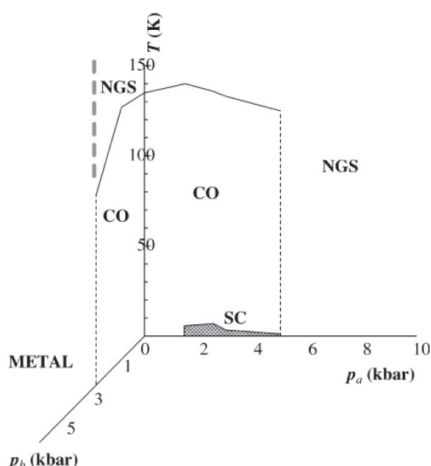
Mjerenja raspršenja sinhrotronskih rentgenskih zraka [101] pokazala su da na CO prijelazu osim disproporcionacije naboja dolazi i do promjena u kristalnoj strukturi. Ove promjene ne uključuju translacije ET molekula, nego samo promjene u kutovima između ET molekula na dvjema susjednim kolonama. Ove molekularne deformacije uzrokuju slamanje inverzijske simetrije između molekula A i A' na  $T_{CO}$  što dovodi do promjene prostorne grupe iz  $P\bar{1}$  u  $P1$  te do mogućnosti nastanka sraslačkih domena na niskim temperaturama. Slamanje inverzijske simetrije je potvrđeno i infracrvenim mjerenjima na niskim temperaturama [129, 130]. Nadalje, molekularne deformacije omogućuju procjene valencija ET molekula pomoću empirijske metode temeljene na duljini veza u molekuli [131] te pokazuju da je blaga disproporcionacija naboja u  $\alpha-(\text{ET})_2\text{I}_3$  prisutna već na sobnoj temperaturi što je i eksperimentalno potvrđeno [126, 132, 133]. Rezultati strukturnog prilagođavanja na sobnoj temperaturi daju vrijednosti valencija  $A = A' = 0.49(3)$ ,  $B = 0.57(4)$  i  $C = 0.41(3)$  koje ostaju praktički konstantne do



**Slika 2.17:** Temperaturna ovisnost naboja na ET molekulama A, A', B i C u  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ . Na  $T = T_{CO}$  dolazi do naglog povećanja disproporcionacije naboja i uspostave dugodosežnog uređenja, tj. CO stanja. Slika preuzeta iz [101].

$T_{CO}$  [101]. To je prikazano na slici 2.17. Molekula B koja je na  $T > T_{CO}$  blago obogaćena pozitivnim nabojem (na njoj je gustoća šupljina nešto veća od prosjeka) je u gornjem desnom dijelu slike 2.17 predstavljena tamnoplavom elipsom, dok su ekvivalentne molekule A i A' te molekula C koje su blago osiromašene pozitivnim nabojem (na njima je gustoća šupljina nešto manja od prosjeka) predstavljene svijetloplavim, odnosno bijelim elipsama. Na temperaturi CO prijelaza dolazi do nagle promjene valencija ET molekula na vrijednosti  $A = 0.82(9)$ ,  $A' = 0.29(9)$ ,  $B = 0.57(4)$ ,  $C = 0.26(9)$  te uspostave dugodosežnog uređenja. To je prikazano na donjem lijevom dijelu slike 2.17 gdje su sada molekule A i B, osjetno obogaćene pozitivnim nabojem, predstavljene tamnoplavim elipsama, dok su molekule A' i C, znatno osiromašene pozitivnim nabojem, prikazane bijelim elipsama. Kao što vidimo, takav scenarij dovodi do nastanka horizontalnih nabojnih pruga koje se sastoje od nabojem bogatih molekula A i B i nabojem siromašnih molekula A' i C duž kristalografskog **b** smjera, tj. do dugodosežnog uređenja s disproporcijom naboja ili jednostavno CO stanja.

Ova disproporcijacija naboja u polumetalnom stanju ne može biti posljedica lokalnog električnog polja koje potječe od  $I_3^-$  iona jer je valencija ET molekule koja je najbliža  $I_3^-$  ionu +0.4, što je zamjetno veći negativni naboj od prosjeka. Kakiuchi i suradnici su stoga zaključili da je disproporcijacija naboja povezana s integralima preskoka između ET molekula. Proračuni elektronskih vrpce koje su izveli Kakiuchi i suradnici [101] temelje se kao i kod Morija [103] na sedam različitih integrala preklopa te pokazuju da je  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  na sobnoj temperaturi polumetal s dvije male Fermijeve površine koje ne pokazuju znatnije efekte ugnježđenja ili Peierlsove nestabilnosti. Ovi računi nadalje pokazuju da na temperaturi CO prijelaza dolazi do cijepanja nekih integrala preskoka što dovodi do pojave dvanaest različitih

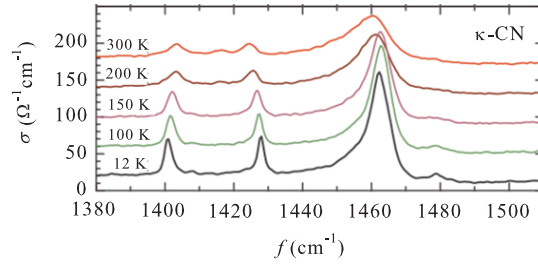


**Slika 2.18:** 3D fazni dijagram  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  u kojem jedna os predstavlja temperaturu, a ostale dvije osi uniaksijalni tlak duž kristalografskih **a** i **b** smjerova unutar ET ravnine. CO označava stanje uređenja naboja, SC supravodljivu fazu, a NGS poluvodičku fazu s uskim energijskim procjepom. Slika preuzeta iz [138].

integrala preskoka u CO fazi. Ova temperaturna evolucija integrala preskoka uzrokuje nagle promjene elektronske strukture na polumetal-izolatorskom prijelazu.

Primjena hidrostatskog tlaka smanjuje omjer  $V/t$ , tj. efektivno Coulombovo međudjelovanje, što dovodi do snižavanja temperature prijelaza  $T_{CO}$ . Pri tlaku od 20 kbar prijelaz u CO stanje je u potpunosti potisnut što rezultira otpornošću koja se od sobne temperature do 1.5 K blago smanjuje [105] (slika 2.18). Mjerenja Hallovog efekta [105] na tako visokim tlakovima pokazuju da se efektivna koncentracija slobodnih nosioca naboja smanjuje s vrijednosti  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  na 300 K na vrijednost  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  na 1 K, dok u isto vrijeme efektivna pokretljivost naraste od vrijednosti  $10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  na vrijednost  $10^5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  što ukazuje na poluvodičko ponašanje s vrlo uskim energijskim procjepom (eng. narrow gap semiconductor, kratica NGS) od svega 1 meV. Nedavna mjerenja Hallovog efekta [134] i magnetootpora pod tlakom [104] pokazuju da se elektroni u metalnoj fazi  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  ponašaju kao Diracovi fermioni te na taj način potvrđuju predviđanja najnovijih proračuna vrpce [135–137].

Osim kod  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , CO stanje je prisutno i kod srodnog spoja  $\theta$ -(ET) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ . Ove soli s četvrtpopunjenim vodljivim vrcama uzimaju se kao modelni sustavi za proučavanje stanja uređenja naboja kako s teorijskog [93, 139] tako i s eksperimentalnog stanovišta [140]. Međutim, u posljednje vrijeme se intenzivno istražuje mogućnost disproporcijacije naboja i uspostave CO stanja i kod pripadnika ET familije spojeva s polupopunjenim vrcama [39, 40, 42, 43, 98, 141–143] s posebnim naglaskom na  $\kappa$ -fazu [144–151] koja gradi 2D trokutastu rešetku dimeriziranih ET molekula s jakim frustracijskim efektima. Naime, teorijski modeli koji kod  $\kappa$  familije spojeva ET dimere uzimaju kao osnovni strukturni motiv u 2D rešetki temelje se na polupopunjenom Hubbardovom hamiltonijanu. Međutim, postoje i teorijski modeli koji kao osnovni strukturni motiv uzimaju ET molekule u 2D rešetki i koji se

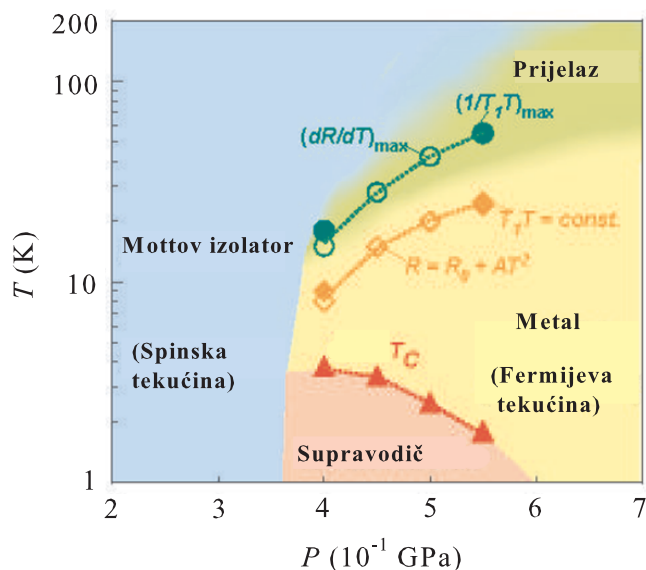


**Slika 2.19:** *Temperaturna evolucija optičke vodljivosti monokristala  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  s električnim poljem polariziranim okomito na ET slojeve. Slika preuzeta iz [44].*

temelje na proširenom Hubbardovom hamiltonijanu koji osim međudjelovanja dvaju elektrona na istoj molekuli  $U$  u obzir uzimaju i međudjelovanje između dva elektrona na susjednim ET molekulama  $V$ . Budući da su pripadnici  $\kappa$  familije spojeva četvrtpopunjeni sustavi, ako se kao osnovni strukturni motiv uzima ET molekula, u njima postoji nestabilnost prema uspostavi CO faze koja može biti u kompeticiji s drugim fazama. To bi u slučaju ovdje istraživanog spoja  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  upućivalo na kompeticiju između stanja Mottovog izolatora i CO stanja [93]. Tako je npr. na osnovi četvrtpopunjenog proširenog Hubbardovog hamiltonijana s dvije vrpce Hotta [39] predložila da na dimerima postoje kvantni električni dipoli koji preko dipolarno-spinskog vezanja mogu dovesti do nastanka ili “dipolarne krutine” koja odgovara CO stanju ili do “dipolarne tekućine” koja odgovara stanju Mottovog izolatora. Slične ideje su razvili i Naka i Ishiara [40, 41] dok su Clay, Mazumadar i suradnici [42, 152] na temelju četvrtpopunjenog proširenog Hubbardovog hamiltonijana na trokutastoj 2D rešetki predložili nastanak sparenog elektronskog kristala što je upućivalo na disproporcijaciju naboja i nastanak CO stanja izazvanog frustracijskim efektima.

Međutim, nedavna mjerenja infracrvene spektroskopije [44] pokazala su da u  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ , za razliku od  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  (slika 2.16) ne dolazi do cijepanja vibracijskog pobuđenja  $\nu_{27}(B_{1u})$ , koji je jako osjetljiv na količinu naboja na ET molekuli unutar rezolucije eksperimenta, što je isključilo mogućnost disproporcijacije naboja veću od 1 % (slika 2.19). Do sličnih zaključaka su doveli i eksperimenti infracrvene i Ramanove spektroskopije u različitim grupama [153–165] te komplementarna NMR mjerenja i raspršenje rentgenskih zraka [44, 45] što je isključilo mogućnost postojanja statičkih dipola na ET dimerima, tj. prijelaza u CO stanje. Stoga fazni dijagram  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  na normalnom tlaku sadrži samo fazu Mottovog izolatora. Električna transportna mjerenja [108] pokazuju da je tlak od oko 4 kbar dovoljan za potiskivanje izolatorskog i uspostavu metalnog i supravodljivog stanja (slika 2.20). To ukazuje na to da  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  leži blizu Mottovog prijelaza što se može zaključiti i po bliskim vrijednostima Hubbardovog međudjelovanja  $U$  i širine vrpce  $W = 4t$ ,  $U/W \approx 1.8$ .

Iako ne pokazuju prisustvo CO prijelaza, brojne fizikalne veličine pokazuju anomalno ponašanje te ukazuju na egzotično vezanje između spinskih i nabojnih stupnjeva slobode koje možda igra presudnu ulogu u formaciji stanja kvantne spinske tekućine na niskim temperaturama. Tako su na osnovi mjerenja termostruje koja je pokazala promjenu predznaka na



**Slika 2.20:** Fazni dijagram  $\kappa$ -( $ET$ )<sub>2</sub> $Cu_2(CN)_3$  konstruiran na temelju električnih transportnih i NMR mjerenja pod hidrostatskim tlakom. Slika preuzeta iz [108].

150 K, otpornosti koja je na 150 K pokazala promjenu aktivacijske energije te magnetske susceptibilnosti koja je na istoj temperaturi pokazala stepeničasti pad Komatsu i suradnici [36] zaključili da se na temperaturi 150 K događa nekakav fazni prijelaz još uvijek nerazjašnjenog porijekla. <sup>13</sup>C-NMR i električna transportna mjerenja [37] ukazala su pored elektronskih korelacija  $U/W$  i na važnost lokalizacijskih efekata zbog vrlo uske širine vrpce  $W$  te mogućnost preskakanja promjenjivog doseg (eng. variable range hopping, kratica VRH) kao mehanizma vodljivosti. Ista mjerenja [37] su ispod 60 K pokazala da se spinska susceptibilnost najprije postepeno, a ispod 10 K naglo smanjuje gdje veličina  $(T_1T)^{-1}$  pokazuje široki maksimum. Iako su ove karakteristike tipične za kritične antiferomagnetske korelacije, odsustvo dodatnog unutrašnjeg polja isključilo je mogućnost dugodosežnog antiferomagnetskog uređenja što je snažna indikacija stanja kvantne spinske tekućine. Nadalje, NMR relaksacijska stopa ( $T_1^{-1}$ ) se hlađenjem postepeno smanjuje do temperature 6 K gdje prolazi lokalnim minimumom nakon kojeg slijedi široki lokalni maksimum centriran oko 1 K. Linearni doprinosi specifičnoj toplini [107, 166] ukazuje na prisutnost niskoležećih spinonskih pobuđenja bez postojanja energijskog procjepa, dok mjerenja toplinske vodljivosti [167] daju vrlo male vrijednosti energijskog procjepa od oko 0.5 K. Mjerenja optičke vodljivosti [168] su oko 1 THz otkrila široku vrpcu koja raste ispod 60 K, a mjerenja dielektrične funkcije Abdel-Jawada i suradnika [169] su pokazala da dielektrična relaksacija duž smjera okomitog na vodljive ET slojeve u području frekvencija  $< 1$  MHz postaje dosta izražena ispod 60 K te da dielektrična konstanta raste snižavanjem temperature i smrzava se negdje oko 6 K, točno oko temperature gdje je mikrovalna dielektrična konstanta [170] pokazala najveću promjenu. Oko 6 K su uočene i različite anomalije kod NMR [107], termodinamičkih [166], toplinskih transportnih [167] i elastičnih [38] svojstava pa neki autori 6 K smatraju prijelaznom temperaturom iz paramagnetskog Mottovog izolatora u

stanje kvantne spinske tekućine (slika 2.20).

### 2.2.4 Otvorena pitanja

Iako je prisutnost CO stanja u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> potvrđena brojnim teorijskim i eksperimentalnim metodama, u literaturi postoje kontroverze oko njegove naravi. Prema konvencionalnoj slici CO stanje (posljedica elektronskog međudjelovanja) u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> tvore ET molekule različitih valencija koje duž kristalografskog **b** smjera formiraju nabojne pruge. Drugim riječima, CO stanje se sastoji od lokaliziranih elektrona koji tvore dugodosežno uređenje. Međutim, eksperimenti raspršenja rentgenskih zraka pokazuju da suprotno konvencionalnoj slici, delokalizirana slika nalik valu gustoće naboja možda predstavlja bolji opis CO stanja u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Tome u prilog idu i nedavna istraživanja ac električnog transporta [128] u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> koja su u frekventnom području kHz-MHz otkrila dva dielektrična pobuđenja, jedno s ponašanjem sličnom fazonu te jedno s karakteristikama nalik solitonu. Autori tog rada su istaknuli da najprikladniji opis CO stanja s horizontalnim prugama u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> daje slika kooperativnog vala gustoće naboja i veza (eng. cooperative bond charge density wave) s feroelektričnom naravi [171].

Budući da su istraživanja Hallovoeg efekta koji je jedno od osnovnih električnih transportnih svojstava provedena samo u području visokih tlakova gdje  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pokazuje metalno ili NGS ponašanje, razumijevanje transporta u CO stanju još uvijek nije potpuno. Cilj našeg istraživanja je bio prvenstveno mjerenje Hallovoeg efekta na normalnom tlaku u temperaturnom intervalu koji pokriva CO prijelaz i u magnetskim poljima do 5 T. Kako na CO prijelazu dolazi do otvaranja energijskog procjepa što uzrokuje znatne promjene u koncentraciji slobodnih nosioca naboja, očekuju se velike temperaturne promjene Hallovoeg koeficijenta te eventualno promjena predznaka na  $T_{CO}$  kakva je uočena u slučaju kvazi-1D organskog vodiča (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> [77]. Osim Hallovoeg efekta, provedena su i sustavna mjerenja dc otpornosti i magnetootpora do niskih temperatura duž sva tri kristalografska smjera ne bi li se otkrili otisci delokaliziranog ili lokaliziranog električnog transporta naboja u još uvijek nejasnoj slici CO stanja.

Što se tiče srodnog spoja, Mottovog izolatora  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, ovdje postoje čvrsti eksperimentalni dokazi protiv disproporcionacije naboja, postojanja statičkih električnih dipola te shodno tome i CO stanja. Ipak, brojne anomalije uočene u raznim fizikalnim svojstvima pokazuju da  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> nije obični Mottov izolator te upućuju na egzotično sprezanje nabojnih i spinskih stupnjeva slobode. Posebno je zanimljiva promjena predznaka termostruje na 150 K koja je objašnjena kao posljedica promjene pokretljivosti elektrona i šupljina [36]. Stoga smo proveli mjerenja Hallovoeg efekta koja u literaturi ne postoje, a za koja se pokazuje da često slijede temperaturno ponašanje termostruje. Također, proveli smo i mjerenja dc otpornosti i magnetootpora duž sva tri kristalografska smjera kako bi se razjasnio mehanizam vodljivosti, posebno u području niskih temperatura gdje su prisutne razne anomalije te mjerenja ac električnog transporta koja bi trebala dati nove informacije o dinamici naboja

odgovornoj za anomalije u području frekvencija  $< 1$  MHz te još uvijek nejasnoj prirodi stanja kvantne spinske tekućine.

## 2.3 Manganiti $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

### 2.3.1 Otkriće kolosalnog magnetootpora

Primjena vanjskog magnetskog polja općenito uzrokuje promjenu električne otpornosti materijala, a odgovarajuća fizikalna veličina zove se magnetootpor (oznaka  $\Delta\rho/\rho_0$ ) i definira se pomoću relacije

$$\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0) \quad (2.2)$$

gdje je  $\rho(H)$  otpornost u vanjskom magnetskom polju  $H$ , a  $\rho(0)$  otpornost izvan polja. Po predznaku magnetootpor može biti pozitivan i negativan te se najčešće izražava u postotcima. Fizikalni uzroci magnetootpora su u različitim materijalima različiti pa npr. razlikujemo doprinose od spin-orbit međudjelovanja, raspršenja na magnetskim nečistoćama, prostornih nehomogenosti itd. Doprinos prisutan u svim materijalima je tzv. orbitalni efekt i posljedica je ovisnosti srednjeg slobodnog puta elektrona o magnetskom polju. Efekt magnetskog polja na električnu otpornost materijala je općenito vrlo mali. Zamjetniji magnetootpor se javlja samo u metalima s velikim srednjim slobodnim putom elektrona izvan magnetskog polja, tj. u vrlo čistim sustavima, kao posljedica orbitalnog efekta. No, i ondje čak i u jakim magnetskim poljima magnetootpor ne prelazi vrijednost od nekoliko postotaka.

1988. godine je u materijalima koji se sastoje od tankih slojeva željeza i kroma uočen negativni magnetootpor veličine 20-ak % i to u relativno slabim magnetskim poljima [172]. Zbog specifične fizikalne slike i neuobičajeno velikog iznosa, ovakav magnetootpor znanstvenici su nazvali gigantskim magnetootporom (eng. giant magnetoresistance, kratica GMR). Činjenica da se manifestira na sobnoj temperaturi i u slabim magnetskim poljima omogućila je široku primjenu GMR u magnetskoj pohrani podataka, posebno tehnologiji tvrdih diskova.

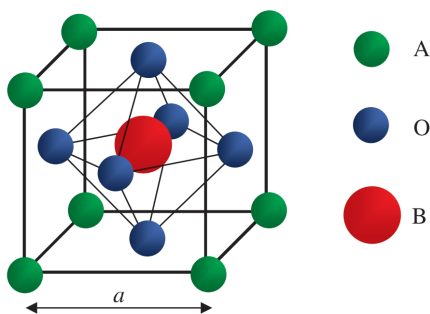
1994. godine grupa iz SAD je u tankim filmovima  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  uočila negativni magnetootpor veličine 99.92 % što odgovara smanjenju otpornosti u magnetskom polju za faktor veći od 1000 [23]. Da bi se razlikovao od GMR koji općenito ima manju vrijednost i što je važnije drugačije fizikalno porijeklo, ovakav magnetootpor je nazvan kolosalni magnetootpor (eng. colossal magnetoresistance, kratica CMR). Budući da negativni magnetootpor ne može biti veći od 100 % neki autori [24, 26, 27] koji se bave s CMR koriste alternativnu definiciju magnetootpora  $\Delta\rho/\rho_H$

$$\Delta\rho/\rho_H = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(H) \quad (2.3)$$

Izražen pomoću alternativne definicije CMR u  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  iznosi golemih 127000 %. Samo godinu dana poslije Xiong i suradnici [173] su objavili rezultate istraživanja na tankim filmovima  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_\delta$  gdje je CMR iznosio  $10^6$  %, što je zaista kolosalni faktor.

Osim spomenutih  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  i  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_\delta$ , CMR se pojavljuje i u ostalim članovima familije spojeva manganovih oksida. Njihova istraživanja su započela još 1950. godine kada su Jonker i Van Santen opisali pripremu polikristalnih uzoraka  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  i  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  za koje su utvrdili snažnu korelaciju Curie temperature, saturacijske magnetizacije i električne otpornosti [22]. Jonker i Van Santen su uveli opću





**Slika 2.21:** Idealna kubična perovskitna struktura tipična za  $ABO_3$  okside. U stvarnosti je kation  $B$  manji od kationa  $A$ . Slika preuzeta iz [175].

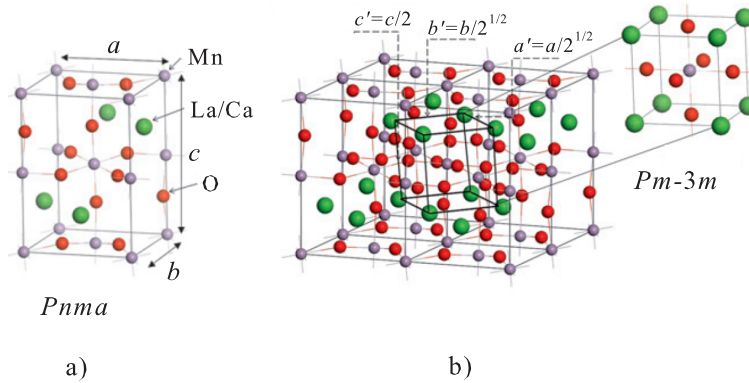
formulu za manganove okside  $T_{1-x}D_xMnO_\delta$ , pri čemu  $T$  predstavlja element rijetke zemlje ili Bi, a  $D$  alkalijski metal, zemnoalkalijski metal ili Pb. Također, uveli su i terminologiju “manganiti” za sve manganove okside iako se strogo gledano naziv manganiti odnosi samo na spojeve koji sadrže četverovalentni Mn.

### 2.3.2 Kristalna i elektronska struktura

Manganiti pripadaju klasi materijala poznatih kao distordirani perovskiti [174]. To su metalni oksidi kemijske formule  $ABO_3$  bazirani na idealnoj kubičnoj perovskitnoj strukturi prikazanoj na slici 2.21. Veći kation  $A$  zauzima vrhove kocke dok se kisikovi anioni nalaze u središtu ploha kocke. Manji kation  $B$  se nalazi u centru oktaedarski okružen kisikovim anionima. U stvarnosti, idealna perovskitna struktura se može realizirati samo za posebne odnose veličine kationa  $A$  i  $B$ . Ovaj uvjet na sobnoj temperaturi zadovoljava vrlo mali broj oksida, npr.  $SrTiO_3$  dok su ostali, uključujući i sam mineral perovskit  $CaTiO_3$  više ili manje distordirani i kristaliziraju u sustavima niže simetrije [175].

U  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  La i Ca kationi su zbog slične veličine nasumično smješteni na položaje  $A$  u perovskitnoj strukturi, a Mn kation je smješten na položaje  $B$ . Veličina kationa  $A$  je premala za realizaciju idealne strukture što dovodi do zakretanja  $MnO_6$  oktaedara za fiksni kut. Kristalna struktura  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  je zbog toga distordirana pa sustav umjesto u kubičnom kristalizira u ortorompskom kristalnom sustavu s prostornom grupom  $P_{nma}$  za sve koncentracije  $x$  [176, 177]. U jediničnoj ortorompskoj ćeliji se nalaze 4 formulske jedinice  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  (slika 2.22 a)).

Konvencionalni modeli za elektronsku strukturu  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  se u pravilu baziraju na pseudokubičnoj jediničnoj ćeliji s konstantom rešetke  $a = 3.8 \text{ \AA}$  prikazanoj na slici 2.22 b) te pretpostavljaju nominalne valencije za La, Ca i O [25, 179–181]. Pogledajmo najprije roditeljski spoj  $CaMnO_3$ , za koji je  $x = 1$ , s jednostavnijom elektronskom strukturom. Prema nominalnim valencijama  $CaMnO_3$  sadrži  $Ca^{2+}$  i  $O^{2-}$  ione pa iz elektroneutralnosti slijedi da Mn u  $CaMnO_3$  dolazi u obliku  $Mn^{4+}$  kationa.  $Mn^{4+}$  s elektronskom konfiguracijom  $3d^3$  je struktura s otvorenom ljuskom te stoga određuje fizikalna svojstva  $CaMnO_3$  dok su  $Ca^{2+}$  i

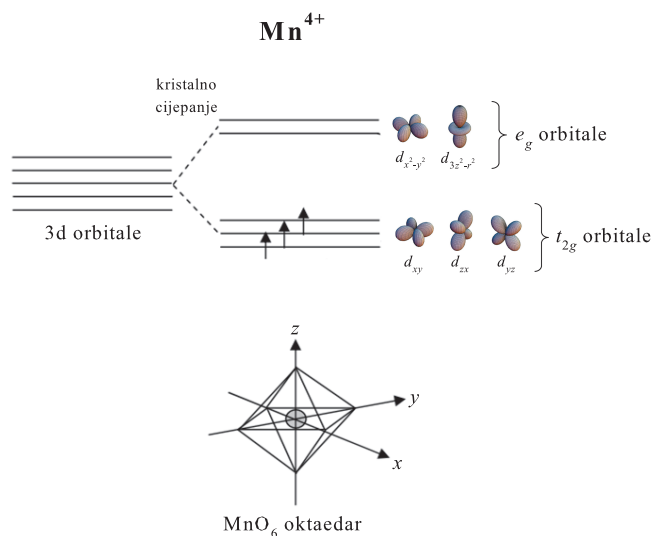


**Slika 2.22:** a) Ortorompska jedinična ćelija ( $Pnma$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . b) Odnos realne ortorompske i pseudokubične jedinične ćelije koja se koristi u teorijskim modelima. Slike preuzete iz [178].

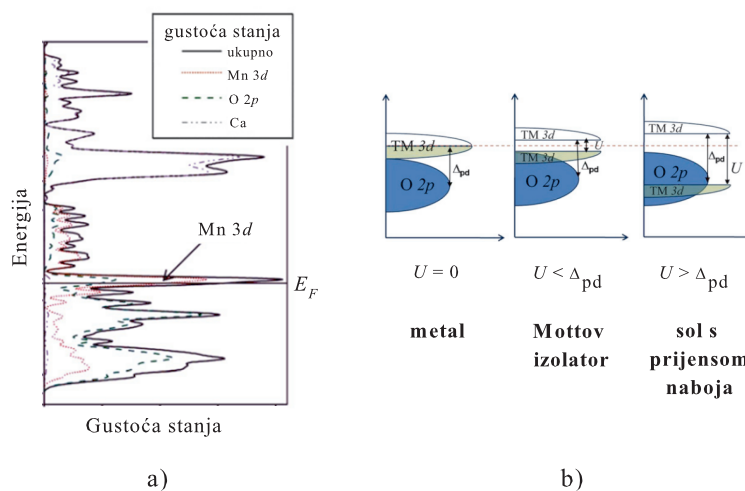
$\text{O}^{2-}$  strukture sa zatvorenim ljuskama i u tom su pogledu inertne.

U kristalnom okruženju, točnije oktaedarskom okruženju  $\text{O}^{2-}$  iona, degenerirani energijski  $d$  nivoi  $\text{Mn}^{4+}$  kationa se cijepaju dajući dva skupa energijskih nivoa [182]: 3 degenerirane orbitale niže energije  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  koje označavamo s  $t_{2g}$  i 2 degenerirane orbitale više energije  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$  koje označavamo s  $e_g$  (slika 2.23). Prema teoriji vrpce  $e_g$  orbitale  $\text{Mn}^{4+}$  bi trebale dati praznu vrpcu, a  $t_{2g}$  orbitale polupopunjenu vrpcu. Slika 2.24 a) prikazuje elektronsku strukturu  $\text{CaMnO}_3$  dobivenu na temelju spinski nepolariziranih DFT računa [178] koja je u skladu s takvim predviđanjima. Ca doprinosi gustoći stanja daleko ispod i daleko iznad Fermijevog nivoa što je suglasno s pretpostavkom da  $\text{CaMnO}_3$  sadrži  $\text{Ca}^{2+}$  koji ima zatvorenu ljusku. Gustoći stanja na Fermijevom nivou doprinose O  $2p$  orbitale i Mn  $3d$  orbitale što ukazuje na mogućnost hibridizacije tih orbitala. No, konačna gustoća stanja na Fermijevom nivou ukazuje na metalni karakter sustava što je u kontradikciji s dobro poznatom činjenicom da je  $\text{CaMnO}_3$  antiferomagnetski izolator. Izolatorska svojstva oksida prijelaznih metala s djelomično popunjenom  $d$  podljuskom zapravo nisu iznenađujuća. Ona potječu od Hubbardovog međudjelovanja  $U$  unutar iste orbitale koje je uz intraatomske međudjelovanje izmjene odgovorno za Hundovo pravilo [183] zbog kojeg atomi prijelaznih metala nose veliki magnetski dipolni moment. Spinski nepolarizirani račun ignorira to međudjelovanje te koristi isti skup orbitala za obje projekcije spina. Uzimanjem Hubbardovog međudjelovanja u obzir  $t_{2g}$  vrpca se cijepa na donju Hubbardovu vrpcu koja je potpuno popunjena i gornju Hubbardovu vrpcu koja je potpuno prazna što objašnjava izolatorska svojstva  $\text{CaMnO}_3$  koji se kao i mnogi drugi oksidi prijelaznih metala smatra Mottovim izolatorom (slika 2.24 b)).

Uzimajući u obzir nominalne valencije roditeljski spoj  $\text{LaMnO}_3$  za koji je  $x = 0$  sadrži  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  ione. Slično kao i kod  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  s elektronskom konfiguracijom  $3d^4$  kao jedina struktura s otvorenom ljuskom određuje fizikalna svojstva  $\text{LaMnO}_3$ . I  $3d$  orbitale  $\text{Mn}^{3+}$  kationa podliježu oktaedarskom cijepanju, a snažno Hubbardovo međudjelovanje  $U$  unutar iste orbitale i intraatomske (Hundovo) međudjelovanje izmjene uzrokuje nastanak



**Slika 2.23:** Cijepanje degeneriranih  $d$  orbitala Mn<sup>4+</sup> kationa u oktaedarskom okruženju O<sup>2-</sup> aniona na dvije  $e_g$  orbitale više energije ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$ ) i tri  $t_{2g}$  orbitale niže energije ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ). Tri valentna elektrona Mn<sup>4+</sup> kationa popunjavaju  $t_{2g}$  orbitale te zbog Hundovog pravila daju visokospinsku konfiguraciju ukupnog spina  $S = 3/2$ . Slika preuzeta iz [175].

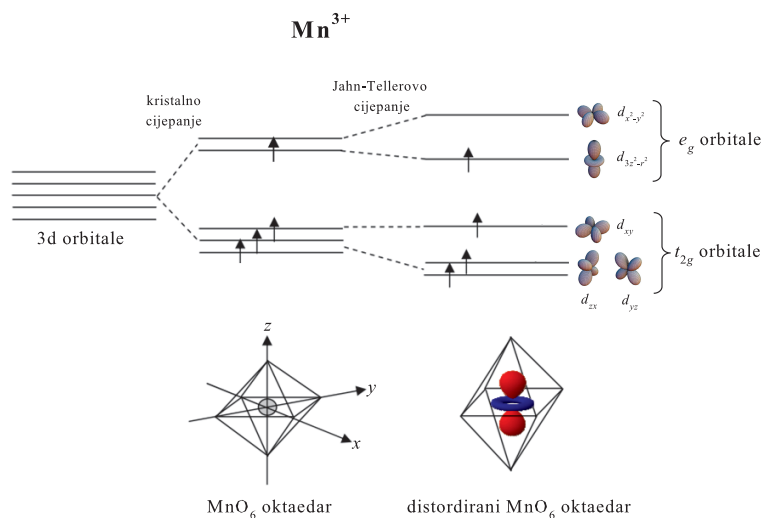


**Slika 2.24:** a) Gustoća stanja u CaMnO<sub>3</sub> dobivena na temelju spinski nepolariziranih DFT računa. Roza linija prikazuje doprinos gustoći stanja od Mn 3d orbitala, isprekidana zelena linija doprinos od O 2p orbitala, isprekidana crna linija doprinos od Ca orbitala, a puna crna linija prikazuje ukupnu gustoću stanja.  $E_F$  označava Fermijev nivo. b) Shematski prikaz gustoće stanja u oksidima prijelaznih metala (eng. transition metal oxides, kratica TM) za različite odnose Hubbardovog međudjelovanja  $U$  i energijskog procjepa između  $p$  i  $d$  orbitala  $\Delta_{pd}$ . Slike preuzete iz [178].

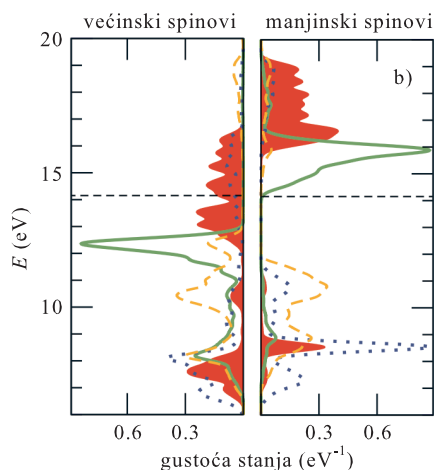
visokospinske konfiguracije s popunjenim  $t_{2g}$  stanjima za većinsku populaciju spina, polupopunjenim  $e_g$  stanjima za većinsku populaciju spina te praznim  $t_{2g}$  i  $e_g$  stanjima za manjinsku populaciju spina (slika 2.25). Uvažavanjem Hubbardovog međudjelovanja  $t_{2g}$  orbitale za većinsku populaciju spina trebale bi dati potpuno popunjenu donju Hubbardovu  $t_{2g}$  vrpcu, a  $t_{2g}$  orbitale za manjinsku populaciju spina potpuno praznu gornju Hubbardovu  $t_{2g}$  vrpcu.  $e_g$  orbitale za većinsku populaciju spina trebale bi dati polupopunjenu donju Hubbardovu  $e_g$  vrpcu, a  $e_g$  orbitale za manjinsku populaciju spina potpuno praznu gornju Hubbardovu  $e_g$  vrpcu. Slika 2.26 prikazuje gustoću stanja i disperziju vrpce za  $\text{LaMnO}_3$  za većinsku i manjinsku populaciju spina dobivenu na temelju spinski polariziranih MLWF (eng. maximally localized Wannier functions) računa [184] koja je u skladu s takvim predviđanjima. Kao i kod  $\text{CaMnO}_3$  i u  $\text{LaMnO}_3$  dolazi do snažne hibridizacije između Mn  $3d$  i O  $2p$  orbitala. To je posljedica bliskih energija Mn  $3d$  i O  $2p$  orbitala što se vidi iz mnogobrojnih maksimuma u gustoći stanja oko 8 eV. Kao što vidimo, gustoći stanja na Fermijevom nivou doprinose Mn  $e_g$  orbitale te O  $2p_\sigma$  orbitale za većinsku populaciju spina što je kao i kod  $\text{CaMnO}_3$  u kontradikciji s činjenicom da je  $\text{LaMnO}_3$  antiferomagnetski izolator. No, za razliku od  $\text{CaMnO}_3$ , izolatorska svojstva  $\text{LaMnO}_3$  ne mogu biti posljedica isključivo Hubbardovog međudjelovanja unutar iste orbitale. To su pokazali i GGA (eng. generalized gradient approximation) +  $U$  računi [185] u kojima i vrlo jako Hubbardovo međudjelovanje nije dovoljno da otvori procjep u gustoći stanja. No, poznato je da se u oktaedarskim kompleksima prijelaznih metala s elektronskom konfiguracijom  $d^9$ ,  $d^7$  i  $d^4$  javlja Jahn-Tellerova distorzija [186] koja dovodi do cijepanja degeneracije između dvije  $e_g$  orbitale ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$ ) (slika 2.25), odnosno do cijepanja polupopunjene donje Hubbardove  $e_g$  vrpce u  $\text{LaMnO}_3$  na jednu potpuno popunjenu i jednu potpuno praznu vrpcu. Bez uzimanja Jahn-Tellerove distorzije u obzir očito nije moguće objasniti izolatorska svojstva  $\text{LaMnO}_3$  što su potvrdili i prije spomenuti GGA +  $U$  računi [185]. Otvaranje procjepa u  $\text{LaMnO}_3$  posljedica je dakle Hubbardovog međudjelovanja i Jahn-Tellerove distorzije što znači da se  $\text{LaMnO}_3$  ne može smatrati običnim Mottovim izolatorom.

### 2.3.3 Fazni dijagram $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

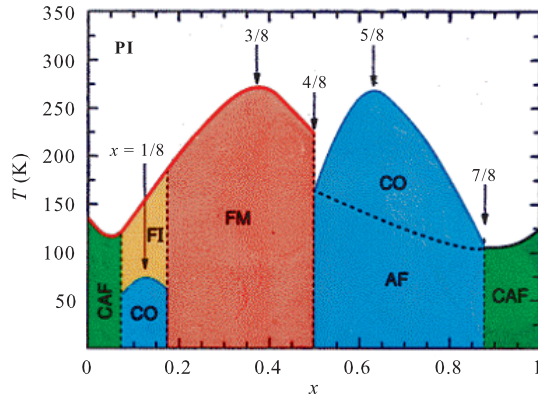
Nekoliko godina poslije prve sinteze manganita Volger je uočio značajno smanjenje otpornosti u feromagnetskom stanju  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  u vanjskom magnetskom polju [187]. Ubrzo nakon toga uslijedilo je sustavno istraživanje manganita na niskim temperaturama mjerenjima specifične topline, magnetizacije, dc i ac otpornosti, magnetootpora, magnetostrikcije,  $I$ - $V$  karakteristika, dielektrične funkcije, Seebeckovog koeficijenta i Hallvog efekta [22, 27, 187]. Činjenica da su različiti uzorci s istom konstantom rešetke imali različite Curieve temperature značila je da se feromagnetski prijelaz u manganitima ne može objasniti na temelju jednostavnog međudjelovanja izmjene. Ustanovljeno je također da uzorci koncentracije  $x \approx 0.3$  pokazuju maksimalnu Curievu temperaturu i minimalnu električnu otpornost te da postoji linearna veza između magnetootpora i magnetizacije uzorka što je bila indikacija uske povezanosti magnetskih i električnih transportnih svojstava [27]. Ovisnost vodljivosti o frekvenciji



**Slika 2.25:** Cijepanje degeneriranih  $d$  orbitala  $\text{Mn}^{3+}$  kationa pod utjecajem oktaedarskog okruženja  $\text{O}^{2-}$  aniona na dvije  $e_g$  orbitale više energije ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{3z^2-r^2}$ ) i tri  $t_{2g}$  orbitale niže energije ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ ) te dodatno cijepanje  $e_g$  i  $t_{2g}$  nivoa pod utjecajem Jahn-Tellerove distorzije. Četiri valentna elektrona  $\text{Mn}^{3+}$  kationa popunjavaju  $t_{2g}$  orbitale i  $d_{3z^2-r^2}$   $e_g$  orbitalu te zbog Hundovog pravila daju visokospinsku konfiguraciju ukupnog spina  $S = 2$ . Slika preuzeta iz [175].



**Slika 2.26:** Gustoća stanja u  $\text{LaMnO}_3$  dobivena na temelju spinski polariziranih MLWF računa. Crvena područja prikazuju doprinos gustoći stanja od  $\text{Mn } e_g$  orbitala, puna zelena linija doprinos od  $\text{Mn } t_{2g}$  orbitala, točkasta plava linija doprinos od  $\text{O } p_\sigma$  orbitala, a isprekidana narančasta linija doprinos od  $\text{O } p_\pi$ . Fermijev nivo je označen horizontalnom crnom isprekidanom linijom. Lijeva slika odnosi se na većinsku, a desna na manjinsku populaciju spina. Slike preuzete iz [184].

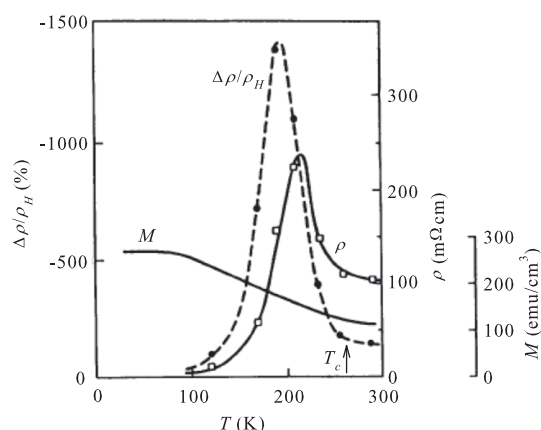


**Slika 2.27:** Fazni dijagram  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . PI označava paramagnetsku izolatorsku fazu, CAF fazu s nagnutim antiferomagnetizmom, FI feromagnetsku izolatorsku fazu, CO fazu uređenja naboja, FM feromagnetsku metalnu fazu, a AF antiferomagnetsku CO fazu. Slika preuzeta iz [191].

kao i ovisnost magnetootpora o naponu ukazivala je na nehomogenost uzoraka za koju se danas vjeruje da je unutarnje svojstvo manganita. Mjerenja Hallovog efekta su se pokazala izuzetno zahtjevnim što je ukazivalo na strahovito malu pokretljivost slobodnih nosioca naboja [27]. Osim toga, Hallov efekt je imao suprotni predznak od očekivanog na temelju teorije vrpce što je prema suvremenom shvaćanju potpis lokalizacije naboja i vodljivosti malih polarona (eng. small polaron conduction).

Nedugo nakon prvih eksperimenata Wollan i Koehler su objavili temeljito istraživanje serije  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  difrakcijom neutrona na temelju čega su konstruirali prvi fazni dijagram manganita [188]. Magnetski fazni dijagram  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  kao funkciju temperature objavio je Schiffer [189], a kompletni fazni dijagram dobiven na temelju magnetskih i električnih transportnih mjerenja Cheong i Hwang [190] (slika 2.27). Kao što vidimo, na visokim temperaturama ( $T > 275$  K) se za sve koncentracije  $x$  u  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  javlja paramagnetska izolatorska faza (eng. paramagnetic insulator, kratica PI). Na niskim temperaturama se u poddopiranom području ( $x < 0.5$ ) za koncentracije  $x \approx 0$  javlja izolatorska faza s nagnutim antiferomagnetizmom (eng. canted antiferromagnetism, kratica CAF). Povećanje koncentracije  $x$  uzrokuje najprije pojavu feromagnetske izolatorske (eng. ferromagnetic insulator, kratica FI) i faze uređenja naboja (CO) (područje koncentracija  $x \approx 0.1$ ), a zatim feromagnetskog metalnog stanja (eng. ferromagnetic metal, kratica FM) (područje koncentracija između  $x \approx 0.2$  i  $x \approx 0.5$ ). Daljnje povećanje koncentracije  $x$  u predopirano područje ( $x > 0.5$ ) uzrokuje najprije pojavu CO i antiferomagnetskog izolatorskog stanja (eng. antiferromagnet, kratica AF) (područje koncentracija između  $x \approx 0.5$  i  $x \approx 0.9$ ), a zatim za  $x \approx 1$  ponovo izolatorsko stanje s CAF.

Fazni dijagram na slici 2.27 otkriva neke specijalne karakteristike za sumjerljive koncentracije  $x = N/8$  pri čemu je  $N$  jednak 1, 3, 4, 5, ili 7. Tako koncentracije  $x = 4/8$  i  $x = 7/8$  predstavljaju dobro definiranu granicu između metalne feromagnetske i izolatorske AF faze,



**Slika 2.28:** Ovisnost električne otpornosti ( $\rho$ ), magnetootpore ( $\Delta\rho/\rho_H$ ) i magnetizacije ( $M$ ) za  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  o temperaturi. Prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti i maksimalna vrijednost CMR se događaju u blizini Curieove temperature  $T_c$ . Slika preuzeta iz [191].

odnosno AF izolatorske i izolatorske faze s CAF. Za koncentraciju  $x = 3/8$  Curieova temperatura postiže maksimalnu vrijednost, a za koncentracije  $x = 1/8$  i  $x = 5/8$  maksimalnu vrijednost postiže temperatura prijelaza u CO stanje.

CMR je vezan uz područje faznog dijagrama u kojem je osnovno stanje sustava feromagnetski metal. Mjerenja električne otpornosti, magnetootpore i magnetizacije u različitim dopiranim manganitima pokazuju da CMR postiže maksimalnu vrijednost u blizini Curieove temperature. Slika 2.28 pokazuje takvo ponašanje na primjeru  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

CMR, mnogo redova veličine veći od GMR, predstavlja veliki potencijal za tehnološku primjenu u magnetskoj pohrani podataka. No, za razliku od GMR, CMR je vezan za Curieovu temperaturu koja je kod većine manganita daleko ispod sobne temperature što predstavlja značajan tehnološki problem. Zbog toga se poseban interes posvećuje  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koji i na sobnoj temperaturi pokazuju još uvijek značajan CMR. Međutim, problem koji ostaje je činjenica, da se za razliku od GMR, CMR manifestira samo u relativno jakim magnetskim poljima. Zbog toga bi bilo korisno proširiti istraživanja i na neke feromagnetske poluvodiče, npr. one bazirane na Cu koji su rođaci visokotemperaturnih supravodiča kod kojih također postoji uska veza magnetskih i transportnih svojstava [24].

### 2.3.4 Mehanizam dvostruke izmjene

Nakon što smo se upoznali s kristalnom i elektronskom strukturom roditeljskih spojeva  $\text{CaMnO}_3$  i  $\text{LaMnO}_3$  te faznim dijagramom  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , možemo započeti diskusiju o električnim transportnim svojstvima manganita. Ako krenemo od čistog  $\text{CaMnO}_3$  zamjena  $\text{Ca}^{2+}$  s  $\text{La}^{3+}$  formalno uzrokuje pojavu  $\text{Mn}^{3+}$  kationa među  $\text{Mn}^{4+}$  kationima, tzv. stanje miješanih valencija  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , što je ekvivalentno dodavanju elektrona u praznu donju Hubbardovu

$e_g$  vrpcu  $\text{CaMnO}_3$ . Donja Hubbardova  $e_g$  vrpca u  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  je stoga djelomično popunjena s time da se u slučaju  $x > 0.5$  radi o elektronskom, a u slučaju  $x < 0.5$  o šupljinskom dopiranju. Stanje miješanih valencija se također može kontrolirati i stehiometrijom kisika [192, 193].

Za vodljivost dopiranih manganita je ključna prisutnost i  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationa. No, sudeći prema faznom dijagramu  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (slika 2.27) koji otkriva kompleksnu vezu između magnetskih i električnih transportnih svojstava jasno je da se mehanizam vodljivosti manganita ne može objasniti u okviru jednostavne teorije vrpce ili vodljivosti preskakanjem. Prvi koji je pokušao objasniti električna transportna svojstva dopiranih manganita bio je Zener. On je 1951. godine predložio poznati mehanizam dvostruke izmjene [25] koji i danas predstavlja srž razumijevanja prirode magnetskih oksida. Zener je uočio da su u dopiranim manganitima konfiguracije  $\psi_1 : \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$  i  $\psi_2 : \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$  degenerirane te da su povezane tzv. matričnim elementom dvostruke izmjene. Taj matrični element opisuje simultani prijenos elektrona iz  $e_g$  orbitale  $\text{Mn}^{3+}$  u  $2p$  orbitalu  $\text{O}^{2-}$  te iz  $2p$  orbitale  $\text{O}^{2-}$  u  $e_g$  orbitalu  $\text{Mn}^{4+}$  pa otuda naziv dvostruka izmjena. Dvostruka izmjena dovodi do delokalizacije  $e_g$  elektrona što oneomogućuje razlikovanje  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationa. Budući da tokom tog procesa spin elektrona ostaje očuvan, jako Hundovo međudjelovanje izmjene između spina delokaliziranog  $e_g$  elektrona i spinova lokaliziranih  $t_{2g}$  elektrona favorizira paralelno usmjerenje susjednih Mn magnetskih dipolnih momenata. Kao i obično, vezanje između dva stanja cijepa degeneraciju pa sustav rezonira između konfiguracija  $\psi_1$  i  $\psi_2$  što dovodi do feromagnetskog metalnog osnovnog stanja. Kako je istaknuo Zener, dvostruku izmjenu treba razlikovati od uobičajene superizmjene jer, za dvostruku izmjenu je nužno stanje miješanih valencija te osim toga dvostruka izmjena favorizira feromagnetsko, a superizmjena antiferomagnetsko vezanje.

Uz feromagnetsko međudjelovanje spinova  $t_{2g}$  elektrona u susjednim Mn ionima koja je posljedica dvostruke izmjene vodljivih  $e_g$  elektrona postoji i antiferomagnetsko međudjelovanje spinova  $t_{2g}$  elektrona koje je posljedica uobičajene superizmjene. Kompeticija ova dva međudjelovanja razlog je bogatstva magnetskih faza koje se mogu naći u faznim dijagramima dopiranih manganita. U slučaju  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  balans između feromagnetskog i antiferomagnetskog međudjelovanja se događa za koncentracije  $x \approx 0.2$  i  $x \approx 0.5$ .

1955. godine su Anderson i Hasegawa doradili Zenerov mehanizam dvostruke izmjene tretirajući ukupni spin lokaliziranih  $t_{2g}$  elektrona klasično, a vodljivi  $e_g$  elektron kvantno mehanički [180]. Osnovni rezultat njihovog modela je bio da u teoriji dvostruke izmjene efektivni integral preskoka poprima oblik

$$t_{\text{eff}} = t \cos(\theta/2) \quad (2.4)$$

gdje je  $\theta$  klasični kut između ukupnih lokaliziranih spinova  $S = 3/2$  Mn iona. Potpunu kvantno mehaničku verziju problema dali su Kubo i Ohata 1972. godine [194]. Slučaj  $\theta = 0$  kada je vjerojatnost preskoka najveća odgovara feromagnetskom stanju koje pokazuje metalna svojstva, dok slučaj  $\theta = \pi$  kada je vjerojatnost preskoka jednaka nuli odgovara antiferomagnetskom stanju koje prema faznom dijagramu pokazuje izolatorska svojstva.



Paramagnetskom stanju, u kojem je prosječna vrijednost kuta  $\theta$  između krajnjih vrijednosti 0 i  $\pi$  odgovara srednja vodljivost. Pretpostavljajući da je dinamika vodljivih  $e_g$  elektrona znatno brža od dinamike spinova  $t_{2g}$  elektrona može se uzeti da se gibanje vodljivih elektrona odvija u zamrznutoj spinskoj konfiguraciji koja je u paramagnetskom stanju zbog termalnih fluktuacija nasumična [195]. U prilog ovakvom kvazistatičkom pristupu idu i mjerenja muonske spinske relaksacije i neutronske spinske jeke koja su pokazala da je spinska dinamika uistinu spora [196]. Nasumična spinska konfiguracija ponekad se naziva magnetskim neredom. Magnetski nered uzrokuje nasumične vrijednosti kuta  $\theta$  u efektivnim integralima preskoka zbog čega dolazi do lokalizacije naboja i izolatorskog tipa ponašanja u paramagnetskom stanju.

Mehanizam dvostruke izmjene vrlo jednostavno objašnjava prirodu CMR. Vanjsko magnetsko polje uzrokuje porast magnetizacije sustava zakretanjem spinova Mn iona u smjeru polja. Tako dolazi do smanjenja magnetskog nereda što uzrokuje povećanje efektivnih integrala preskoka danim jednadžbom 2.4, a time i vodljivosti sustava. U području temperatura gdje se magnetizacija sustava naglo mijenja s magnetskim poljem, učinak magnetskog polja na vodljivost može biti vrlo velik, što je suština CMR. U blizini feromagnetskog faznog prijelaza magnetizacija sustava se toliko mijenja da vanjsko magnetsko polje može dovesti do metal-izolatorskog prijelaza pa u okolici Curieove temperature CMR poprima uistinu kolosalne vrijednosti (slika 2.28).

### 2.3.5 Polaronska vodljivost

Modeli bazirani na mehanizmu dvostruke izmjene objašnjavaju električna transportna svojstva manganita, ali samo kvalitativno. Kvantitativno ovi modeli daju prevelike vrijednosti Curieove temperature za većinu manganita, daju premale vrijednosti CMR, daju vrijednosti otpornosti u paramagnetskoj fazi i nekoliko redova veličine manje od eksperimentalnih, ne mogu objasniti koegzistenciju antiferomagnetske i CO faze itd. [26].

Otpriblike istodobno s mehanizmom dvostruke izmjene u manganitima se počela razvijati i teorija polaronske vodljivosti [197, 198]. Naime, svaki put kada vodljivi  $e_g$  elektron preskoči s  $Mn^{3+}$  na  $Mn^{4+}$  kation mora doći do promjene distordiranog  $MnO_6$  oktaedra u nedistordirani. Bolje rečeno, ako je vjerojatnost tuneliranja velika, vodljivi  $e_g$  elektron preskače svaki put kada susjedni čvor preko termalnog gibanja nakupi potrebnu distorziju. Gibanje ovakvih elektrona vezanih uz lokalnu distorziju kristala može se opisati kao gibanje polarona. U slučaju, kakav nalazimo u manganitima, kada je veličina polarona usporediva s konstantom rešetke govorimo o malom ili Holsteinovom polaronu. Budući da je za formiranje polarona u manganitima ključna Jahn-Tellerova distorzija, ponekad se umjesto pojma malih polarona koristi i pojam Jahn-Tellerovih polarona. Računi temeljeni na aproksimaciji srednjeg polja [199–202] pokazuju da prostorno i vremenski ovisne distorzije kristala uzrokovane Jahn-Tellerovim efektom uzrokuju lokalizaciju naboja oko Curieove temperature i iznad nje što bi moglo objasniti uočeno aktivacijsko ponašanje otpornosti u paramagnetskoj fazi. Ispod Curieove temperature prostorno i vremenski ovisne distorzije nestaju što dovodi do delokalizacije naboja i povećanja

vodljivosti sustava. Uzimanjem u obzir i dvostruke izmjene, ovi računi daju vrijednosti Curie-ve temperature znatno bliže eksperimentalnim te mogu objasniti velike vrijednosti otpornosti i CMR u manganitima.

U adijabatskoj granici, kada je elektronska dinamika znatno brža od dinamike rešetke, električna vodljivost ima aktivacijsko ponašanje oblika

$$\sigma(T) \sim T^{-1} \exp(-E_\rho/k_B T) \quad (2.5)$$

gdje je  $E_\rho$  otprilike polovica energije vezanja polarona. Temperaturna ovisnost vodljivosti manganita na visokim temperaturama (od temperatura bliskim Curievoj do 1200 K), kada su magnetska međudjelovanja gotovo zanemariva, uistinu slijedi adijabatsko ponašanje opisano izrazom 2.5 [203–205]. U prilog polaronskoj teoriji idu i nedavni eksperimentalni rezultati, kao što je otpornost [206, 207], termoelektrična snaga [208, 209], Hallov efekt [210], niskotemperaturna optička vodljivost [211–213], pokretljivost [214], neutronske raspršenje [215, 216], volumna termalna ekspanzija [217], NMR [218], izotopni efekt [219, 220], spektroskopija gubitka elektronske energije [221], fotoemisijaska spektroskopija [222], spektroskopija fine strukture apsorpcije X-zraka [223] i Ramanova spektroskopija [224] koji jasno pokazuju da je za objašnjenje različitih svojstava manganita potrebno uzeti u obzir Jahn-Tellerov efekt. Napomenimo da postoje i razni drugi teorijski modeli kao što su npr. Goodenoughov vibronski model [225–227], Alexandrovov bipolaronski model [228, 229] ili Nagaeva teorija magnetskih nečistoća [230] koji uspješno objašnjavaju neke druge karakteristike manganita. No, još uvijek ne postoji teorijski model koji bi objasnio cjelovitu fizikalnu sliku u dopiranim manganitima.

### 2.3.6 Faza uređenja naboja

Područje faznog dijagrama s paramagnetskim izolatorskim i feromagnetskim metalnim stanjem te CMR, što u slučaju  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  odgovara koncentracijama  $0.2 < x < 0.5$  (slika 2.27), intenzivno se istražuje već više od 20 godina. Ipak, priroda feromagnetskog i metalizatorskog prijelaza te, što je još važnije, CMR još uvijek nisu do kraja riješeni. U novije vrijeme znanstvenici su se više fokusirali na slabije istraženo područje faznog dijagrama  $x > 0.5$  s fazom uređenja naboja (CO) i antiferomagnetskim osnovnim stanjem u kojem CMR iščezava. Posebno je zanimljiva fazna granica  $x = 0.5$  gdje su u kompeticiji dvije potpuno različite faze, feromagnetska metalna faza s potpuno delokaliziranim elektronima i antiferomagnetska CO faza s potpuno lokaliziranim elektronima. Postojanje fazne granice između dvije tako različite faze posljedica je kompeticije različitih mehanizama uređenja kojima sustav nastoji pronaći stanje minimalne energije. Vjeruje se da u uskom području koncentracija oko  $x = 0.5$  male lokalne varijacije kristalnog potencijala, stehiometrije i/ili naprežanja dovode do separacije faza, tj. do koegzistencije feromagnetske metalne i antiferomagnetske CO faze što je i eksperimentalno potvrđeno [231–236]. Fazna koegzistencija je nedavno uspješno objašnjena u okviru fenomenološke Ginzburg-Landauove teorije [237]. Zbog toga se očekuje da bolje razumijevanje CO faze može dovesti i do boljeg razumijevanja CMR.

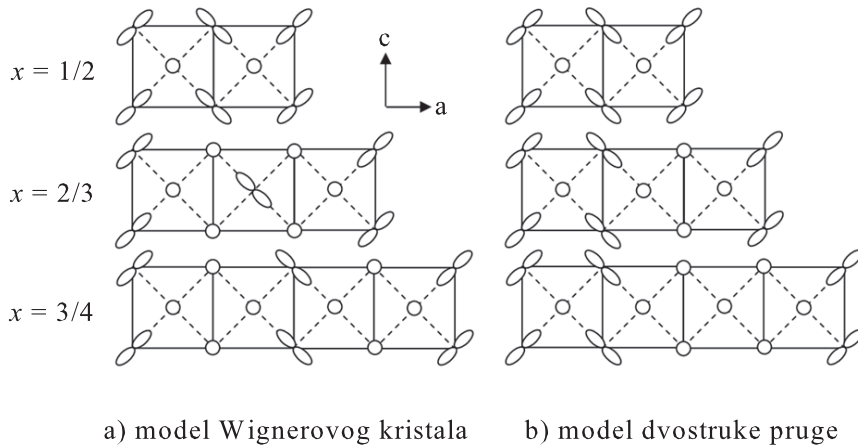
Spomenuli smo da je za opis feromagnetskog metalnog stanja u manganitima prikladna

slika delokaliziranih elektronskih stanja u kojoj je vodljivi  $e_g$  elektron jednoliko raspodijeljen po čvorovima pseudokubične kristalne rešetke, odnosno po Mn atomima. S druge strane, za opis izolatorskih faza prikladna je slika lokaliziranih elektronskih stanja, štoviše jako lokaliziranih elektronskih stanja kod kojih se lokalizacija događa na razini konstante kristalne rešetke, odnosno na razini Mn atoma. Budući da je broj vodljivih  $e_g$  elektrona manji od broja Mn atoma, u izolatorskim fazama dolazi do disproporcijacije naboja pa je moguće razlikovati  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  katione. Kada na određenoj temperaturi stanja različite valencije uspostave dugodosežni red dolazi do prijelaza u CO stanje.

CO stanje je pronađeno u raznim oksidima prijelaznih metala [238, 239], a jedan od najpoznatijih primjera je magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [240, 241]. Tendencija lokalizaciji, disproporcijaciji i konačno uspostavi CO stanja najčešće je uzrokovana Coulombovim međudjelovanjima između valentnih elektrona, preciznije proširenim Hubbardovim članom  $V$ . Ta je tendencija u dopiranim manganitima dodatno pojačana Jahn-Tellerovim mehanizmom. Osim toga, u dopiranim manganitima postoji i orbitalni stupanj slobode  $e_g$  elektrona  $\text{Mn}^{3+}$  kationa koji preko Jahn-Tellerovog mehanizma omogućuje dodatno sniženje energije sustava uspostavom, pored CO i orbitalnog uređenja [191]. Naznake CO stanja u dopiranim manganitima su prvi uočili Wollan i Koehler 1955. godine [188] te kasnije Jirak i suradnici [242]. Prve eksperimentalne potvrde CO stanja su dala mjerenja elektronske mikroskopije [243] i kasnije mjerenja skenirajuće tunelirajuće mikroskopije [244].

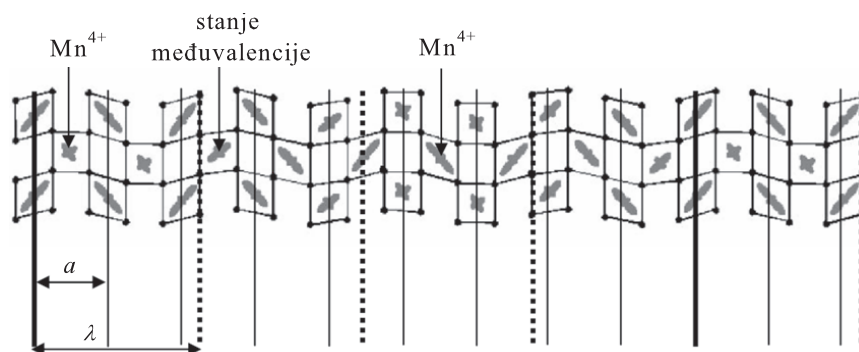
Eksperimenti raspršenja rentgenskih zraka, elektrona i neutrona [176, 245] su pokazali da je CO prijelaz u manganitima popraćen distorzijom kristalne rešetke te da je valni vektor distorzije opisan relacijom  $q \approx (1-x)a^*$ , gdje je  $a^*$  vektor ortorombske jedinične ćelije u recipročnom prostoru. Za objašnjenje ovih eksperimentalnih rezultata su predložena dva teorijska modela. U modelu Wignerovog kristala [176] naboji, tj.  $\text{Mn}^{3+}$  kationi su smješteni što je moguće dalje uz uvjet da valni vektor distorzije slijedi eksperimentalno uočenu zakonitost  $q \approx (1-x)a^*$  (slika 2.29 a)). Prema tom modelu je CO stanje npr. u  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , gdje je  $x = 1/2$ , a  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationi su prisutni u omjeru 1 : 1 popraćeno sumjerljivom superstrukturom  $2a$  koju čine naizmjenično poslagane  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  nabojne pruge s dodatnim orijentacijskim uređenjem  $d_{3z^2-r^2}$  orbitale  $\text{Mn}^{3+}$  kationa [190]. U  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  koji sadrži  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  katione u omjeru 1:2 CO stanje je popraćeno sumjerljivom superstrukturom  $3a$  u kojoj se između dvije susjedne  $\text{Mn}^{3+}$  nabojne pruge nalaze dvije  $\text{Mn}^{4+}$  nabojne pruge s također dodatnim orijentacijskim uređenjem  $d_{3z^2-r^2}$  orbitala  $\text{Mn}^{3+}$  kationa (slika 2.29 a)). Za razliku od Wignerovog modela u kojem su  $\text{Mn}^{3+}$  kationi smješteni što je moguće dalje, u modelu s dvostrukom prugom [245] ti kationi, tj.  $d_{3z^2-r^2}$  orbitale dolaze u parovima ponovno poštujući zakonitost  $q \approx (1-x)a^*$ , što je prikazano na slici 2.29 b). Tome u prilog idu mjerenja transmisivne elektronske mikroskopije [245] koja su za sumjerljive vrijednosti koncentracija  $x = 1/2$ ,  $x = 2/3$ ,  $x = 3/4$  i  $x = 4/5$  uočila izuzetno stabilne parove pruga s distordiranim  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  oktaedrima periodički odvojenih prugama s nedistordiranim  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  oktaedrima.

Budući da se uređenje naboja u manganitima u konvencionalnim teorijama povezuje s uređenjem  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationa, modulacija naboja za sumjerljive koncentracije  $x =$



**Slika 2.29:** CO stanje u manganitima u a) modelu Wignerovog kristala i b) modelu dvostruke pruge uz uvjet  $q \approx (1-x)a^*$ . Prikazana je  $ac$  ravnina kristala.  $\text{Mn}^{4+}$  kationi su označeni krugovima, a  $\text{Mn}^{3+}$  kationi svojim  $d_{3z^2-r^2}$  orbitalama. Crtkane linije prikazuju pseudokubičnu jediničnu ćeliju, a pune linije ortorompsku jediničnu ćeliju na sobnoj temperaturi. Jasno se vidi da za koncentraciju  $x = 1/2$  kada je broj  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationa jednak orbitalno i nabojno uređenje udvostručuju jediničnu ćeliju. U slučaju koncentracije  $x = 2/3$  kada je broj  $\text{Mn}^{4+}$  kationa dvostruko veći od broja  $\text{Mn}^{3+}$  kationa jedinična ćelija je utrostručena, dok je za koncentraciju  $x = 3/4$  jedinična ćelija učeterostručena. Slika preuzeta iz [175].

$1/2, 2/3, 3/4, \dots, (n-1)/n$ , pri čemu je  $n$  cijeli broj mora biti popraćena strukturnom modulacijom cjelobrojnog perioda  $2a, 3a, 4a, \dots, na$  (slika 2.29). Nesumjerljive vrijednosti koncentracija  $x$  trebale bi predstavljati finu mješavinu područja s različitim sumjerljivim superstrukturama [245]. Međutim, nedavna istraživanja elektronske difrakcije [246] koja omogućuje određivanje periodičnosti na vrlo malim prostornim skalama su pokazala da je kod nesumjerljivih koncentracija valni vektor distorzije jedinstven te je u skladu sa zakonitosti  $q \approx (1-x)a^*$ . To znači da strukturna modulacija posjeduje jedinstvenu periodičnost te se ne mora sastojati od cjelobrojnih perioda. Prema tome, modulacija naboja se ne bi trebala opisivati sa samo dvije različite valencije  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  nego bi u obzir trebalo uzeti mogućnost kontinuirane promjene od  $\text{Mn}^{3+}$  do  $\text{Mn}^{4+}$  preko različitih stanja međuvalencija (slika 2.30). Štoviše, nema razloga pretpostaviti da je amplituda nabojne modulacije jednaka cijelom elektronu niti da se samo manganovi ioni nalaze u stanju miješanih valencija. Zbog toga neki autori [237] predlažu opis CO stanja kao uređenje Frölich-Peierlsovog tipa [16], tj. u slici VGN. Tome u prilog ide i činjenica da manganiti pokazuju prisutnost superstrukture u kristalnoj rešetki te efekte ugnježđenja Fermijeve plohe [222, 247] koji su neophodni za nastanak VGN. Iako se čini da bi ova ideja mogla biti primjenjiva i u drugim sustavima s CO stanjem kao što su kuprati [20, 248–251] potrebni su dodatni eksperimenti da bi se razrješilo pitanje prirode CO stanja u manganitima [252, 253]. U ovoj disertaciji zadržat ćemo se na najčešćem opisu faznog dijagrama manganita gdje se ova faza smatra CO stanjem.



**Slika 2.30:** Nesumjerljiva strukturna distorzija s jednolikom periodičnosti. Početna rešetka ima periodičnost  $a$ , označenu punim linijama, a superrešetka ima periodičnost  $\lambda = 2.25a$ , označenu isprekidanim linijama. Poklapanje dvije rešetke je prikazano debelom punom linijom. Sivom bojom su prikazane Mn orbitale, a paralelogramima kisikovi oktaedri. Slika preuzeta iz [254].

### 2.3.7 Otvorena pitanja

Osim zbog CMR čije porijeklo još uvijek nije do kraja riješeno, manganiti se također intenzivno istražuju i zbog vrlo bogatih faznih dijagrama. No, za razliku od poddopiranog područja faznog dijagrama  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x < 0.5$ ) koje je zbog CMR sustavno i temeljito istraženo, u predopiranom području ( $x > 0.5$ ) u literaturi postoji relativno mali broj radova [24, 26, 27]. Jedan od razloga za to je činjenica da u predopiranom području ( $x > 0.5$ ) ne postoje monokristalni uzorci manganita. Ipak, sinteza polikristalnih uzoraka i tankih filmova je u novije vrijeme omogućila znanstvenicima da se usredotoče na predopirano područje faznog dijagrama  $x > 0.5$  za koji je karakterističan antiferomagnetizam i CO faza. Posebno je zanimljiva granica između antiferomagnetske CO faze i feromagnetske metalne faze s CMR (slika 2.27) gdje postoji mogućnost koegzistencije faza zbog čega se vjeruje da istraživanje CO faze može dati odgovore na neka pitanja vezana uz CMR.

U ovom radu usredotočit ćemo se na CO fazni prijelaz i CO fazu u nedavno sintetiziranim tankim filmovima manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x > 0.5$ ). Napravljena su sustavna mjerenja dc otpornosti, magnetootpora, anizotropije magnetootpora, Hallovo efekta i magnetizacije na tri tanka filma  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  koncentracija  $x = 0.52$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ . Željeli smo utvrditi da li otporne krivulje tankih filmova  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  na visokim temperaturama iznad CO faznog prijelaza slijede u literaturi često spominjanu polaronsku vodljivost [24, 26, 27] te daju li jasnu indicaciju CO faznog prijelaza. Na niskim temperaturama ispod CO faznog prijelaza smo željeli ispitati mehanizam vodljivosti koji bi kao i kod nekih drugih koncentracija  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [252, 255, 256] te kod nekih srodnih manganita [257] trebao slijediti neki oblik VRH karakterističnog za lokalizirana stanja.

Budući da fazni dijagram manganita (slika 2.27) pokazuje snažno sprezanje magnetizma i električnog transporta istraživanje magnetotransportnih svojstava kao što su magnetoot-

por i Hallov efekt može dati vrijedne informacije o pojedinim dijelovima faznog dijagrama. Istraživanja magnetotransporta u području faznog dijagrama  $x > 0.5$  u literaturi su uglavnom ograničena na visokotemperaturno područje ( $T > T_{CO}$ ), tj. na paramagnetsku fazu pa je razumijevanje transporta naboja u CO fazi još uvijek nepotpuno [24, 26, 27]. Iako je CMR prisutan u dijelu faznog dijagrama s feromagnetskim metalnim stanjem  $x < 0.5$  zbog mogućnosti koegzistencije faza, koja se smatra unutarnjim svojstvom manganita, očekuju se tragovi CMR kao i feromagnetizma i u dijelu faznog dijagrama s antiferomagnetskim CO stanjem, posebno u blizini fazne granice (slika 2.27). Očekuje se također da se promjenom koncentracije  $x$  od  $x = 0.52$ , preko  $x = 0.58$  do  $x = 0.75$  može pratiti smanjivanje CMR doprinosa i feromagnetskih doprinosa magnetootporu, kao i mogućeg anomalnog Hallovog efekta koji se obično javlja u feromagnetskim materijalima [258]. Predznak i vrijednost Hallovog koeficijenta  $R_H$  na visokim temperaturama trebao bi odrediti vrstu nosioca naboja i njihovu koncentraciju, a njegova temperaturna ovisnost  $R_H(T)$  bi trebala omogućiti detekciju faznog prijelaza u CO stanje te eventualnu promjenu mehanizma vodljivosti.



## Poglavlje 3

# Teorijski pregled

Svi materijali ispitivani u ovoj doktorskoj disertaciji: TTF-TCNQ,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>,  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> i La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> imaju djelomično popunjene vrpce koje prema očekivanjima teorije vrpci trebaju pokazivati metalni karakter. Niti jedan od navedenih spojeva ne pokazuje jednostavno metalno ponašanje u cijelom temperaturnom području. U slučaju TTF-TCNQ to je uglavnom posljedica elektron-fononskog međudjelovanja, a u preostalim materijalima uglavnom elektronskog međudjelovanja. U slučaju manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> dodatan utjecaj na transport naboja ima i unutarnji La/Ca nered. U sljedećim odjeljcima ćemo opisati različite mehanizme koji mogu uzrokovati izolatorska svojstva sustava čak i kada teorija vrpce predviđa metalno stanje.

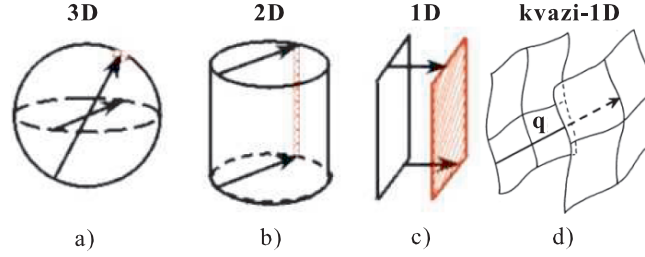
### 3.1 Val gustoće naboja

1930. godine britanski fizičar Rudolf Ernst Peierls [12] istaknuo je da 1D elektronski plin vezan na kristalnu rešetku na niskim temperaturama postaje nestabilan te sustav umjesto metalnog ima osnovno izolatorsko stanje. Utjecaj dimenzionalnosti  $d$  na elektronski plin može se shvatiti proučavanjem statičke odzivne funkcije elektronskog plina  $\chi$  na vanjsku smetnju valnog vektora  $\mathbf{q}$  koja je dana Lindhardtovim izrazom

$$\chi_d(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} dk \quad (3.1)$$

gdje je  $\epsilon$  energija elektrona, a  $f$  Fermi-Diracova raspodjela. Primjećujemo da za vrijednosti  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{q}$  za koje vrijedi  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$  podintegralna funkcija u izrazu 3.1 teži u  $\infty$ , tj. ima singularitete. Napomenimo da se uvjet  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$  može zadovoljiti samo za točke koje leže na Fermijevoj plohi. Svojstvo da postoji valni vektor  $\mathbf{q}$  koji konačne dijelove Fermijeve plohe preslikava na drugi dio Fermijeve plohe zove se ugnježđenje. U 3D i 2D ovaj uvjet zadovoljava samo mali dio točaka Fermijeve plohe (slike 3.1 a) i b)) pa u Lindhardtovoj funkciji 3.1 dolazi do izgladiivanja singulariteta. Međutim, u 1D slučaju valni vektor  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ , gdje je  $\mathbf{k}_F$  Fermijev valni vektor, preslikava cijelu lijevu granu Fermijeve plohe na desnu što uzrokuje divergenciju Lindhardtove





**Slika 3.1:** Ugnježđenje Fermijeve plohe u a) 3D, b) 2D, c) 1D i d) kvazi-1D slučaju. Slika preuzeta iz [259].

funkcije (slika 3.1 c)). Na konačnim temperaturama umjesto divergencije prisutan je izraženi maksimum u elektronskoj polarizabilnosti koji sporo trne s porastom temperature

$$\chi(2k_F, T) = n_F \ln\left(\frac{1.14\epsilon_0}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

gdje je  $n_F$  gustoća stanja na Fermijevom nivou, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Za vrijednost  $\epsilon_0$  se obično uzima Fermijeva energija. Izraženi maksimum odzivne funkcije  $\chi(2k_F, T)$  uzrokuje veliku osjetljivost sustava na vanjske smetnje valnog vektora  $2k_F$ .

Kod Peierlsovog mehanizma ulogu vanjske smetnje preuzima elektron-fononsko međudjelovanje. Matematički, problem se svodi na rješavanje hamiltonijana oblika

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \sum_q \hbar \Omega_q (b_q^\dagger b_q + b_{-q}^\dagger b_{-q}) + \sum_{k,q,\sigma} g(k) c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (3.3)$$

gdje su  $c_{k,\sigma}^\dagger$  i  $b_q^\dagger$  operatori stvaranja 1D Blochovog elektrona valnog vektora  $k$  i spina  $\sigma$  te longitudinalnog fonona valnog vektora  $q$  s odgovarajućim disperzijama  $\epsilon_k$  i  $\Omega_q$ .  $g(k)$  je konstanta elektron-fononskog vezanja. Prvi član u hamiltonijanu 3.3 opisuje elektronski, a drugi član fononski doprinos energiji sustava, dok treći član opisuje elektron-fononsko međudjelovanje. Posljedica vezanja elektronskog i fononskog podsustava je promjena elektronske i fononske disperzijske relacije  $\epsilon_k$  i  $\Omega_q$ .

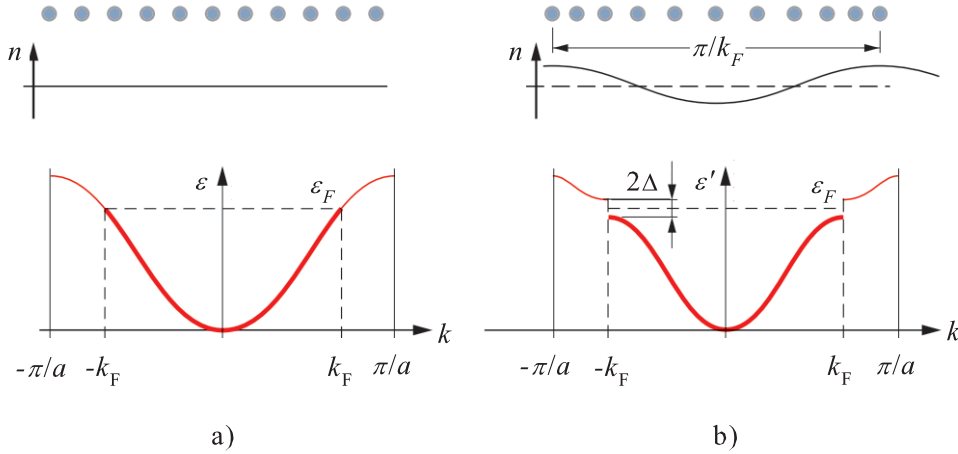
Renormalizirana fononska disperzija  $\omega_q$  rješavanjem hamiltonijana 3.3 postaje

$$\omega_q^2 = \Omega_q^2 - \frac{2g^2\Omega_q}{\hbar} \chi(q, T) \quad (3.4)$$

Kao što vidimo, energije renormaliziranih fonona  $\omega_q$  su niže od energija početnih fonona  $\Omega_q$  što je posljedica njihovog zasjenjenja elektronskim podsustavom opisanim s  $\chi(q, T)$ . Najveće sniženje energije zbog maksimuma u elektronskoj polarizabilnosti na  $q = 2k_F$  (relacija 3.2) ima fonon  $2k_F$ . Pojava mekšanja fonona  $2k_F$  se zove Kohnova anomalija. Ovo mekšanje na određenoj temperaturi, tzv. Peierlsovoj temperaturi  $T_P$ , postaje toliko veliko da energija fonona  $2k_F$  poprima vrijednost nula. Na Peierlsovoj temperaturi dolazi do formiranja periodičke deformacije rešetke valnog vektora  $2k_F$ . Temperaturu  $T_P$  možemo odrediti uvrštavanjem relacije 3.2 u relaciju 3.4

$$T_P = \frac{1.14\epsilon_0 \exp\left(\frac{-\hbar\Omega_{2k_F}}{2g^2 n_F}\right)}{k_B} \quad (3.5)$$

### 3.1. Val gustoće naboja



**Slika 3.2:** Usporedba strukture, prostorne modulacije elektronskog naboja  $n$  i elektronske disperzijske relacije 1D lanca atoma razmaknutih za  $a$  prije a) i poslije b) Peierlsovog prijelaza. Slika preuzeta iz [260].

Pojava periodičnosti u sustavu valnog vektora  $2k_F$  uzrokuje dodatni ionski potencijal koji se može opisati relacijom

$$|\Delta| \exp(i\phi) = g(\langle b_{2k_F} \rangle + \langle b_{-2k_F}^\dagger \rangle) \quad (3.6)$$

Izraz u zagradi je proporcionalan srednjem pomaku iona komponente  $2k_F$  koji je različit od nule zbog zamrzavanja fonona  $2k_F$ . Ovaj dodatni ionski potencijal djeluje na elektronski podsustav te uzrokuje renormaliziranu elektronsku disperziju oblika

$$\epsilon'_k = \text{sgn}(\epsilon_k - \epsilon_F) \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \quad (3.7)$$

gdje je  $\text{sgn}$  funkcija predznaka (eng. sign function). Vrijednosti energija  $\epsilon'$  i  $\epsilon$  određuju se u odnosu na Fermijev nivo  $\epsilon_F$ . Prema relaciji 3.7 renormalizirane energije su za elektrone za koje vrijedi  $\epsilon_k < \epsilon_F$  manje od početnih, dok su za elektrone za koje vrijedi  $\epsilon_k > \epsilon_F$  renormalizirane energije veće od početnih. Pomak u energiji je najveći za elektrone s energijom  $\epsilon_k = \epsilon_F$  te iznosi  $\pm\Delta$ . Posljedica prostorne modulacije valnog vektora  $2k_F$  je otvaranje energijskog procjepa veličine  $2\Delta$  u elektronskoj disperziji (slika 3.2).

Osim promjena u elektronskoj disperzijskoj relaciji, periodička deformacija rešetke valnog vektora  $2k_F$  uzrokuje i prostornu modulaciju gustoće elektronskog plina  $n(x)$  također periodičnosti  $2k_F$

$$n(x) = n_0 + \frac{\Delta n_0}{v_F k_F \lambda} \cos(2k_F x + \phi) \quad (3.8)$$

gdje je  $n_0$  gustoća elektronskog plina bez elektron-fononskog međudjelovanja. Prostorna modulacija gustoće elektronskog plina opisana relacijom 3.8 zove se val gustoće naboja (VGN).

Prijelaz iz metalnog u VGN stanje kvalitativno možemo shvatiti sljedećim razmišljanjem. Statička distorzija valnog vektora  $2k_F$  uzrokuje otvaranje energijskog procjepa na Fermijevom nivou što s jedne strane dovodi do povećanja elastične energije sustava  $\Delta E_{elast.}$ , a s druge strane do smanjenja elektronske energije sustava  $\Delta E_{el.}$ . Uvjet Peierlsove nestabilnosti je

ispunjen kada je  $\Delta E_{elast.} \leq \Delta E_{el.}$ . Kvantitativno ovaj uvjet dovodi do BCS relacije koja povezuje vrijednost energijskog procjepa i temperaturu Peierlsovog prijelaza

$$2\Delta = 3.52k_B T_P \quad (3.9)$$

Temperatura Peierlsovog prijelaza  $T_P$  (relacija 3.5) određena je na temelju aproksimacije srednjeg polja, koja zanemaruje termodinamičke fluktuacije. Budući da fluktuacije potiskuju dugodosežno uređenje, stvarna temperatura Peierlsovog prijelaza bi trebala uvijek biti niža od temperature određene izrazom 3.5. Štoviše, teorijski računi pokazuju da zbog termodinamičkih fluktuacija u strogo 1D sustavu ne može doći do pravog faznog prijelaza na konačnoj temperaturi.

Zbog toga se jedno vrijeme vjerovalo da se osnovno VGN stanje ne može pojaviti u realnim materijalima. Situacija se međutim promijenila nakon uspješne sinteze nekih organskih i anorganskih materijala čija se kristalna struktura sastoji od lanaca [15]. Lančasta struktura uzrokuje da je integral preskoka duž smjera lanaca  $t_{\parallel}$  daleko veći od integrala preskoka okomito na smjer lanaca  $t_{\perp}$  što dovodi do kvazi-1D elektronske strukture. Fermijeva površina kod kvazi-1D materijala zbog činjenice da su  $t_{\perp} \neq 0$  nije potpuno ravna kao na slici 3.1 c), nego je blago zaobljena (eng. warped). Zbog toga valni vektor ugnježđenja općenito ima komponente duž sva tri smjera u recipročnom prostoru (slika 3.1 d)), tj. nastali VGN ima 3D narav. Postojanje međulančanog vezanja dovodi do pojave Peierlsovog prijelaza na konačnim temperaturama  $T'_P$  [261]

$$T'_P = T_P \exp\left(-2.5 \frac{k_B T_P}{\epsilon_F \eta}\right) \quad (3.10)$$

gdje je  $\eta = t_{\perp}/t_{\parallel}$ , tj. mjera anizotropije sustava. U slučaju spoja TTF-TCNQ, koji smo proučavali u ovoj disertaciji, situaciju dodatno komplicira činjenica da postoje dvije vrste lanaca, šupljinski TTF i elektronski TCNQ lanci, koji međudjeluju Coulombovim silama što dovodi do prisustva tri fazna prijelaza  $T_H = 54$  K,  $T_I = 49$  K i  $T_L = 38$  K.

## 3.2 Mottov izolator

Jedan od najjednostavnijih modela za proučavanje sustava s jakim elektronskim korelacijama je Hubbardov model kojeg su 1963. godine nezavisno osmislili Martin Gutzwiller [262], Junjiro Kanamori [263] i John Hubbard [264]. Iako prvotno uveden da bi objasnio itinerantni feromagnetizam prijelaznih metala, Hubbardov model je u zadnjih 50-ak godina objasnio mnoge fizikalne pojave koje daleko nadmašuju njegov originalni kontekst. Tehnički, Hubbardov model je proširenje hamiltonijana u aproksimaciji čvrste veze, a temelji se na Hubbardovom članu  $U$  koji opisuje Coulombovo međudjelovanje između dva elektrona na istom čvoru kristalne rešetke. U najjednostavnijem obliku, Hubbardov hamiltonijan pretpostavlja jednu orbitalu po kristalnom čvoru te uzima u obzir samo preskoke između prvih susjeda opisane integralom preskoka  $t$ :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3.11)$$

gdje su  $c_{i,\sigma}^\dagger$  i  $c_{i,\sigma}$  operatori stvaranja i poništenja elektrona spina  $\sigma$  u orbitali na čvoru  $i$ , a  $n_{i\uparrow}$  i  $n_{i\downarrow}$  operatori broja čestica na čvoru  $i$  spina  $\uparrow$ , odnosno  $\downarrow$ .  $\langle i, j \rangle$  označava sumaciju po prvim susjedima. Prvi član u relaciji 3.11 je jednočestični dio hamiltonijana, a opisuje preskoke između susjednih čvorova, odnosno delokalizaciju elektrona. Drugi član predstavlja dvočestični dio hamiltonijana te govori da svaki kristalni čvor na kojem se nalaze dva elektrona suprotnih spinova daje doprinos ukupnoj energiji sustava iznosa  $U$ . To je član međudjelovanja koji opisuje korelacijske efekte te uzrokuje lokalizaciju elektrona.

Unatoč jednostavnosti, Hubbardov model se egzaktno može riješiti samo u jednoj dimenziji [265]. No, čak i u jednoj dimenziji, egzaktno rješenje ne daje potpunu informaciju o sustavu. Za proučavanje Hubbardovog modela u više dimenzija koriste se različite aproksimativne tehnike kao što su teorija srednjeg polja [266], sheme razdvajanja Greenovih funkcija [267, 268] i varijacijski pristupi [269]. Ove tehnike često daju konfliktne rezultate tako da možemo reći da su općenita svojstva Hubbardovog modela još uvijek nepoznata.

Promotrimo specijalan slučaj jednog elektrona po kristalnom čvoru  $n = 1$ . U metalnoj granici  $U = 0$  Hubbardov hamiltonijan 3.11 se svodi na običnu aproksimaciju čvrste veze. Elektroni su međusobno nezavisni i slobodno se kreću kroz kristal. U toj granici sustav u osnovnom stanju ima polupopunjenu vrpcu te pokazuje metalna svojstva.

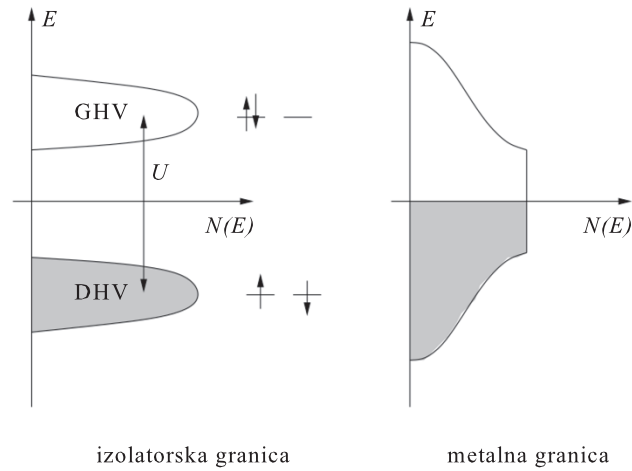
U izolatorskoj granici  $t = 0$  u osnovnom stanju sustava je na svakom čvoru kristalne rešetke lokaliziran po jedan elektron. Zbog proizvoljne spinske konfiguracije degeneracija osnovnog stanja jednaka je  $2^N$ , gdje je  $N$  broj čvorova. Prvo pobuđeno stanje sustava ima jedan čvor bez elektrona i jedan čvor koji okupiraju dva elektrona suprotnog spina. To stanje je od osnovnog stanja odijeljeno energijskim procjepom veličine  $U$ , a njegova degeneracija je  $2^{N-2}N(N-1)$ . Viša pobuđena stanja sastoje se od više praznih i dvostruko okupiranih čvorova [270].

Za konačne vrijednosti  $t \ll U$  dolazi do cijepanja degeneracije osnovnog stanja zbog miješanja osnovnog i pobuđenih stanja Hubbardovog hamiltonijana 3.11 za  $t = 0$ . Skup novih  $2^N$  stanja koja su adijabatski povezana sa starim stanjima čini potprostor “magnetskih” stanja. Projekcija hamiltonijana na taj potprostor dovodi do efektivnog Heisenbergovog hamiltonijana koji se u granici  $t \ll U$  može dobiti standardnom degeneriranom perturbacijskom teorijom [270]:

$$H = \frac{1}{2}J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.12)$$

gdje je  $J = 4t^2/U$  energija superizmjene. Uočimo da u hamiltonijanu 3.12 postoje samo spinski stupnjevi slobode (nema nabojnih stupnjeva slobode). Osnovno stanje hamiltonijana 3.12 je antiferomagnetsko, a niskoležeća pobuđenja su spinski valovi čiji spektar nema energijski procjep.

Konačna vrijednost integrala preskoka  $t$  također cijepa i degeneraciju prvog pobuđenog stanja. Skup novih  $2^{N-2}N(N-1)$  stanja s jednim praznim i jednim dvostruko okupiranim čvorom je od skupa  $2^N$  stanja kod kojih se na svakom čvoru nalazi jedan elektron odijeljen energijskim procjepom čiji iznos ovisi o vrijednostima parametara  $U$  i  $t$ . Odgovarajući energijski spektar može se prikazati s dvije energijske vrpce, gornjom Hubbardovom vrpcom



**Slika 3.3:** *Gustoća stanja za Hubbardov model u izolatorskoj  $t = 0$  i metalnoj  $U = 0$  granici. GHV označava gornju Hubbardovu vrpcu, a DHV donju Hubbardovu vrpcu. Slika preuzeta iz [271].*

koja opisuje gibanje dvostruko okupiranog čvora i donjom Hubbardovom vrpcom koja opisuje gibanje praznog čvora (slika 3.3). Struktura Hubbardovih vrpca jako ovisi o korelacijskim efektima (npr. spinska korelacija) te nije kruta kao kod konvencionalnih izolatora. Hubbardovo međudjelovanje  $U$  u osnovnom stanju uzrokuje cijepanje polupopunjene vrpce na donju popunjenu Hubbardovu vrpcu i gornju praznu Hubbardovu vrpcu, tj. otvara procjep na Fermijevom nivou što uzrokuje izolatorska svojstva sustava. Ovakvu vrstu izolatora zovemo Mottov izolator.

Dva važna parametra u Hubbardovom modelu su jakost elektronske korelacije  $U/t$  i popunjenje vrpce  $n$ . Slučajevi  $n = 0$  i  $n = 2$  odgovaraju konvencionalnom izolatoru s energijskim vrpcama. U slučaju polupopunjene vrpce,  $n = 1$ , vjeruje se da promjena  $U/t$  dovodi do metal-izolatorskog prijelaza (Mottov prijelaz) za kritičnu vrijednost omjera  $U/t$ , osim u slučaju idealnog ugnježđenja kada je kritična vrijednost  $U_c$  jednaka nuli. Prijelaz na konačnoj vrijednosti  $U_c$  zove se metal-izolatorski prijelaz kontroliran širinom vrpce. Omjer  $U/t$  može se mijenjati promjenom vanjskih parametara kao što su tlak ili kemijska supstitucija. Necjelobrojno popunjenje vrpce  $n$  obično stabilizira metalnu fazu pa se metal-izolatorski prijelaz može postići i kontrolom popunjenja vrpce  $n$ . Napomenimo da u granici relativno velikih vrijednosti omjera  $U/t$  blizu izolatorske faze za  $n = 0$ ,  $n = 1$  i  $n = 2$  u nekim materijalima dolazi do lokalizacije naboja izazvane statičkim nasumičnim potencijalom i/ili elektron-fonon međudjelovanjem.

### 3.3 Stanje uređenja naboja

U odjeljku 3.1 upoznali smo se s valovima gustoće naboja (VGN) koji su posljedica elektron-fononskog međudjelovanja. Postoji još jedna vrsta valova gustoće naboja, a i druge

### 3.3. Stanje uređenja naboja

- a)  $\uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \text{ --- } U < 0, t = V = 0$
- b)  $\uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \text{ --- } \uparrow\downarrow \text{ --- } U < 0, V > 0, t = 0: \text{VGN}$
- c)  $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \quad U > 0, V > 0, t \neq 0: 2k_F \text{VGS}$
- d)  $\uparrow \text{ --- } \downarrow \text{ --- } \uparrow \text{ --- } \uparrow \text{ --- } \uparrow \text{ --- } U > 0, V > 0, t = 0: 4k_F \text{VGN}$

**Slika 3.4:** *Različita osnovna stanja proširenog Hubbardovog hamiltonijana 3.13 u 1D koja je predložio Emery [274]. Slika preuzeta iz [20].*

vrste valova gustoće poput valova gustoće spina (VGS) i valova gustoće veza koji nastaju uslijed elektronskog međudjelovanja o čemu će biti govora u ovom odjeljku. Za njihov opis je uz Hubbardov član  $U$ , u obzir potrebno uzeti i tzv. prošireni Hubbardov član  $V$  koji opisuje međudjelovanje dvaju elektrona na susjednim kristalnim čvorovima. Prošireni Hubbardov hamiltonijan ima oblik

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j \quad (3.13)$$

Ovaj hamiltonijan daje jednostavnu sliku mogućih stanja u granici velikog  $U$  kada se parametri  $t$  i  $V$  mogu tretirati kao smetnje [272, 273]. Svojstva sustava ovise o predznaku  $U$ , koji je kod direktnog odbojnog Coulombovog međudjelovanja  $> 0$ . Međutim, direktno Coulombovo međudjelovanje može biti reducirano, a indirektno međudjelovanje može čak biti i privlačno. U tom slučaju je  $U < 0$ . Radi jednostavnosti različite vrste uređenja prikazat ćemo samo u 1D slučaju.

U slučaju privlačnog međudjelovanja  $U < 0$  u osnovnom stanju elektroni suprotnih spinova tvore parove što dovodi do praznih i dvostruko okupiranih kristalnih čvorova. Za  $t = 0$  i  $V = 0$  postoji velika degeneracija osnovnog stanja budući da energija sustava ne ovisi o tome koji su kristalni čvorovi okupirani. Primjer za polupopunjenu vrpce prikazan je na slici 3.4 a). Pojava preraspodjele naboja koja dovodi do kristalnih čvorova bogatih nabojem i kristalnih čvorova siromašnih nabojem zove se disproporcijacija naboja. Ako su  $t = 0$  i  $V > 0$  u osnovnom stanju će kristalni čvorovi bogati nabojem biti jednako udaljeni što će dovesti do periodičke prostorne modulacije gustoće naboja valnog vektora  $2k_F$ , tj. do vala gustoće naboja. Primjer za polupopunjenu vrpce prikazan je na slici 3.4 b). Ako je i  $t \neq 0$  disproporcijacija naboja nije potpuna, tj. nema praznih i dvostruko okupiranih čvorova pa je amplituda modulacije VGN manja nego u slučaju  $t = 0$ . Za drugačija popunjavanja vrpce prostorna modulacija naboja  $2k_F$  može biti nesumjerljiva s razmakom između kristalnih čvorova.

Odbojno međudjelovanje  $U > 0$  u granici  $U \gg t$  za  $V = 0$  i slučaj polupopunjene vrpce smo proučavali u prošlom odjeljku. Osnovno stanje sustava je Mottov izolator s antiferomag-

netskim uređenjem spinova koje se može shvatiti kao  $2k_F$  val gustoće spina (slika 3.4 c)). U slučaju četvrtpopunjene vrpce za  $t = 0$  i  $V > 0$  elektroni okupiraju svaki drugi kristalni čvor što dovodi do VGN valnog vektora  $4k_F$  (slika 3.4 d)). Ukoliko je i  $t \neq 0$  numeričke simulacije pokazuju da pored  $2k_F$  i  $4k_F$  VGN mogu biti stabilizirani i  $2k_F$  i  $4k_F$  valovi gustoće veza kod kojih se javlja prostorna modulacija integrala prekrivanja između susjednih čvorova. Ove različite faze su u slučaju polupopunjene vrpce u međusobnoj kompeticiji [275], dok u slučaju četvrtpopunjene vrpce postoji mogućnost koegzistencije nekih od ovih faza [276].

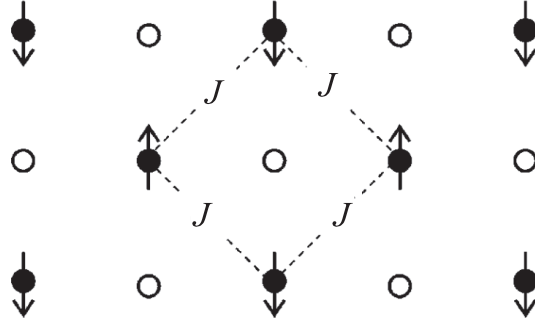
Valovi gustoće naboja opisani u ovom odjeljku posljedica su elektronskog međudjelovanja pa na odgovarajućim faznim prijelazima teorijski nema strukturnih promjena za razliku od valova gustoće naboja Peierlsovog tipa (poglavlje 3.1). Kod velikog broja fizičara se uvriježilo valove gustoće naboja koji su posljedica dominantno elektron-fononskog međudjelovanja nazivati valovima gustoće naboja, a valove gustoće naboja koji su posljedica dominantno elektronskog međudjelovanja fazom uređenja naboja (CO). U realnim materijalima prijelaz u CO stanje je najčešće popraćen i nekim strukturnim promjenama što smo vidjeli na primjeru ovdje ispitivanih materijala  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  i  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ .

CO faza je pronađena u mnogim organskim i anorganskim materijalima koji uključuju kuprate [277], manganite [27], magnetit [278], okside vanadija [279], Fabreove soli [280] itd. Osim u 1D postoje i razni 2D teorijski modeli, a jedan od najjednostavnijih je kvadratna rešetka s četvrtpopunjenom vodljivom vrpcom, tj. u prosjeku jednim elektronom na dva čvora kristalne rešetke. Proučimo hamiltonijan oblika 3.13 u slučaju  $U \rightarrow \infty$  kada nema dvostruko okupiranih čvorova. U granici  $V/t \rightarrow 0$  očekujemo da će osnovno stanje sustava biti metalno. U suprotnoj granici  $V/t \rightarrow \infty$  elektroni će se zbog minimizacije Coulombove energije lokalizirati na svakom drugom čvoru kristalne rešetke što u slučaju kvadratne rešetke dovodi do strukture šahovske ploče (slika 3.5). Niskoležeća pobuđenja CO faze uključuju stanja s dva elektrona na susjednim kristalnim čvorovima što uzrokuje porast energije sustava reda veličine  $V$ , tj. otvaranje energijskog procjepa u gustoći stanja. Prema računima McKenziea i suradnika [281] u slučaju sustava s kvadratnom rešetkom i četvrtpopunjenom vodljivom vrpcom u granici  $U \rightarrow \infty$ ,  $V/t \rightarrow \infty$  nabojni procjep iznosi  $3V$ . U realnim materijalima situacija postaje složenija zbog konačnih vrijednosti parametara  $t$ ,  $U$  i  $V$  što dovodi i do znatno složenijih CO faza, npr. nabojnih pruga s kojima smo se susreli kod  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  i kod  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

## 3.4 Andersonov izolator

### 3.4.1 Andersonov model

Promotrimo idealni kristal konvencionalnog poluvodiča kod kojeg kemijski potencijal leži unutar energijskog procjepa, tj. kod kojeg je gustoća stanja na Fermijevom nivou jednaka nuli. Prisustvo nečistoće u takvom sustavu uzrokuje nastanak vezanog lokaliziranog stanja nalik vodikovom atomu unutar energijskog procjepa [282]. U prisustvu više nasumično raspoređenih



**Slika 3.5:** Izolatorsko CO osnovno stanje proširenog Hubbardovog modela za četvrtpopunjenu vodljivu vrpcu na kvadratnoj rešetki u granici  $t \ll V \ll U$  (struktura šahovske ploče). Crni krugovi predstavljaju okupirane, a bijeli prazne kristalne čvorove. Strelicama su označeni spinovi elektrona, a s  $J$  antiferomagnetsko međudjelovanje superizmjene. Slika preuzeta iz [281].

nečistoća u kristalu, kao što je slučaj npr. u dopiranim poluvodičima, postoji više takvih vezanih stanja različitih energija koja popunjavaju energijski procjep. Prema teoriji vrpce, preklop između takvih vezanih elektronskih stanja trebao bi dovesti do delokalizacije elektrona i formiranja energijskih vrpca nečistoća unutar energijskog procjeka pa bi gustoća stanja na Fermijevom nivou u slučaju velike gustoće nečistoća mogla biti različita od nule, tj. sustav bi mogao pokazivati metalno ponašanje. U slučaju male gustoće nečistoća sustav zadržava izolatorska svojstva, ali pokazuje kompleksno ponašanje transporta naboja.

Transport naboja u neuređenom sustavu se može objasniti na temelju Andersonovog modela [283] koji polazi od hamiltonijana

$$H = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i - \sum_{ij} t_{ij} c_i^\dagger c_j + h.c. \quad (3.14)$$

gdje su zanemarena elektronska međudjelovanja te je pretpostavljeno da elektroni nemaju spin.  $\epsilon_i$  je energija elektrona na nečistoći  $i$ ,  $t_{ij}$  je integral preskoka elektrona s nečistoće  $i$  na nečistoću  $j$ , a  $c_i^\dagger$  i  $c_i$  su operatori stvaranja i poništenja elektrona na nečistoći  $i$ . Budući da je raspored nečistoća u kristalu nasumičan, vrijednosti energija vezanih stanja  $\epsilon_i$  kao i vrijednosti integrala preskoka među njima  $t_{ij}$  su također nasumične. Anderson je problem pojednostavnio tako da je uzeo da nečistoće u kristalu tvore rešetku čvorova  $i$  te da je integral preskoka između prvih susjeda  $t_{ij} = t$ , a inače da je jednak nuli. Efekt nasumičnosti je ugradio u energije  $\epsilon_i$  za koje je uzeo da su varijable koje s jednakom vjerojatnosti poprimaju bilo koju vrijednost u intervalu  $\epsilon_i \in [-W/2, W/2]$ .

U slučaju kada je  $W = 0$ , tj. kada nema nereda, elektronska stanja su delokalizirana i opisana Blochovim valnim funkcijama, a sustav pokazuje metalno ponašanje. U suprotnoj granici  $t = 0$ , kada nema preklopa između vezanih stanja, elektronska stanja su lokalizirana i opisana valnim funkcijama vezanih stanja  $|i\rangle$ , a sustav pokazuje izolatorsko ponašanje. Između



dviju granica  $t/W = \infty$  i  $t/W = 0$  događa se metal-izolatorski prijelaz izazvan neredom koji zovemo Andersonovim prijelazom. Na izolatorskoj strani tog prijelaza nered uzrokuje lokalizaciju elektronskih stanja čija valna funkcija slijedi eksponencijalni zakon  $\exp(-r/\xi)$ , gdje je  $r$  prostorna koordinata, a  $\xi$  lokalizacijska dužina.

To se može shvatiti ako promotrimo perturbacijsku teoriju u  $t/W$ . Perturbirana vlastita stanja će u najnižem redu biti oblika

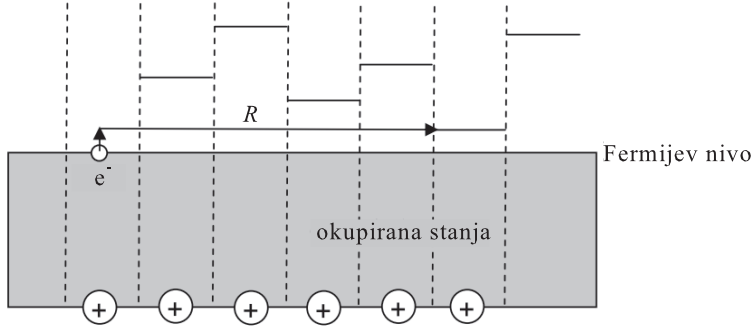
$$|i\rangle + \sum_j \frac{t}{\epsilon_i - \epsilon_j} |j\rangle \quad (3.15)$$

Kao što vidimo, perturbacijska teorija će biti valjana dok god je drugi član u izrazu 3.15 mali. Budući da je tipična vrijednost izraza  $\epsilon_i - \epsilon_j$  jednaka  $W/2$ , a tipična najmanja vrijednost za bilo koji  $i$   $W/2z$ , gdje je  $z$  koordinacijski broj rešetke, perturbacijska teorija će biti valjana ako je  $2tz/W \ll 1$ . Stoga u režimu niskih gustoća nečistoća, tj. kada je  $t$  mali, dovoljno veliki nered može uzrokovati da se vrpca nečistoća u potpunosti sastoji od lokaliziranih stanja. Iako je gustoća stanja na Fermijevom nivou različita od nule, u tom slučaju sustav pokazuje izolatorska svojstva jer su stanja u blizini Fermijevog nivoa lokalizirana.

U slučaju velike gustoće nečistoća ili slabog nereda, tj. u granici  $2tz/W \gg 1$ , možemo promatrati perturbacijsku teoriju u nasumičnom potencijalu. U tom slučaju elektronska stanja će biti Blochovi valovi slabo raspršeni nasumičnim potencijalom nereda. Takva stanja zovemo proširena stanja (eng. extended states). Perturbacijska analiza vrijedi samo za stanja koja se nalaze blizu centra energijske vrpce nečistoća. Za stanja blizu ruba vrpce perturbacijska teorija prestaje vrijediti pa su ta stanja lokalizirana. Stoga možemo reći da se u slučaju velike gustoće nečistoća ili slabog nereda energijska vrpca nečistoća sastoji od proširenih stanja blizu centra vrpce i lokaliziranih stanja blizu ruba vrpce. Granica između tih dviju vrsta stanja se naziva rub pokretljivosti (eng. mobility edge). Ako se Fermijev nivo nalazi ispod ruba pokretljivosti, tj. u pojasu lokaliziranih stanja, sustav pokazuje izolatorska svojstva. S druge strane, ako se Fermijev nivo nalazi iznad ruba pokretljivosti, tj. u pojasu proširenih stanja, sustav pokazuje metalna svojstva.

### 3.4.2 Mottovo preskakanje promjenjivog dosega

Promotrimo dopirani poluvodič kod kojeg su sva stanja u blizini Fermijevog nivoa lokalizirana. Na  $T = 0$  svi će se elektroni nalaziti u jednočestičnim lokaliziranim stanjima pa će električna vodljivost sustava biti jednaka nuli. No, na  $T > 0$  elektron se može pobuditi, npr. apsorpcijom fonona, i skočiti na neko blisko lokalizirano stanje te kroz slijed takvih skokova prenositi naboj, tj. voditi struju. Stoga će ovakav sustav na  $T > 0$  imati konačnu vodljivost. Vjerojatnost preskoka elektrona između dva lokalizirana stanja ovisi o dva eksponencijalna faktora. Jedan od njih opisuje vjerojatnost tuneliranja te ovisi o preklopu valnih funkcija između konačnog i početnog stanja. Taj faktor ovisi o udaljenosti između dva lokalizirana stanja  $R$  te ima oblik  $\exp(-2R/\xi)$  i stoga preferira kratke preskoke. Drugi faktor opisuje vjerojatnost da elektron prima (ili otpušta) potrebnu energiju za preskok te ovisi o razlici energija



**Slika 3.6:** Zbog nasumične distribucije energija lokaliziranih stanja daleki skokovi omogućuju veći izbor energija konačnog stanja, a time i manju aktivacijsku energiju. Krugovi sa znakom + označavaju ionske jezgre. Slika preuzeta iz [175].

između konačnog i početnog stanja  $W(R)$ . Taj faktor ima oblik  $\exp(-W(R)/(k_B T))$ , gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Budući da je broj dostupnih stanja unutar udaljenosti  $R$  po jedinici energije jednak  $4/3\pi R^3 n_F$ , gdje je  $n_F$  gustoća stanja na Fermijevom nivou za koju se uzima da je konstantna, tipična najmanja razlika energija između dva stanja udaljena za  $R$  je

$$\Delta E(R) = \frac{3}{4\pi n_F R^3} \quad (3.16)$$

Što je veća duljina preskoka to je veći izbor energija konačnog stanja, a time i vjerojatnost da početno i konačno stanje budu što je moguće bliže u energiji. Stoga ovaj drugi eksponencijalni faktor preferira daleke skokove (slika 3.6).

Svaki preskok elektrona između dva lokalizirana stanja daje odgovarajući doprinos vodljivosti

$$\sigma(R) \sim \exp\left(\frac{-2\bar{R}}{\xi} - \frac{\Delta E(R)}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

gdje je  $\bar{R} = 3R/4$  prosječna vrijednost duljine preskoka. Preeksponencijalni faktor sadrži različite doprinose koji imaju slabu ovisnost o  $R$ . Npr., preeksponencijalni faktor bi trebao sadržavati doprinos koji je posljedica činjenice da preskoci veće duljine daju veći doprinos struji. Kratki preskoci imaju veliku vjerojatnost tuneliranja, ali prema relaciji 3.16 i veliku aktivacijsku energiju te stoga daju mali doprinos vodljivosti. S druge strane, daleki preskoci imaju malu aktivacijsku energiju, ali i malu vjerojatnost tuneliranja te također daju mali doprinos vodljivosti. Optimalnu duljinu preskoka  $R_{opt}$  dobijemo izjednačavanjem derivacije eksponenta u relaciji 3.17 po varijabli  $R$  s nulom

$$\frac{-3}{2\xi} + \frac{9}{4\pi n_F R_{opt}^4 k_B T} = 0 \quad (3.18)$$

što daje

$$R_{opt} = \left(\frac{3\xi}{2\pi n_F k_B T}\right)^{1/4} \quad (3.19)$$

Električna vodljivost sustava je proporcionalna s  $\exp(-2R_{opt}/\xi)$  što daje poznati izraz za Mottovo preskakanje promjenjivog doseg (VRH) u 3D

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (3.20)$$

gdje je  $\sigma_0(T)$  slabo temperaturno ovisan, a  $T_0$  je karakteristična Mottova temperatura

$$T_0 = \frac{24}{\pi n_F k_B \xi^3} \quad (3.21)$$

Na analogan način se može pokazati da je općeniti Mottov VRH mehanizam u  $d$  dimenzija opisan izrazom [198]

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{1/(d+1)} \quad (3.22)$$

Mottova karakteristična temperatura  $T_0$  je u 2D slučaju dana izrazom

$$T_0(2D) = \frac{5}{k_B n_F \xi^2 l} \quad (3.23)$$

gdje je  $l$  udaljenost između 2D slojeva. Za 1D Mottov VRH se umjesto gustoće lokaliziranih stanja na Fermijevom nivou javlja veličina  $\Delta$  koja opisuje distribuciju energija stanja u blizini Fermijevog nivoa dostupnih za preskok

$$T_0(1D) = \frac{8\Delta d}{\xi} \quad (3.24)$$

Prema relaciji 3.19 optimalna duljina preskoka  $R_{opt}$  se porastom temperature smanjuje i u jednom trenutku postaje usporediva s prosječnom udaljenosti između susjednih lokaliziranih stanja. Budući da prosječna duljina preskoka  $R$  ne može biti manja od prosječne udaljenosti između susjednih lokaliziranih stanja, u tom režimu se transport naboja odvija putem preskakanja do najbližih susjeda (eng. nearest neighbor hopping, kratica NNH). U tom slučaju jedini član koji u eksponentu relacije 3.17 ovisi o  $R$  je član koji opisuje termičku aktivaciju  $\Delta E(R)/k_B T$ . Može se pokazati da vodljivost u tom slučaju pokazuje aktivacijsko ponašanje kao i kod konvencionalnih poluvodiča

$$\sigma(T) \sim \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{k_B T}\right) \quad (3.25)$$

gdje je  $A$  aktivacijska energija, a  $\sigma_0$  predeksponencijalni faktor koji slabo ovisi o temperaturi [284]. No, za razliku od konvencionalnih poluvodiča, ovdje aktivacijska energija ne predstavlja vrijednost energijskog procjepa, nego prosječnu energiju potrebnu za preskok između dva susjedna lokalizirana elektronska stanja.

### 3.4.3 Efros-Shklovskiijevo preskakanje promjenjivog dosega

Pri izvodu Mottovog VRH mehanizma zanemareno je Coulombovo međudjelovanje između elektrona. Učinci Coulombovog međudjelovanja na ponašanje sustava su dvojaki, a uvelike ovise o gustoći elektrona. Jedan učinak je zasjenjenje potencijala nečistoća koji se može opisati Yukawinim potencijalom  $e^2/(\epsilon r) \exp(-\lambda r)$ . U granici vrlo velikih gustoća elektrona,  $\lambda \rightarrow \infty$ , potencijal nečistoća je u potpunosti zasjenjen te stoga nema vezanih elektronskih stanja. Drugim riječima, Coulombovo međudjelovanje u granici velikih gustoća stabilizira metalno ponašanje sustava. U suprotnoj granici vrlo malih gustoća elektrona,  $\lambda \rightarrow 0$  elektroni će formirati Wignerov kristal koji će biti zakočen i infinitezimalno malom količinom nereda.

Drugim riječima, u granici malih gustoća Coulombovo međudjelovanje stabilizira izolatorska svojstva sustava.

Efros i Shklovskii [285] su istaknuli da u dopiranim poluvodičima Coulombovo međudjelovanje između elektrona dovodi do potiskivanja gustoće lokaliziranih stanja na Fermijevom nivou što u proizvoljno dimenzija dovodi do preskakanja promjenjivog dosega koje ima isti oblik kao i Mottov 1D VRH

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{1/2} \quad (3.26)$$

Parametar  $T_0$  u jednadžbi 3.26 je dan izrazom

$$T_0 = \frac{8e^2}{3k_B \varepsilon \xi} \quad (3.27)$$

gdje je  $\varepsilon$  dielektrična konstanta. Do jednadžbi 3.26 i 3.27 možemo doći sljedećim razmišljanjem. Promotrimo u osnovnom stanju nekog dopiranog poluvodiča jedno okupirano stanje s energijom  $E_i$  ispod i jedno neokupirano stanje s energijom  $E_j$  iznad Fermijevog nivoa koja su prostorno udaljena za  $r$ . Za prijenos elektrona iz okupiranog u neokupirano stanje potrebno je uložiti energiju  $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ . Ovakav prijenos elektrona uzrokuje nastanak elektronšupljina para koji su prostorno udaljeni za  $r$  i između kojih postoji privlačno Coulombovo međudjelovanje  $e^2/(\varepsilon r)$ . Prema pretpostavci za svaka dva stanja  $E_i$  i  $E_j$  mora vrijediti nejednakost

$$\Delta E_{ij} > \frac{e^2}{\varepsilon r} \quad (3.28)$$

U protivnom bi prijenos elektrona iz okupiranog u neokupirano stanje doveo do snižavanja energije što je u kontradikciji s pretpostavkom da se sustav nalazi u osnovnom stanju. Stoga je broj stanja u jedinici volumena i u pojasu energija  $\Delta E$  oko Fermijevog nivoa jednak

$$N(\Delta E) \sim \frac{1}{r^3} < (\Delta E)^3 \quad (3.29)$$

tj. gustoća stanja je dana izrazom

$$n(\Delta E) \sim (\Delta E)^2 \quad (3.30)$$

Kao što vidimo, gustoća stanja na Fermijevom nivou je potisnuta (jednaka je nuli), a taj efekt se naziva Coulombov procjep. Uzimajući u obzir da je najmanja razlika između dva stanja udaljena za  $R$  reda  $e^2/(\varepsilon R)$  (relacija 3.28) te sljedeći pristup traženja optimalne duljine preskoka kao u prošlom pododjeljku dobivamo relacije 3.26 i 3.27.



## Poglavlje 4

# Opis eksperimenta

### 4.1 Mjerenje dc otpornosti

Mjerenje električne otpornosti temelji se na primjeni Ohmovog zakona

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (4.1)$$

gdje je  $\mathbf{E}$  vektor električnog polja,  $\mathbf{j}$  vektor gustoće električne struje, a  $\rho$  tenzor električne otpornosti koji u sustavu glavnih osi postaje dijagonalan. Odabirom povoljne geometrije u osnovi je moguće izmjeriti sve tri dijagonalne komponente tenzora otpornosti. Tako je npr. komponenta tenzora otpornosti  $\rho_{xx}$  nekog uzorka određena relacijom

$$E_x = \rho_{xx} j_x \quad (4.2)$$

Uvrštavanjem geometrijskih parametara uzorka, duljine  $l$ , širine  $w$  i debljine  $t$  dobiva se relacija

$$\frac{V}{l} = \rho \frac{I}{wt} \quad (4.3)$$

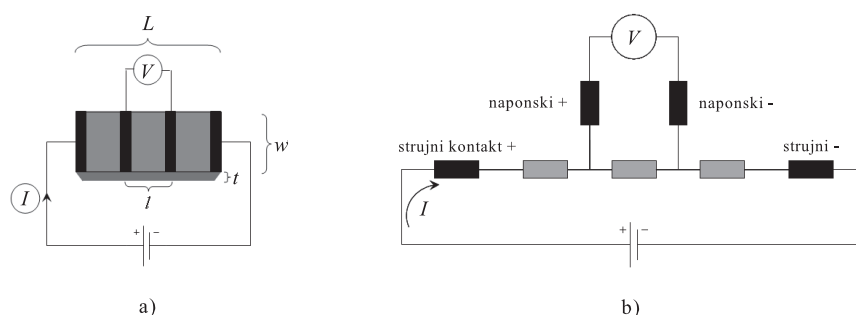
koja se uvođenjem otpora uzorka  $R = \rho l/wt$  svodi na poznati makroskopski oblik Ohmovog zakona

$$V = RI \quad (4.4)$$

gdje je  $V$  napon, a  $I$  struja. Relacija 4.3 se može napisati u obliku u kojem je električna otpornost, koju se želi odrediti, izražena preko fizikalnih veličina koje se direktno mjere u eksperimentu

$$\rho = \frac{wt}{l} \frac{V}{I} \quad (4.5)$$

Dimenzije uzoraka se određuju pomoću mikroskopa čije je maksimalno povećanje 50 puta i koji u okularu ima ugrađenu finu skalu. Za otpore uzoraka manje od  $10^8 \Omega$  koristi se četverokontaktna dc tehnika mjerenja kod koje jedan par kontakata služi za puštanje konstantne struje kroz uzorak, a drugi par kontakata za mjerenje napona. Korištenjem četiri kontakata eliminiraju se doprinosi kontaktnih otpora što je objašnjeno na slici 4.1. Za duljinu



**Slika 4.1:** a) Shematski prikaz četverokontaktne tehnike mjerenja otpora.  $L$  označava duljinu,  $w$  širinu, a  $t$  debljinu uzorka, dok  $l$  označava razmak naponskih kontakata. Slika b) prikazuje ekvivalentnu shemu strujnog kruga na slici a) gdje je svaki kontakt te pojedini dio uzorka predstavljen jednim otpornikom. Kada bi se voltmetar spajao na strujne kontakte, što je slučaj kod dvokontaktne tehnike mjerenja, struja bi osim kroz uzorak tekla i kroz same kontakte pa bi se mjerio zbroj padova napona na kontaktima i na uzorku. No, ako se voltmetar spoji na naponske kontakte, zbog velikog unutrašnjeg otpora voltmetra struja teče kroz strujne kontakte i uzorak, ali ne i kroz naponske kontakte, pa se mjeri samo pad napona na dijelu uzorka između naponskih kontakata.

uzorka  $l$  u relaciji 4.5 u ovom slučaju treba uzeti razmak između naponskih kontakata. Za puštanje struje kroz uzorak koristi se ac/dc strujni izvor Keithley 6221, a za mjerenje napona nanovoltmetar Keithley 181 koji može mjeriti napone  $\geq 1$  nV. Prilikom mjerenja otpora posebnu pažnju treba obratiti na iznos struje i napona, tj. na električnu snagu. U osnovi, poželjno je električnu snagu svesti na što je moguće manje vrijednosti da se izbjegne grijanje uzorka i/ili oštećenje kontakata. S druge strane, struja i napon na uzorku moraju biti dovoljno veliki da se nadvlada Nyquistov šum te omogući precizno mjerenje otpora. U ovom radu korištene su struje u području  $1 \text{ nA} - 500 \text{ }\mu\text{A}$  te naponi do maksimalno  $10 \text{ mV}$ . Zbog pojave termoelektričnih napona  $I$ - $V$  karakteristika često nije savršeno simetrična s obzirom na ishodište, tj.  $V(I) \neq V(-I)$  pa je prilikom mjerenja potrebno mijenjati polaritet struje. Otpornost uzorka se računa pomoću srednje vrijednosti napona

$$V = \frac{V(+I) - V(-I)}{2} \quad (4.6)$$

Četverokontaktna dc tehnika mjerenja ograničena je ulaznim otporom nanovoltmetra koji iznosi  $\approx 1 \text{ G}\Omega$ . Stoga prilikom mjerenja otpora većih od otprilike  $10^8 \text{ }\Omega$  znatan dio struje “curi” i teče kroz nanovoltmetar umjesto kroz uzorak što dovodi do netočnog mjerenja otpora. Za mjerenje otpora većih od  $10^8 \text{ }\Omega$  koristi se elektrometar čiji je ulazni otpor veći od  $200 \text{ T}\Omega$ . Elektrometar radi kao izvor konstantnog napona pa se za zadani napon mjeri struja kroz uzorak. Kod mjerenja otpora elektrometrom onemogućeno je korištenje četiri kontakata pa se otpor uzorka mjeri dvokontaktno korištenjem npr. samo strujnih kontakata na slici 4.1. Na taj način mjeri se i doprinos kontakata, no kod tako velikih vrijednosti otpora taj je doprinos obično zanemariv. I ovdje je kao i kod četverokontaktne tehnike potrebno paziti na

iznose struje i napona te mijenjati polaritet struje radi eliminacije termoelektričnih napona. Također, kod tako velikih otpora javljaju se i efekti koji potječu od parazitskih kapaciteta instrumenata, dovodnih žica i kontakata. Naime, parazitski kapaciteti s uzorkom mogu se prikazati kao paralelni spoj otpornika i kondenzatora. Odziv takvog paralelnog  $RC$  kruga na promjenu struje slijedi eksponencijalni zakon s karakterističnim vremenom odziva  $\tau = RC$ . Tako je npr. u eksperimentu primjećeno da kod mjerenja otpora oko  $100 \text{ M}\Omega$  napon dosegne konačnu vrijednost za približno  $10 \text{ s}$  što pokazuje da je parazitski kapacitet reda veličine  $10 \text{ nF}$ .

Za mjerenje otpora manjih od  $10 \text{ k}\Omega$  može se koristiti i ac tehnika mjerenja. Ac tehnika je kao i dc tehnika četverkontaktna metoda mjerenja otpora kod koje se kroz uzorak pušta izmjenična sinusoidalna struja zadane efektivne vrijednosti pomoću ac/dc strujnog izvora Keithley 6221, a napon se mjeri pomoću fazno osjetljivog pojačala Perkin Elmer 7265 DSP Lock-in. Frekvencija struje mora biti dovoljno niska da ne izazove frekventno ovisni odziv uzorka te imati vrijednost čiji se viši harmonici ne poklapaju s harmonicima frekvencije gradske mreže. U našim eksperimentima obično se koriste frekvencije  $22$ ,  $77$  ili  $111 \text{ Hz}$ . Napon s uzorka se na Lock-in spaja preko diferencijalnog pretpojačala Signal Recovery 5186 koji ulazni signal pojačava  $10$ ,  $100$  ili  $1000$  puta. Osim pojačanja signala, korištenje pretpojačala uklanja mogućnost pojave potencijala “zemlje” s mjernog instrumenta na uzorku. Osim toga, pretpojačalo ima mnogo veći ulazni otpor ( $\approx 100 \text{ M}\Omega$ ) od Lock-ina. Ipak, glavno ograničenje ac tehnike mjerenja određeno je parazitskim kapacitetima koji ovisno o uzorku u području otpora  $\text{k}\Omega$  unose značajan pomak u fazi između struje i napona.

Glavna prednost ac tehnike mjerenja je njezina brzina jer za razliku od dc tehnika prilikom mjerenja nije potrebno čekati da napon postigne konačnu vrijednost niti mijenjati polaritet struje. Nedostatak ac tehnike je relativno usko područje otpora koji se mogu mjeriti kao i činjenica da izmjenična struja niske frekvencije kroz kontaktne žice može uzrokovati razmjerno velike mehaničke vibracije što može rezultirati odljepljivanjem kontakata. Stoga je za mjerenje ovisnosti otpornosti o temperaturi, koja kod materijala kakvi se istražuju u ovom radu obično pokazuje poluvodičko ponašanje te se tijekom mjerenja otpor mijenja i za nekoliko redova veličine, dc tehnika znatno povoljniji izbor. Prednost dc tehnike je također i mogućnost korištenja preklopnika koji omogućavaju mjerenje otpora na više uzoraka i/ili kontakata pomoću jednog strujnog izvora i jednog voltmetra.

## 4.2 Mjerenje magnetootpora

Primjena vanjskog magnetskog polja općenito uzrokuje promjenu tenzora otpornosti putem dvaju različitih efekata. Jedan je Hallov efekt zbog kojeg se u inače dijagonalni tenzor uvode nedijagonalne komponente o čemu će biti govora u sljedećem odjeljku. Drugi efekt je magnetootpor koji je odgovoran za promjenu vrijednosti dijagonalnih komponenti. Ovakav tenzor otpornosti se ponekad naziva tenzor magnetootpornosti ili magnetovodljivosti.

Magnetootpor  $\Delta\rho/\rho_0$  se definira kao relativna promjena otpornosti uzorka u vanjskom



magnetskom polju  $H$

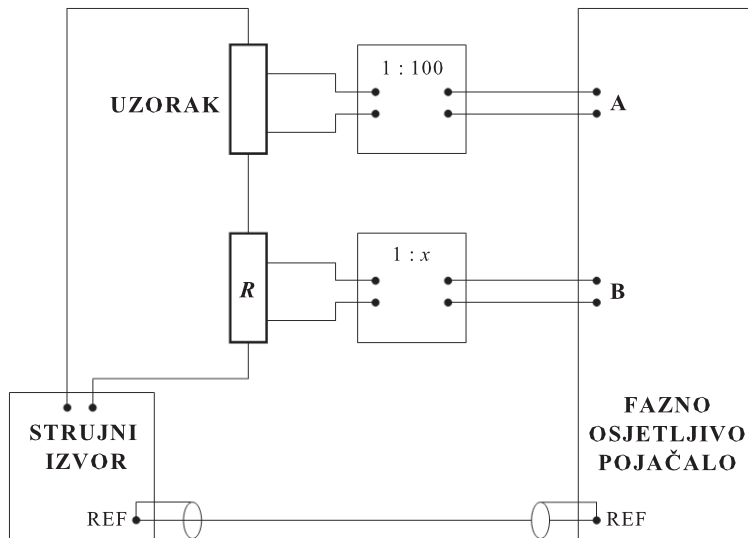
$$\Delta\rho/\rho_0 = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad (4.7)$$

gdje je  $\rho(H)$  otpornost uzorka u magnetskom polju, a  $\rho(0)$  otpornost uzorka izvan magnetskog polja. Kod anizotropnih uzoraka kod kojih se dijagonalne komponente tenzora otpornosti međusobno razlikuju magnetootpor također može biti anizotropna veličina pa je uvijek potrebno naglasiti o promjeni koje komponente tenzora se radi. Dodatno magnetootpor također ovisi i o kutu između smjera u kojem teče struja i smjera magnetskog polja. Razlikujemo dvije karakteristične situacije. Ukoliko su vanjsko magnetsko polje i smjer struje paralelni govorimo o longitudinalnom magnetootporu, a ukoliko su vanjsko magnetsko polje i smjer struje okomiti govorimo o transverzalnom magnetootporu. Pod pojmom anizotropija magnetootpora najčešće se misli uz zadani smjer struje upravo na razliku između transveralnog i longitudinalnog magnetootpora. No, treba napomenuti da se za zadani smjer struje i dva transverzalna magnetootpora mogu razlikovati.

Mjerenje magnetootpora se izvodi na isti način kao i mjerenje otpornosti uzorka. Ako se npr. žele detektirati fazni prijelazi mogu se mjeriti ovisnosti otpornosti o temperaturi za  $H = 0$  i u fiksnom magnetskom polju te se pomoću relacije 4.7 može odrediti temperaturna ovisnost magnetootpora. Drugi slučaj je da se na fiksnoj temperaturi mjeri ovisnost otpora, tj. otpornosti o magnetskom polju. U slučaju primjene ac tehnike mjerenja može se koristiti metoda kompenzacije kojom se povećava osjetljivost mjerenja. Osnovni cilj ove metode je mjerenje samo signala koji se odnosi na promjenu otpora u magnetskom polju što se postiže na sljedeći način. Na ulaz A na Lock-inu dovede se napon s uzorka pojačan diferencijalnim pretpojačalom Signal Recovery 5186 s fiksnim pojačanjem, a na ulaz B napon s odgovarajućeg vanjskog otpornika pojačan diferencijalnim pretpojačalom s promjenjivim pojačanjem Signal Recovery 5113 (slika 4.2). Lock-in se stavi u način rada A – B te se prije uključivanja magnetskog polja na pretpojačalu odabere pojačanje za koje je signal na Lock-inu što je moguće manji. Na taj način se iz signala uklanja konstantni doprinos od otpora uzorka u  $H = 0$  što omogućava korištenje Lock-ina na području veće osjetljivosti. Metoda kompenzacije je izuzetno povoljna za mjerenje malih magnetootpora jer u tom slučaju magnetsko polje izaziva male promjene napona na uzorku pa tijekom mjerenja nije potrebno smanjivati područje osjetljivosti Lock-ina.

### 4.3 Mjerenje Hallovo efekta

U osnovi, za mjerenje Hallovo efekta dovoljno je uz par strujnih kontakata imati jedan par naponskih kontakata na suprotnim stranama uzorka okomito na smjer struje. Slika 4.3 prikazuje raspored strujnih i naponskih kontakata koji omogućavaju mjerenje otpornosti, magnetootpora i Hallovo efekta na jednom uzorku. Uz pretpostavku idealne situacije razlika potencijala na paru Hallovih kontakata će prije uključivanja magnetskog polja biti jednaka nuli. U magnetskom polju će se pojaviti transverzalno Hallovo polje, koje je u slučaju geome-



**Slika 4.2:** Strujni krug za ac mjerenje magnetootpora uzorka metodom kompenzacije. REF označava referentni signal koji služi za sinhronizaciju strujnog izvora i fazno osjetljivog pojačala.

trije prikazane na slici 4.3 usmjereno duž  $y$  osi

$$E_y = \rho_{xy} j_x \quad (4.8)$$

gdje je  $\rho_{xy}$  komponenta tenzora otpornosti koja povezuje Hallovo polje i gustoću struje.  $\rho_{xy}$  se naziva Hallova otpornost te se pokazuje da je ona proporcionalna vanjskom magnetskom polju  $H$

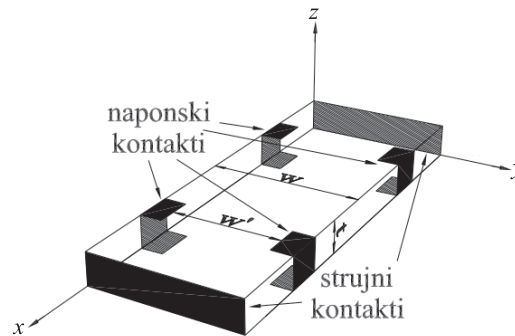
$$\rho_{xy} = R_H \mu_0 H \quad (4.9)$$

Koeficijent proporcionalnosti  $R_H$  se zove Hallov koeficijent. Kombinacijom relacija 4.8 i 4.9 te uvrštavanjem geometrijskih parametara sa slike 4.3 dobiva se izraz za Hallov koeficijent koji sadrži veličine koje se direktno mjere u eksperimentu

$$R_H = \frac{V_H}{I} \frac{t}{\mu_0 H} \frac{w}{w'} \quad (4.10)$$

gdje je  $V_H$  napon na Hallovim kontaktima, a  $I$  struja kroz uzorak. Omjer  $V_H/I$  se obično objedinjuje u veličinu koju zovemo Hallov otpor te označavamo s  $R_{xy}$ .

U stvarnosti međutim strujni kontakti nisu nužno postavljeni duž jedne od glavnih osi koordinatnog sustava (u kojem je tenzor otpornosti izvan magnetskog polja dijagonalan), a Hallovi kontakti nisu smješteni točno jedan nasuprot drugome. Na taj način se na Hallovim kontaktima uz Hallov efekt mjeri i komponenta otpora uzorka. Zbog toga se u eksperimentu prije uključivanja magnetskog polja na Hallovim kontaktima obično registrira neki mali iznos napona koji predstavlja sistematsku pogrešku mjerenja. Ova sistematska pogreška nije konstantna, nego se mijenja porastom magnetskog polja ovisno o tome kakav je magnetootpor uzorka. Da bi uklonili doprinos magnetootpora Hallovom efektu koristimo činjenicu da je



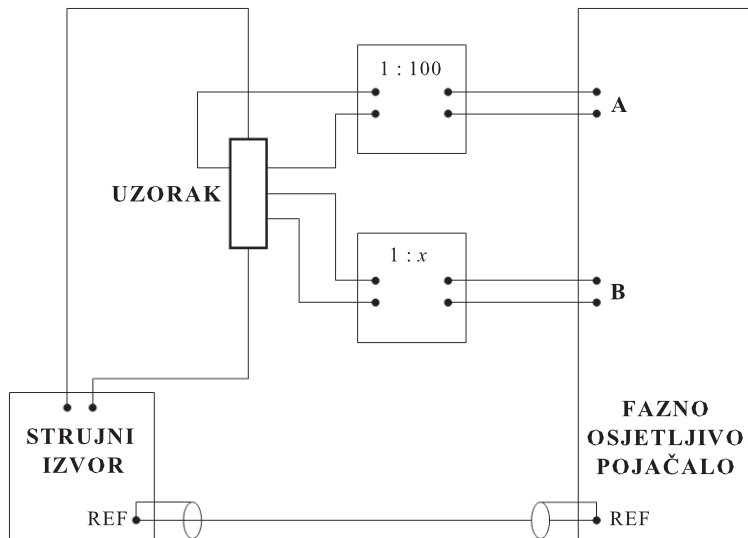
**Slika 4.3:** Geometrija uzorka i raspored kontakata koji omogućuju mjerenje otpornosti i magnetootpora uzorka duž  $x$  smjera te Hallovog efekta. Slika preuzeta iz [259].

magnetootpor parna, a Hallov efekt neparna funkcija magnetskog polja. Zbog toga se napon na Hallovim kontaktima mjeri za magnetska polja od  $-H_{max}$  do  $+H_{max}$  što omogućuje antisimetrizaciju eksperimentalnih podataka

$$V_H = \frac{V_H(+H) - V_H(-H)}{2} \quad (4.11)$$

Na taj se način iz signala uklanjaju svi simetrični doprinosi u magnetskom polju što omogućuje dobivanje "čistog" Hallovog efekta. Napomenimo ovdje da prilikom mjerenja magnetootora na sličan način simetrizacija eksperimentalnih podataka uklanja sve antisimetrične doprinose u magnetskom polju i omogućuje dobivanje "čistog" magnetootpora.

To je suština dc tehnike mjerenja Hallovog efekta. No, za otpore uzorka manje od  $10 \text{ k}\Omega$  moguće je koristiti i mnogo precizniju ac tehniku mjerenja Hallovog efekta. Ona se temelji na metodi samokompensacije koja je slična metodi kompenzacije kod mjerenja magnetootpora. Osnovni cilj ove metode je mjerenje samo signala koji se odnosi na promjenu Hallovog otpora  $R_{xy}$  u magnetskom polju. Za metodu samokompensacije potrebno je uz par Hallovih kontakata imati barem još jedan par naponskih kontakata. Par Hallovih kontakata služi za mjerenje Hallovog efekta, a neiskorišteni par naponskih kontakata za kompenzaciju. Na taj način se željeni Hallov signal s uzorka kompenzira sa samim uzorkom čime se iz Hallovog napona uklanjaju doprinosi magnetootpora koji su uvijek prisutni zbog nesimetrično postavljenih Hallovih kontakata. Tehnički, metoda samokompensacije se realizira na sljedeći način. Na ulaz A Lock-ina dovede se napon s Hallovih kontakata pojačan 10, 100 ili 1000 puta pomoću pretpojačala Signal Recovery 5186, a na ulaz B napon s jednog od dva para neiskorištenih naponskih kontakata spojenih preko pretpojačala s promjenjivim pojačanjem Signal Recovery 5113 (slika 4.4). Lock-in se stavi u način rada A-B te se prije uključivanja magnetskog polja na pretpojačalu odabere pojačanje za koje je signal na Lock-inu što je moguće manji što značajno povećava osjetljivost Lock-ina.



**Slika 4.4:** Strujni krug za ac mjerenje Hallovoeg efekta uzorka metodom samokompenczacije. REF označava referentni signal koji služi za sinhronizaciju strujnog izvora i fazno osjetljivog pojačala.

## 4.4 Opis kriostata i nosača uzoraka

Uzorci za električna transportna mjerenja se montiraju na dno nosača uzoraka oko kojeg se nalazi bakreni štit koji omogućuje homogenu temperaturu oko uzorka. Unutar bakrenog štita u blizini uzorka nalazi se Cernox termometar koji pokazuje zadovoljavajuću osjetljivost u cijelom temperaturnom području od interesa ( $4.2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) te zanemarivu promjenu u magnetskom polju. Stabilizacija temperature ili kontrolirana brzina hlađenja postiže se korištenjem grijača koji je namotan oko bakrenog štita, a čija se snaga kontrolira pomoću instrumenta LakeShore DRC-91CA. Postolje na kojem se nalazi uzorak može se rotirati za  $180^\circ$  što omogućuje postizanje željenog položaja uzorka s obzirom na magnetsko polje. Uzorak se tako na početku mjerenja može npr. postaviti u položaj u kojem je magnetsko polje okomito na smjer struje i površinu uzorka, tj. u položaj za mjerenje Hallovoeg efekta i transversalnog magnetootpora. Ovisno o tome poklapa li se smjer struje s osi rotacije postolja, naknadnim okretanjem uzorka u magnetskom polju može se mjeriti anizotropija transversalnog i longitudinalnog magnetootpora ili anizotropija dvaju transversalnih magnetootpora. Kut između površine uzorka i magnetskog polja određuje se potenciometrom.

Da bi se vršila električna transportna mjerenja na niskim temperaturama nosač na koji su montirani jedan ili više uzoraka stavlja se u metalni kriostat koji se sastoji od tri prostora koji su međusobno i od okoline odvojeni vakuurnim međuprostorima. Prostor uzorka ili unutrašnji lonac je spojen na povratnu liniju s malim pretlakom plinovitog He, a od prostora tekućeg He je odvojen vakuurnim međuprostorom ili vanjskim loncem. Termalni kontakt između uzorka i tekućeg He postiže se “kvarenjem” vakuuma, tj. dodavanjem male količine plinovitog He u vanjski lonac koji se stoga ponekad naziva i antikriostat. U prostoru

tekućeg He koji je kao i unutrašnji lonac spojen na povratnu liniju He nalazi se supravodljiva zavojnica koja daje magnetska polja do 5 T. U vanjskom dijelu kriostata nalazi se tekući N<sub>2</sub> koji je od okoline i od prostora tekućeg He odvojen vakuumskim međuprostorima.

## 4.5 Opis uzoraka i geometrije mjerenja

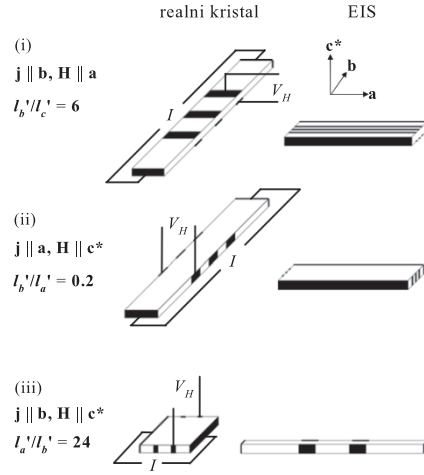
### 4.5.1 TTF-TCNQ

Mjerenja dc otpornosti, magnetootpora i Hallovog efekta provedena su u temperaturnom intervalu 30-300 K i u magnetskim poljima 5 T i 9 T na monokristalima TTF-TCNQ koje je sintetizirao C. S. Jacobsen s “Department of Physics, Technical University of Denmark” iz Lyngbya (Danska) elektrokristalizacijskim postupkom. Svi monokristali pripadaju istoj seriji uzoraka, pravilnog su oblika, pokazuju homogeni tok struje i visoku kvalitetu s obzirom na omjer vrijednosti otpora na sobnoj temperaturi i u minimumu ( $R(300K)/R(min)$ ). Tipične dimenzije ovih kristala su  $4.7 \times 0.7 \times 0.08$  mm<sup>3</sup> za **b**, **a**, odnosno **c**\* smjer. Par strujnih kontakata i ovisno o veličini kristala dva ili tri para naponskih kontakata pripremljeni su naparavanjem zlatnih podloga na bočne stranice monokristala na koje su srebrnom pastom pričvršćene 30 μm debele zlatne žice. Uzorci su hlađeni sporo ( $\approx 3$  K/h) da bi se izbjegli ireverzibilni skokovi u otporu koji su posljedica mikroskopskog pucanja uzoraka za koje je poznato da se događaju u organskim materijalima.

Mjerenja Hallovog efekta provedena su u tri različite geometrije mjerenja: i) **j** || **b**, **H** || **a**, ii) **j** || **b**, **H** || **c**\* i iii) **j** || **a**, **H** || **c**\* gdje je **b** smjer najveće vodljivosti, **a** je smjer najmanje vodljivosti i okomit je na **b**, a **c**\* je smjer srednje vodljivosti te je okomit na ravninu u kojoj leže **a** i **b** (slika 4.5). Prilikom mjerenja Hallovog efekta važno je osigurati homogeni tok struje kroz uzorak te izbjeći kratki spoj između Hallovih i strujnih kontakata. Ovi uvjeti su kod izotropnih materijala ispunjeni ako omjer duljine  $L$  i širine  $w$  uzorka zadovoljava relaciju  $L/w \geq 3$  te ako su Hallovi kontakti postavljeni u sredinu uzorka. U ovoj notaciji struja se pušta duž smjera  $L$ , Hallov napon se razvija duž smjera  $w$ , a magnetsko polje je paralelno smjeru debljine uzorka  $t$ . U slučaju jako anizotropnih materijala, radi lakšeg predočavanja toka struje kroz uzorak, uvodi se koncept ekvivalentnog izotropnog uzorka (eng. equivalent isotropic sample, kratica EIS) [286]. EIS kako mu i samo ime kaže, za razliku od realnog uzorka, ima izotropnu vodljivost  $\sigma$  koja se računa pomoću relacije  $\sigma = (\sigma_1\sigma_2\sigma_3)^{1/3}$ , dok se dimenzije EIS  $l_i$  računaju pomoću relacije  $l_i = l_i(\sigma/\sigma_i)^{1/2}$ , gdje  $l_i$  predstavlja dimenziju realnog kristala duž glavne osi vodljivosti  $\sigma_i$ . Uvjet  $L/w \geq 3$  kod jako anizotropnih materijala treba zamijeniti s uvjetom  $L'/w' = L/w(\sigma_w/\sigma_L)^{1/2} \geq 3$ .

Slika 4.5 prikazuje usporedbu realnog kristala i EIS za različite geometrije koje su korištene za mjerenja Hallovog efekta. Ako promotrimo najprije geometriju i) **j** || **b**, **H** || **a** koju su 1977. godine koristili Cooper i suradnici [31] uvjet  $L'/w'$  za naše uzorke se svodi na  $l'_b/l'_c = 6.3$  što je prihvatljiva vrijednost. Međutim, budući da se anizotropija TTF-TCNQ mijenja s temperaturom, mijenja se i oblik EIS, a time i omjer  $L'/w'$ . Tako se u slučaju geometrije i) **j**

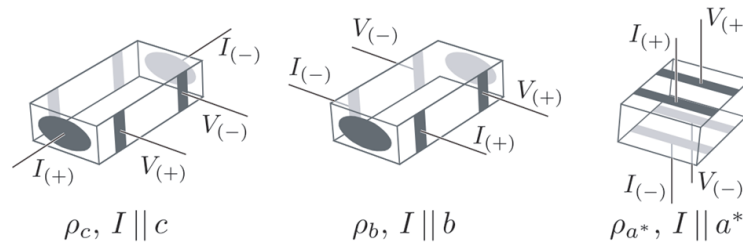
#### 4.5. Opis uzoraka i geometrije mjerenja



**Slika 4.5:** Usporedba veličine realnog kristala (lijevo) i ekvivalentnog izotropnog uzorka (EIS, desno) s pripadnim kontaktima za različite geometrije mjerenja: i)  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ , ii)  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  i iii)  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Dimenzije realnog uzorka su bile  $4.7 \times 0.7 \times 0.08 \text{ mm}^3$  za geometrije i) i ii) te  $1.01 \times 0.88 \times 0.07 \text{ mm}^3$  za geometriju iii). Prikazani su također omjeri  $L'/w'$  na sobnoj temperaturi. Radi bolje preglednosti, dimenzije uzoraka duž  $\mathbf{c}^*$  smjera su na svim slikama udvostručene.

$\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  omjer  $L'/w'$  snižavanjem temperature smanjuje te na 60 K za naše uzorke poprima neprihvatljivu vrijednost  $L'/w' = l'_b/l'_c = 1.8$  što može uzrokovati netočno mjerenje Hallovog efekta u tom temperaturnom području. U odjeljku 5.1.2 ćemo vidjeti da smo u toj geometriji uistinu dobili loše rezultate mjerenja Hallovog efekta. Slično je bilo i u slučaju geometrije ii)  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  koju su 1977. godine koristili Ong i Portis [32] koja je za naše uzorke već na sobnoj temperaturi pokazivala premale vrijednosti omjera  $L'/w' = l'_b/l'_a = 0.2$  koje su se snižavanjem temperature dodatno smanjivale.

To nas je motiviralo da potražimo novu geometriju mjerenja kod koje se struja ne pušta duž najvodljivijeg  $\mathbf{b}$  smjera i kod koje bi uvjet  $L'/w' \geq 3$  bio zadovoljen u cijelom temperaturnom području od interesa. Međutim, odabir geometrije mjerenja je dosta ograničen dimenzijama uzoraka koje određuju veličinu područja dostupnu za kontakte. Ispalo je da je jedini izbor geometrija kod koje se struja pušta duž najmanje vodljivog smjera  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ . Također, odabrali smo magnetsko polje u  $\mathbf{c}^*$  smjeru  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  te smo odrezali uzorak duž  $\mathbf{b}$  smjera na otprilike  $1/4$  originalne vrijednosti što je dalo vrlo prihvatljivu vrijednost omjera  $L'/w' = l'_a/l'_b = 24$  na sobnoj temperaturi koja se snižavanjem temperature povećavala do vrijednosti 64 na 60 K. Stoga geometriju iii)  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  smatramo optimalnom za mjerenje Hallovog efekta u TTF-TCNQ. U pododjeljku 5.1.2 ćemo vidjeti da nam je odabir nove geometrije omogućio mjerenje Hallovog koeficijenta  $R_H$  u cijelom temperaturnom području te su na taj način po prvi put u  $R_H$  detektirana sva tri fazna prijelaza TTF-TCNQ.



**Slika 4.6:** Geometrija uzoraka i raspored kontakata korištenih za mjerenje dc otpornosti  $\kappa$ -( $ET$ ) $_2$  $Cu_2(CN)_3$  duž različitih kristalografskih smjerova.  $S$   $I$  je označena korištena struja, a  $s$   $V$  mjereni napon.

#### 4.5.2 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ $Cu_2(CN)_3$

Za eksperimente smo odabrali monokristale  $\kappa$ -( $ET$ ) $_2$  $Cu_2(CN)_3$  visoke kvalitete koje su sintetizirali J. A. Schlueter s “Material Science Division, Argonne National Laboratory” iz Argonnea (Illinois, SAD) te K. Miyagawa i K. Kanoda s “Department of Applied Physics, University of Tokyo” iz Tokija (Japan) pomoću tri različita elektrokristalizacijska postupka [33]. Tri serije uzoraka u ovom radu ćemo označiti sa sA, sB i sC [287]. Tipične dimenzije kristala su  $1.5 \times 0.5 \times 0.05$  mm $^3$  duž kristalografskih smjerova  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{b}$ , odnosno  $\mathbf{a}^*$ .  $c$ -os i  $b$ -os leže unutar molekularnih ET ravnina, a  $a^*$ -os je okomita na  $bc$  ravninu. Kristalografske osi monokristala su prije eksperimenata određene na temelju infracrvenih spektara, a nakon eksperimenata Laueovom metodom povratnog raspršenja rentgenskih zraka.

Mjerenja dc otpornosti su provedena u temperaturnom intervalu 10-300 K duž sva tri kristalografska smjera i za sve tri serije uzoraka sA, sB i sC. Uzorci su hladjeni relativno sporo (2-15 K/h) bez vidljivog utjecaja različitih brzina hlađenja na rezultate mjerenja. Hallov efekt je mjeren u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$  za dvije serije uzoraka sA i sC u magnetskim poljima do 5 T. Geometrija uzoraka i raspored kontakata su prikazani na slici 4.6. U slučaju mjerenja dc otpornosti duž kristalografskih  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{a}^*$  smjerova zbog nehomogenog toka struje izvršena je numerička korekcija eksperimentalnih podataka [288]. Mjerenja dielektrične spektroskopije su provedena u temperaturnom intervalu 10-300 K i u pojasu frekvencija 40 Hz-10 MHz. Spektri kompleksne dielektrične funkcije su dobiveni pomoću Agilent 4294A i HP4284A analizatora impedancije s ac signalima 10 mV i 50 mV unutar kojih je odziv sustava bio linearan. Najbolji kontakti za električna transportna mjerenja i mjerenja dielektrične funkcije su dobiveni stavljanjem ugljikove paste direktno na površinu monokristala. Posebna pažnja je posvećena vanjskim efektima, osobito onim povezanim s kontaktnim otporima i površinskim kapacitetima [128]. Zbog toga su svi eksperimentalni podatci mjerenja dielektrične funkcije dobiveni iznad 60 K izostavljeni. Izostavljena su također i sva mjerenja provedena na uzorcima s kontaktima pripremljenim neparavanjem zlatnih podloga koja su pokazala značajne nelinearne efekte zbog velikih površinskih kapaciteta u cijelom temperaturnom području.

### 4.5.3 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

Uzorci  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> na kojima smo vršili mjerenja su monokristali pravilnog oblika i visoke kvalitete koje je sintetizirao D. Schweitzer s “Physikalisches Institut, Universität Stuttgart” iz Stuttgarta (Njemačka) standardnim elektrokristalizacijskim postupkom. Istaknuta površina monokristala je u pravilu kristalografska *ab* ravnina. Okomica na *ab* ravninu predstavlja kristalografski **c\*** smjer. Tipične dimenzije ovih kristala su  $3 \times 0.5 \times 0.07 \text{ mm}^3$  za **a**, **b**, odnosno **c\*** smjer.

Mjerenja dc otpornosti su provedena u temperaturnom intervalu 40-300 K duž sva tri kristalografska smjera. Mjerenje otpornosti duž **a** i **b** smjera je provedeno na dva različita monokristala koji su bili rezani tako da je struja puštana duž smjera najveće dimenzije monokristala. Mjerenje otpornosti duž **c\*** smjera okomitog na ET molekularne ravnine je provedeno u istoj geometriji kao i u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> za **a\*** smjer prikazanoj na slici 4.6. Uzorci su hlađeni sporo (2 K/h) da bi se izbjeglo mikroskopsko pucanje uzoraka koje izaziva ireverzibilne skokove u otporu. Hallov efekt je mjeren u geometriji **j** || **a**, **H** || **c\*** na više različitih monokristala. Kontakti su pripremljeni stavljanjem ugljikove paste direktno na površinu monokristala.

### 4.5.4 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Provedena su mjerenja dc otpornosti, magnetootpora, anizotropije magnetootpora, Hallvog efekta i magnetizacije na uzorcima manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> tri različite koncentracije  $x = 0.52$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$  u temperaturnom intervalu 70-300 K i u magnetskim poljima do 5 T. Uzorci su u obliku tankih filmova debljine 170 nm pripremljenih metalorganskom depozicijskom aerosol metodom (eng. metalorganic aerosol deposition technique) na izolatorsku MgO podlogu [289]. Uzorke je sintetizirao V. Moshnyaga s “Institute of Applied Physics, Academy of Sciences” u Kishinevu (Moldavija). Tipične dimenzije filmova su  $5 - 10 \times 1 \text{ mm}^2$ . Mjerenje magnetootpora i Hallvog efekta je provedeno u geometriji u kojoj je magnetsko polje okomito na smjer struje kao i na površinu filma. Mjerenje anizotropije magnetootpora je provedeno rotacijom uzorka od položaja u kojem je magnetsko polje okomito na smjer struje i na površinu filma do položaja u kojem je magnetsko polje paralelno smjeru struje i površini filma. Drugim riječima, provedena su mjerenja anizotropije transverznog i longitudinalnog magnetootpora. Kod električnih transportnih mjerenja su korištene dvije različite metode pripreme kontakata. 30  $\mu\text{m}$  debele zlatne žice pričvršćene su kod jedne metode direktnim stavljanjem srebrne paste na površinu filma, a kod druge stavljanjem srebrne paste na podloge pripremljene neparavanjem Cr i Au na površinu filma. Obje vrste pripreme kontakata su dale zadovoljavajuće vrijednosti kontaktnih otpora te međusobno konzistentne rezultate mjerenja.





## Poglavlje 5

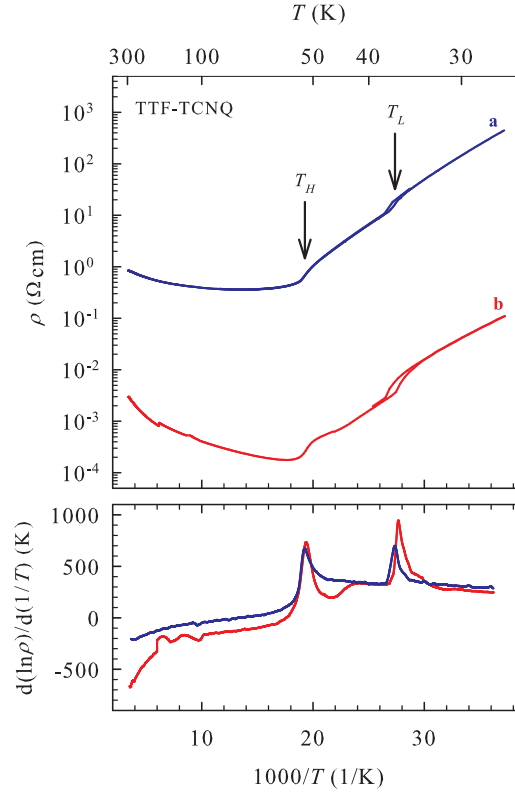
# Rezultati istraživanja TTF-TCNQ

### 5.1 Eksperimentalni rezultati

#### 5.1.1 Dc električni transport i magnetootpor

Gornji dio slike 5.1 prikazuje dc otpornu krivulju TTF-TCNQ duž kristalografskih smjerala **a** i **b** u temperaturnom području 30–300 K na dva monokristalna uzorka na kojima smo mjerili i Hallov efekt. Vrijednosti otpornosti na sobnoj temperaturi su  $\rho_a \approx 0.8 \text{ } \Omega\text{cm}$  i  $\rho_b \approx 0.003 \text{ } \Omega\text{cm}$  što je u skladu s prije objavljenim rezultatima [50]. Na visokim temperaturama uzorci pokazuju metalno ponašanje s tim da se minimalna vrijednost otpornosti u **a** smjeru postiže na  $\approx 71 \text{ K}$ , a u **b** smjeru na  $\approx 57 \text{ K}$ . Otporna krivulja duž oba kristalografska smjera na niskim temperaturama otkriva dva fazna prijelaza, jedan na  $T_H = 52 \text{ K}$  na kojem otpornost raste za otprilike faktor 2 i jedan na  $T_L = 36 \text{ K}$  oko kojeg otporna krivulja pokazuje histeretično ponašanje. Fazni prijelazi se lijepo vide u Arrheniusovom prikazu derivacije  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  na donjem dijelu slike 5.1. Ispod faznog prijelaza  $T_L$  derivacija postaje konstantna i poprima vrijednost oko 300 K za oba smjera što odgovara poluvodičkom ponašanju s energijskim procjepom  $\approx 0.025 \text{ eV}$  u skladu s prije objavljenim rezultatima [290].

Prethodna istraživanja transverzalnog magnetootpora [290] sa strujom u **b** smjeru i magnetskim poljem duž tri okomita kristalografska smjera **a**, **b** i **c\*** su pokazala da je magnetootpor TTF-TCNQ izotropan te da je ispod faznih prijelaza vrlo mali ( $< 1\%$ ) i negativan. Iznad faznih prijelaza magnetootpor postaje pozitivan s osjetno manjom vrijednosti od one u poluvodičkoj fazi te s porastom temperature ubrzo postaje približno jednak nuli. Ovakvo ponašanje magnetootpora je interpretirano kao posljedica cijepanja energijskih vrpca za dvije različite orijentacije spina u vanjskom magnetskom polju, a ne kao posljedica orbitalnog efekta. Slika 5.2 prikazuje naše rezultate mjerenja magnetootpora u novoj geometriji mjerenja koja



**Slika 5.1:** Otporna krivulja TTF-TCNQ duž kristalografskih smjerova **a** (plava linija) i **b** (crvena linija) i derivacija  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  u Arrheniusovom prikazu.  $T_L$  i  $T_H$  označavaju fazne prijelaze u stanje VGN na TTF, odnosno TCNQ lancu.

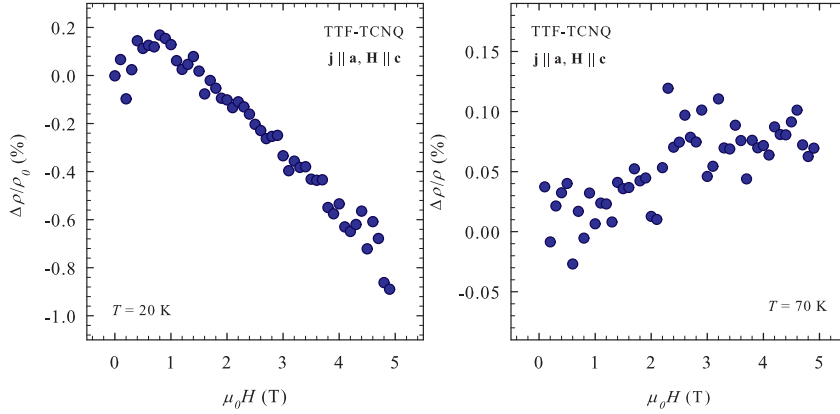
se do sada nije koristila: strujom u **a** smjeru i magnetskim poljem u **c\*** smjeru, **j**  $\parallel$  **a**, **H**  $\parallel$  **c\***. Kao što vidimo, magnetootpor na 20 K, što je poluvodička faza, ima vrijednost oko  $-1\%$ , a na 70 K, što je metalna faza, vrijednost oko  $0.1\%$  što je gotovo u granicama rezolucije eksperimenta. To je u skladu s prije spomenutim rezultatima [290] te daje dodatnu potvrdu izotropnosti magnetootpora i za novu geometriju mjerenja.

### 5.1.2 Hallov efekt

U teoriji vrpce za slučaj jedne vodljive vrpce i uz pretpostavku konstantnog relaksacijskog vremena  $\tau$  Hallov koeficijent  $R_H$  (definiran u odjeljku 4.3) je zadan izrazom

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (5.1)$$

gdje  $e$  ima iznos elementarnog naboja te je za šupljine pozitivan, a za elektrone negativan. Na taj način mjerenje Hallovog efekta omogućuje određivanje vrste nosioca naboja (elektroni ili šupljine) i njihove koncentracije  $n$ . Ukoliko relaksacijsko vrijeme nije konstantno, nego se



**Slika 5.2:** Magnetooppor TTF-TCNQ u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  u poluvodičkoj fazi na 20 K i u metalnoj fazi na 70 K.

mijenja po Fermijevoj površini, očekuje se povećana vrijednost  $R_H$  u skladu s izrazom

$$R_H = \frac{1}{ne} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (5.2)$$

što može biti indicacija prisutnosti nekog posebnog mehanizma raspršenja.  $R_H$  također ovisi i o topologiji Fermijeve površine. Tako se u slučaju kvazi-1D elektronskih vrpce očekuje smanjena vrijednost  $R_H$  u skladu s izrazom

$$R_H = \frac{1}{ne} \frac{k_F b / 2}{\text{tg}(k_F b / 2)} \quad (5.3)$$

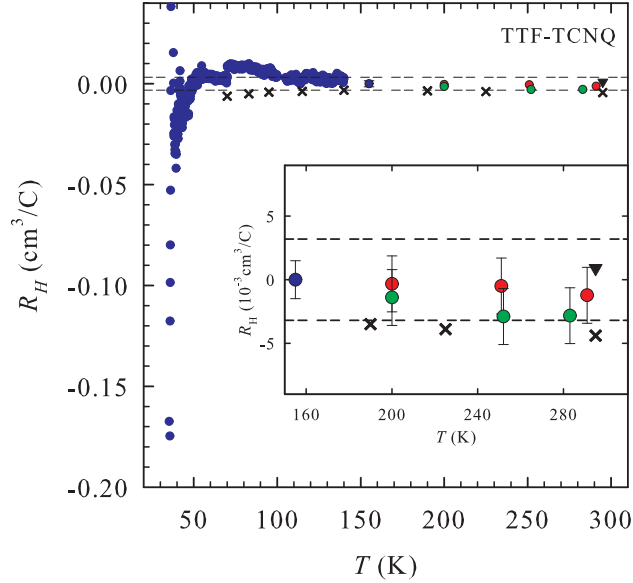
gdje je  $k_F$  Fermijev valni vektor, a  $b$  parametar kristalne rešetke duž najvodljivijeg smjera.

U slučaju dvije vodljive vrpce (ili dvije vrste nosioca naboja)  $R_H$  poprima složeniji oblik

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2} \quad (5.4)$$

gdje su  $n_h$  i  $\mu_h$  koncentracija, odnosno pokretljivost šupljina, a  $n_e$  i  $\mu_e$  koncentracija, odnosno pokretljivost elektrona. Primjećujemo da se izraz 5.4 svodi na izraz 5.1 ukoliko je koncentracija i/ili pokretljivost jedne vrste nosioca naboja puno veća od druge, što je čest slučaj kod dopiranih poluvodiča. U drugoj krajnosti, kod poluvodiča koji nisu dopirani ( $n_h = n_e$ ) i u slučaju da su čak i pokretljivosti obje vrste nosioca naboja jednake  $\mu_h = \mu_e$ , Hallov koeficijent će iščezavati.

Slika 5.3 prikazuje ovisnost  $R_H$  TTF-TCNQ o temperaturi u području  $30 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  za nekoliko uzoraka i tri različite geometrije mjerenja: a) geometriji u kojoj je mjereno Hallov efekt 1977. godine [31]  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ , b) geometriji u kojoj su izvedena mikrovalna mjerenja Hallove pokretljivosti 1977. godine [32]  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  i c) novoj geometriji koju smatramo optimalnom za mjerenje Hallovog efekta u TTF-TCNQ  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Na slici su radi usporedbe također prikazane i vrijednosti  $R_H$  iz 1977. godine. Crtkane linije predstavljaju izračunate vrijednosti  $R_H$  za 1D vrpce u prisutnosti samo jedne vrste nosioca naboja pomoću

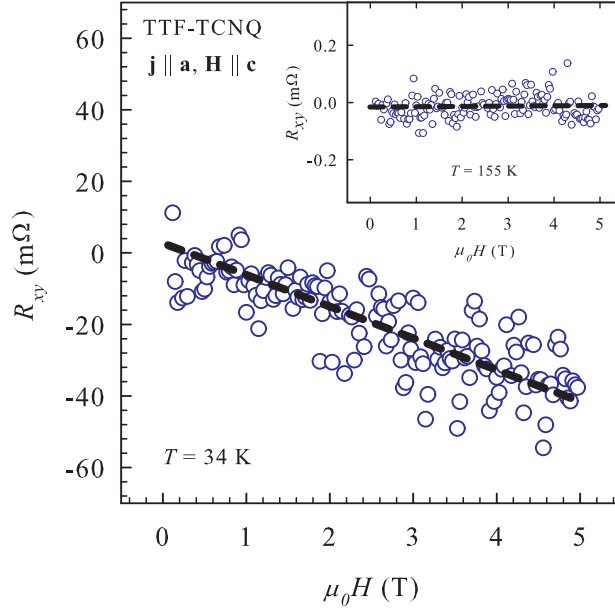


**Slika 5.3:** Ovisnost Hallovog koeficijenta  $R_H$  o temperaturi za  $30 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Plave točke prikazuju rezultate dobivene u geometriji koju smatramo optimalnom za mjerenje Hallovog efekta u TTF-TCNQ  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ ,  $H = 5 \text{ T}$ , a zelene i crvene točke rezultate dobivene u geometrijama iz 1977. godine  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ ,  $H = 9 \text{ T}$ , odnosno  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ ,  $H = 9 \text{ T}$ . Na slici su također prikazani i rezultati iz 1977. godine za geometriju  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  [32] (crni trokut) i geometriju  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$  [31] (crni križevi). Crtkane linije prikazuju izračunate vrijednosti  $R_H = \pm 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  za 1D vrpcu pomoću izraza 5.3. Umetak podrobnije prikazuje  $R_H(T)$  u temperaturnom području  $T > 150 \text{ K}$ .

izraza 5.3 ( $R_H = +3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  uz pretpostavku da samo šupljine na TTF lancu doprinose električnom transportu,  $R_H = -3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  uz pretpostavku da samo elektroni na TCNQ lancu doprinose električnom transportu). Umetak na slici 5.3 podrobnije prikazuje  $R_H(T)$  u temperaturnom području  $T > 150 \text{ K}$ .

Na umetku slike 5.3 se vidi da je u temperaturnom području  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$   $R_H \approx 0$  u svim mjerenim geometrijama.  $R_H$  je u tom temperaturnom području određen iz nagiba pravca u  $R_{xy}$ - $H$  grafu dobivenim mjerenjem otpora na Hallovim kontaktima u ovisnosti o magnetskom polju od  $-H_{max}$  do  $+H_{max}$  na fiksnoj temperaturi, a točke na umetku slike su određene kao srednje vrijednosti mjerenja na različitim Hallovim kontaktima na nekoliko uzoraka. Primjer  $R_{xy}$ - $H$  grafa je prikazan na umetku slike 5.4 za geometriju  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  na temperaturi  $155 \text{ K}$ .

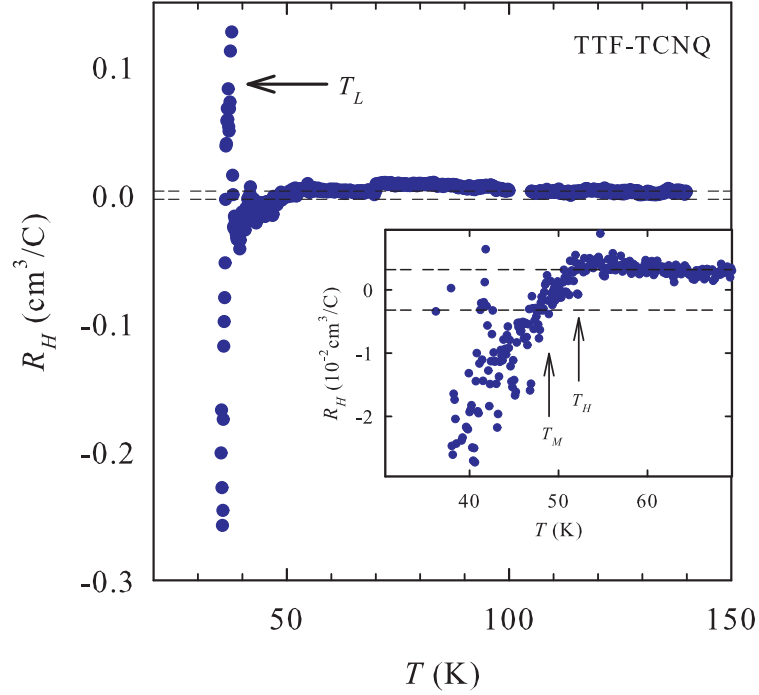
Na slici 5.3 su ispod  $150 \text{ K}$  prikazani podaci za  $R_H$  dobiveni samo u optimalnoj geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  iz mjerenja otpora na Hallovim kontaktima u ovisnosti o temperaturi, najprije u magnetskom polju  $-H_{max}$ , a zatim u magnetskom polju  $+H_{max}$ . Linearnost Hallovog efekta je testirana u cijelom temperaturnom području  $T < 150 \text{ K}$  u kojem je  $R_H \neq 0$ . Primjer  $R_{xy}$ -



**Slika 5.4:** Ovisnost Hallovo otpora  $R_{xy}$  o magnetskom polju monokristala TTF-TCNQ u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  u poluvodičkoj fazi na 34 K i u metalnoj fazi na 155 K (umetak). Prazni plavi krugovi predstavljaju eksperimentalne podatke, a crne crtkane linije linearne prilagodbe.

$H$  grafa je prikazan na slici 5.4 za temperaturu 34 K. U preostale dvije geometrije mjerenja eksperimentalni podatci su već na visokim temperaturama pokazivali veliko raspršenje, a ispod 150 K Hallov signal je postao nemjerljiv u skladu s diskusijom o ekvivalentnom izotropnom uzorku iz pododjeljka 4.5.1. Mjerenje u optimalnoj geometriji provedeno je na dva uzorka visoke kvalitete, a prikazani rezultati odnose se na onaj uzorak kod kojeg su Hallovi kontakti bili postavljeni točno jedan nasuprot drugog. To je doduše jedan od nužnih uvjeta pouzdanog mjerenja Hallovo efekta, no zbog izuzetno malih dimenzija u danoj geometriji i poprilično teško izvedivo. Kao što vidimo, u temperaturnom području iznad faznih prijelaza, tj. u metalnoj fazi za  $100 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$  naša mjerenja pokazuju da je  $R_H$  blago pozitivan za razliku od mjerenja Hallovo efekta iz 1977. godine koji je na svim temperaturama ukazivao na negativnu vrijednost  $R_H$ . U području faznih prijelaza i ispod njih gdje do sada u literaturi nisu postajali eksperimentalni podatci, naša mjerenja pokazuju da  $R_H$  mijenja predznak te da u poluvodičkoj fazi postaje negativan. Isto ponašanje je kvalitativno potvrđeno i na drugom uzorku kod kojeg Hallovi kontakti nisu bili postavljeni točno jedan nasuprot drugog.

Najvažniji rezultat ovog istraživanja je da je  $R_H \approx 0$  na visokim temperaturama te da su u niskotemperaturnom području po prvi put detektirana sva tri fazna prijelaza mjerenjem Hallovo efekta. To se lijepo vidi na slici 5.5 koja zajedno s umetkom detaljno prikazuje ovisnost  $R_H(T)$  u području oko faznih prijelaza. Kao što vidimo,  $R_H(T)$  na faznom prijelazu  $T_H$  prolazi kroz blagi maksimum, oko temperature  $T_M$  mijenja predznak iz pozitivnog u negativni te na faznom prijelazu  $T_L$  pokazuje snažnu temperaturnu ovisnost (oštri “šiljak”) i



**Slika 5.5:** *Hallov koeficijent  $R_H(T)$  u TTF-TCNQ u ovisnosti o temperaturi za  $30 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$  u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Izraženi maksimum u  $R_H(T)$  označava fazni prijelaz  $T_L = 38 \text{ K}$ . Umetak prikazuje temperaturni interval oko faznih prijelaza  $T_H = 54 \text{ K}$  i  $T_M = 49 \text{ K}$ . Crtkane linije odgovaraju izračunatim vrijednostima  $R_H = \pm 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  za 1D vrpcu pomoću izraza 5.3.*

prema nižim temperaturama postaje sve negativniji.

## 5.2 Diskusija

Jedan od primarnih ciljeva našeg istraživanja TTF-TCNQ je bio odrediti koncentraciju i vrstu dominantnih nosioca naboja u metalnoj fazi mjerenjem Hallovog efekta na nedavno sintetiziranim monokristalima te provjeriti eventualnu ovisnost  $R_H$  o geometriji mjerenja i na taj način razriješiti nekonzistentne rezultate iz 1977. godine. Drugi cilj je bio istražiti ponašanje  $R_H$  u području oko faznih prijelaza što bi moglo dati novi eksperimentalni dokaz o sukcesivnom razvijanju VGN najprije na TCNQ, a zatim na TTF lancu. Stoga ćemo u sljedećim odlomcima posebno diskutirati ponašanje  $R_H$  u visokotemperaturnom ( $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) i niskotemperaturnom području ( $30 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ ).

Činjenica da je u visokotemperaturnom području  $R_H \approx 0$  u svim mjerenim geometrijama ne potvrđuje ni dominaciju elektrona niti dominaciju šupljina u električnim transportnim svojstvima, nego ukazuje na mogućnost kompenzacije elektronskog i šupljinskog doprinosa u

$R_H$  (relacija 5.4), tj. na podjednaki doprinos TTF i TCNQ lanaca vodljivosti. Naši rezultati na visokim temperaturama također isključuju mogućnost ovisnosti Hallovog efekta o geometriji mjerenja što je bilo jedno od mogućih objašnjenja nekonzistentnosti rezultata iz 1977. godine. Ipak, razlike između starih rezultata kao i između naših i starih rezultata mogu biti posljedica različite kvalitete uzoraka, što je sada teško provjeriti, ali se ne može isključiti.

Mali pozitivni  $R_H$  u temperaturnom području  $54 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ , suprotno od rezultata Hallovog efekta iz 1977. godine, ukazuje na mogućnost dominacije šupljina, odnosno TTF lanaca u električnom transportu. Kako iznos  $R_H$  u tom području ne prelazi vrijednosti izračunate na temelju teorije vrpce ne možemo donositi zaključke o prisutnosti Luttingerove tekućine, tj. o strogo 1D prirodi sustava kao što je slučaj kod  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  [77]. S druge strane, naši rezultati se slažu s  $^{13}\text{C}$  NMR mjerenjima [64] koja su pokazala da ispod 150 K počinje značajna redukcija u gustoći stanja na TCNQ lancu. To je posljedica otvaranja pseudoprocjepa uslijed fluktuacija VGN što dovodi do smanjenja koncentracije slobodnih elektrona, a time i do pozitivne vrijednosti  $R_H$ . Blagi porast  $R_H$  između 100 K i 54 K može se pripisati predprijelaznom ponašanju.

$R_H(T)$  u temperaturnom području  $38 \text{ K} < T < 54 \text{ K}$ , suprotno očekivanjima, nije pokazao dominaciju šupljina na TTF lancu u električnom transportu kao posljedicu otvaranja energijskog procjepa na TCNQ lancu. Umjesto toga, uočeno smanjivanje  $R_H$  ispod  $T_H$  te promjena predznaka na  $T_M$  pokazuju da obje vrste nosioca naboja daju doprinos električnim transportnim svojstvima u tom temperaturnom području. Ovakvo neobično ponašanje  $R_H(T)$  može biti posljedica značajnih elektronskih korelacija, za koje postoje eksperimentalni dokazi [30, 49, 73, 74], zbog čega je jednostavna teorija vrpce vjerojatno neprikladna. Oštri “šiljak” u  $R_H(T)$  na temperaturi  $T_L$  koja označava fazni prijelaz prvog reda u osnovno izolatorsko stanje dobro je poznata karakteristika u poluvodičima [291]. Naime, u blizini prijelaza u izolatorsko stanje, fluktuacije uzrokuju pojavu obje vrste nosioca naboja s općenito različitom temperaturnom ovisnosti njihovih koncentracija i pokretljivosti pa u tom području galvanomagnetski efekti mogu pokazati neobično snažne temperaturne ovisnosti. Ispod faznih prijelaza  $R_H(T)$  je negativan, a njegova vrijednost eksponencijalno raste s vrijednošću energijskog procjepa koja odgovara otpornosti što je karakteristika poluvodičkog ponašanja.

## 5.3 Zaključak

Činjenica da je iznad 150 K  $R_H(T) \approx 0$  za tri različite geometrije mjerenja ukazuje, suprotno dosadašnjim uvjerenjima, na podjednaki doprinos TTF i TCNQ lanaca električnom transportu te na neovisnost Hallovog efekta o geometriji mjerenja. Mjerenja u posve novoj geometriji, koju smatramo optimalnom za mjerenje Hallovog efekta u TTF-TCNQ, pokazala su da je  $R_H(T)$  između 100 i 150 K blago pozitivan što ukazuje na dominaciju šupljina u električnom transportu, a porast  $R_H(T)$  od 100 K do faznog prijelaza  $T_H = 54 \text{ K}$  na predprijelazno ponašanje. Mjerenjima Hallovog efekta u novoj geometriji su također po prvi put detektirana sva tri fazna prijelaza u TTF-TCNQ: maksimum  $R_H(T)$  oko faznog prijelaza



$T_H$ , promjena predznaka  $R_H(T)$  na faznom prijelazu  $T_M$  i snažna temperaturna ovisnost (“šiljak”) oko  $T_L$  koja označava fazni prijelaz prvog reda prema osnovnom izolatorskom stanju [292]. Ispod  $T_L$   $R_H(T)$  eksponencijalno raste s vrijednošću energijskog procjepa koja odgovara otpornosti u skladu s očekivanjem.

Mjerenja Hallovog efekta usprkos našim očekivanjima nisu pokazala dominaciju šupljina u temperaturnom području  $T_L < T < T_H$ . Maksimum  $R_H(T)$  na  $T_H$  te promjena predznaka na  $T_M$  pokazuje da u tom temperaturnom području obje vrste nosioca naboja doprinose električnom transportu.

## Poglavlje 6

# Rezultati istraživanja BEDT-TTF familije spojeva

### 6.1 Eksperimentalni rezultati

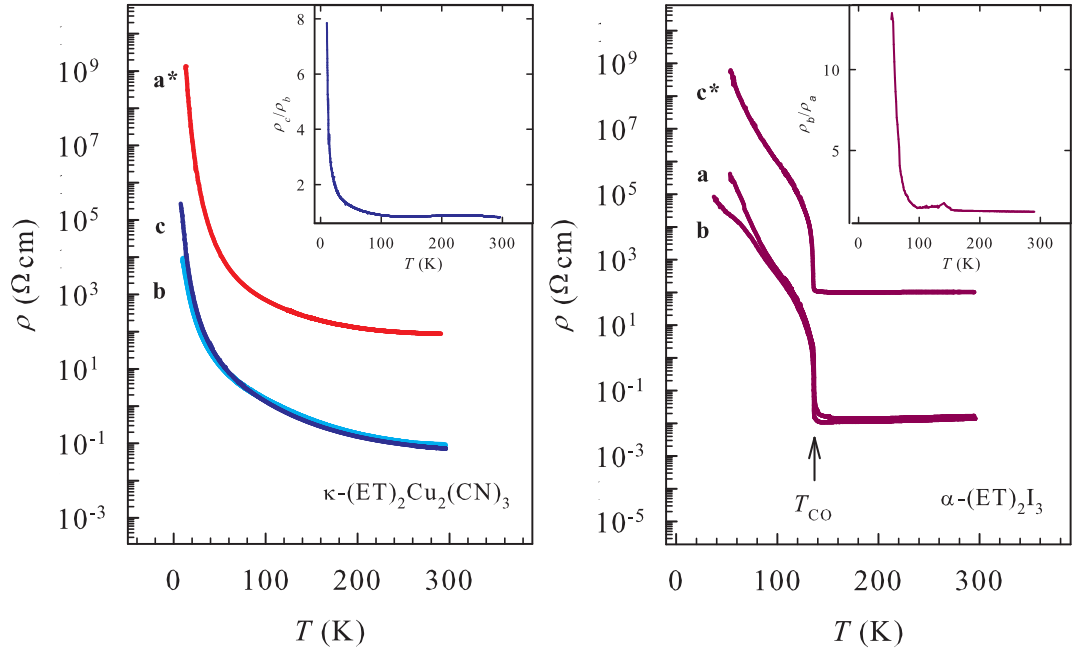
#### 6.1.1 Dc električni transport i magnetootpor

Na slici 6.1 su prikazane dc otporne krivulje  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> za tri međusobno okomita kristalografska smjera, dva koja su paralelna ET molekularnim ravninama i jednog koji je okomit na njih. Mjerenja dc otpornosti provedena su na više vrlo kvalitetnih monokristala koji su u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> sintetizirani u različito vrijeme i na drugačiji način [287]. Tri različite serije uzoraka  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> korištene u ovom radu označit ćemo s sA, sB i sC. Vrijednost otpornosti na sobnoj temperaturi duž kristalografskog smjera okomitog na ET ravnine, u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> **a\***, a u slučaju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> **c\*** smjera, je 3 do 4 reda veličine veća od vrijednosti otpornosti dvaju smjerova paralelnih ET ravninama što je u skladu s kvazi-2D naravi elektronskih vrpca u oba spoja. Otpornosti dvaju međusobno okomitih smjerova paralelnih ET ravninama su kod oba spoja vrlo bliske i u skladu su s prije objavljenim rezultatima [128, 293] (tablica 6.1). Anizotropije unutar ET ravnina,  $\rho_c/\rho_b$  kod  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> te  $\rho_b/\rho_a$  kod  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> se snižavanjem temperature blago mijenjaju, dok ispod 100 K ta promjena postaje izraženija (umetci na slici 6.1).

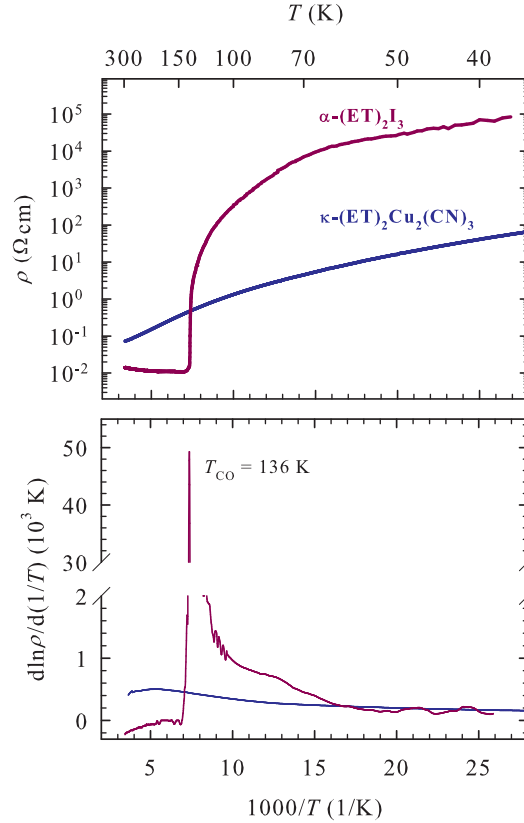
Otporne krivulje dvaju spojeva na slici 6.1 duž sva tri smjera su vidljivo različite.  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> duž sva tri smjera pokazuje izolatorsko ponašanje bez naznaka faznih prijelaza u cijelom temperaturnom intervalu 10 K < T < 300 K što je u skladu s izolatorskom fazom u faznom dijagramu na slici 2.20. S druge strane,  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> duž sva tri smjera na visokim temperaturama pokazuje metalno, a na niskim izolatorsko ponašanje s jasno vidljivom temperaturom faznog prijelaza  $T_{CO} = 136$  K što prema faznom dijagramu na slici 2.18 odgovara polumetal-izolatorskom prijelazu u stanje uređenja naboja (CO). Razlika električnih

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$		$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$	
$\rho_c$	74 m $\Omega\text{cm}$	$\rho_b$	14 m $\Omega\text{cm}$
$\rho_b$	89 m $\Omega\text{cm}$	$\rho_a$	17 m $\Omega\text{cm}$
$\rho_{a^*}$	88 $\Omega\text{cm}$	$\rho_{c^*}$	102 $\Omega\text{cm}$

**Tablica 6.1:** Vrijednosti otpornosti  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  i  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  na sobnoj temperaturi za tri okomita kristalografska smjera. Podatci za kristalografske smjerove **b** i **c** kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  odnose se na uzorak iz serije sC, a podatak za kristalografski smjer **a\*** na uzorak iz serije sB.



**Slika 6.1:** Ovisnost otpornosti  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  (lijevi panel) i  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  (ljubičaste linije, desni panel) o temperaturi duž tri okomita kristalografska smjera. Kristalografski smjerovi **b** i **c** su kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  mjereni na uzorku iz serije sC (svijetloplava, odnosno plava linija), a kristalografski smjer **a\*** na uzorku iz serije sB (crvena linija).  $T_{CO}$  označava temperaturu CO prijelaza. Umetci prikazuju ovisnost anizotropije o temperaturi unutar ET ravnina,  $\rho_c/\rho_b$  za  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  te  $\rho_b/\rho_a$  za  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ .

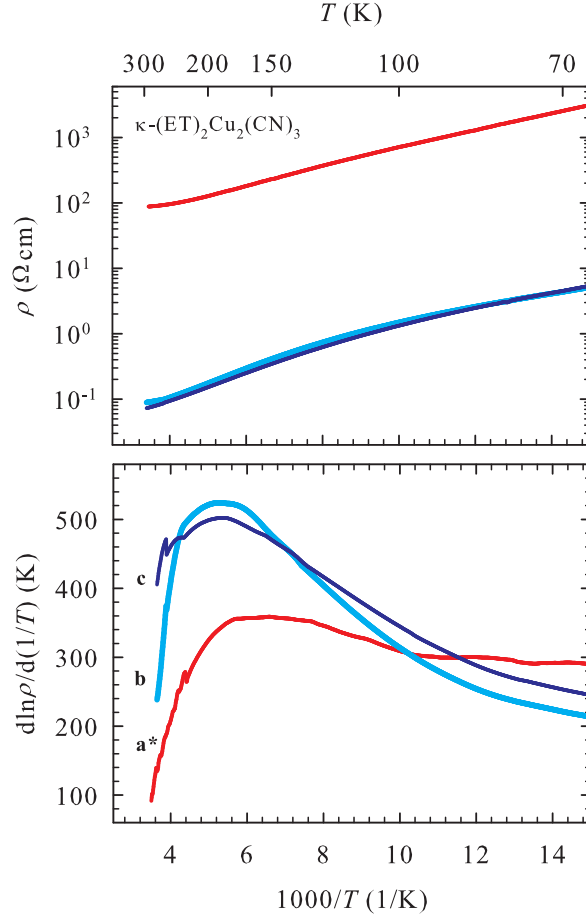


**Slika 6.2:** Otporne krivulje  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  iz sC serije uzoraka i  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  (gornji panel) te odgovarajuće derivacije  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  u Arrheniusovom prikazu (donji panel). Prikazana su samo mjerenja duž najvodljivijih kristalografskih smjerova, u slučaju  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  c smjera (plava linija), a u slučaju  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  b smjera (ljubičasta linija).  $T_{CO}$  označava temperaturu CO prijelaza.

transportnih svojstava dvaju spojeva još se jasnije vidi na slici 6.2 koja daje Arrheniusov prikaz otpornosti  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  i  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  duž najvodljivijih smjerova s odgovarajućom derivacijom  $d(\ln\rho)/d(1/T)$ . Oštrina maksimuma u derivaciji kod  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  očiti je pokazatelj prisutnosti polumetal-izolatorskog prijelaza.

Iako ne pokazuje prisustvo faznih prijelaza, otporna krivulja  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  pokazuje anomalno ponašanje u temperaturnom području između 150 i 200 K što se može vidjeti ako se podaci za  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  sa slike 6.2 prikažu na drugačijoj skali. To je učinjeno na slici 6.3 gdje su također dodana i mjerenja za preostala dva kristalografska smjera. Kao što vidimo, u sva tri okomita kristalografska smjera derivacija  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  u temperaturnom intervalu između 150 i 200 K pokazuje maksimum u Arrheniusovom prikazu. Prisjetimo se da su prethodna istraživanja na sličnim temperaturama također otkrila različite anomalije, npr. promjene u  $^1\text{H-NMR}$  relaksaciji oko 200 K [108] ili termosnazi oko 150 K [36].

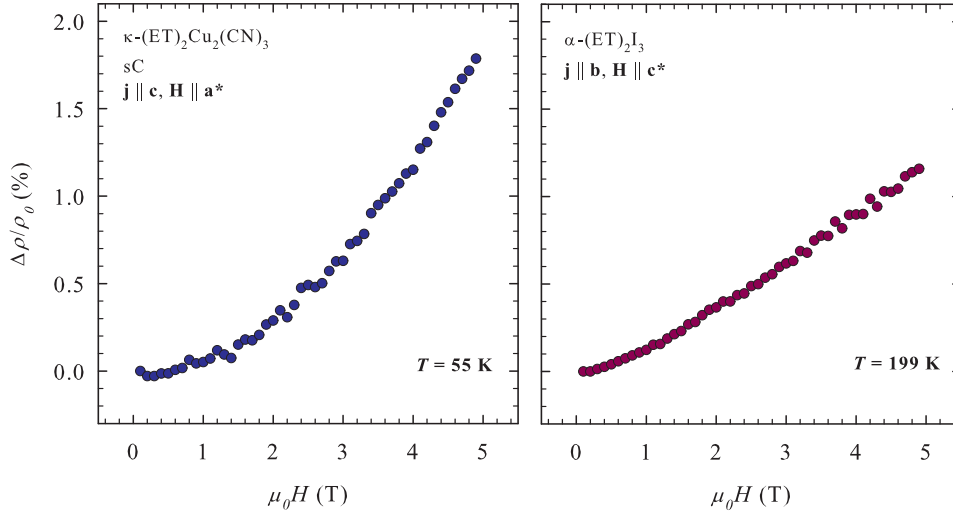
Mjerenja magnetootpora su za oba spoja provedena u dvije različite geometrije, a u slučaju  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  i za dvije različite serije uzoraka sA i sC. Ova mjerenja su se pokazala



**Slika 6.3:** Arrheniusov prikaz otporne krivulje  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  duž triju okomitih kristalografskih smjerova (gornji panel) te odgovarajućih derivacija  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  (donji panel). Kristalografski smjerovi **b** (svijetloplava linija) i **c** (plava linija) odnose se na uzorak iz serije *sC*, a kristalografski smjer **a\*** na uzorak iz serije *sB* (crvena linija).

izuzetno zahtjevnim zbog signala čija je vrijednost često bila ispod rezolucije eksperimenta. Magneto otpor  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  uspjeli smo detektirati samo na temperaturama ispod 100 K. On je za obje serije te za obje geometrije mjerenja,  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$  i  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$ , po iznosu mali (u magnetskom polju 5 T je manji od 2 %) i pozitivan. S druge strane, magneto otpor  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  smo uspjeli detektirati samo na visokim temperaturama, tj. u polumetalnoj fazi. Kao i kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , magneto otpor  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  je za obje geometrije mjerenja,  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  i  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ , po iznosu mali (u magnetskom polju 5 T manji od 1 %) i pozitivan što je dobro poznata karakteristika konvencionalnih metala [291].

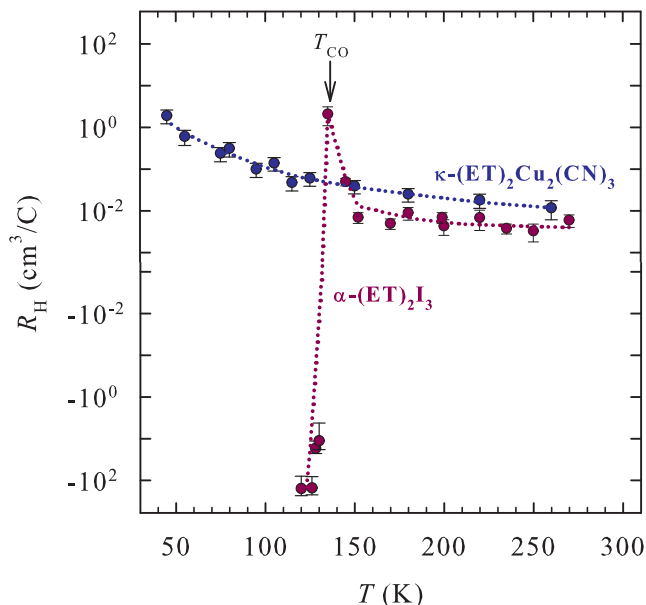
Primjeri magneto otpora su prikazani na slici 6.4, za  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  na  $T = 55$  K i za  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  na  $T = 199$  K. Vrijednosti magneto otpora su izračunate pomoću definicijske relacije 4.7, a odnose se na geometrije u kojima se struja pušta duž najvodljivijeg smjera, a magnetsko polje je paralelno najmanje vodljivom smjeru.



**Slika 6.4:** Magnetootpor uzorka  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  iz serije sC (puni plavi krugovi) i  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  (puni ljubičasti krugovi) na dvije reprezentativne temperature  $T = 55$  K za  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  i  $T = 199$  K za  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  u geometriji u kojoj je magnetsko polje okomito na smjer struje. U oba slučaja struja se pušta duž najvodljivijeg smjera, a magnetsko polje je paralelno najmanje vodljivoj smjeru.

### 6.1.2 Hallov efekt

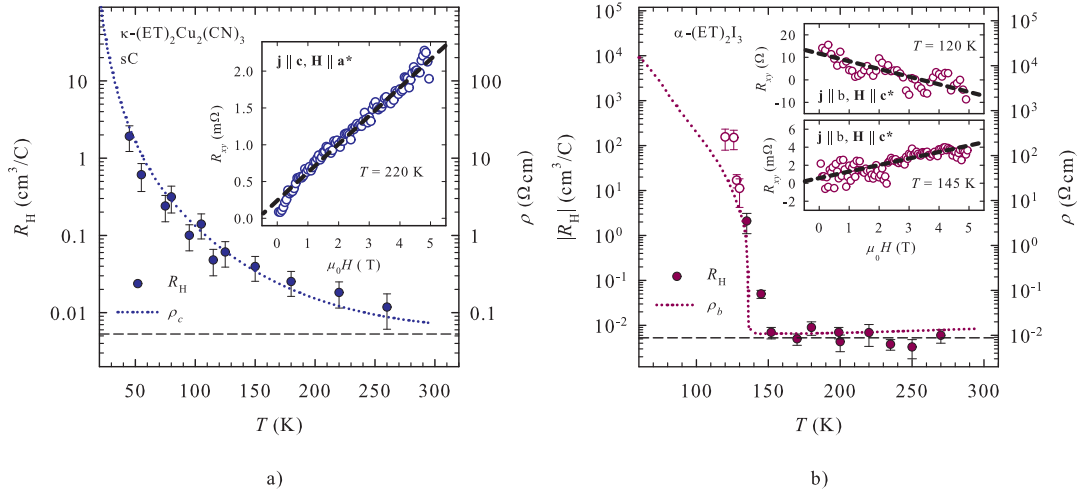
Mjerenja Hallovog efekta su za oba spoja,  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  i  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , provedena u geometriji u kojoj je struja okomita na magnetsko polje. Također, u oba slučaja struja je bila paralelna smjeru najveće vodljivosti, a magnetsko polje smjeru najmanje vodljivosti. Napomenimo da rezultati mjerenja Hallovog efekta u  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  dosada u literaturi ne postoje, dok u slučaju  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  postoje samo mjerenja Hallovog efekta pod tlakom [134]. Naša mjerenja Hallovog efekta su u slučaju  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  provedena na dvije različite serije uzoraka, sA i sC, u temperaturnom intervalu  $45$  K  $< T < 260$  K i u magnetskim poljima do 5 T. Mjerenja Hallovog efekta u slučaju  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  provedena su u temperaturnom intervalu  $120$  K  $< T < 270$  K na nekoliko uzoraka također u magnetskim poljima do 5 T. Mjerenje Hallovog efekta na nižim temperaturama nije bilo moguće zbog velikih vrijednosti otpora kao i njegove eksponencijalne temperaturne ovisnosti. Rezultati mjerenja su za oba spoja prikazani na slici 6.5. Kao što vidimo, Hallov koeficijent  $R_H$  kod  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  je pozitivan što se i očekuje na temelju poznatog prijenosa naboja te monotono raste snižavanjem temperature za oko dva reda veličine.  $R_H$  kod  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  je na visokim temperaturama pozitivan što je također u skladu s poznatim prijenosom naboja i praktički neovisan o temperaturi što je u skladu s njegovim polumetalnim svojstvima, a na temperaturi CO prijelaza pokazuje oštri maksimum te potom i promjenu predznaka. Prisjetimo se da su u području oko faznih prijelaza promjena predznaka i oštri maksimum u  $R_H(T)$  uočeni i kod TTF-TCNQ (slika 5.5), a neka ranija istraživanja su pokazala slično ponašanje u  $R_H(T)$  na CO prijelazu kod spoja (TMTTF) $_2$ AsF $_6$  [77].



**Slika 6.5:** Ovisnost Hallovoeg koeficijenta  $R_H$  o temperaturi za uzorak  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije *sC* (puni plavi krugovi) i  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  (puni ljubičasti krugovi) u geometriji u kojoj se struja pušta duž najvodljivijeg smjera, a magnetsko polje je paralelno najmanje vodljivom smjeru. Crtkane linije služe kao vodiči za oko (eng. guide for the eye).  $T_{CO}$  označava temperaturu CO prijelaza.

Slika 6.6 a) prikazuje podatke  $R_H(T)$  sa slike 6.5 za  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  zajedno s otpornom krivuljom duž najvodljivijeg **c** smjera. Hallov otpor  $R_{xy}$  je bio linearan u magnetskom polju do 5 T u cijelom temperaturnom području, a vrijednost Hallovoeg koeficijenta je dobivena iz nagiba pravca u  $R_{xy}\text{-}H$  grafu dobivenim antisimetrizacijom podataka dobivenih mjerenjem otpora na Hallovim kontaktima u ovisnosti o magnetskom polju od  $-H_{max}$  do  $+H_{max}$  na fiksnoj temperaturi. Primjer  $R_{xy}\text{-}H$  grafa nakon antisimetrizacije je prikazan na umetku slike 6.6 a) za temperaturu  $T = 220$  K. Raspršenje točaka na  $R_{xy}\text{-}H$  grafu je uglavnom posljedica temperaturnih fluktuacija do kojih dolazi prilikom stabilizacije temperature i predstavlja glavni izvor standardne devijacije mjerenja  $R_H$  koja je naznačena za svaku točku na slici 6.6. Vidimo da je temperaturno ponašanje  $R_H$  slično temperaturnom ponašanju otpornosti što je karakteristično za konvencionalne poluvodiče [291]. Na visokim temperaturama se vrijednost  $R_H$  približava vrijednosti izračunatoj pomoću relacije  $R_H = 1/ne$  koja vrijedi u slučaju jednostavne teorije vrpce (crna crtkana linija na slici 6.6 a)). Koncentracija vodljivih elektrona  $n$  u toj relaciji se dobiva na temelju poznatog prijenosa naboja i volumena jedinične ćelije (tablica 2.3).

Na slici 6.6 b) su prikazane apsolutne vrijednosti  $R_H(T)$  sa slike 6.5 za  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  zajedno s njegovom otpornom krivuljom duž najvodljivijeg **b** smjera. Hallov otpor  $R_{xy}$  je kao i kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  linearan u magnetskom polju do 5 T u cijelom temperaturnom području, a vrijednost  $R_H$  je dobivena iz nagiba pravca u  $R_{xy}\text{-}H$  grafovima kakvi su prikazani na umetku.



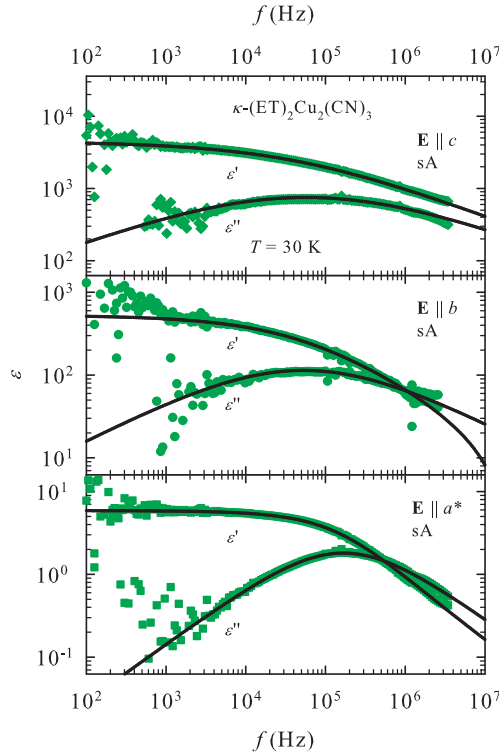
**Slika 6.6:** a) Ovisnost Hallovog koeficijenta  $R_H$  o temperaturi za uzorak  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sC u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$  (plave točke). Crtkana plava linija prikazuje ovisnost otpornosti duž  $\mathbf{c}$  smjera mjerenu na istom uzorku. b) Ovisnost apsolutne vrijednosti  $R_H$  o temperaturi za uzorak  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Puni ljubičasti krugovi prikazuju pozitivne, a prazni ljubičasti krugovi negativne vrijednosti  $R_H$ . Crtkana ljubičasta linija prikazuje ovisnost otpornosti duž  $\mathbf{b}$  smjera mjerenu na istom uzorku. Crtkane crne linije na obje slike predstavljaju izračunate vrijednosti Hallovog koeficijenta  $R_H = 1/ne$ . Umetci prikazuju ovisnost Hallovog otpora  $R_{xy}$  o magnetskom polju na fiksnoj temperaturi. Crtkane crne linije na umetcima prikazuju odgovarajuće linearne prilagodbe.

Primjećujemo da se na visokim temperaturama vrijednost  $R_H$  u granicama pogreške dobro slaže s vrijednosti izračunatoj pomoću relacije  $R_H = 1/ne$  koja vrijedi u slučaju jednostavne teorije vrpce (crna crtkana linija na slici 6.6 b)). Koncentracija vodljivih elektrona  $n$  u toj relaciji je kao i kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  dobivena na temelju poznatog prijenosa naboja i volumena jedinične ćelije (tablica 2.2). U blizini CO prijelaza i ispod njega apsolutna vrijednost  $R_H$  naglo raste te unatoč uskom temperaturnom intervalu i velikom raspršenju pri mjerenju različitih uzoraka možemo prihvatiti kao mogućnost da  $R_H(T)$  kvalitativno prati otpornu krivulju.

### 6.1.3 Dielektrična funkcija

Mjerenja dielektrične funkcije  $\varepsilon$  su provedena duž sva tri okomita kristalografska smjera  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  i na dvije različite serije uzoraka  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  sA i sB u temperaturnom intervalu  $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  te u području frekvencija  $40 \text{ Hz} - 10 \text{ MHz}$ . Primjer tipičnog spektra realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$  je za sva tri kristalografska smjera prikazan na slici 6.7 za uzorak iz serije sA na temperaturi  $T = 30 \text{ K}$ . Prikazani spektar pokazuje karakteristike relaksacijskog tipa dielektričnog odgovora kod kojeg s povećanjem





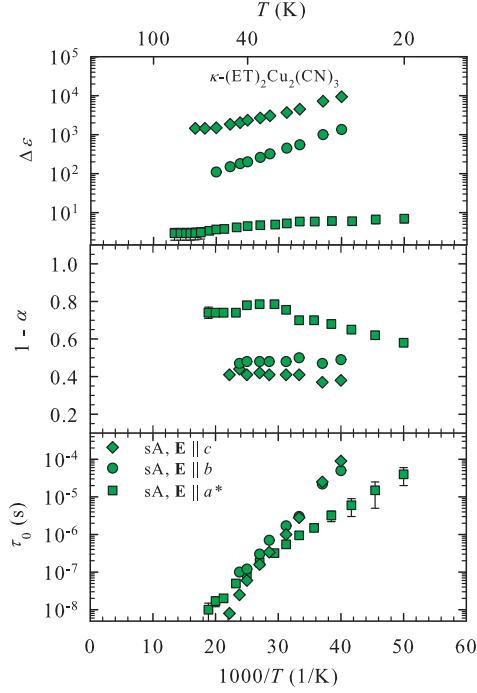
**Slika 6.7:** Dvostruki logaritamski prikaz frekventne ovisnosti realnog ( $\epsilon'$ ) i imaginarnog ( $\epsilon''$ ) dijela dielektrične funkcije monokristala  $\kappa$ -( $ET$ ) $_2$  $Cu_2(CN)_3$  iz serije  $sA$ . Prikazani podatci odnose se na temperaturu  $T = 30$  K i kristalografske smjerove **c** (gornji panel), **b** (srednji panel) i **a\*** (donji panel). Pune crne linije označavaju prilagodbe na Cole-Cole funkciju (relacija 6.1).

frekvencije nakon platoa slijedi smanjenje realnog dijela dielektrične funkcije  $\epsilon'$  što pak prema Kramers-Kronigovim relacijama uzrokuje zvonoliki oblik imaginarnog dijela dielektrične funkcije  $\epsilon''$  u dvostrukom logaritamskom prikazu. Ovakva dielektrična funkcija se može prilagoditi na Cole-Cole funkciju:

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_{\text{HF}} = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (6.1)$$

koja se često koristi za opis dielektričnog odgovora u neuređenim sustavima [19, 294].  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_{\text{HF}}$  u toj relaciji predstavlja dielektričnu jakost pobuđenja definiranu kao razliku između statičke  $\epsilon_0$  i visokofrekventne  $\epsilon_{\text{HF}}$  dielektrične konstante.  $\omega$  označava kutnu frekvenciju, a  $\tau_0$  srednje relaksacijsko vrijeme. Parametar  $1 - \alpha$  opisuje simetrično proširenje distribucijske funkcije relaksacijskih vremena koje je posljedica nereda u sustavu. Iskustvo je pokazalo da su u sustavima s većim neredom dielektrična pobuđenja šira, tj. da je vrijednost parametra  $1 - \alpha$  manja.

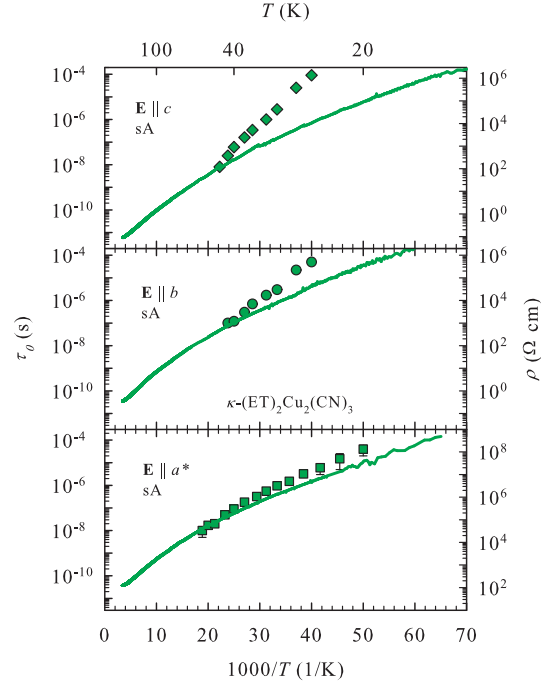
Prilagođavanje eksperimentalnih podataka  $\epsilon(\omega)$  na Cole-Cole funkciju 6.1 za svaku temperaturu omogućuje određivanje parametara  $\Delta\epsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  koji opisuju visinu, položaj i širinu pobuđenja. Ovisnost parametara  $\Delta\epsilon$ ,  $\tau_0$  i  $1 - \alpha$  o temperaturi prikazana je na slici



**Slika 6.8:** Dielektrična jakost  $\Delta\varepsilon$  (gornji panel), distribucija relaksacijskih vremena  $1 - \alpha$  (srednji panel) i srednje relaksacijsko vrijeme  $\tau_0$  (donji panel) monokristala  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sA kao funkcija inverzne temperature. Rombovi, krugovi i kvadrati se odnose na kristalografske smjerove **c**, **b**, odnosno **a\***. Iznad 50 K dielektrično pobuđenje je izvan frekventnog prozora pa se može odrediti samo parametar  $\Delta\varepsilon$ .

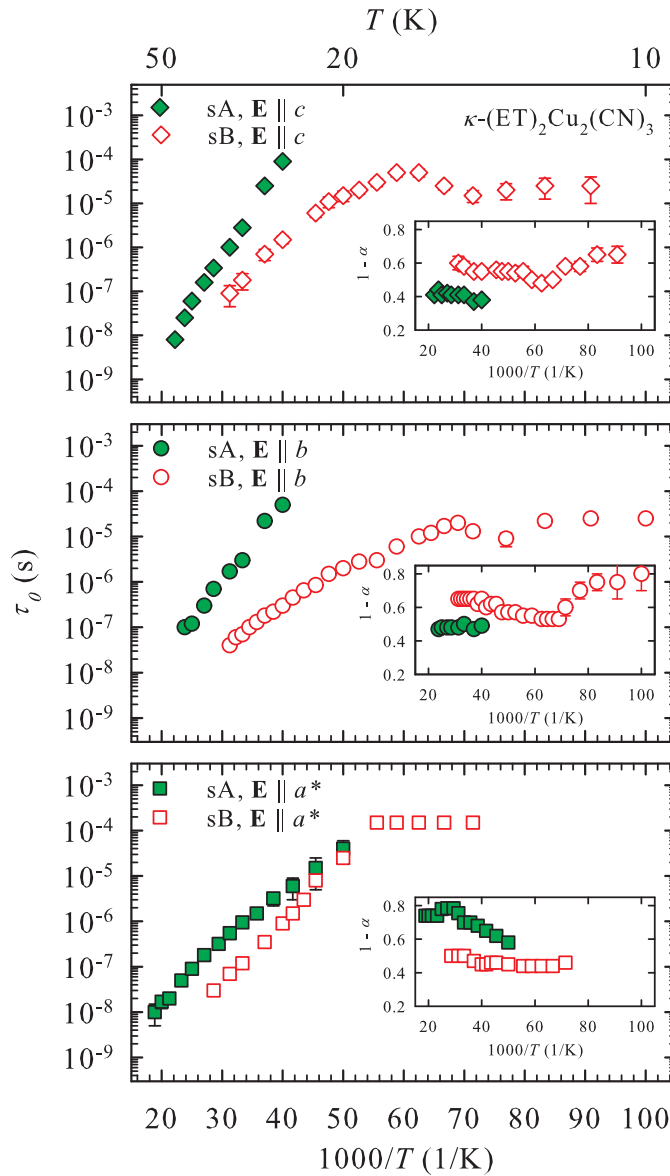
6.8 za isti uzorak  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sA te za sva tri kristalografska smjera. Podatci iznad 60 K nisu prikazani jer su kod njih uočeni značajni vanjski efekti, posebno utjecaji kontaktnih otpora i površinskih kapaciteta. Vidimo da su vrijednosti dielektričnih jakosti duž smjerova paralelnih vodljivim ET ravninama **b** i **c** reda veličine  $10^2 - 10^4$  što je znatno više od tipičnih vrijednosti za konvencionalne poluvodiče. Dielektrična jakost  $\Delta\varepsilon$  u smjeru okomitom na vodljive ET ravnine ja daleko manja i iznosi samo oko 10 ili manje što je u okviru tipičnih vrijednosti za konvencionalne poluvodiče [282].

Vrijednost parametra  $1 - \alpha \approx 0.45$  za dva smjera paralelna vodljivim ET ravninama pokazuje da je dielektrična relaksacija kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  znatno šira nego kod sustava s VGN [19] ili CO, npr. u  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  gdje je  $1 - \alpha \approx 0.7$  [128], što je indicacija velike nehomogenosti, tj. nereda u sustavu. U smjeru okomitom na vodljive ET ravnine **a\*** je na visokim temperaturama  $1 - \alpha \approx 0.75$  što pokazuje da je dielektrična relaksacija ondje znatno uža od one u paralelnim smjerovima. Ipak, snižavanjem temperature dolazi do značajnog širenja dielektričnog pobuđenja u tom smjeru tako da na  $T = 20$  K parametar  $1 - \alpha$  iznosi samo oko 0.55. Ovakvo ponašanje parametra  $1 - \alpha$  je tipično za relaksorske ferroelektrike te se smatra potpisom kooperativnog gibanja i staklastog zamrzavanja [295].

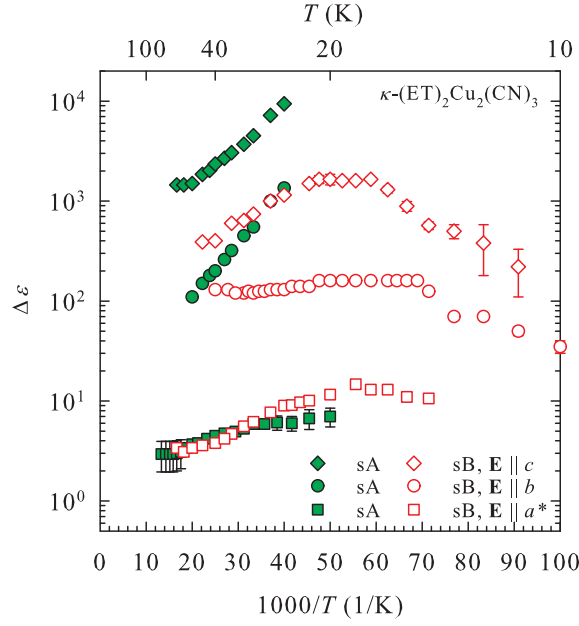


**Slika 6.9:** Temperaturno ponašanje srednjeg relaksacijskog vremena  $\tau_0$  (zeleni simboli, lijeva os) i dc otpornosti (pune zelene linije, desna os) monokristala  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sA. Rombovi, krugovi i kvadrati se odnose na kristalografski **c** (gornji panel), **b** (srednji panel), odnosno **a\*** smjer (donji panel).

Drugo svojstvo koje na to ukazuje je temperaturna ovisnost  $\tau_0$  koja pokazuje značajno odstupanje od temperaturne ovisnosti odgovarajuće dc otpornosti što je prikazano na slici 6.9. Takvo ponašanje je različito od ponašanja koje karakterizira srednje relaksacijsko vrijeme sustava s VGN i CO koje tipično slijedi ponašanje dc otpornosti što se tumači dominantnom ulogom kvazičestica u zasjenjenju. To je odstupanje najviše naglašeno duž **c**, a najmanje duž kristalografskog **a\*** smjera. Kao što vidimo, vrijednost parametra  $\tau_0$  naglo raste sa snižavanjem temperature tako da ispod 20 K dielektrično pobuđenje izlazi iz našeg eksperimentalnog frekventnog prozora. Međutim, kod uzoraka iz serije sB taj porast  $\tau_0$  je bio znatno sporiji što je omogućilo praćenje dielektričnog pobuđenja sve do 10 K. Slika 6.10 prikazuje srednje relaksacijsko vrijeme  $\tau_0$ , a slika 6.11 jakost dielektričnog pobuđenja  $\Delta\epsilon$  za oba uzorka sA i sB te sva tri kristalografska smjera u Arrheniusovom prikazu. Umetci na slici 6.10 prikazuju odgovarajuću ovisnost parametra  $1 - \alpha$ . Osim vidljivo različitih vrijednosti parametara  $\Delta\epsilon$ ,  $1 - \alpha$  i  $\tau_0$  te različitih temperaturnih ovisnosti dvaju uzoraka iz serija sA i sB do 20 K, uzorak iz serije sB otkriva anomaliju u temperaturnom području oko  $T \approx 17$  K. Anomalija se jasno vidi kod sva tri parametra, kao široki maksimum u  $\Delta\epsilon$  što je posebno naglašeno za **c** smjer (slika 6.11), kao minimum u  $1 - \alpha$  što se posebno vidi za **b** smjer (umetak na srednjem panelu slike 6.10) te kao saturacija u  $\tau_0$ .



**Slika 6.10:** Temperaturno ponašanje srednjeg relaksacijskog vremena  $\tau_0$  i distribucije relaksacijskih vremena  $1 - \alpha$  (umetci) monokristala  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  iz serije sA (puni zeleni simboli) i iz serije sB (prazni crveni simboli). Rombovi, krugovi i kvadrati se odnose na kristalografski **c** (gornji panel), **b** (srednji panel), odnosno **a\*** smjer (donji panel).



**Slika 6.11:** Temperaturna ovisnost dielektrične jakosti  $\Delta\varepsilon$  monokristala  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serija sA (puni zeleni simboli) i sB (prazni crveni simboli). Rombovi, krugovi i kvadrati odnose se na kristalografski c, b, odnosno  $a^*$  smjer.

## 6.2 Diskusija

### 6.2.1 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

#### Preskakanje promjenjivog dosega

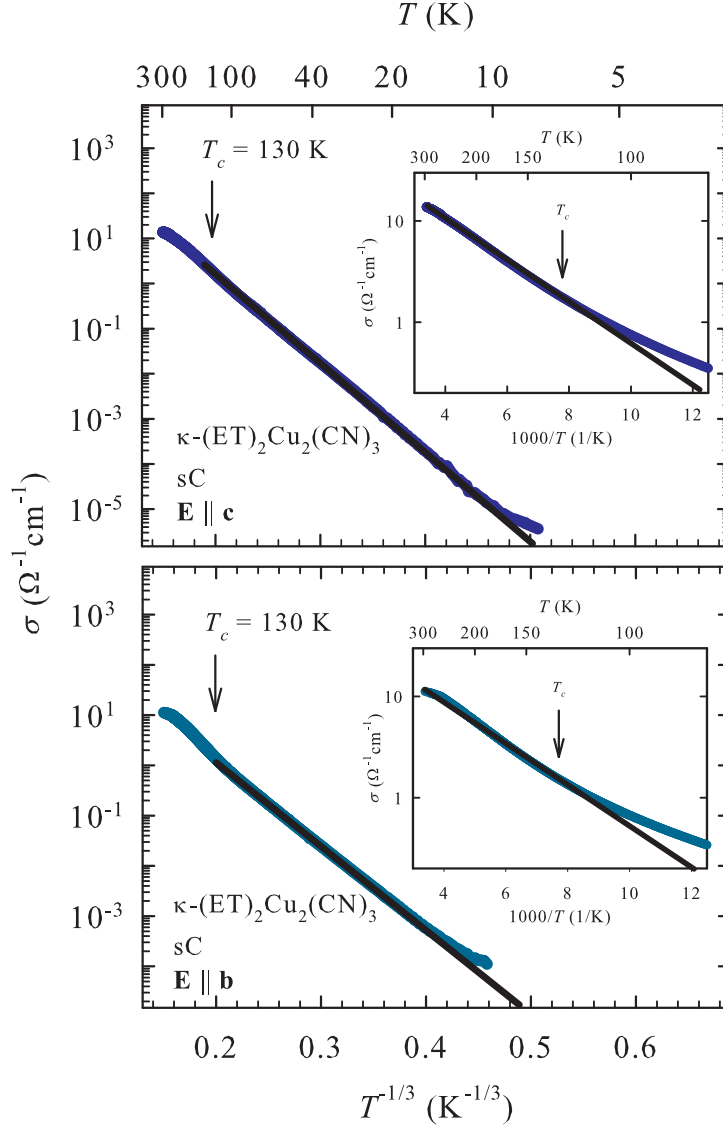
Analiza otporne krivulje  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  pokazuje da aktivacijsko ponašanje vodljivosti  $\sigma \sim \exp(-\Delta/T)$  koje se očekuje za Mottov izolator vrijedi samo na visokim temperaturama, u temperaturnom intervalu  $130 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Prilagodbe na aktivacijsko ponašanje otpornosti prikazane su crtkanim crnim linijama na umetcima na slici 6.12 za uzorke iz serije sC te dva kristalografska smjera paralelna ET molekularnim ravninama. Aktivacijske energije  $\Delta$  za oba smjera i sve tri serije uzoraka sA, sB i sC su navedene u tablici 6.2.

Smanjivanje aktivacijske energije  $\Delta$  snižavanjem temperature za  $T < 130 \text{ K}$  ukazuje na prisutnost drugačijeg mehanizma vodljivosti na niskim temperaturama koji se najbolje opisuje Mottovim 2D preskakanjem promjenjivog dosega (VRH)

$$\sigma \sim \exp(-T_0/T)^{1/3} \quad (6.2)$$

što je u skladu s kvazi-2D naravi  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . Parametar  $T_0$  predstavlja karakterističnu Mottovu temperaturu te je zadan izrazom

$$T_0 \approx \frac{\text{const}}{k_B n_F \xi^2 d} \quad (6.3)$$



**Slika 6.12:** Temperaturna ovisnost dc vodljivosti uzorka  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sC za kristalografski  $\mathbf{c}$  (gornji panel) i  $\mathbf{b}$  smjer (donji panel) prikazanih u  $\log\sigma\text{-}T^{-1/3}$  grafu. Pune crne linije predstavljaju prilagodbe na Mottov 2D VRH mehanizam vodljivosti  $\sigma \sim \exp(-T_0/T)^{1/3}$  koji vrijedi za  $T < 130$  K. Umetci daju Arrheniusov prikaz vodljivosti na visokim temperaturama. Pune crne linije na umetcima označavaju prilagodbe na aktivacijsko ponašanje vodljivosti  $\sigma \sim \exp(-\Delta/T)$  koje vrijedi za  $T > 130$  K, a opisuje preskakanje do najbližih susjeda.  $T_c$  predstavlja prijelaznu temperaturu između dva režima električnog transporta, preskakanja promjenjivog doseg a i preskakanja do najbližih susjeda.

Smjer	Parametar	Serija uzoraka		
		sA	sB	sC
<b>c</b>	$\Delta$ (K)	$530 \pm 20$	$500 \pm 20$	$480 \pm 20$
	$T_c$ (K)	$120 \pm 10$	$130 \pm 10$	$130 \pm 10$
	$T_0$ (K)	230000	200000	90000
	$\rho_{50K}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	66	33	16
<b>b</b>	$\Delta$ (K)	$600 \pm 20$	$600 \pm 20$	$500 \pm 20$
	$T_c$ (K)	$140 \pm 10$	$130 \pm 10$	$120 \pm 10$
	$T_0$ (K)	310000	215000	58000
	$\rho_{50K}$ ( $\Omega\text{cm}$ )	223	70	13

**Tablica 6.2:** *Parametri prilagodbe na Mottov 2D VRH te NNH mehanizam za kristalografske smjerove u vodljivoj ET ravnini u monokristalima  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  iz tri različite serije uzoraka sA, sB i sC.*

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $n_F$  gustoća lokaliziranih stanja na Fermijevom nivou,  $\xi$  lokalizacijska dužina, a  $d$  razmak između 2D slojeva. Numerička konstanta u izrazu 6.3 poprima vrijednosti između 3 i 8 [198, 296]. Odgovarajuće prilagodbe su prikazane na slici 6.12 punim crnim linijama za iste otporne krivulje kao i na umetcima. Kao što vidimo, VRH mehanizam pokriva široko temperaturno područje  $10 \text{ K} < T < 130 \text{ K}$  te golemo područje otpornosti od 4 do 5 redova veličine. Kvalitativno slično ponašanje je uočeno i kod uzoraka iz ostale dvije serije sA i sB. Vrijednosti parametara prilagodbe  $T_0$  za oba smjera i sve tri serije uzoraka sA, sB i sC su dane u tablici 6.2. No, prema VRH teoriji preskakanje promjenjivog dosega koje se javlja na nižim temperaturama na kritičnoj temperaturi  $T_c$  koja se naziva i prijelazna temperatura (eng. crossover temperature) prelazi u preskakanje do najbližih susjeda (NNH). Vodljivost kod NNH se kao i vodljivost kod konvencionalnih poluvodiča može opisati jednostavnim aktivacijskim mehanizmom  $\sigma \sim \exp(-\Delta/T)$  [198]. No, za razliku od konvencionalnih poluvodiča, gdje parametar  $\Delta$  označava energiju potrebnu za aktivaciju elektrona preko energijskog procjepa, u NNH on označava prosječnu aktivacijsku energiju potrebnu za fononski potpomognuti preskok između dva susjedna lokalizirana stanja. Stoga aktivacijsko ponašanje otpornosti koje smo u  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  pronašli na visokim temperaturama ne povezujemo s prisustvom pravog energijskog procjepa, nego s NNH. To uostalom pokazuju i same vrijednosti parametra  $\Delta$  (tablica 6.2) koje su reda veličine nekoliko stotina K što je usporedivo s temperaturama na kojima je mjerenje napravljeno. Odsustvo energijskog procjepa u gustoći stanja je u skladu s ranije objavljenim optičkim mjerenjima [293, 297].

Rezultati analize dc otpornosti dakle jasno ukazuju da za transport naboja u ET molekularnim ravninama nije odgovorno pobuđenje elektrona preko energijskog procjepa nego mehanizam preskakanja između lokaliziranih stanja koja leže u blizini Fermijevog nivoa. Preskakanje promjenjivog dosega koje se javlja na niskim temperaturama ukazuje na prisustvo nereda u ET sloju koji unutar Hubbardovog procjepa, koji je posljedica jakog Hubbardovog člana ( $U/4t \approx 1.8$ ), uzrokuje lokalizirana elektronska stanja u blizini Fermijevog nivoa. Na-

pomenimo da su 2D VRH ponašanje dc električnog transporta u  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> predložili i Kawamoto i suradnici [37], no bez detaljne analize. Na temelju tih saznanja te širenja <sup>13</sup>C-NMR linija snižavanjem temperature prvi su istaknuli mogućnost Andersonove lokalizacije u vrlo uskoj vodljivoj vrpici kao izvora izolatorskog ponašanja  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. Pogledom na tablicu 6.2 vidimo da su parametri prilagodbe na aktivacijsko ponašanje  $\Delta$  kao i prijelazne temperature  $T_c$  bliski za oba smjera i sve tri serije uzoraka sA, sB i sC. S druge strane, parametar prilagodbe na VRH ponašanje  $T_0$  za dva smjera paralelna ET molekularnim ravninama, pokazuje nešto veću razliku, a za uzorke iz različitih serija sA, sB i sC ta je razlika značajna. Uočavamo da je vrijednost parametra  $T_0$  za oba smjera najmanja za uzorak koji je prikazan na slici 6.12, a pripada seriji sC. Također, kod tog uzorka veća vrijednost  $T_0$  odgovara kristalografskom **c** smjeru za razliku od preostale dvije serije kod kojih veća vrijednost  $T_0$  odgovara kristalografskom **b** smjeru. Ovakvo ponašanje je u skladu s karakteristikama VRH mehanizma kod kojeg veći nered uzrokuje veću gustoću lokaliziranih stanja oko Fermijevog nivoa što s jedne strane dovodi do veće vrijednosti vodljivosti, a s druge strane do manje vrijednosti parametra  $T_0$  (tablica 6.2). Na temelju tih saznanja zaključujemo da je najveći nered prisutan u uzorcima iz serije sC koji imaju najveću vodljivost, a najmanji u uzorcima iz serije sA s najmanjom vrijednosti vodljivosti. Ovdje možemo spomenuti da pokušaji prilagodbe kristalografskog **a\*** smjera, okomitog na ET molekularne ravnine, na 2D VRH mehanizam nisu dali zadovoljavajuće rezultate jer, unatoč činjenici da je vodljivost duž **a\*** smjera 100-1000 puta manja, odgovarajuće vrijednosti parametara  $T_0$  su slične vrijednostima za **b** i **c** smjer.

Na temelju eksperimentalno dobivenih vrijednosti parametra  $T_0$  pomoću izraza 6.3 se u načelu može procjeniti iznos lokalizacijske dužine  $\xi$ . Za razmak između 2D slojeva  $d$  može se uzeti udaljenost susjednih ET molekularnih ravnina, tj. parametar  $a$  iz tablice 2.3, a za  $T_0$  naše podatke iz tablice 6.2. Međutim, problem s kojim se susrećemo je nepoznata gustoća lokaliziranih stanja oko Fermijevog nivoa  $n_F$ . Ako za  $n_F$  uzmemo gustoću stanja određenu na temelju specifične topline [38, 166] naše procjene daju vrijednosti lokalizacijske dužine koje su jednake ili čak manje od konstante rešetke. Tako mala lokalizacijska dužina bi ukazivala da se sustav nalazi daleko od metal-izolatorske fazne granice što je u suprotnosti s faznim dijagramom  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> na slici 2.20. No, Sommerfeldov koeficijent  $\gamma$  koji inače opisuje elektronski doprinos specifičnoj toplini i koji je korišten za proračun gustoće stanja pomoću koje smo odredili lokalizacijsku dužinu u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> može se povezati sa spinonskom gustoćom stanja što je prvi predložio Anderson [106, 166]. Budući da se očekuje da spinoni daju značajan doprinos optičkoj vodljivosti, ali ne i dc vodljivosti na konačnim temperaturama, zaključujemo da se spinonska gustoća stanja ne može povezati s Andersonovim tipom lokalizacije te se stoga ne može koristiti za procjenu lokalizacijske dužine. Slične vrijednosti lokalizacijske dužine dobivamo i ako uzmemo gustoću stanja  $n_F$  određenu na temelju proširenih Hückelovih proračuna vrpici u aproksimaciji čvrste veze [36]. Ovdje se pretpostavlja da kompletna gustoća stanja dobivena pomoću Hückelovih računa odgovara gustoći lokaliziranih stanja u blizini Fermijevog nivoa što je vjerojatno neopravdano.

Ipak, na temelju parametra  $T_0$  možemo procjeniti odnos prosječne duljine skoka  $R$  i lokalizacijske dužine  $\xi$  koja služi kao kvalitativna procjena valjanosti VRH mehanizma. Smatra



se da za primjenu VRH mehanizma prosječna duljina skoka  $R$  mora biti veća od lokalizacijske dužine  $\xi$ , dakle  $R/\xi > 1$ . U 2D slučaju prosječna duljina skoka poprima oblik

$$R = (\xi/3)(T_0/T)^{1/3} \quad (6.4)$$

što uzimajući naše vrijednosti parametara  $T_0$  iz tablice 6.2 daje  $R/\xi > 1$  u cijelom temperaturnom području u kojem smo primijenili 2D VRH  $T < T_c$ . Odnos  $R/\xi > 1$  vrijedi za oba kristalografska smjera i sve tri serije uzoraka sA, sB i sC što daje kvalitativnu potvrdu valjanosti 2D VRH mehanizma u  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>.

Primjenjivost Mottovog 2D VRH mehanizma potvrđena je i drugim električnim transportnim svojstvima od kojih je najvažniji Hallov efekt. Prema teorijskim radovima Németha i Mühlischlegela [298] te Gruenewalda i suradnika [299] u 2D VRH režimu Hallov koeficijent slijedi istu temperaturnu ovisnost kao i dc otpornost

$$R_H(T) \sim \exp[(T_0^H/T)^{1/3}] \quad (6.5)$$

s tim da se umjesto parametra  $T_0$  ovdje javlja parametar  $T_0^H$  koji općenito ovisi o dimenzionalnosti sustava i magnetskom polju. Relacija 6.5 se može napisati u obliku

$$R_H(T) \sim \exp[K_H(T_0/T)^{1/3}] \quad (6.6)$$

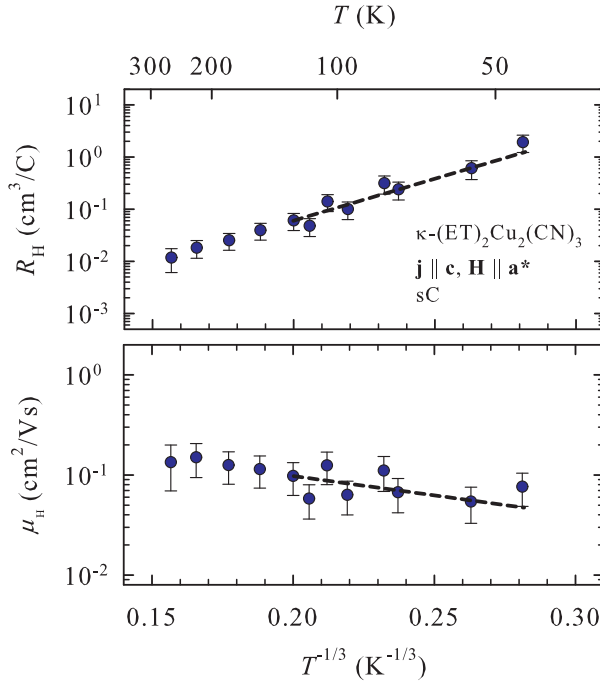
koji sadrži karakterističnu Mottovu temperaturu za odgovarajuću dc otpornu krivulju  $T_0$  i kod kojeg je ovisnost o dimenzionalnosti i magnetskom polju pohranjena u bezdimenzionalnom parametru  $K_H$ . Pomoću izraza 6.2 i 6.6 možemo dobiti i temperaturnu ovisnost Hallove pokretljivosti  $\mu_H$  definirane kao  $\mu_H = R_H \cdot \sigma$

$$\mu_H(T) \sim \exp[-(1 - K_H)(T_0/T)^{1/3}] \quad (6.7)$$

U slučaju linearne ovisnosti Hallovog otpora o magnetskom polju  $R_{xy} \sim H$  kakva je prisutna u  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (umetak na slici 6.6 a)) bezdimenzionalni parametar  $K_H$  ne ovisi o magnetskom polju te u 2D slučaju poprima vrijednost 2/3 [299].

Da bismo testirali valjanost Mottovog 2D VRH mehanizma na slici 6.13 smo prikazali rezultate mjerenja Hallovog koeficijenta i izračunate Hallove pokretljivosti u ovisnosti o  $T^{-1/3}$  na logaritamskoj skali. Crtkane crne linije prikazuju prilagodbe na Mottovo 2D VRH ponašanje opisano izrazima 6.6 i 6.7 u temperaturnom području  $T < T_c$  gdje je potvrđen VRH mehanizam u dc električnom transportu. Unatoč velikom raspršenju te posljedično tome poprilično grubim prilagodbama, naši eksperimentalni podatci slijede osnovne karakteristike 2D VRH mehanizma. Vrijednost parametra  $K_H$  koju dobivamo iz nagiba crtkanih pravaca na slici 6.13 za obje prilagodbe iznose  $K_H = 0.8 \pm 0.2$  te ne odstupaju bitno od teorijske vrijednosti 2/3 što daje kvalitativnu potvrdu Mottovog 2D VRH mehanizma.

Na temperaturama  $T > T_c$  gdje dominira preskakanje do najbližih susjeda, Hallov koeficijent  $R_H$  slijedi temperaturno ponašanje dc otpornosti, a njegova vrijednost u blizini sobne temperature se približava vrijednosti izračunatoj na temelju jednostavne teorije vrpce

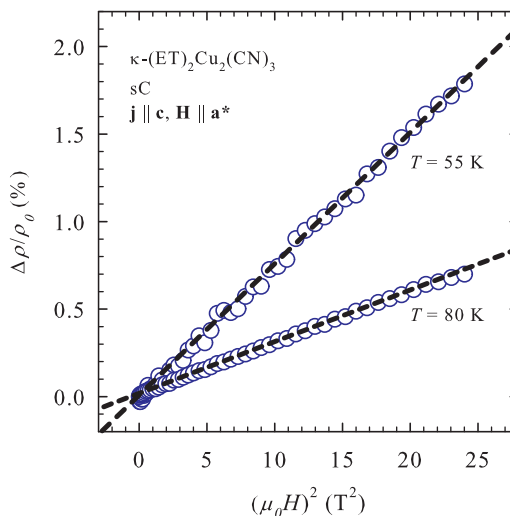


**Slika 6.13:** Ovisnost Hallovog koeficijenta  $R_H$  (gornji panel) i Hallove pokretljivosti  $\mu_H$  (donji panel) uzorka  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sC o  $T^{-1/3}$ . Crtkane crne linije predstavljaju prilagodbe na Mottov 2D VRH mehanizam  $R_H(T) \sim \exp[K_H(T_0/T)^{1/3}]$  te  $\mu_H(T) \sim \exp[-(1 - K_H)(T_0/T)^{1/3}]$  koji vrijedi za  $T < 130$  K.

$R_H = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  (slika 6.6 a)). Iako se na prvi pogled ovi rezultati doimaju konzistentnim s aktivacijskim ponašanjem, treba imati na umu da izrazi koji vrijede kod konvencionalnih poluvodiča vjerojatno ne vrijede u slučaju vodljivosti preskakanjem [300].

Karakteristična Mottova temperatura kod VRH mehanizma  $T_0$  može pokazivati ovisnost o magnetskom polju kao što je slučaj npr. u dopiranom  $n$ -tipu poluvodiča CdSe [301]. To je posljedica postojanja magnetootpora koji kod VRH mehanizma pokazuje različito ponašanje ovisno o jačini magnetskog polja. U malim magnetskim poljima magnetootpor poprima negativne vrijednosti, a nastaje kao posljedica poljem izazvane promjene kvantnomehaničke faze. U jačim magnetskim poljima dominantan efekt postaje skraćivanje valne funkcije lokaliziranih elektronskih stanja što rezultira pozitivnim magnetootporom koji je kvadratna funkcija magnetskog polja  $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^2$ . Kada vrijednost magnetskog polja postane veća od nekog kritičnog polja  $H_c$  magnetootpor pokazuje neku vrstu saturacijskog ponašanja [302]. Kritično magnetsko polje  $H_c$  označava prijelaz između režima slabog i jakog magnetskog polja.

Naši rezultati mjerenja pokazuju da je magnetootpor  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  u VRH režimu po iznosu mali (manji od 2 %) te da VRH parametar  $T_0$  u granicama pogreške do 5 T ne ovisi o magnetskom polju. Magnetootpor je po predznaku pozitivan te pokazuje kvadratnu ovisnost o magnetskom polju u skladu s VRH mehanizmom što je za dvije reprezentativne temperature prikazano na slici 6.14. Pozitivni magnetootpor koji je kvadratna funkcija magnetskog polja



**Slika 6.14:** Ovisnost magnetootpora  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  (prazni plavi krugovi) iz serije sC mjenog u geometriji  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$  o kvadratu magnetskog polja na dvije reprezentativne temperature  $T = 55$  K i  $T = 80$  K. Crtkane crne linije predstavljaju prilagodbe na kvadratnu funkciju  $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^2$ .

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  pokazuje da se do 5 T sustav nalazi u režimu slabog polja. Negativni magnetootpor koji se u VRH režimu očekuje za vrlo mala polja se, ako je i prisutan, ne vidi zbog raspršenja dobivenih eksperimentalnih podataka za  $H < 1$  T. Unatoč tome, rezultate magnetootpora prikazane na slici 6.14 smatramo još jednim kvalitativnim pokazateljem valjanosti Mottovog 2D VRH mehanizma.

### Nered $\text{CN}^-$ grupa

Prisutnost VRH mehanizma te osjetljivost Mottove karakteristične temperature  $T_0$  o metodi sinteze uzoraka ukazuje na važnost nereda u  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . Međutim, pitanje koje se nameće je: Što uzrokuje nered u nominalno čistim monokristalima  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ? Jednu mogućnost predstavljaju etilenske grupe u kationskom ET sloju koje mogu zauzeti jednu od dvije moguće konformacije, zig-zag ili prekrivajuće uređenje, o čemu je bilo govora u pododjeljku 2.2.2. No, prema strukturnim mjerenjima [109] konformacijski nered etilenskih grupa se snižavanjem temperature postepeno smanjuje da bi na 150 K sve etilenske grupe zauzele samo zig-zag uređenje. Konformacijski nered dakle ne može biti odgovoran za uočeno ponašanje električnog transporta na niskim temperaturama. Drugu mogućnost predstavljaju  $\text{CN}^-$  grupe u anorganskom anionskom sloju. Naime, u anionskom sloju svaki Cu atom je okružen s tri  $\text{CN}^-$  grupe od kojih jedna leži u centru inverzije kristala te stoga mora biti kristalografski neuređena (slika 6.15 a)). Stoga strukturna analiza temeljena na simetriji koja uključuje centar inverzije  $P2_1/c$  pretpostavlja 50 % N i 50 % C atoma na tim dvama atomskim položajima [33, 109]. No, uočili smo da se kristalna struktura  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  može

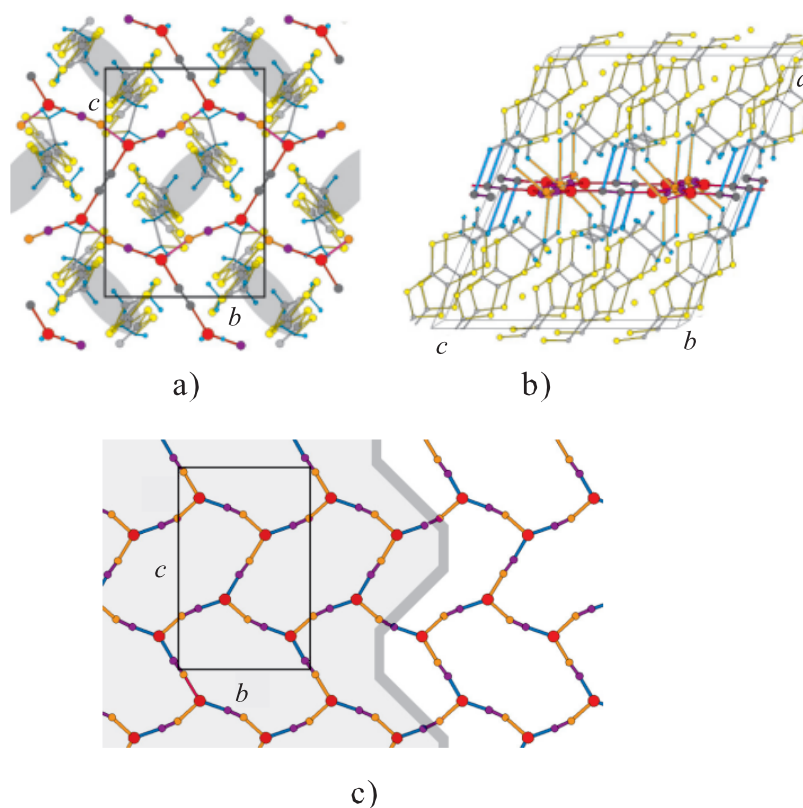
podjednako dobro opisati i sa simetrijom koja ne uključuje centar inverzije  $P2_1$  [110]. U tom niskosimetrijskom opisu postoje dva različita Cu atoma u trokutastoj konfiguraciji: jedan koji je okružen s dva C atoma i jednim N atomom i jedan koji je okružen s dva N atoma i jednim C atomom što opet uzrokuje kristalografski nered  $CN^-$  grupa (slika 6.15 c)).

Na temelju DFT računa na  $4[Cu_2CN_3]^{4-}$  fragmentu s fiksnom geometrijom temeljenom na strukturnim podacima [110] predložili smo da na visokim temperaturama postoje fluktuacije  $CN^-$  grupa u centrima inverzije što dovodi do promjene kutova Cu-C-N-Cu veza. Četiri moguće orijentacije tih prenosnih  $CN^-$  grupa su energijski ekvivalentne. Snižavanjem temperature fluktuacije slabe da bi konačno na određenoj temperaturi C i N atomi postali statični na jednom od dva moguća položaja. Tada je duž kristalografskog **b** smjera moguća pojava antifaznih granica koje odvajaju domene s lokalnim strukturnim uređenjem  $CN^-$  grupa na skali nekoliko jediničnih ćelija. To uzrokuje mozaičnu domensku strukturu anionskog sloja u kristalografskoj *bc* ravnini (slika 6.15 c)). Ovdje je zanimljivo napomenuti da se u optičkim spektrima oko 1 THz pojavljuju jaki maksimumi neuobičajenog oblika [168, 303] za električno polje usmjereno duž kristalografskog **c** smjera.

Prisutnost nereda u  $\kappa-(ET)_2Cu_2(CN)_3$  dakle nije upitna. Upitan je međutim efekt koji nered u anionskom sloju može proizvesti u prostorno udaljenom vodljivom kationskom sloju. No, prema strukturnim podacima postoje najmanje tri kontakta između terminalnih etilenskih grupa i neuređenih  $CN^-$  grupa čija je udaljenost manja od zbroja van der Waalsovih radijusa što ukazuje na postojanje jakih vodikovih veza između anionskog i kationskog sloja (slika 6.15 b)). Zbog toga očekujemo da raspored i fluktuacije  $CN^-$  grupa moraju utjecati na vodljivi kationski sloj, npr. na konformacijske stupnjeve slobode etilenskih grupa (zig-zag ili prekrivajuće uređenje) [304] što naravno može ovisiti o temperaturi. Zig-zag uređenje etilenskih grupa koje se događa između 200 i 150 K signalizira porast sprežanja između anionskog i kationskog sloja. U tom istom temperaturnom intervalu naši eksperimentalni podatci pokazuju maksimum u derivaciji otporne krivulje (slika 6.3) te promjenu iz NNH u VRH mehanizam (slika 6.12) što ukazuje na mogućnost da nered  $CN^-$  grupa utječe i na transport naboja. Napomenimo da su eksperimenti s rentgenskim zrakama [305] pokazali da ozračivanje dovodi do povećanja vodljivosti uzoraka  $\kappa-(ET)_2Cu_2(CN)_3$ . Ti rezultati nisu iznenađujući jer se očekuje da ozračivanje uzoraka uzrokuje nastanak defekata u anionskom sloju [306], što može povećati nasumični potencijal te kao posljedicu toga i gustoću lokaliziranih stanja i/ili lokalizacijske dužine na Fermijevoj nivou. Također, postoje sumnje da stanje kvantne spinske tekućine nije posljedica samo geometrijske frustracije, nego i predloženog nereda, odnosno slamanja simetrije u anionskoj mreži [307].

### Staklasti prijelaz

Pošto su dosada tri električne transportne tehnike: dc električni transport, Hallov efekt i magnetootpor pokazale karakteristike Mottovog 2D VRH mehanizma, očekivali bismo da ac električni transport slijedi zakon potencija. Naime, u neuređenim sustavima ac vodljivost  $\sigma(\omega)$  počinje na graničnoj frekvenciji  $1/\tau_0$  koja je ugrubo proporcionalna dc vodljivosti, a nje-



**Slika 6.15:** a) Pogled na ET dimere (sive elipse) i anionsku mrežu u  $bc$  ravnini projiciranoj duž  $a$  osi. Ugljikovi, sumporovi i vodikovi atomi u ET molekulama su označeni sivom, žutom, odnosno svijetloplavom bojom. Bakrovi atomi u anionskoj mreži su označeni crvenom bojom, ugljikovi i dušikovi atomi na uređenim  $CN^-$  grupama ljubičastom, odnosno narančastom bojom, a ugljikovi i dušikovi atomi na neuređenim  $CN^-$  grupama koje leže u centrima inverzije crnom bojom. Jedinična ćelija je označena s pravokutnikom. b) Moguće vodikove veze između etilenskih grupa na ET molekulama i  $CN^-$  grupa u anionskoj mreži. Narančaste linije se odnose na vodikove veze s uređenim  $CN^-$  grupama, a svijetloplave linije na vodikove veze s neuređenim  $CN^-$  grupama koje leže u centrima inverzije. c) Pogled na anionsku mrežu u  $bc$  ravnini koja je projicirana duž  $a$  osi i zakrenuta za  $24^\circ$ . Jedinična ćelija je označena s pravokutnikom. Pretpostavljeno lokalno slamanje inverzijske simetrije uzrokuje nastanak antifaznih granica (siva debela linija) između dvije susjedne domene.

zin realni dio slijedi potencijsku ovisnost  $\omega^n$  s eksponentom  $n$  između 0.6 i 1 [308]. Krivulje ovisnosti vodljivosti o frekvenciji  $\sigma(\omega)$  u tom slučaju prikazane u dvostrukom logaritamskom mjerilu na različitim temperaturama trebale bi težiti prema temperaturno neovisnoj originalnoj krivulji (eng. master curve). Potencijska ovisnost u realnom dijelu vodljivosti uzrokuje potencijsku ovisnost u imaginarnom dijelu dielektrične funkcije. No, prema slici 6.7, imaginarni dio dielektrične funkcije  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  u mjenom području frekvencija pokazuje potpuno različito ponašanje. Za odsustvo potencijske ovisnosti kod ac električnog transporta za  $f < 1$  MHz u  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  postoji nekoliko razloga. Prije svega, ac vodljivost u neuređenim sustavima pokazuje potencijsku ovisnost ispod 1 MHz samo u slučaju visokih vrijednosti dc otpornosti, reda  $10^{10}$   $\Omega\text{cm}$  ili više. No, kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  dc otpornost čak i duž najmanje vodljivog kristalografskog smjera nikada ne prelazi  $10^9$   $\Omega\text{cm}$ . Nadalje, očekuje se da granična frekvencija za pojavu ac vodljivosti  $1/\tau_0$  u VRH režimu slijedi Arrheniusovu temperaturnu ovisnost s jednakom aktivacijskom energijom kao i kod dc otpornosti, što je također u kontradikciji s našim eksperimentalnim podacima (slika 6.9). Konačno, parametar  $1 - \alpha$  ne pokazuje monotonu temperaturnu ovisnost (slika 6.10) što onemogućuje konstrukciju temperaturno neovisne originalne krivulje (eng. master curve).

Na temelju analize odbacili smo zakon potencija pa kao objašnjenje dielektričnog odgovora ostaje dielektrična relaksacija. U pododjeljku 6.1.3 smo napomenuli da ponašanje parametra  $1 - \alpha$  ukazuje na staklasta svojstva dinamike naboja kod  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$ . Slika 6.9 pokazuje da srednje relaksacijsko vrijeme  $\tau_0$  sa snižavanjem temperature raste brže od odgovarajuće dc otpornosti što pokazuje da je dinamika ac odgovora sporija od dinamike dc odgovora i također je tipično za staklaste sustave. Ovakvo ponašanje srednjeg relaksacijskog vremena se u staklastim sustavima može opisati s nekoliko mogućih mehanizama, od kojih ovdje navodimo dva oblika kritičnog usporenja (eng. critical slowing down)

$$\tau_0 = \tau_{00}(T/T_0 - 1)^{-z\nu} \quad (6.8)$$

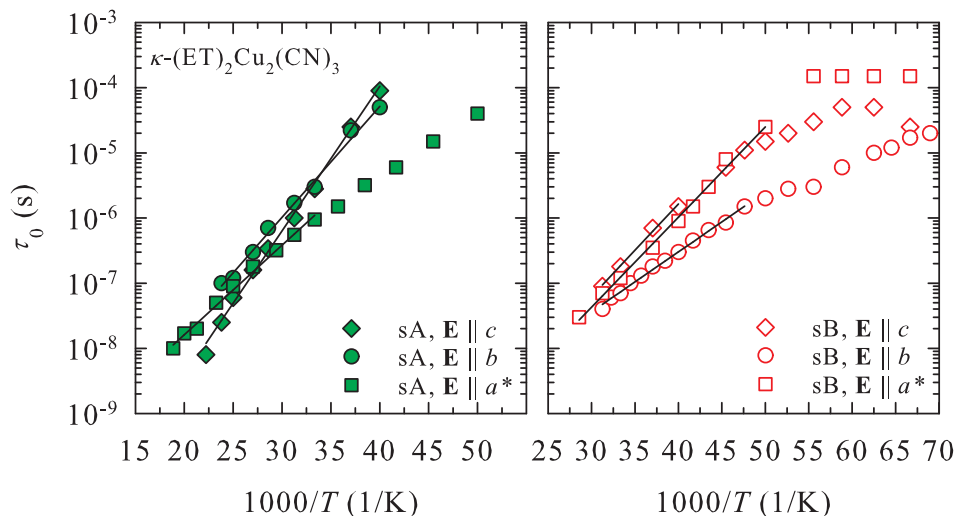
i Vogel-Fulcherov zakon:

$$\tau_0 = \tau_{00}\exp[\Delta_g/(T - T_c)] \quad (6.9)$$

gdje je  $\Delta_g$  efektivna energijska barijera, a  $T_0$  i  $T_c$  su temperature na kojima srednje relaksacijsko vrijeme divergira, te Arrheniusov tip postepenog usporenja (eng. gradual slowing down):

$$\tau_0 = \tau_{00}\exp(\Delta/T) \quad (6.10)$$

Iako u osnovi pokazuju zadovoljavajuće prilagodbe na sva tri mehanizma, detaljnija analiza [110] pokazuje da je najprikladniji mehanizam za opis naših eksperimentalnih rezultata Arrheniusov tip postepenog usporenja (relacija 6.10).  $\Delta$  u toj relaciji predstavlja Arrheniusovu aktivacijsku energiju, a  $\tau_{00}$  srednje relaksacijsko vrijeme u limesu kada  $T \rightarrow \infty$ . Prilagodbe na Arrheniusovo postepeno usporenje za uzorke iz serija sA i sB te sva tri kristalografska smjera su prikazane na slici 6.16, a odgovarajući parametri u tablici 6.3. Primijetimo da, iako se odnosi na relativno uski temperaturni interval  $60 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ , prilagodba na Arrheniusovo postepeno usporenje pokriva područje  $\tau_0$  i do nekoliko redova veličine.  $T_g$  predstavlja tempe-



**Slika 6.16:** Temperaturna ovisnost srednjeg relaksacijskog vremena  $\tau_0$  monokristala  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  iz serije sA (puni zeleni simboli, lijevi panel) i serije sB (prazni crveni simboli, desni panel). Rombovi, krugovi i kvadrati se odnose na kristalografski **c**, **b**, odnosno **a\*** smjer. Pune crne linije predstavljaju prilagodbe na Arrheniusovo postepeno usporenje opisano relacijom 6.10.

raturu staklastog prijelaza definiranu na uobičajeni način kao temperaturu na kojoj srednje relaksacijsko vrijeme poprima vrijednost 100 s.

Primjećujemo da su vrijednosti parametra  $T_g$  između 7 i 15 K, dakle točno u temperaturnom intervalu u kojem su uočene brojne anomalije u različitim fizikalnim svojstvima. Međutim, kao što vidimo na desnom panelu slike 6.16 naša eksperimentalna vrijednost  $\tau_0$  za uzorak iz serije sB ne poprima vrijednost 100 s niti na najnižim temperaturama. Umjesto toga,  $\tau_0$  u području između 20 i 25 K pokazuje odstupanje od Arrheniusovog postepenog usporenja, a ispod  $T \approx 17$  K temperaturno neovisno ponašanje. Upravo zato smo temperaturu  $T = 17$  K identificirali kao temperaturu bifurkacije ispod koje dolazi do zamrzavanja visokotemperaturnog procesa postepenog usporenja te do aktivacije niskotemperaturnog procesa nalik tuneliranju [309].

Iako smo shvatili osnovne zakonitosti koje slijedi dielektrični odgovor  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , još uvijek nismo pronašli njegov uzrok. Da bismo to učinili, moramo pronaći izvore električnih dipola u sustavu, jer je to fundamentalni koncept koji opisuje odgovor materijala na vanjsko električno polje [310]. Do sada su se u literaturi kao potencijalni kandidati najviše razmatrali električni dipoli na dimerima nastali kao posljedica disproporcionacije naboja [39–41, 143, 152]. No, nedavna optička mjerenja [44] su isključila mogućnost bilo kakvih statičkih dipola na dimerima što je prije navedene teorijske modele dovelo u pitanje. Ipak, napomenimo da optička mjerenja ne isključuju mogućnost brzih vremenskih fluktuacija distribucije naboja s frekvencijom izmjene od  $10^{11}$  Hz čije mekšanje je teorijski predviđeno [40]. No, dok se u

Smjer	Parametar	Serija uzoraka	
		sA	sB
<b>c</b>	$\Delta$ (K)	$510 \pm 10$	$330 \pm 20$
	$T_g$ (K)	14.9	10.6
<b>b</b>	$\Delta$ (K)	$392 \pm 14$	$212 \pm 5$
	$T_g$ (K)	13.0	7.5
<b>a*</b>	$\Delta$ (K)	$265 \pm 8$	$319 \pm 6$
	$T_g$ (K)	9.6	10.3

**Tablica 6.3:** Parametri prilagodbe na Arrheniusovo postepeno usporeenje opisano relacijom 6.10 za sva tri kristalografska smjera u monokristalima  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> iz serije uzoraka sA i sB.

literaturi još uvijek vode diskusije o ovim fluktuirajućim električnim dipolima na dimerima kao mogućim izvorom odgovora u području frekvencija reda veličine THz [311], potpuno je jasno da oni ne mogu objasniti dielektrični odgovor na frekvencijama  $< 1$  MHz. Zbog toga smo, da bismo objasnili izmjereni dielektrični odgovor  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> u području frekvencija nižim od 1 MHz, odlučili potražiti alternativnu interpretaciju [110].

U tome nam može pomoći kvantitativna razlika dielektričnih odgovora uzoraka iz različitih serija sA i sB. Dielektrična jakost  $\Delta\epsilon$  i srednje relaksacijsko vrijeme  $\tau_0$  kod uzoraka iz serije sB za dva smjera unutar vodljive ET ravnine su u cijelom temperaturnom području manji od odgovarajućih vrijednosti kod uzoraka iz serije sA (slike 6.10 i 6.11) što pokazuje da dielektrični odgovor slabi s povećanjem nereda. Ta razlika postaje izraženija sa smanjenjem temperature tako da je npr. na 25 K duž kristalografskog **c** smjera  $\tau_0 \approx 10^{-4}$  s za uzorak iz serije sA, dok je za uzorak iz serije sB  $\tau_0 \approx 10^{-6}$  s. Vrijednosti  $\Delta\epsilon$  na 25 K, također duž **c** smjera, su  $10^4$  u slučaju uzorka sA te  $10^3$  u slučaju uzorka sB. Vrijednosti odgovarajućih aktivacijskih energija kod Arrheniusovog postepenog usporenja  $\Delta$  iznose  $\approx 500$  K i  $\approx 300$  K za uzorak sA, odnosno sB. To upućuje na zaključak da je nered jače izražen u uzorcima iz serije sB u odnosu na seriju sA što je u skladu sa zaključcima dc električnog transporta. Zanimljivo je spomenuti da su slični efekti uočeni i kod valova gustoće naboja i feroelektričnih uređenja naboja u kvazi-1D anorganskim i organskim sustavima [312, 313].

Distribucija relaksacijskih vremena  $1 - \alpha$  je suprotno očekivanju, veća kod uzoraka iz serije sB kod kojih je nered jače izražen. Takvo ponašanje kod sustava sa staklastim ponašanjem ukazuje na manji stupanj kooperativnosti kod manje homogenih uzoraka [314]. Ipak, ekstremno široka distribucija relaksacijskih vremena unutar molekularnih ET ravnina ukazuje na mnoštvo niskoležećih metastabilnih stanja, a činjenica da spomenuta distribucija ne pokazuje bitnu promjenu snižavanjem temperature ukazuje na već razvijenu kooperativnost unutar našeg temperaturnog i frekventnog prozora.

Nered igra, dakle, presudnu ulogu i kod ac električnog transporta. Kao mogući izvor dielektričnog odgovora predlažemo prisutnost linijskih i/ili točkastih defekata duž antifaznih granica koje odvajaju domene sa strukturno uređenim CN<sup>-</sup> grupama duž kristalografskog **b**



smjera spomenute u ovom odjeljku. Taj se potencijal putem vodikovih veza efikasno prenosi na vodljivi kationski sloj što uzrokuje višak naboja na mjestima defekata koji reagiraju na vanjsko ac polje. Porast relaksacijskog vremena prikazan na slici 6.10 može se objasniti mozaičnom domenskom strukturom koja se snižavanjem temperature mijenja na način da se broj anti-faznih granica povećava do otprilike 17 K. Istodobno, sustav treba sve više i više vremena za odgovor na vanjsko ac polje što ukazuje na porast kooperativnog karaktera za koji je potrebna sve veća i veća aktivacijska energija za postizanje lokalnog preuređenja. Imajući na umu da je dielektrična jakost proporcionalna gustoći kolektivnih pobuđenja, prema temperaturnom ponašanju parametra  $\Delta\varepsilon$  na slici 6.11 zaključujemo da se broj defekata povećava do otprilike 17 K, a nakon toga se smanjuje. Zanimljivo je napomenuti da se temperaturno ponašanje parametra  $\Delta\varepsilon$  podudara s temperaturnim ponašanjem strukturnih parametara [109]. Staklasto ponašanje dielektričnog odgovora je vjerojatno posljedica ograničene dinamike kompleksnog anionsko-kationskog sustava vezanog jakim vodikovim vezama. Temperatura staklastog zamrzavanja prema našim eksperimentalnim podacima poprima vrijednosti između 7 i 15 K, što je neznatno iznad temperature 6 K na kojoj su uočeni jaki anizotropni efekti rešetke [38].

### 6.2.2 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

Otpornost  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> se na 300 K  $> T > T_{CO}$  snižavanjem temperature duž sva tri kristalografska smjera **a**, **b** i **c**\* blago smanjuje u skladu s polumetalnim karakterom na visokim temperaturama. Činjenica da je otpornost u **c**\* smjeru okomitom na organske ET slojeve četiri reda veličine veća nego u smjerovima paralelnim s ET slojevima **a** i **b** potvrđuje kvazi-2D svojstva koja se očekuju na temelju elektronske strukture. Velika razlika u otpornosti okomitog i paralelnih smjerova pripisuje se velikoj anizotropiji efektivne mase koja je posljedica velikih razlika u integralima preskoka  $t_{\perp}$  i  $t_{\parallel}$ . No, vrijednost efektivne mase u **c**\* smjeru koja je četiri reda veličine veća od vrijednosti efektivnih masa u **a** i **b** smjerovima upućivala bi na izuzetno mali srednji slobodni put u **c**\* smjeru. Naime, ako pretpostavimo da srednji slobodni put duž kristalografskih **a** i **b** smjerova poprima vrijednosti reda veličine 100 Å tipične za metale na visokim temperaturama [282], onda je srednji slobodni put duž kristalografskog **c**\* smjera reda veličine 0.01 Å, što je mnogo manje od parametra jedinične ćelije. Slično kao i kod TTF-TCNQ, ovako mali srednji slobodni put ukazuje na mogućnost difuzijske propagacije naboja [52].

Otpornost  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> na temperaturi oko 165 K duž sva tri smjera poprima minimalnu vrijednost, a na  $T_{CO} = 136$  K pokazuje nagli porast što je snažna indikacija otvaranja energijskog procjepa na CO faznom prijelazu. Na gornjem lijevom panelu slike 6.17 se vidi da se u Arrheniusovom prikazu otpornosti ne može odrediti konstantna vrijednost energijskog procjepa  $\Delta$ . Stoga smo kao i kod srodnog spoja  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> električnu vodljivost u CO stanju pokušali opisati nekim oblikom preskakanja promjenjivog dosega (VRH). Slika 6.17 prikazuje prilagodbe otpornosti na jednostavno aktivacijsko ponašanje  $\rho \sim \exp(\Delta/T)$ , Efros-Schlovskiijev VRH koji pokazuje istu temperaturnu ovisnost kao i Mottov 1D VRH  $\rho \sim \exp[(T_0/T)^{1/2}]$ , Mottov 2D VRH  $\rho \sim \exp[(T_0/T)^{1/3}]$  i Mottov 3D VRH mehanizam

$\rho \sim \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ . Prikazani podatci odnose se na kristalografski  $\mathbf{a}$  smjer koji je pokazao bolje prilagodbe na navedene mehanizme vodljivosti.

Ako zanemarimo lagano odstupanje na najnižim temperaturama, primjećujemo da svi oblici VRH mehanizma ispod  $\approx 120$  K vizualno daju zadovoljavajuće slaganje s eksperimentalnim podacima, dok jednostavna aktivacija pokriva nešto uže područje, ispod  $\approx 90$  K. Napomenimo još jedanput da dobro kvalitativno slaganje s različitim mehanizmima vodljivosti nije iznenađujuće te da se često navodi u literaturi. Stoga se u odabiru adekvatnog mehanizma vodljivosti treba osloniti na neku od relevantnih fizikalnih veličina. U slučaju vodljivosti preskakanjem to je lokalizacijska dužina  $\xi$  koja ulazi u izraz za karakterističnu Mottovu temperaturu  $T_0$ . Kod 2D i 3D Mottovog VRH mehanizma parametar  $T_0$  ovisi o gustoći lokaliziranih stanja na Fermijevom nivou  $n_F$

$$T_0(2D) = \frac{5}{k_B n_F \xi^2 d} \quad (6.11)$$

$$T_0(3D) = \frac{16}{k_B n_F \xi^3} \quad (6.12)$$

dok kod Efros-Schklovskijevog VRH mehanizma parametar  $T_0$  ovisi o statičkoj dielektričnoj jakosti  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$

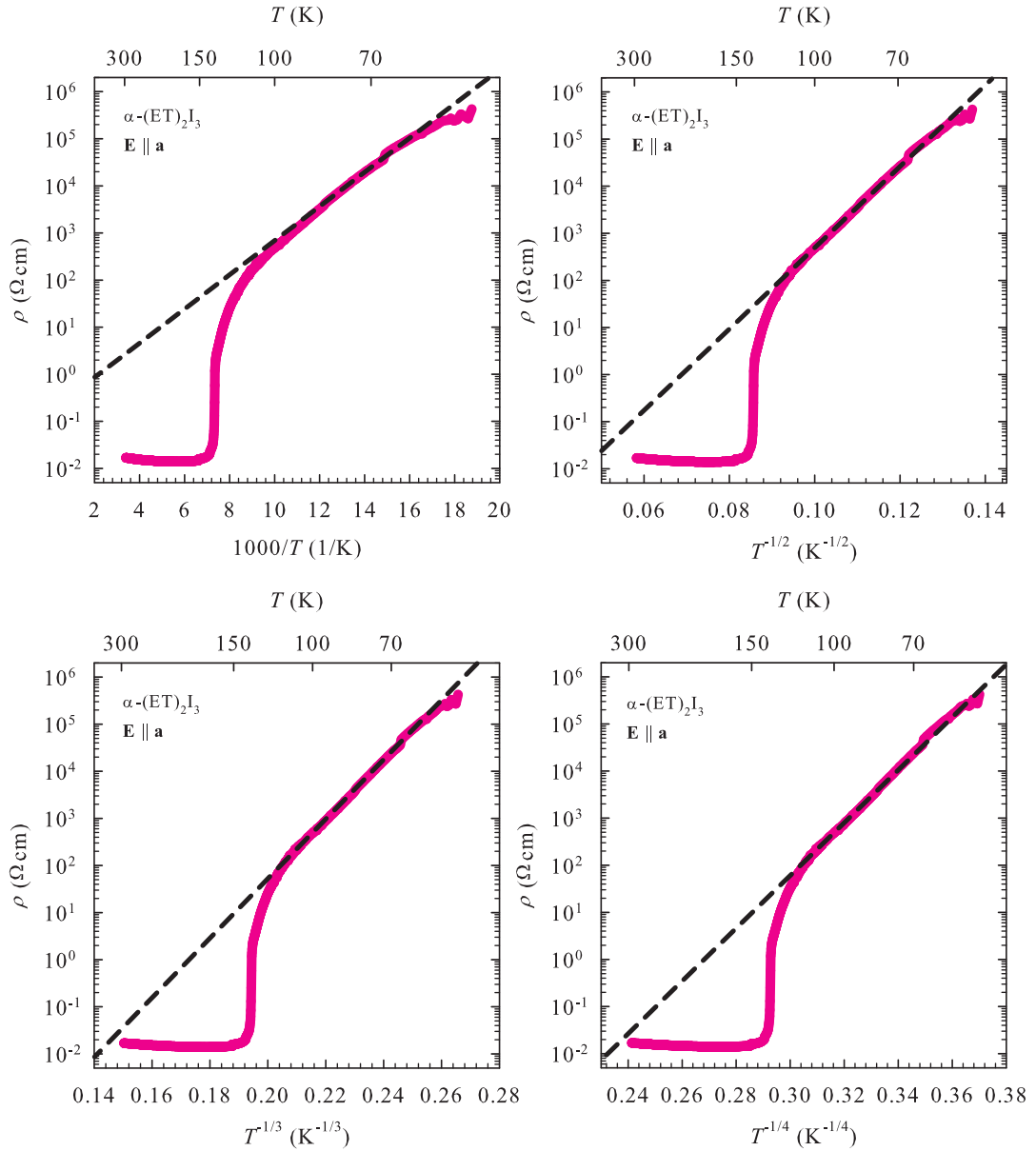
$$T_0(ES) = \frac{2.8e^2}{k_B \varepsilon \xi} \quad (6.13)$$

Za 1D Mottov VRH se umjesto gustoće stanja javlja veličina  $\Delta$  koja opisuje distribuciju energija stanja u blizini Fermijevog nivoa dostupnih za preskok

$$T_0(1D) = \frac{8\Delta d}{\xi} \quad (6.14)$$

Gustoća stanja u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> određena je na temelju DFT računa [315] te iznosi  $n_F = 7.37 \cdot 10^{46} \text{J}^{-1} \text{m}^{-3}$ , a dielektrična jakost na temelju mjerenja dielektrične funkcije [316] te za  $T < 130$  K iznosi  $\varepsilon_r \approx 1000$ . Veličinu  $\Delta$  kod 1D Mottovog VRH možemo eliminirati pomoću izraza za temperaturu prijelaza iz NNH u VRH  $T_c = \Delta\xi/(2c)$  za koju možemo uzeti 120 K. Za udaljenost  $d$  kod 2D i 1D VRH možemo uzeti parametar jedinične ćelije u  $\mathbf{c}^*$  smjeru iz tablice 2.2. Na taj način pomoću izraza 6.11, 6.12, 6.13 i 6.14 možemo za sve navedene VRH mehanizme procijeniti vrijednost lokalizacijske dužine. Vrijednosti svih parametara prilagodbe kao i izračunate lokalizacijske dužine za sve VRH mehanizme sa slike 6.17 nalaze se u tablici 6.4.

Kao što vidimo, vrijednosti lokalizacijske dužine su kod svih oblika preskakanja promjenjivog dosega znatno manje od parametara jedinične ćelije koji poprimaju vrijednosti između 9 i 18 Å (tablica 2.2). To pokazuje da mehanizam vodljivosti putem preskoka po lokaliziranim stanjima u blizini Fermijevog nivoa u slučaju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> nije realističan. Ipak, treba uzeti u obzir da je ovdje račun napravljen s pretpostavkom da kompletna gustoća stanja u polumetalnom stanju odgovara gustoći lokaliziranih stanja u CO stanju što je vjerojatno neopravdano. Odsustvo VRH mehanizma nije neočekivano budući da monokristali  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pokazuju visoki stupanj homogenosti i nominalno su čisti pa ne bi trebali pokazivati karakteristike neuređenih sustava. Stoga zaključujemo da se transport naboja u izolatorskom CO



**Slika 6.17:** Prilagodbe dc otpornosti uzorka  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  duž kristalografskog  $\mathbf{a}$  smjera na jednostavno aktivacijsko ponašanje (gornji lijevi panel), Efros-Schklouvkiijev ili 1D Mottov VRH mehanizam (gornji desni panel), 2D Mottov VRH mehanizam (donji lijevi panel) i 3D Mottov VRH mehanizam (donji desni panel). Pune roze linije predstavljaju eksperimentalne podatke, a crne crtkane linije odgovarajuće prilagodbe.

Mehanizam vodljivosti	$T_0$ (K)	$\xi$ (Å)
1D VRH	$4.4 \cdot 10^4$	3.63
Efros-Schklovskii VRH	$4.4 \cdot 10^4$	0.13
2D VRH	$3.2 \cdot 10^6$	0.31
3D VRH	$3.4 \cdot 10^8$	0.36

**Tablica 6.4:** Vrijednosti karakteristične Mottove temperature  $T_0$  i lokalizacijske dužine  $\xi$  određene na temelju prilagodbe dc otpornosti  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> duž **a** smjera na slici 6.17 na različite oblike preskakanja promjenjivog dosega. Vrijednosti parametara jedinične ćelije su između 9 i 18 Å.

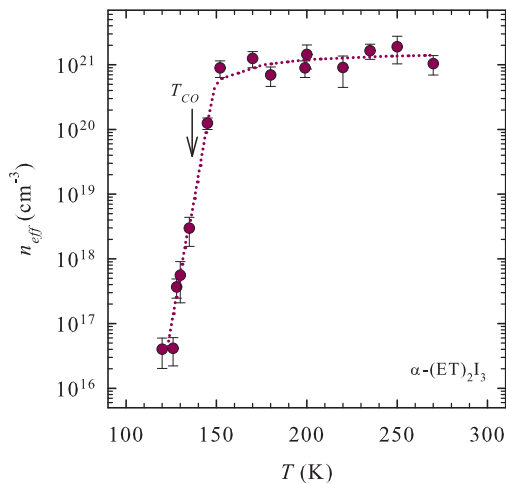
stanju odvija aktivacijom nosioca naboja preko energijskog procjepa  $\Delta(T)$  koji za  $T < 80$  K pokazuje temperaturnu ovisnost. U ovom području temperatura zbog velikih vrijednosti otpora nije bilo moguće izmjeriti  $R_H$ .

Činjenica da je Hallov koeficijent  $R_H$  na  $T > T_{CO}$  pozitivan, da ne pokazuje značajnu temperaturnu ovisnost te da njegova vrijednost ne odstupa bitno od vrijednosti dobivene na temelju jednostavne teorije vrpce i poznatog prijenosa naboja (slika 6.6 b)) pokazuje da su u polumetalnom stanju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> dominantni nosioci naboja šupljine. Izraženi maksimum, a potom i promjena predznaka na  $T_{CO}$  (slika 6.5) može ukazivati na velike promjene u zakrivljenosti Fermijeve plohe zbog naglog otvaranja energijskog procjepa što uzrokuje i velike promjene u pokretljivosti elektrona i šupljina. Slično ponašanje  $R_H$  na CO faznom prijelazu je uočeno i kod kvazi-1D organskog vodiča (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> [77], gdje je promjena predznaka također objašnjena na temelju promjene zakrivljenosti Fermijeve plohe.

Iako se radi o sustavu s dvije vrste nosioca naboja, relacija  $R_H = 1/(n_{\text{eff}}e)$  nam omogućava da na svakoj temperaturi izračunamo efektivnu koncentraciju slobodnih nosioca naboja. Ovisnost efektivne koncentracije slobodnih nosioca naboja o temperaturi prikazna je na slici 6.18. Kao što vidimo, efektivna koncentracija slobodnih nosioca naboja je u polumetalnom stanju praktički konstantna, dok u blizini CO faznog prijelaza pokazuje snažnu temperaturnu ovisnost te se u temperaturnom intervalu od svega 20-ak K smanji za više od pet redova veličine. To je snažna indikacija naglog otvaranja energijskog procjepa koji uzrokuje eksponencijalni pad koncentracije slobodnih nosioca naboja snižavanjem temperature.

## 6.3 Zaključak

Proučili smo dc električna transportna i magnetotransportna svojstva dvaju srodnih spojeva baziranih na ET molekuli  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, a u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i dodatna ac električna transportna svojstva. Dok je  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> poznat po polumetal-izolatorskom prijelazu na 136 K i predstavlja jedan od najistaknutijih predstavnika CO stanja među 2D organskim vodičima, prisutnost CO stanja u srodnom spoju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, koji se smatra dimernim Mottovim izolatorom, predviđena je samo u teorijskim modelima. Brojne



**Slika 6.18:** Ovisnost efektivne koncentracije slobodnih nosioca naboja  $n_{eff}$   $\alpha-(ET)_2I_3$  o temperaturi (ljubičasti krugovi). Crkana ljubičasta linija služi kao vodič za oko.

eksperimentalne tehnike bile su neuspješne u detekciji bilo kakvog faznog prijelaza kod  $\kappa-(ET)_2Cu_2(CN)_3$  od sobne temperature pa sve do 32 mK. Međutim, pronađene su brojne anomalije u različitim fizikalnim svojstvima na različitim temperaturama [37, 38, 107, 166, 167, 169, 170, 317].

Naši rezultati mjerenja dc električnog transporta i magnetotransporta ukazuju na bitno različito ponašanje dvaju predstavnika ET familije spojeva. Prisutnost CO faznog prijelaza u  $\alpha-(ET)_2I_3$  jasno je vidljiva i u otpornoj krivulji, kao izraženi šiljak u derivaciji (slika 6.2) i u temperaturnom ponašanju Hallovoeg koeficijenta  $R_H$ , kao promjena predznaka (slika 6.5). Na visokim temperaturama  $R_H$  je pozitivan, a njegova vrijednost ne odstupa bitno od teorijskih procjena na temelju poznatog prijenosa naboja. To pokazuje da su u polumetalnom stanju dominantni nosioci naboja šupljine. Promjena predznaka  $R_H$  na CO prijelazu može se povezati s promjenama zakrivljenosti Fermijeve plohe koje dovode do promjena pokretljivosti elektrona i šupljina izazvanih naglim otvaranjem energijskog procjepa. Oštri prijelaz iz polumetalnog u izolatorski tip vodljivosti, koja se ne može opisati mehanizmom preskakanja kao i porast apsolutne vrijednosti  $R_H$  ukazuju na naglo smanjenje koncentracije slobodnih nosioca naboja, tj. također na otvaranje energijskog procjepa (slika 6.6).

Ništa slično nije uočeno ni u otpornoj krivulji niti u temperaturnom ponašanju  $R_H$  kod srodnog spoja  $\kappa-(ET)_2Cu_2(CN)_3$ . Ovdje je  $R_H$  u cijelom temperaturnom području pozitivan i kvalitativno prati temperaturno ponašanje otpornosti koja monotono raste snižavanjem temperature (slika 6.6) te samo pokazuje anomaliju između 200 i 150 K. Ova anomalija se najbolje vidi kao široki maksimum u derivaciji u tom temperaturnom području (slika 6.3), a povezuje se s uređenjem etilenskih grupa koje signalizira povećanje međudjelovanja između anionskog i kationskog sloja. Naši rezultati daju snažnu potvrdu odsustva CO faznog prijelaza u  $\kappa-(ET)_2Cu_2(CN)_3$ .

Za razliku od  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, dc električni transport u  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> smo objasnili u okviru teorije vodljivosti preskakanjem. U skladu s tim, preskakanje do najbližih susjeda (NNH) koje dominira između 300 i otprilike 130 K na temperaturi prijelaza (eng. “crossover”)  $T_c \approx 130$  K prelazi u Mottovo 2D preskakanje promjenjivog dosega (VRH) (slika 6.12). Dakle, prijelaz iz NNH u VRH se događa otprilike u istom temperaturnom području u kojem otporna krivulja pokazuje anomalno ponašanje. 2D Mottov VRH mehanizam je na niskim temperaturama kvalitativno potvrđen i temperaturnim ponašanjem  $R_H$  i Hallove pokretljivosti te kvadratnom ovisnosti magnetooptora o magnetskom polju [318] (slike 6.13 i 6.14).

Mehanizam vodljivosti preskakanjem ukazuje na prisutnost značajnog nereda u sustavu, što je iznenađujuće, budući da su monokristali  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> kao i monokristali  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> nominalno čisti. Na prisutnost nereda ukazuju i rezultati mjerenja ac električnog transporta koji pokazuju anomalno široku dielektričnu relaksaciju u području frekvencija  $< 1$  MHz (slika 6.7). Na niskim temperaturama ( $T < 60$  K) proces postepenog usporenja prelazi u proces nalik tuneliranju (slika 6.16), a na temperaturi bifurkacije  $T = 17$  K uočene su anomalije u dielektričnoj jakosti  $\Delta\epsilon$  (slika 6.11), relaksacijskom vremenu  $\tau$  i distribuciji relaksacijskih vremena  $1 - \alpha$  (slika 6.10) što su tipični otisci relaksorske feroelektrične relaksacije.

Kao mogući izvor nereda u  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> predložili smo CN<sup>-</sup> grupe koje leže u centru inverzije kristala te stoga moraju biti kristalografski neuređene. Nered CN<sup>-</sup> grupa, koji se očituje kao složena struktura domena odvojenih antifaznim granicama, se putem jakih vodikovih veza između etilenskih grupa i CN<sup>-</sup> prenosi na vodljivi ET sloj (slika 6.15) gdje osim VRH uzrokuje i nastanak defekata s nabojem koji su odgovorni za ac odgovor u području frekvencija  $< 1$  MHz [110, 319].

Na temelju svega dosad rečenog zaključujemo da  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> nije običan Mottov izolator čija su izolatorska svojstva posljedica Hubbardovog procjepa, nego materijal koji je također nalik neuređenim sustavima čija su izolatorska svojstva posljedica lokaliziranih elektronskih stanja u blizini Fermijevog nivoa. Dakle, u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> osim Mottove lokalizacije uzrokovane snažnim elektronskim međudjelovanjem u obzir treba uzeti i Andersonovu lokalizaciju uzrokovanu unutarnjim neredom što zahtjeva nove napretke u teoriji unutar Mott-Andersonovog pristupa.



## Poglavlje 7

# Rezultati istraživanja

## $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

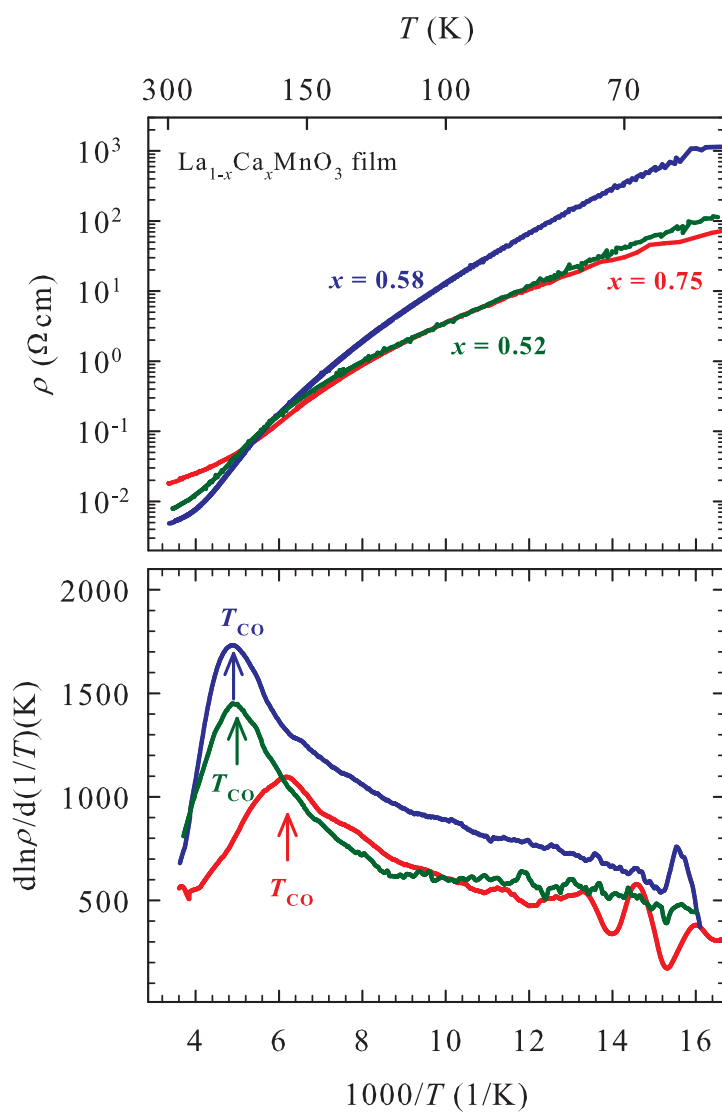
### 7.1 Eksperimentalni rezultati

#### 7.1.1 Dc električni transport i magnetootpor

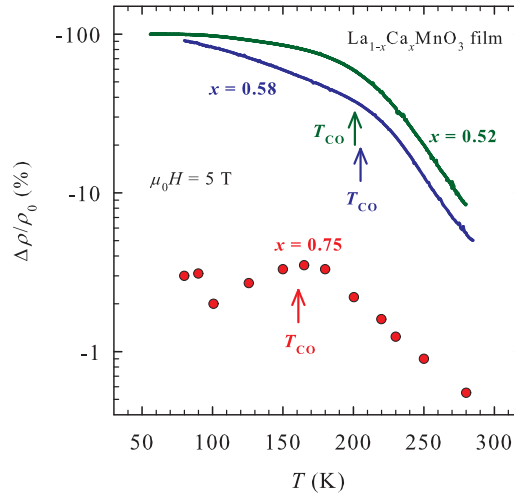
Gornji dio slike 7.1 prikazuje dc otpornu krivulju  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  u temperaturnom području 60–300 K za tri tanka filma koncentracija  $x = 0.75$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$ . Na sobnoj temperaturi najveću otpornost ima film koncentracije  $x = 0.75$ ,  $\rho_{x=0.75} \approx 19 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , nakon čega slijede filmovi s koncentracijama redom  $x = 0.52$ ,  $\rho_{x=0.52} \approx 8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , i  $x = 0.58$ ,  $\rho_{x=0.58} \approx 5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ . Navedene vrijednosti otpornosti su otprilike istog reda veličine kao i vrijednosti otpornosti praškastih uzoraka sličnih koncentracija na sobnoj temperaturi [26]. Otporna krivulja svih triju filmova u cijelom temperaturnom području pokazuje izolatorski tip ponašanja u skladu s faznim dijagramom (slika 2.27) te ima jednu točku infleksije na nižim temperaturama. Točka infleksije se prema faznom dijagramu podudara s prijelazom u stanje uređenja naboja (CO) što se lijepo vidi u Arrheniusovom prikazu derivacije  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  na donjem dijelu slike 7.1. Uočimo da film s koncentracijom  $x = 0.58$  koji je na sobnoj temperaturi imao najmanju otpornost ispod faznih prijelaza ima najveću otpornost, dok je s filmom koncentracije  $x = 0.75$  situacija obrnuta.

Slika 7.2 prikazuje ovisnost magnetootpora o temperaturi za sva tri tanka filma  $x = 0.75$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$ . Vrijednosti magnetootpora su izračunate pomoću definicijske relacije 4.7 u maksimalnom vanjskom magnetskom polju  $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ . Točke za film  $x = 0.75$  su dobivene iz krivulja ovisnosti otpora o magnetskom polju na fiksnim temperaturama, a linije za filmove  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$  pomoću krivulja ovisnosti otpora o temperaturi u magnetskom polju nula i u maksimalnom magnetskom polju  $\mu_0 H = 5 \text{ T}$  kakve su prikazane na slici 7.3. Magnetootpor je za sva tri filma negativan te po apsolutnoj vrijednosti raste snižavanjem





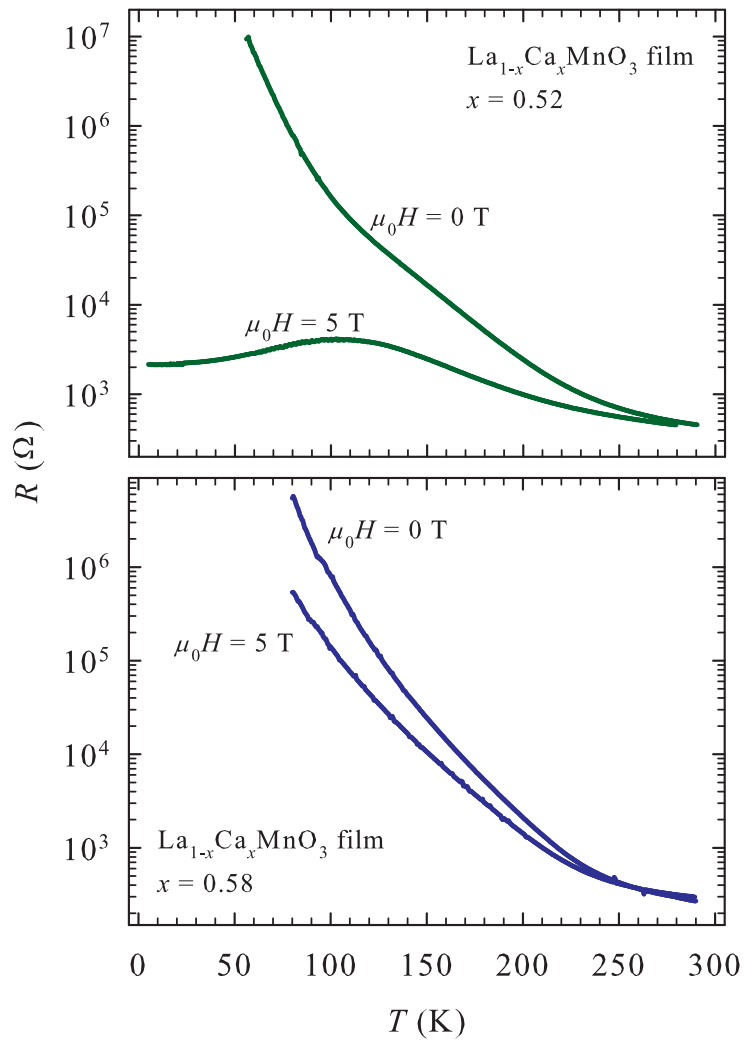
**Slika 7.1:** Otporna krivulja tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.75$  (crvena linija),  $x = 0.58$  (plava linija) i  $x = 0.52$  (zelena linija) i derivacija  $d(\ln\rho)/d(1/T)$  u Arrheniusovom prikazu.  $T_{CO}$  označava fazni prijelaz u stanje uređenja naboja.



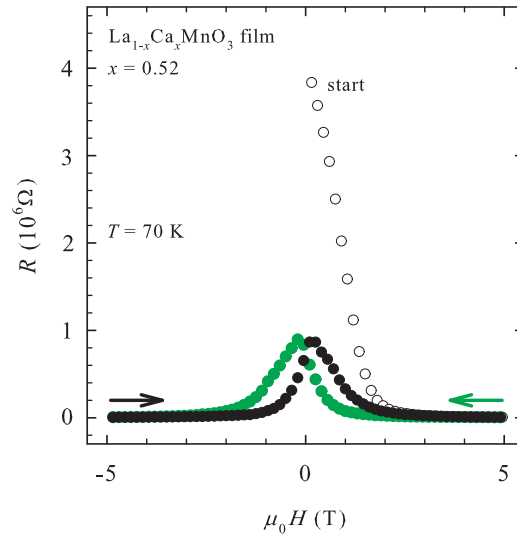
**Slika 7.2:** Ovisnost magnetootpora tankih filmova manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  koncentracija  $x = 0.75$  (crvena linija),  $x = 0.58$  (plava linija) i  $x = 0.52$  (zeleno linija) o temperaturi. Vrijednosti magnetootpora su izračunate pomoću definicijske relacije 2.2 u maksimalnom vanjskom magnetskom polju  $\mu_0H = 5$  T.  $T_{CO}$  označava fazni prijelaz u stanje uređenja naboja.

temperature. No, dok je magnetootpor filma  $x = 0.75$  relativno mali i pokazuje saturaciju u blizini CO prijelaza na vrijednosti oko  $-3$  %, magnetootpor filmova  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$  već na visokim temperaturama ima zamjetne vrijednosti, a na niskim temperaturama se asimptotski približava teorijskoj granici negativnog magnetootpora  $-100$  % (slika 7.2). Izražen pomoću alternativne definicije 2.3 magnetootpor u tankim filmovima  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$  na najnižim temperaturama poprima kolosalne vrijednosti  $-900$  %, odnosno  $-340000$  %. Vrlo jaki učinak magnetskog polja na otpornost filmova  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$  se može vidjeti i na slici 7.3 gdje se vidi da se na niskim temperaturama otpornost u magnetskom polju  $5$  T razlikuje i nekoliko redova veličine od otpornosti u magnetskom polju nula. Štoviše, u filmu  $x = 0.52$  efekt magnetskog polja je toliko jak da otporna krivulja u maksimalnom magnetskom polju  $\mu_0H = 5$  T na niskim temperaturama pokazuje prijelaz iz izolatorskog u metalni tip ponašanja što je karakteristika područja faznog dijagrama s CMR gdje se događa prijelaz iz paramagnetskog u feromagnetsko stanje (slika 2.28).

Osim izuzetno velikog iznosa, magnetootpor filmova  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$  pokazuje i druge znakove karakteristične za područje faznog dijagrama s feromagnetskim osnovnim stanjem. To se može vidjeti na slici 7.4 koja prikazuje ovisnost otpora filma  $x = 0.52$  o magnetskom polju na temperaturi  $70$  K. Počevši od  $4 \cdot 10^6 \Omega$  u  $0$  T, otpor drastično pada s porastom magnetskog polja i u  $5$  T postiže nekoliko redova veličine manje vrijednosti. Povratkom u magnetsko polje  $0$  T, otpor doseže samo oko  $1/4$  prijašnje vrijednosti otpora u  $0$  T što je indicacija remanentne magnetizacije. Također, krivulja ovisnosti otpora o magnetskom polju od  $+H_{maks}$  do  $-H_{maks}$  je pomaknuta u odnosu na krivulju od  $-H_{maks}$  do  $+H_{maks}$ , tj. pokazuje histeretično ponašanje u magnetskom polju. Ovi efekti su općenito manje izraženi u filmu



**Slika 7.3:** Otporna krivulja tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$  (gornja slika) i  $x = 0.58$  (donja slika) za  $\mu_0 H = 0$  T i za  $\mu_0 H = 5$  T.



**Slika 7.4:** Ovisnost otpora tankog filma manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  koncentracije  $x = 0.52$  o vanjskom magnetskom polju na temperaturi 70 K. Oznaka “start” pokazuje početak mjerenja, a bijele točke promjenu otpora za vrijeme porasta magnetskog polja od 0 do +5 T. Zelene točke prikazuju otpor za vrijeme promjene magnetskog polja od +5 do -5 T, a crne točke za vrijeme promjene magnetskog polja od -5 do +5 T što je naznačeno i strelicama odgovarajuće boje.

$x = 0.58$ , a kod obaju filmova se porastom temperature smanjuju. Kod filma  $x = 0.75$  unutar rezolucije eksperimenta u cijelom temperaturnom području nisu uočeni ni efekti remanentne magnetizacije niti efekti histereze u magnetoopporu (slika 7.5).

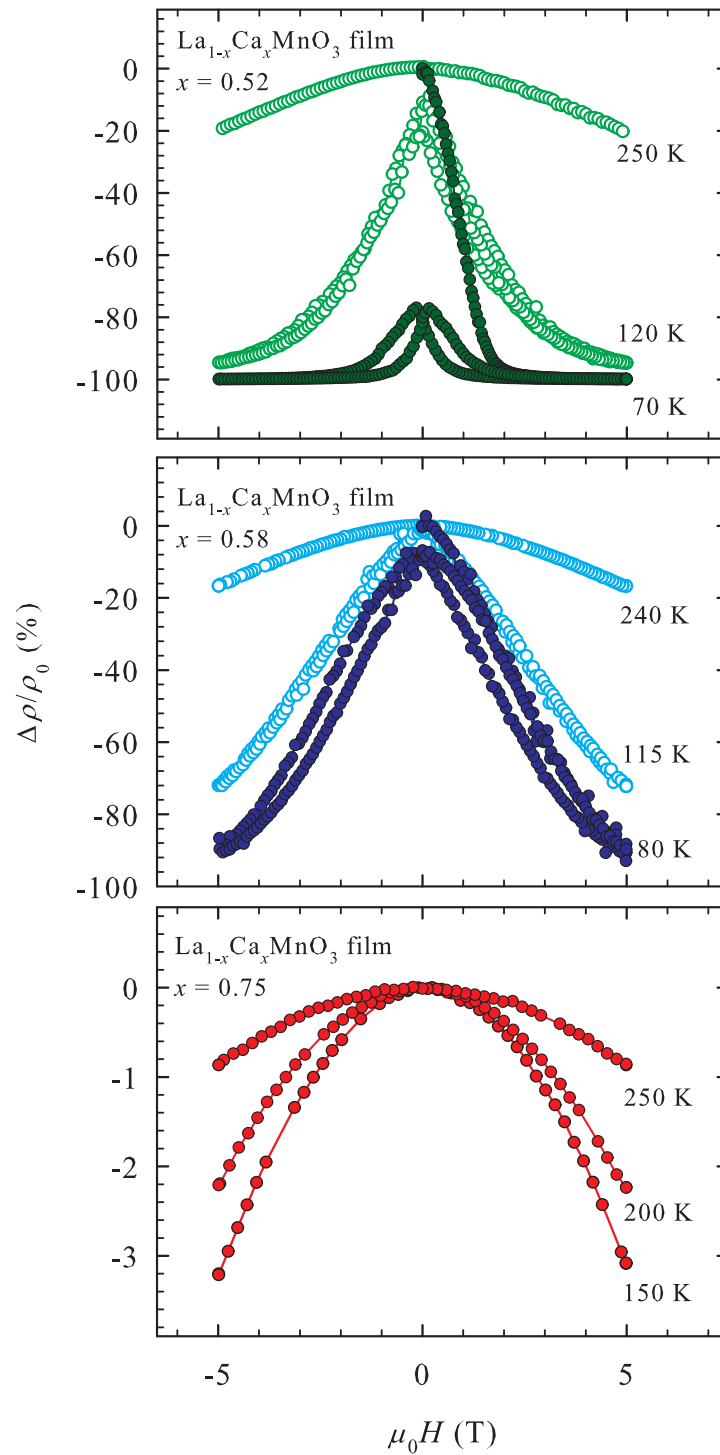
Magnetooppor filmova  $x = 0.58$  i  $x = 0.52$  također pokazuje i anizotropiju. To se može vidjeti na slici 7.6 koja prikazuje ovisnost veličine  $\Gamma$  definirane kao

$$\Gamma = \frac{R(5 \text{ T}, \theta) - R(5 \text{ T}, \theta = 0)}{R(5 \text{ T}, \theta = 0)} \quad (7.1)$$

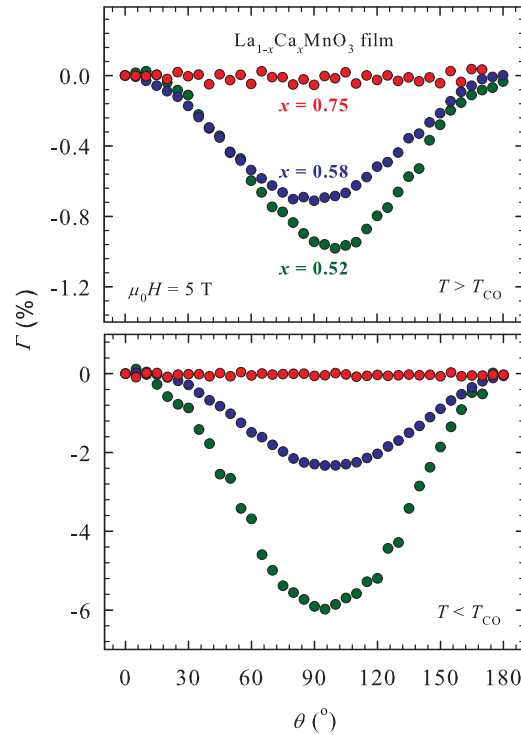
gdje je  $R(5 \text{ T}, \theta)$  otpor u vanjskom magnetskom polju čiji smjer zatvara kut  $\theta$  sa smjerom struje kroz uzorak i ima iznos 5 T. Budući da kut  $\theta = 90^\circ$  predstavlja magnetsko polje okomito ne samo na smjer struje nego i na ravninu filma, slika 7.6 prikazuje anizotropiju između transverznog i longitudinalnog magnetooppora. Kao što vidimo, anizotropija magnetooppora se smanjuje porastom temperature te je jače izražena u filmu  $x = 0.52$ , dok kod filma  $x = 0.75$  potpuno iščezava.

### 7.1.2 Hallov efekt

Hallov efekt smo uspjeli izmjeriti samo za koncentracije  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ . Za  $x = 0.52$  rezultati mjerenja Hallovog koeficijenta pokazali su preveliko raspršenje na svim temperaturama. Mjerenja Hallovog efekta provedena su u standardnoj geometriji u kojoj je magnetsko



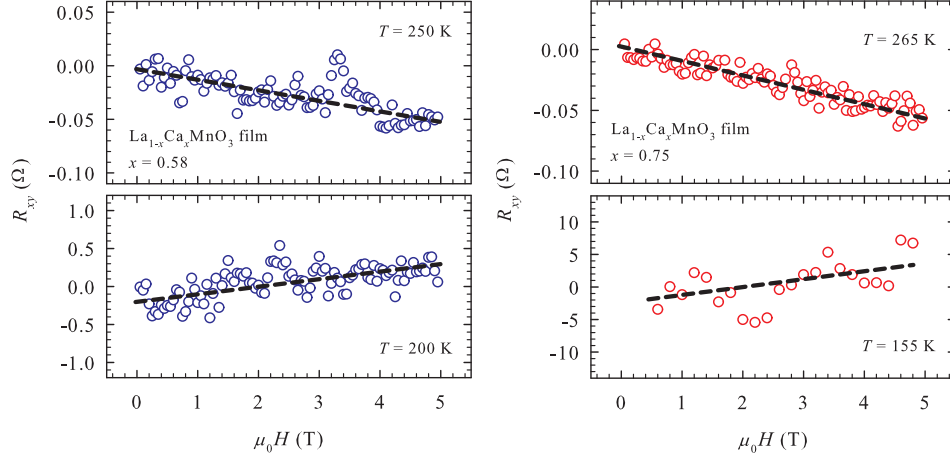
**Slika 7.5:** Ovisnost magnetootpora tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$  (gornji panel),  $x = 0.58$  (srednji panel) i  $x = 0.75$  (donji panel) o vanjskom magnet-skom polju na nekoliko karakterističnih temperatura.



**Slika 7.6:** Ovisnost veličine  $\Gamma$  definirane pomoću relacije 7.1 o kutu  $\theta$ . Kut  $\theta = 0^\circ$  odnosi se na situaciju u kojoj je magnetsko polje okomito i na smjer struje i na ravninu filma, dok se kut  $\theta = 90^\circ$  odnosi na situaciju u kojoj je magnetsko polje paralelno smjeru struje. Prikazane krivulje prikazuju anizotropiju između transverznog i longitudinalnog magnetootpora.

polje okomito na smjer struje u temperaturnom intervalu  $70 \text{ K} < T < 275 \text{ K}$  i u magnetskim poljima do 5 T. Hallov koeficijent je izračunat iz nagiba pravaca u  $R_{xy}$ - $H$  grafovima nastalim antisimetrijom podataka dobivenih mjerenjem otpora na Hallovim kontaktima u ovisnosti o magnetskom polju od  $-H_{max}$  do  $+H_{max}$  na fiksnoj temperaturi. Hallov otpor  $R_{xy}$  je linearan u magnetskom polju do 5 T u cijelom temperaturnom području. Primjeri  $R_{xy}$ - $H$  grafova nakon antisimetrijacije su prikazani na slici 7.7. Raspršenje točaka na  $R_{xy}$ - $H$  grafu najvećim su dijelom posljedica temperaturnih fluktuacija do kojih dolazi prilikom stabilizacije temperature.

Slika 7.8 prikazuje temperaturnu ovisnost Hallovog koeficijenta  $R_H$  za tanke filmove  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ . Vidimo da je u paramagnetskom stanju  $R_H$  za oba filma negativan što se i očekuje u predopiranom dijelu faznog dijagrama  $x > 0.5$ . U blizini sobne temperature vrijednosti  $R_H$  za oba filma postaju bliske vrijednostima koje se mogu izračunati na temelju jednostavne teorije vrpce  $R_H = 1/ne$ . Pretpostavljajući da svaki  $\text{Ca}^{2+}$  donira jednu šupljinu u vodljivu  $e_g$  vrpcu  $\text{LaMnO}_3$  ili analogno da svaki  $\text{La}^{3+}$  donira jedan elektron u  $e_g$  vrpcu  $\text{CaMnO}_3$  dolazimo do koncentracije od 0.42 elektrona po Mn atomu u slučaju  $x = 0.58$  te 0.25 elektrona po Mn atomu u slučaju  $x = 0.75$ . Uzimajući da je



**Slika 7.7:** Ovisnost Hallovog otpora  $R_{xy}$  o magnetskom polju tankih filmova  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.58$  (lijevi panel) i  $x = 0.75$  (desni panel) na dvije reprezentativne temperature, jednoj iznad CO prijelaza (gornji paneli) i jednoj ispod CO prijelaza (donji paneli). Prazni plavi i crveni krugovi predstavljaju eksperimentalne podatke za  $x = 0.58$ , odnosno  $x = 0.75$ , a crne crtkane linije linearne prilagodbe.

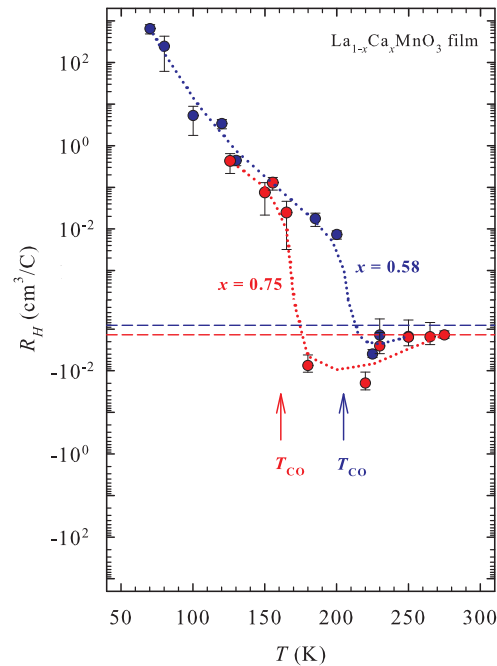
parametar pseudokubične jedinične ćelije  $3.8 \text{ \AA}$  te da pseudokubična jedinična ćelija sadrži jedan Mn atom dobivamo koncentracije elektrona  $n = 7.65 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  za film  $x = 0.58$  te  $4.56 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  za film  $x = 0.75$ . Uvrštavajući dobivene koncentracije u izraz  $R_H = 1/ne$  dobivamo vrijednosti  $R_H = -8.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$  u slučaju  $x = 0.58$  i  $R_H = -1.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  u slučaju  $x = 0.75$  koje su na slici 7.8 prikazane isprekidanom plavom, odnosno crvenom linijom.

Snizavanjem temperature Hallov koeficijent pokazuje kompleksno ponašanje te u blizini CO prijelaza kod oba filma  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$  mijenja predznak. Prilikom mjerenja Hallovog efekta u filmu  $x = 0.52$  Hallov signal je u cijelom temperaturnom području bio ispod rezolucije eksperimenta za što postoje dva razloga. Jedan razlog je tehničke prirode, a povezan je s vrlo velikom vrijednosti magnetootpora koji je i nakon samokompencijacije davao dominantan doprinos signalu na Hallovim kontaktima. O drugom razlogu, koji je fizikalne prirode, bit će govora u sljedećem odjeljku.

## 7.2 Diskusija

### 7.2.1 Polaronski mehanizam vodljivosti

Činjenica da na sobnoj temperaturi najmanju otpornost ima  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  film koncentracije  $x = 0.58$ , a najveću film koncentracije  $x = 0.75$  ne može se objasniti ni uzimajući u obzir samo promjenu koncentracije vodljivih  $e_g$  elektrona niti uzimajući u obzir samo promjenu nereda uzrokovanih zamjenom La i Ca. Naime, u prvom slučaju bi film  $x = 0.52$



**Slika 7.8:** Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta  $R_H$  tankih filmova  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  koncentracija  $x = 0.58$  (plavi krugovi) i  $x = 0.75$  (crveni krugovi). Točkaste plava i crvena linija služe kao vodiči za oko, a isprekidane plava i crvena linija predstavljaju vrijednosti  $R_H$  izračunate na temelju jednostavne teorije vrpce.

koji ima najveću koncentraciju vodljivih elektrona imao najmanju, a film  $x = 0.75$  s najmanjom koncentracijom vodljivih elektrona najveću otpornost, dok bi u drugom slučaju film  $x = 0.52$  s najvećim La/Ca neredom imao najveću, a film  $x = 0.75$  s najmanjim La/Ca neredom najmanju otpornost, što je u kontradikciji s eksperimentalnim rezultatima. Međutim, treba napomenuti da prilikom sinteze uvijek dolazi do malih varijacija u kvaliteti uzoraka što može utjecati na iznos otpornosti na sobnoj temperaturi. Stoga je za karakterizaciju uzoraka od same vrijednosti otpornosti na sobnoj temperaturi puno važnija temperaturna ovisnost otpornosti.

Izolatorski tip ponašanja u cijelom temperaturnom području za sve tri koncentracije (slika 7.1) u skladu je s općenitim faznim dijagramom prikazanim na slici 2.27. No, činjenica da u Arrheniusovom prikazu na slici 7.1 ne postoji zamjetan temperaturni interval s linearnom ovisnosti pokazuje da se otpornost manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ne može opisati jednostavnim aktivacijskim mehanizmom koji vrijedi npr. u konvencionalnim poluvodičima ni u paramagnetskoj niti u fazi uređenja naboja. Poznato je da je razumijevanje električnih transportnih svojstava manganita, posebno na niskim temperaturama, izuzetno komplicirano zbog spreznja nabojnih, spinskih i fononskih stupnjeva slobode. Upravo zbog toga u literaturi postoji zamjetan broj radova u kojima se izučavaju električna transportna svojstva manganita u paramagnetskom stanju na visokim temperaturama jer se ondje mogu izostaviti spinski stup-



njevi slobode. Kako je u manganitima poznato da elektron-fononsko međudjelovanje uslijed Jahn-Tellerovog mehanizma igra značajnu ulogu [191] mnogi autori njihova električna transportna svojstva na visokim temperaturama (do 1200 K) opisuju nekim oblikom polaronske vodljivosti, najčešće adijabatskim skakanjem malih polarona [203–205]. Ovakav polaronski mehanizam predstavlja oblik aktivacije opisan relacijom

$$\rho(T) \sim T \exp(E_\rho/k_B T) \quad (7.2)$$

gdje je  $E_\rho$  otprilike polovica energije vezanja polarona. Stoga smo na slici 7.9 dali  $\ln(\rho/T) \cdot T^{-1}$  prikaz naših eksperimentalnih rezultata na visokim temperaturama gdje je mehanizam vodljivosti opisan relacijom 7.2 prikazan pravcem. Pune linije na slici prikazuju eksperimentalne podatke, a isprekidane crne linije odgovarajuće prilagodbe na adijabatsko skakanje malih polarona opisano relacijom 7.2. Iako područje valjanosti obuhvaća samo temperaturni interval između 300 i otprilike 250 K, naši parametri prilagodbe  $E_\rho = 94$  meV za  $x = 0.52$ ,  $E_\rho = 73$  meV za  $x = 0.58$  i  $E_\rho = 69$  meV za  $x = 0.75$  se relativno dobro slažu s onima u literaturi [203–205].

### 7.2.2 Spinski ovisno preskakanje promjenjivog dosega

Opće je poznato da se električni transport u nemagnetskim dopiranim poluvodičima na niskim temperaturama može opisati Mottovim 3D preskakanjem promjenjivog dosega (VRH) ako su međudjelovanja između nosioca naboja zanemariva, odnosno Efros-Shklovskiijevim VRH mehanizmom u slučaju nezanimarivih dugodosežnih Coulombovih međudjelovanja [320]. VRH mehanizam u dopiranim poluvodičima je posljedica prisutnosti lokaliziranih elektronskih stanja u blizini Fermijeveg nivoa izazvanih unutarnjim neredom. Unutarnji nered u manganitima  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  nastaje uslijed zamjene La i Ca koja može dovesti do pojave lokaliziranih elektronskih stanja u blizini Fermijeveg nivoa. Stoga se očekuje da kao i kod nekih drugih koncentracija  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [252, 255, 256] te kod nekih srodnih manganita [257] mehanizam vodljivosti na niskim temperaturama slijedi neki oblik VRH.

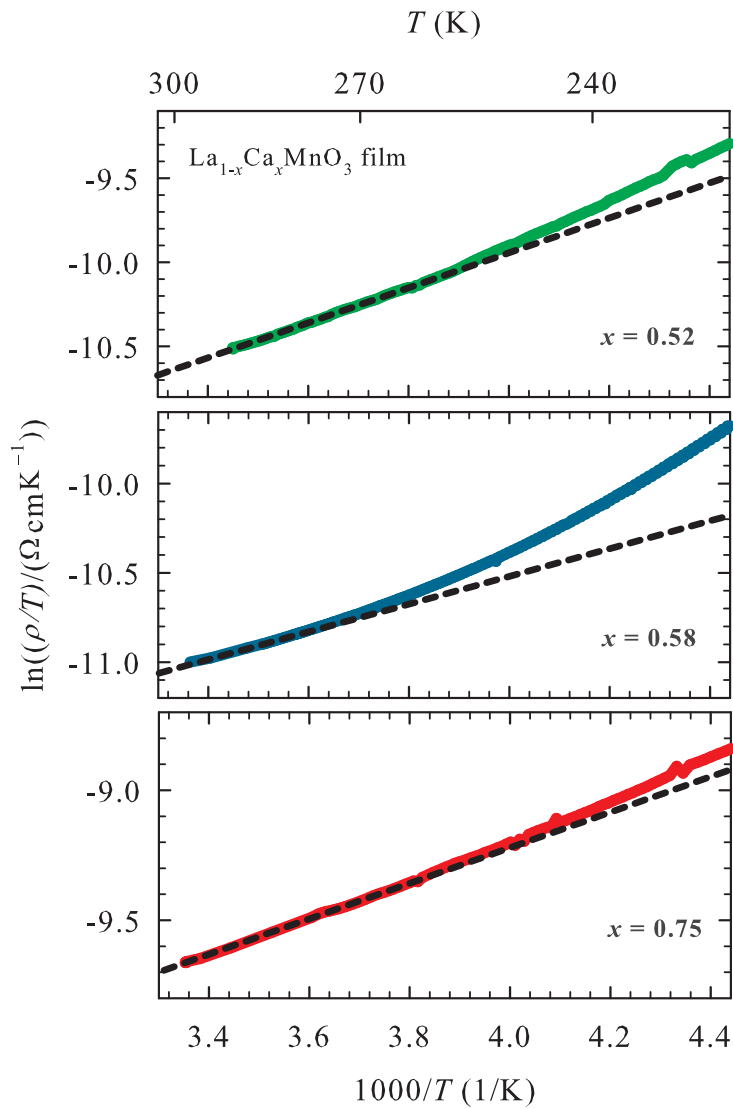
Naše otporne krivulje za sve tri koncentracije  $x = 0.52$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$  na niskim temperaturama ispod CO prijelaza se najbolje opisuju Mottovim 3D VRH

$$\rho \sim \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (7.3)$$

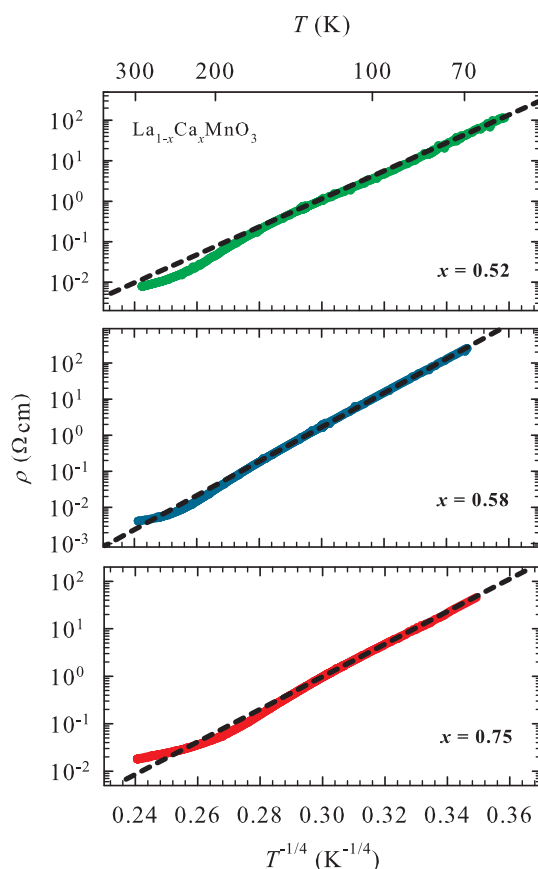
što je prikazano na slici 7.10. Budući da je gustoća stanja u  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  u području faznog dijagrama  $x > 0.5$  u literaturi nepoznata, na temelju parametra  $T_0$  ne možemo procijeniti iznos lokalizacijske dužine. Ipak, kao i u slučaju  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  možemo procijeniti odnos prosječne duljine skoka  $R$  i lokalizacijske dužine  $\xi$ . U 3D slučaju prosječna duljina skoka poprima oblik [299]

$$R = (3\xi/8)(T_0/T)^{1/4} \quad (7.4)$$

što uzimajući naše vrijednosti parametara  $T_0$  daje  $R/\xi > 1$  u cijelom temperaturnom području što daje kvalitativnu potvrdu valjanosti Mottovog 3D VRH mehanizma.



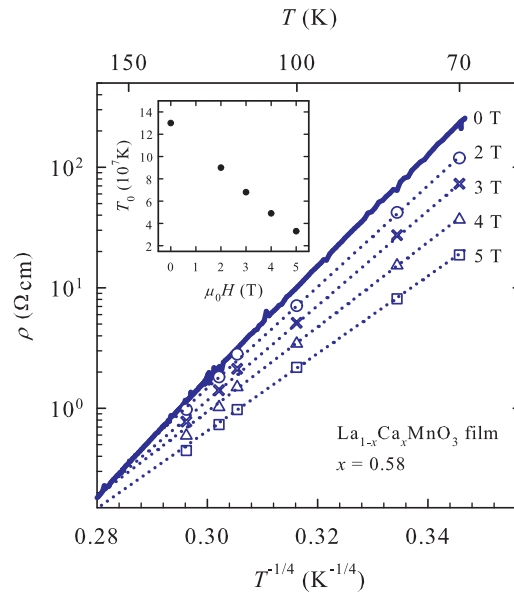
**Slika 7.9:** Ovisnost otpornosti tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$  (slika gore),  $x = 0.58$  (slika u sredini) te  $x = 0.75$  (slika dolje) o temperaturi u paramagnetskom stanju. Crne isprekidane linije prikazuju prilagodbu na adijabatsko skakanje malih polarona opisano relacijom 7.2.



**Slika 7.10:** Ovisnost otpornosti tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$  (slika gore),  $x = 0.58$  (slika u sredini) te  $x = 0.75$  (slika dolje) o temperaturi. Zelenom, plavom i crvenom linijom su prikazani eksperimentalni podatci, a crtkanim crnim linijama prilagodbe na Mottov 3D VRH mehanizam opisan relacijom 7.3.

Međutim, magnetoopor kod Mottovog VRH mehanizma obično ne pokazuje tako velike iznose kao u slučaju filmova s koncentracijama  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  (slika 7.2). Ono što je još važnije, magnetoopor u Mottovom VRH mehanizmu je simetrična funkcija magnetskog polja za razliku od magnetoopora filmova  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  koji pokazuju efekte magnetske histeroze i remanentne magnetizacije (slika 7.5) što upućuje na prisutnost složenijeg mehanizma vodljivosti.

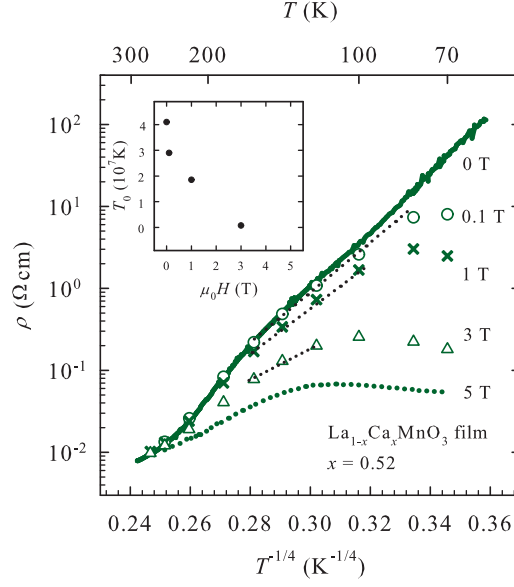
Remanentna magnetizacija i magnetska histereza su indikacija prisustva feromagnetskih domena u uzorku. Feromagnetizam u uzorcima  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  za  $x > 0.5$ , gdje se očekuje antiferomagnetsko osnovno stanje, može biti posljedica koegzistencije faza koja se smatra unutaršnjim svojstvom manganita u blizini fazne granice  $x \approx 0.5$ . Složena magnetska svojstva  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  posljedica su kompeticije antiferomagnetskog međudjelovanja superizmjene i feromagnetskog mehanizma dvostruke izmjene vezanih uz  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  katione koji nose magnetski dipolni moment. Mnogi materijali s magnetskim momentima poput  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  pokazuju veliki negativni magnetoopor usporedivog ili čak većeg iznosa od slojevitih mag-



**Slika 7.11:** Otporne krivulje  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.58$  u magnetskim poljima 0 T (puna plava linija), 2 T (prazni plavi krugovi), 3 T (plavi križevi), 4 T (prazni plavi trokuti) te 5 T (prazni plavi kvadrati). Točke u magnetskom polju su određene iz odgovarajućih krivulja magnetootpora na fiksnim temperaturama. Crkane plave linije prikazuju prilagodbe na Mottov 3D VRH mehanizam opisan relacijom 7.3. Ovisnost karakteristične Mottove temperature  $T_0$  određene iz nagiba pravaca o magnetskom polju prikazana je na umetku.

netskih struktura s GMR [172, 321, 322]. Snažan utjecaj magnetskog polja na električna transportna svojstva ovih materijala posljedica je međudjelovanja između vodljivih elektrona i lokalnih magnetskih momenata. Za objašnjenje velikog negativnog magnetootpora u tim materijalima predloženi su različiti scenariji poput promjene lokalizacijske dužine uzrokovane pomakom Fermijevog nivoa u odnosu na rub pokretljivosti zbog Zeemanovog cijepanja u magnetskom polju [323, 324], razaranja magnetskih polarona u magnetskom polju [325], spinski ovisnog VRH mehanizma zbog međudjelovanja izmjene [255, 257, 326, 327] itd.

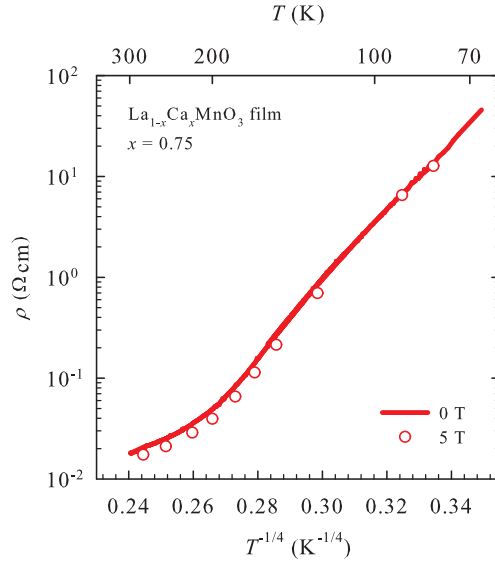
Za razliku od običnog Mottovog ili Efros-Shklovskiijevog VRH mehanizma kod spinski ovisnog VRH, Mottova karakteristična temperatura  $T_0$  pokazuje snažnu ovisnost o magnetskom polju. Zbog toga smo na slici 7.11 prikazali otpornu krivulju  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.58$  u magnetskim poljima različite jakosti. Kao što vidimo, Mottov 3D VRH mehanizam jednako dobro opisuje sve otporne krivulje u magnetskim poljima različite jakosti što pokazuje da magnetsko polje ne mijenja suštinsku narav električnog transporta. No, za razliku od običnog VRH, ovdje Mottova temperatura  $T_0$  pokazuje snažnu ovisnost o magnetskom polju (umetak na slici 7.11) te u magnetskom polju 5 T poprima oko četiri puta manju vrijednost nego u polju nula. Razumno je očekivati da bi jača magnetska polja uzrokovala daljnje smanjenje vrijednosti  $T_0$  te u konačnici aktivaciju drugačijeg mehanizma vodljivosti, a možda i metalni tip vodljivosti.



**Slika 7.12:** Otporne krivulje  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.52$  u magnetskim poljima  $0 \leq \mu_0 H \leq 5$  T. Točke u magnetskim poljima 0.1 T, 1 T i 3 T određene su iz odgovarajućih krivulja magnetootpornosti na fiksnim temperaturama, a otporna krivulja u magnetskom polju 5 T je dobivena mjerenjem temperaturne ovisnosti otpornosti u fiksnom magnetskom polju 5 T. Ako pretpostavimo da magnetsko polje sužava temperaturni interval u kojem vrijedi Mottov 3D VRH mehanizam kroz točke na slici u magnetskim poljima 0.1 T, 1 T i 3 T možemo provući pravce prikazane crnim točkastim linijama. Ovisnost  $T_0$  određenih iz nagiba tih pravaca o magnetskom polju prikazana je na umetku.

Slika 7.12 pokazuje da se takav scenarij događa za  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  film koncentracije  $x = 0.52$  u kojem magnetsko polje od svega 0.1 T na najnižim temperaturama izaziva odstupanje od VRH mehanizma. To odstupanje postaje sve veće s porastom magnetskog polja, a kod otporne krivulje u 5 T je na oko 100 K vidljiv prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti. S druge strane, kod filma  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.75$ , koji za razliku od filmova  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  pokazuje magnetootpornost vrlo malog iznosa u cijelom temperaturnom području s kvadratnom ovisnosti o magnetskom polju ( $\Delta\rho/\rho_0 \sim H^2$ ) (slika 7.5), otpornost u magnetskom polju 5 T pokazuje gotovo jednaku temperaturnu ovisnost kao i otpornost u magnetskom polju nula. Drugim riječima, karakteristična Mottova temperatura kod filma  $x = 0.75$ , barem do 5 T, ne ovisi o magnetskom polju (slika 7.13).

Ovisnost karakteristične Mottove temperature  $T_0$  o magnetskom polju se kod spinski ovisnih VRH mehanizama u literaturi povezuje s djelomičnim ili potpunim usmjeravanjem lokaliziranih magnetskih momenata [255, 257, 326, 327]. U slučaju npr.  $\alpha\text{-Gd}_x\text{Si}_{1-x}$  [327] za ovisnost  $T_0$  o magnetskom polju su ponuđena dva moguća objašnjenja. Jedna mogućnost je relativni pomak Fermijeveg nivoa i ruba pokretljivosti izazvanih usmjeravanjem Gd magnetskih momenata u vanjskom magnetskom polju što utječe na elektronsko međudjelovanje i elektronsku gustoću stanja, a druga mogućnost je promjena širine vrpce što također utječe



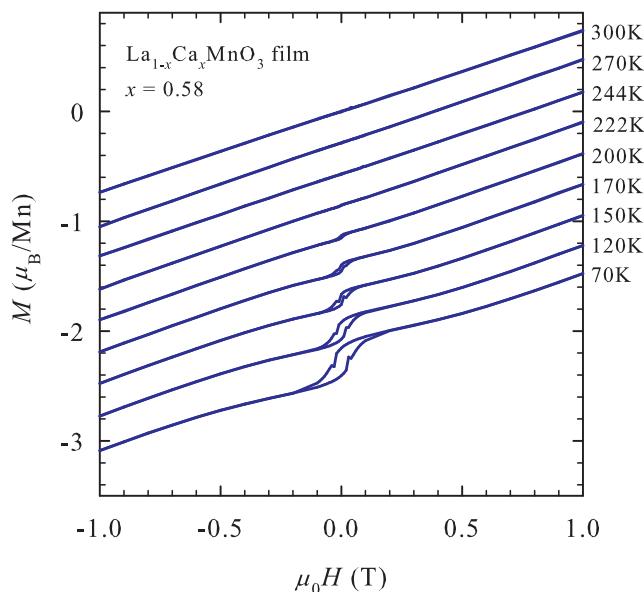
**Slika 7.13:** Otporne krivulje  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.75$  u magnetskom polju 0 T (puna crvena linija) i 5 T (prazni crveni krugovi). Točke u magnetskom polju 5 T određene su iz odgovarajućih krivulja magnetootpora na fiksnim temperaturama.

na gustoću stanja, ali i na efektivnu masu. Kod  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  i  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  [326] ovisnost  $T_0$  o magnetskom polju je posljedica efektivnog spinskog međudjelovanja izmjene koje je različito u slučaju feromagnetski i antiferomagnetski usmjerenih magnetskih momenata Co atoma. No, za razliku od dopiranih poluvodiča  $\alpha\text{-Gd}_x\text{Si}_{1-x}$ ,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  i  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  kod kojih je dopand ujedno i atom koji nosi magnetski moment i koji se stoga mogu smatrati razrijeđenim magnetskim sustavima, kod  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  je magnetski moment prisutan na svakom čvoru kristalne rešetke. Stoga smo se ograničili na radove Vireta [255] i Wagnera [257] koji su proučavali magnetotransportna svojstva srodnih manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , odnosno  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  i koji su istaknuli jaku korelaciju između krivulja magnetootpora i odgovarajućih krivulja magnetizacije na fiksnim temperaturama. Štoviše, Viret i suradnici [255] su proučavajući metal-izolatorski prijelaz u  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  razvili model spinski ovisnog VRH mehanizma u kojem je karakteristična Mottova temperatura  $T_0$  direktna funkcija magnetizacije sustava

$$\ln(\rho/\rho_\infty) = [T_0\{1 - (M/M_S)^2\}/T]^{1/4} \quad (7.5)$$

gdje je  $M$  magnetizacija, a  $M_S$  magnetizacija sustava u saturaciji. Najbolje slaganje između eksperimentalnih podataka i teorije dobili su uzimajući u obzir temperaturne krivulje magnetizacije iz teorije dvostruke izmjene koju su razvili Kubo i Ohata [194].

To nas je motiviralo da izmjerimo magnetizaciju triju tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  na SQUID-u (kratica od Superconducting Quantum Interference Device) [328]. Slika 7.14 prikazuje ovisnost magnetizacije  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.58$  o magnetskom polju u području između  $-1$  i  $1$  T na različitim temperaturama. Primjećujemo da se na oko 200 K počinje razvijati magnetska histereza koja snižavanjem temperature postaje sve



**Slika 7.14:** Krivulje ovisnosti magnetizacije  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.58$  o magnetskom polju na različitim temperaturama. Magnetizacija je izražena u jedinicama Bohrovih magnetona  $\mu_B$  po Mn atomu. Krivulje su međusobno pomaknute radi preglednosti.

izraženija što je snažna indikacija prisutnosti feromagnetskih domena. Takvo ponašanje nije neočekivano budući da su i krivulje magnetootpora na fiksnim temperaturama ispod 200 K pokazivale histeretično ponašanje koje je snižavanjem temperature postajalo izraženije. Neočekivana je međutim temperaturna ovisnost magnetizacije. Naime, nagibi krivulja magnetizacije određuju iznos magnetske susceptibilnosti  $\chi$  koja bi u paramagnetskom stanju, koje prema faznom dijagramu pokriva područje do otprilike 150 K, trebala pokazivati porast u skladu s Curie-Weissovim zakonom ( $\chi \sim 1/T$ ). Međutim, nagibi krivulja magnetizacije na slici 7.14 su praktički konstantni od sobne temperature pa sve do 70 K. Slično temperaturno ponašanje magnetizacije su pokazali i tanki filmovi  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$  i  $x = 0.75$ . Ovakva neobična temperaturna ovisnost magnetizacije može biti posljedica vanjskih doprinosa magnetizaciji npr. od međudjelovanja između  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  i MgO podloge. Određivanje točnog iznosa magnetizacije  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  zahtjevalo bi oduzimanje takvih vanjskih doprinosa što je na temelju dosadašnjih eksperimenata nemoguće učiniti pa smo za sada u nemogućnosti kvantitativno povezati rezultate magnetootpora i magnetizacije, npr. pomoću relacije 7.5.

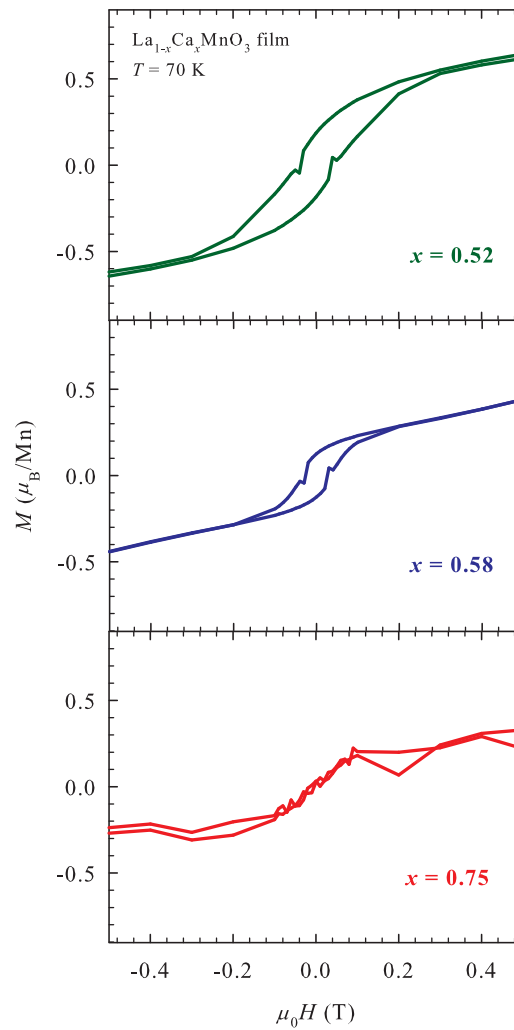
Ipak, rezultati magnetizacije pokazuju kvalitativno slaganje s rezultatima magnetootpora što je prikazano na slici 7.15. Histerezu u magnetizaciji pokazuju samo filmovi koncentracija  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$ . Histereza je jače izražena kod filma  $x = 0.52$  što se kvalitativno slaže s činjenicom da su iznos magnetootpora i histereza u magnetootporu također veći kod filma  $x = 0.52$ . Porastom temperature histereze u magnetizaciji kod oba filma  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$

postaju sve uže te konačno u paramagnetskom stanju iščezavaju što se također kvalitativno slaže s temperaturnim ponašanjem histereza u magnetootporu. Nažalost, remanentna magnetizacija vidljiva u magnetootporu filmova  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  nije vidljiva u odgovarajućim krivuljama magnetizacije jer su uzorci nakon što su stavljeni u SQUID hlađeni u magnetskom polju. Na taj je način izgubljena informacija o stanju magnetizacije uzoraka prije primjene magnetskog polja. Prisjetimo se da se i anizotropija magnetootpora (slika 7.6) porastom temperature smanjuje te kod filma  $x = 0.52$  ima veći iznos nego kod  $x = 0.58$  dok kod filma  $x = 0.75$  iščezava što se također kvalitativno slaže s rezultatima magnetizacije. Međutim, da bi sa sigurnošću utvrdili vezu između anizotropije magnetootpora i magnetizacije trebali bi izmjeriti kutnu ovisnost magnetizacije. Naznake antiferomagnetskog prijelaza nisu vidljive ni u magnetotransportnim niti u magnetskim mjerenjima.

Prije nego nastavimo diskusiju napravimo mali sažetak. Otporne krivulje svih triju filmova za  $H = 0$  slijede obični Mottov 3D VRH mehanizam. S druge strane, za  $H \neq 0$  negativni magnetootpor velikog apsolutnog iznosa kod filmova  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  upućuje na spinski ovisni VRH mehanizam pomoću kojeg je Viret [255] objasnio CMR  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  u podpiranom dijelu faznog dijagrama. Treba napomenuti da su za ovaj dio faznog dijagrama osim magnetootpora velikog apsolutnog iznosa (CMR) karakteristični i efekti remanentne magnetizacije i magnetske histereze u magnetootporu kao i anizotropija magnetootpora [329]. Koegzistencija antiferomagnetske izolatorske CO faze i feromagnetske metalne faze uzrokuje ne samo tragove feromagnetizma u predpiranom području faznog dijagrama u blizini  $x \approx 0.5$ , nego i tragove CMR. Ti tragovi s udaljavanjem od fazne granice  $x \approx 0.5$  postepeno slabe što se lijepo vidi kod efekata remanentne magnetizacije, magnetske histereze, anizotropije i na koncu samog iznosa magnetootpora kao i histeretičnog ponašanja magnetizacije koji su jače izraženi kod filma  $x = 0.52$  te u potpunosti iščezavaju kod filma  $x = 0.75$ . Ova zapažanja ukazuju na potrebne promjene unutar opće prihvaćenog faznog dijagrama na slici 2.27 na koje su ukazali i neki drugi autori. Promjena bi uključivala dodatno područje u blizini fazne granice za  $x > 0.5$  s koegzistencijom feromagnetske i antiferomagnetske faze, no na temelju dosadašnjih mjerenja je nemoguće odrediti granice tog područja, kako u koncentraciji tako i u temperaturi.

Osim CMR, za dio faznog dijagrama  $0.2 < x < 0.5$  je karakterističan i anomalni doprinos Hallovom efektu (eng. anomalous Hall effect ili extraordinary Hall effect), tipičan za feromagnetske materijale [195, 256, 329–332]. Stoga smo u skladu s koegzistencijom faza osim CMR očekivali i anomalni doprinos Hallovom efektu u našim eksperimentalnim rezultatima. Međutim, naši rezultati mjerenja su pokazali da je Hallov efekt kod filmova  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$  približno linearan u cijelom temperaturnom području (slika 7.7) što može biti posljedica male vrijednosti anomalnog doprinosa koja je u potpunosti zasjenjena običnim Hallovim efektom (eng. ordinary Hall effect). U slučaju filma  $x = 0.52$  nismo uspjeli izmjeriti Hallov efekt jer je Hallov signal bio ispod rezolucije eksperimenta. Jedno od mogućih objašnjenja, pored tehničkog razloga navedenog u prošlom odjeljku, je prisustvo domena s različitom koncentracijom  $x$  što bi u blizini fazne granice  $x = 0.5$  dovelo do mogućnosti podjednagog doprinosa šupljina (karakterističnih za  $x < 0.5$  dio faznog dijagrama) i elektrona (karakterističnih za





**Slika 7.15:** Krivulje ovisnosti magnetizacije  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  o magnetskom polju za tri tanka filma koncentracija  $x = 0.52$  (zeleno linija na gornjem panelu),  $x = 0.58$  (plava linija na srednjem panelu) i  $x = 0.75$  (crvena linija na donjem panelu) na temperaturi 70 K. Magnetizacija je izražena u jedinicama Bohrovih magnetona  $\mu_B$  po Mn atomu.

$x > 0.5$  dio faznog dijagrama) električnom transportu što može za posljedicu imati iščezavanje Hallovo koeficijenta. Iako je mehanizam električnog transporta na visokim temperaturama opisan preskakanjem malih polarona do najbližih susjeda, Hallov koeficijent  $R_H$  obaju filmova  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$  se po predznaku i vrijednosti relativno dobro slaže s procjenama dobivenim na temelju jednostavne teorije vrpce. Promjena predznaka  $R_H$  na temperaturi CO prijelaza kod obaju filmova ukazuje na prisutnost faznog prijelaza te promjenu mehanizma vodljivosti iz preskakanja polarona do najbližih susjeda u preskakanje polarona promjenjivog dosega. To ne znači nužno da su jedni nosioci naboja odgovorni za mehanizam vodljivosti iznad prijelaza, a drugi ispod prijelaza jer u slučaju vodljivosti preskakanjem predznak Hallovo koeficijenta ne karakterizira nužno i vrstu dominantnih nosioca naboja [300].

### 7.2.3 “Topljenje” faze uređenja naboja

Čini se da vanjsko magnetsko polje ima sličan utjecaj na magnetska i električna transportna svojstva manganita kao i promjena koncentracije dopanda  $x$ . To se najbolje vidi na primjeru otporne krivulje  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.52$  koja u magnetskom polju 5 T (slika 7.3) na određenoj temperaturi pokazuje prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti, tj. isto ponašanje kao i otporna krivulja spoja  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (slika 2.28) u magnetskom polju nula. Sudeći prema ponašanju otpornih krivulja na slici 7.11 prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti bi se kod  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  filma koncentracije  $x = 0.58$  mogao manifestirati u magnetskim poljima jačim od 5 T, a kod  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  filma koncentracije  $x = 0.75$  možda u vrlo jakim magnetskim poljima.

Ove rezultate kvalitativno možemo shvatiti pomoću mehanizma dvostruke izmjene. Prisutnost obje vrste kationa,  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$ , otvara novi kanal vodljivosti, a to je preskok  $e_g$  elektrona s  $\text{Mn}^{3+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$ . Ovaj preskok dovodi do delokalizacije  $e_g$  elektrona, a zbog jakog Hundovog sprežavanja i do feromagnetskog međudjelovanja između  $t_{2g}$  elektrona, tj. Mn magnetskih momenata. Budući da je vjerojatnost preskoka maksimalna kad je broj  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationa jednak, najjače izražena metalna i feromagnetska svojstva bi se prema ovoj jednostavnoj slici očekivala za koncentracije  $x = 0.5$ . Uslijed raznih drugih doprinosa u stvarnosti najveću vodljivost i najvišu Curievu temperaturu imaju manganiti  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x \approx 0.3$  (slika 2.27). Promjena koncentracije  $x$  na manje ili veće vrijednosti od  $x \approx 0.3$  smanjuje tuneliranje i uzrokuje slabljenje feromagnetskog međudjelovanja što otvara put antiferomagnetskom međudjelovanju superizmjene između  $t_{2g}$  elektrona, Coulombovim međudjelovanjima, Jahn-Tellerovom mehanizmu te La/Ca neredu koji favoriziraju lokalizaciju naboja te time i izolatorska svojstva.

Vanjsko magnetsko polje uzrokuje usmjeravanje Mn magnetskih momenata u paramagnetskom izolatorskom, paramagnetskom CO i antiferomagnetskom CO stanju čime se pojačava tuneliranje vodljivih elektrona što dovodi do povećanja vodljivosti, tj. negativnog magnetootpora kao i do snižavanja karakteristične Mottove temperature  $T_0$  kod spinskog VRH mehanizma. Dovoljno jako magnetsko polje na dovoljno niskim temperaturama, kada je većina

Mn magnetskih momenata usmjerena paralelno, uzrokuje potpunu delokalizaciju elektrona, tj. metalno ponašanje. U našem slučaju, magnetsko polje 5 T dovoljno je da izazove prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti samo u slučaju tankog filma  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracije  $x = 0.52$ . Ovdje možemo napomenuti da je prijelaz iz CO u metalno stanje izazvan vanjskim magnetskim poljem uočen i kod srodnog spoja  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koji pokazuje izolatorska svojstva za sve koncentracije  $x$ . Yoshizawa i suradnici [333] su neutronske mjerenjima pokazali da kod  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  magnetsko polje od oko 4 T na temperaturi  $T = 5$  K izaziva prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti popraćen prijelazom iz stanja s nagnutim antiferomagnetizmom u feromagnetno stanje te velikim smanjenjem intenziteta satelitske Braggove točke koja odgovara superrešetki CO stanja. Ove eksperimentalne rezultate objasnili su u duhu mehanizma dvostruke izmjene, a prijelaz iz izolatorskog u metalni tip vodljivosti u magnetskom polju su opisali kao “topljenje” CO stanja.

### 7.3 Zaključak

Proučili smo električna transportna, magnetotransportna i magnetska svojstva triju tankih filmova manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  koncentracija  $x = 0.52$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ . Iako se za sve tri koncentracije prema faznom dijagramu na slici 2.27 očekuje osnovno CO antiferomagnetno stanje, veliki negativni magnetootpor koji pokazuje efekte remanentne magnetizacije, magnetske histereze i anizotropije u slučaju koncentracija  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  ukazuje na prisutnost tragova feromagnetizma i CMR što je indicacija koegzistencije antiferomagnetske i feromagnetske faze. Ovi efekti se porastom temperature smanjuju te su jače izraženi kod filma koncentracije  $x = 0.52$ , dok kod filma koncentracije  $x = 0.75$  u potpunosti iščezavaju što je potvrđeno i mjerenjima magnetizacije na SQUID. Na osnovi ovih rezultata predložili smo modifikaciju postojećeg faznog dijagrama na slici 2.27 koja bi uključivala dodatno područje u blizini fazne granice za  $x > 0.5$  s koegzistencijom feromagnetske i antiferomagnetske faze.

Otporne krivulje svih triju filmova u magnetskim poljima različite jakosti su pokazale prisustvo CO faznog prijelaza kao i da se mehanizam vodljivosti u CO fazi najbolje opisuje spinski ovisnim VRH mehanizmom kod kojeg karakteristična Mottova temperatura  $T_0$  može pokazivati snažnu ovisnost o magnetizaciji, tj. o magnetskom polju. VRH mehanizam je posljedica La/Ca nereda te ukazuje na lokaliziranu prirodu električnog transporta u CO stanju. Negativni magnetootpor, koji se kod VRH mehanizma u slučaju filmova  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  očituje kao snažna ovisnost parametra  $T_0$  o magnetskom polju kvalitativno se može objasniti pomoću mehanizma dvostruke izmjene između  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  kationa. Spinski ovisni VRH mehanizam iznad CO prijelaza, u paramagnetskoj izolatorskoj fazi, prelazi u NNH koje se kao i kod drugih manganita može opisati polaronskim mehanizmom vodljivosti.

Hallov koeficijent  $R_H$  uspjeti smo izmjeriti samo za koncentracije  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ , dok je u slučaju filma  $x = 0.52$  Hallov signal bio ispod rezolucije eksperimenta. To može biti posljedica blizine fazne granice  $x = 0.5$  koja uzrokuje podjednaki doprinos šupljina (karakterističnih za  $x < 0.5$  dio faznog dijagrama) i elektrona (karakterističnih za  $x > 0.5$  dio faznog

dijagrama) električnom transportu. U slučaju filmova koncentracija  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$   $R_H$  se po predznaku i vrijednosti relativno dobro slaže s procjenama dobivenim na temelju jednostavne teorije vrpce. Na temperaturi CO prijelaza kod oba filma  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$   $R_H$  pokazuje promjenu predznaka što je indikacija prisutnosti faznog prijelaza te promjene mehanizma vodljivosti iz preskakanja polarona do najbližih susjeda u preskakanje polarona promjenjivog dosega.



## Poglavlje 8

# Zaključak

U ovoj disertaciji su izloženi rezultati eksperimentalnog istraživanja manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.5$ ) i odabranih organskih vodiča: TTF-TCNQ,  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  i  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$ . Elektronska svojstva navedenih materijala karakteriziraju jake korelacije između elektrona koje uzrokuju bogate fazne dijagrame. Cilj ovog rada bio je dobivanje eksperimentalnih rezultata pomoću kojih će se dobiti nove informacije o prirodi različitih metalnih i izolatorskih faza u istraživanim materijalima, prirodi faznih prijelaza i/ili anomalija, mehanizmima vodljivosti u područjima iznad i ispod faznih prijelaza te vrsti i koncentraciji nosioca naboja odgovornih za električni transport. Od posebnog interesa je bio CO fazni prijelaz kao i sama CO faza za koju se vjeruje da je usko vezana uz CMR kod manganita te supravodljivu fazu kod  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ . U fokusu su također bili i fazni prijelazi u TTF-TCNQ koji su posljedica uzastopnog razvijanja VGN na TCNQ i TTF lancima te različite anomalije u fizikalnim svojstvima  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  o čijim naravima postoje kontroverzna tumačenja.

Kao alat za istraživanje elektronskih svojstava i faznih prijelaza najvećim dijelom su se koristile magnetotransportne tehnike u magnetskim poljima do 5 T: dc otpornost, magnetootpor i Hallov efekt. U slučaju  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2\text{(CN)}_3$  provedena su i dodatna mjerenja dielektrične spektroskopije, a u slučaju manganita mjerenja magnetizacije na SQUID. Prije nego napravimo usporedbu rezultata istraživanja u različitim materijalima te na temelju toga izvedemo opće zaključke, još ćemo jedanput iznijeti osnovne zaključke vezane uz istraživanje pojedinih spojeva.

### TTF-TCNQ

Naša mjerenja Hallovog efekta u TTF-TCNQ su u različitim geometrijama mjerenja na temperaturama iznad 150 K dala  $R_H(T) \approx 0$  čime je pokazano da, suprotno dosadašnjim uvjerenjima, Hallov efekt ne ovisi o geometriji mjerenja te da TTF i TCNQ lanci na visokim temperaturama daju podjednak doprinos električnim transportnim svojstvima. Odabir nove geometrije mjerenja, koju smatramo optimalnom za mjerenje Hallovog efekta u TTF-TCNQ,

omogućio nam je mjerenje  $R_H(T)$  u području faznih prijelaza, gdje do sada u literaturi nisu postojali eksperimentalni rezultati. Na taj su način prvi put mjerenjem Hallovog efekta detektirana sva tri fazna prijelaza u TTF-TCNQ,  $T_H = 54$  K kao maksimum u  $R_H$ ,  $T_M = 49$  K kao promjena predznaka u  $R_H$  te  $T_L = 38$  K kao oštri maksimum nakon kojeg slijedi aktivacijsko ponašanje  $R_H$ .

### $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>

Naši rezultati mjerenja dc otpornosti, magnetootpora i Hallovog efekta pokazuju da kod  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> u području temperatura  $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  nema faznih prijelaza te da se transport naboja na niskim temperaturama najbolje opisuje Mottovim 2D VRH mehanizmom koji na višim temperaturama prelazi u NNH. Vodljivost preskakanjem ukazuje na prisustvo nereda, što je neočekivano, budući da se radi o nominalno čistim monokristalima. Prisutnost nereda potvrđena je i mjerenjima dielektrične funkcije koja su pokazala tipične otiske relaksorske feroelektrične relaksacije. Kao mogući izvor nereda predložili smo neuređenost CN<sup>-</sup> grupa koje leže u centru inverzije kristala i koje unutar anionskog sloja tvore složenu strukturu domena međusobno odvojenih antifaznim granicama. Domenska struktura anionskog sloja utječe na vodljivi sloj putem vodikovih veza između etilenskih grupa ET molekula i CN<sup>-</sup> grupa.

### $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

Naši rezultati mjerenja Hallovog efekta u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pokazali su da je Hallov koeficijent  $R_H$  u polumetalnom stanju pozitivan, da ne ovisi o temperaturi te da njegova vrijednost ne odstupa bitno od procjena dobivenih na temelju teorije vrpce što ukazuje na dominaciju šupljina u električnom transportu. Na CO prijelazu  $R_H$  mijenja predznak, a njegova apsolutna vrijednost pokazuje nagli porast što je indicacija otvaranja energijskog procjepa. Pokušaji prilagodbe otporne krivulje u CO stanju na neki oblik preskakanja promjenjivog dosega su dali nerealistične vrijednosti lokalizacijske dužine što ukazuje da se transport naboja u CO stanju odvija aktivacijom nosioca naboja preko energijskog procjepa.

### La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x > 0.5$ )

Otporne krivulje svih triju filmova La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> u magnetskim poljima različite jakosti su pokazale prisustvo CO faznog prijelaza koji se poklapa s promjenom mehanizma vodljivosti iz spinski ovisnog VRH na niskim temperaturama u polaronski mehanizam vodljivosti na visokim temperaturama. Spinski ovisni VRH mehanizam je posljedica La/Ca nereda te međudjelovanja vodljivih elektrona s magnetskim dipolnim momentima na Mn ionima. Prisustvo tragova CMR i feromagnetizma u slučaju filmova  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  ukazuje na koegzistenciju feromagnetske i antiferomagnetske faze zbog čega predlažemo promjene faznog

---

dijagrama u blizini fazne granice  $x = 0.5$ . Hallov koeficijent  $R_H$  smo uspjeli izmjeriti samo za filmove  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$ .  $R_H$  je na  $T > T_{CO}$  negativan, a njegova vrijednost se u blizini sobne temperature približava vrijednosti izračunatoj na temelju teorije vrpce. Na CO prijelazu  $R_H$  kod oba filma pokazuje promjenu predznaka što je indikacija faznog prijelaza i promjene mehanizma vodljivosti.

Nakon zaključaka vezanih uz istraživanje pojedinih materijala, možemo napraviti usporedbu rezultata te dati općenite zaključke. Usporedbu različitih materijala možemo grupirati u četiri cjeline. Jednu cjelinu čine dva predstavnika ET familije spojeva  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, za čija su vodljiva svojstva odgovorne ET molekule unutar organskih slojeva. Usporedbu možemo napraviti i između TTF-TCNQ i  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> za koje je karakterističan metal(polumetal)-izolatorski prijelaz na niskim temperaturama te između  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> u kojima je vidljiv potpis mehanizma vodljivosti preskakanjem. Konačno, paralele možemo povući i između  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> i La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> kod kojih se na niskim temperaturama javlja faza uređenja naboja.

#### **Usporedba $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

Iako su za vodljiva svojstva  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> odgovorni ET organski slojevi, različiti raspored ET molekula te drugačija vrsta aniona uzrokuju bitno različito ponašanje njihovih električnih transportnih svojstava.  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> je na visokim temperaturama polumetal, a na  $T_{CO} = 136$  K pokazuje polumetal-izolatorski prijelaz u CO stanje, dok  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> pokazuje izolatorsko ponašanje u cijelom temperaturnom području te ne pokazuje prisustvo faznih prijelaza. Razlika u električnim transportnim svojstvima se lijepo vide u derivaciji otporne krivulje koja kod  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pokazuje oštri maksimum na CO faznom prijelazu, dok kod  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> pokazuje znatno niži i široki maksimum koji se povezuje s prijelazom (nije fazni prijelaz) između Mottovog 2D VRH u NNH. Razlika se također vidi i u  $R_H$  koji u slučaju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> na CO prijelazu pokazuje promjenu predznaka, a kod  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> prati temperaturno ponašanje dc otpornosti u skladu s 2D VRH mehanizmom.

#### **Usporedba TTF-TCNQ i $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

TTF-TCNQ i  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> na visokim temperaturama pokazuju metalno(polumetalno) ponašanje s dvije vrste nosioca naboja, elektronima i šupljinama, a na niskim temperaturama je kod oba spoja prisutan metal(polumetal)-izolatorski prijelaz, u slučaju TTF-TCNQ u osnovno VGN stanje, a u slučaju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> u osnovno CO stanje. Naši rezultati mjerenja pokazuju da se otpornost oba spoja u metalnom(polumetalnom) stanju snižavanjem temperature blago smanjuje, a na metal(polumetal)-izolatorskom prijelazu pokazuje nagli porast koji se vidi kao oštri maksimum u derivaciji otporne krivulje što je indikacija otvaranja energijskog procjepa.



U slučaju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> to se događa na temperaturi prijelaza u CO stanje  $T_{CO} = 136$  K, dok je kod TTF-TCNQ situacija složenija budući da postoje tri fazna prijelaza  $T_H = 54$  K,  $T_M = 49$  K i  $T_L = 38$  K povezana s formiranjem VGN najprije na TCNQ, a zatim i na TTF lancu. Ovdje otpornost pokazuje aktivacijsko ponašanje koje ukazuje na postojanje energijskog procjepa tek ispod  $T_L = 38$  K kada su na oba lanca VGN u potpunosti razvijeni.

Hallov koeficijent  $R_H$  je u polumetalnom stanju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pozitivan, a njegova vrijednost ne odstupa bitno od teorijskih procjena na temelju jednostavne teorije vrpce što ukazuje na dominantni doprinos šupljina u električnom transportu. S druge strane, u metalnom stanju TTF-TCNQ je iznad 150 K  $R_H \approx 0$  što ukazuje na podjednaki doprinos elektrona i šupljina u električnom transportu. Na CO faznom prijelazu u  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> dolazi do promjene predznaka  $R_H$  te naglog porasta njegove apsolutne vrijednosti što je indikacija otvaranja energijskog procjepa. U slučaju TTF-TCNQ promjena predznaka  $R_H$  događa se na faznom prijelazu  $T_M = 49$  K kada započinje razvoj drugog VGN na TTF lancu, dok se nagli porast apsolutne vrijednosti  $R_H$  događa tek ispod faznog prijelaza  $T_L = 38$  K kada su VGN procjepi na oba lanca u potpunosti otvoreni.

### Usporedba $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> i La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> koncentracija  $x = 0.52$ ,  $x = 0.58$  i  $x = 0.75$  u cijelom temperaturnom području pokazuju izolatorsko ponašanje, a derivacija otpornih krivulja u svim slučajevima pokazuje široki maksimum. Ovaj široki maksimum se u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> poklapa s promjenom mehanizma vodljivosti iz 2D VRH na niskim temperaturama u NNH na visokim temperaturama, a u slučaju La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> s promjenom mehanizma vodljivosti iz spinski ovisnog 3D VRH na niskim u polaronski NNH mehanizam na visokim temperaturama. Promjena mehanizma vodljivosti je u slučaju La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> povezana s CO prijelazom, a u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> sa zamrzavanjem etilenskih grupa koje signaliziraju porast utjecaja nereda iz anionskog sloja na vodljivi kationski sloj.

Mjerenje magnetootpora kod oba spoja daje potvrdu VRH mehanizma na niskim temperaturama te u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> pokazuje da karakteristična Mottova temperatura  $T_0$  do 5 T ne ovisi o magnetskom polju. S druge strane, karakteristična Mottova temperatura  $T_0$  je kod La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> pokazala izraženu ovisnost o magnetskom polju (za  $x < 0.75$ ), ali i o koncentraciji  $x$ , što je posljedica međudjelovanja vodljivih elektrona i magnetskih dipolnih momenata na Mn ionima. Također, Hallov koeficijent  $R_H$  se kod oba spoja na sobnoj temperaturi približava vrijednosti izračunatoj na temelju teorije vrpce. Snižavanjem temperature u slučaju  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> koji nema faznih prijelaza  $R_H$  slijedi temperaturno ponašanje dc otpornosti, što je potpis Mottovog 2D VRH mehanizma dok u slučaju manganita na CO prijelazu mijenja predznak. Promjena predznaka  $R_H$  može se pripisati mehanizmu vodljivosti preskakanjem.

---

### Usporedba $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> i La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Ovdje imamo primjer CO stanja do kojeg dolazi uslijed elektronskih korelacija kako u čistom sustavu kao što je  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, tako i u sustavu s prisutnim neredom te koegzistencijom faza kao što su manganiti La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. Kod oba spoja je na CO faznom prijelazu došlo do promjene predznaka Hallovog koeficijenta koju smo u slučaju  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> povezali s otvaranjem energijskog procjepa, a u slučaju manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> s promjenom mehanizma vodljivosti. Mjerenja dc otpornosti pokazuju da je kod  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> prijelaz u CO stanje ujedno i polumetal-izolatorski fazni prijelaz koji je vrlo oštar, a kod manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> je to široki fazni prijelaz unutar izolatorskog (poluvodičkog) stanja. Transport naboja u CO stanju se kod  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> odvija aktivacijom nosioca naboja preko energijskog procjepa. S druge strane, transport naboja u CO stanju manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> se odvija putem spinski ovisnog VRH mehanizma što je posljedica La/Ca nereda i međudjelovanja vodljivih elektrona s magnetskim dipolnim momentima Mn iona. Magnetoopor u CO stanju je kod  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> bio ispod rezolucije eksperimenta, dok je u CO stanju manganita La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> za  $x = 0.52$  i  $x = 0.58$  pokazao tragove CMR i feromagnetizma što je posljedica koegzistencije feromagnetske i antiferomagnetske faze.

Dobiveni rezultati u ovoj disertaciji dali su doprinos razumijevanju prirode faznog prijelaza u stanje uređenja naboja koji može biti i polumetal-izolatorski prijelaz i izolator-izolatorski prijelaz. Dobiveni rezultati dali su i doprinos razumijevanju aktivacijskog oblika transporta naboja, koji može opisivati pobuđenje nosioca naboja preko energijskog procjepa, ali i preskakanje do najbližih susjeda. Mehanizam preskakanja promjenjivog dosega može se pojaviti i u dopiranom poluvodiču, ali i u nominalno čistom sustavu te može koegzistirati s fazom Mottovog izolatora i fazom uređenja naboja. Također, preskakanje promjenjivog dosega može pokazivati snažnu ovisnost o magnetskom polju i jačini dopiranja. Rezultati mjerenja Hallovog efekta omogućili su određivanje koncentracije i karaktera nosioca naboja odgovornih za električni transport, uglavnom u području visokih temperatura u metalnom stanju, te su pokazali da Hallov koeficijent na faznom prijelazu u stanje uređenja naboja mijenja predznak, što ostaje otvoreno pitanje.



# Bibliografija

- [1] H. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) **392**, 55 (1928).
- [2] A. Sommerfeld, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **34**, 426 (1928).
- [3] F. Bloch, Z. Phys. **57**, 545 (1929).
- [4] N. Mott and R. Peierls, Proc. Phys. Soc. London **49 (Part 1)**, 72 (1937).
- [5] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger, Phys. Rev. B **18**, 4945 (1978).
- [6] H. F. Pen, J. van den Brink, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **78**, 1323 (1997).
- [7] G. Khaliullin, P. Horsch, and A. M. Olés, Phys. Rev. Lett. **86**, 3879 (2001).
- [8] J. van den Brink, G. Khaliullin, and D. Khomskii, in *Colossal Magnetoresistive Manganites*, edited by T. Chatterij (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002), p. 0206053.
- [9] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides* (Clarendon Press, Oxford, 1992).
- [10] C. N. R. Rao and B. Raveau, *Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides* (Willey-VCH, New York, 1998).
- [11] S. Maekawa, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishiara, W. Koshibae, and G. Khaliullin, *Physics of Transition Metal Oxides* (Springer, Berlin, 2004).
- [12] R. Peierls, Ann. Phys. Lpz. **4**, 121 (1930).
- [13] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University, New York/London, 1955).
- [14] H. Frölich, Proc. R. Soc. A **223**, 296 (1954).
- [15] G. Grüner, *Density Waves in Solids* (Adison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- [16] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).
- [17] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **66**, 1 (1994).
- [18] P. B. Littlewood, Phys. Rev. B **36**, 3108 (1987).

- 
- [19] R. J. Cava, R. M. Fleming, R. G. Dunn, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. B* **31**, 8325 (1985).
- [20] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, T. Ivek, S. Tomić, B. Gorshunov, M. Dressel, and J. Akimitsu, *Phys. Rep.* **428**, 169 (2006).
- [21] M. Dressel, N. Drichko, and S. Kaiser, *Phys. C (Amsterdam)* **470**, S589 (2010).
- [22] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica(Utrecht)* **16**, 337 (1950).
- [23] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [24] E. L. Nagaev, *Physics Reports* **346**, 387 (2001).
- [25] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [26] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Morreo, *Physics Reports* **344**, 1 (2001).
- [27] M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [28] J. Ferraris, D. Cowan, W. Walatka, and J. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- [29] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
- [30] D. Jérôme, *Chemical Reviews* **104**, 5565 (2004).
- [31] J. R. Cooper, M. Miljak, G. Delpanque, D. Jérôme, M. Wagner, J. M. Fabre, and L. Giral, *J. Phys. (Paris)* **38**, 1097 (1977).
- [32] N. P. Ong and A. M. Portis, *Phys. Rev. B* **15**, 1782 (1977).
- [33] U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, H. A. Charlier, J. E. Heindl, G. A. Yaconi, B. J. Love, M. W. Lathrop, J. E. Schriber, D. L. Overmyer, J. Q. Ren, and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **30**, 2586 (1991).
- [34] K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 359 (1984).
- [35] B. J. Powel and R. H. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 056501 (2011).
- [36] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1340 (1996).
- [37] A. Kawamoto, Y. Honma, and K. I. Kumagai, *Phys. Rev. B* **70**, 060510 (2004).
- [38] R. S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J. A. Schlueter, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016403 (2010).
- [39] C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 241104 (2010).
- [40] M. Naka and S. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 063707 (2010).

- [41] M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023701 (2013).
- [42] S. Dayal, R. T. Clay, H. Li, and S. Mazumdar, Phys. Rev. B **83**, 245106 (2011).
- [43] H. Li, R. T. Clay, and S. Mazumdar, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 272201 (2010).
- [44] K. Sedlmeier, S. Elsässer, D. Neubauer, R. Beyer, D. Wu, T. Ivek, S. Tomić, J. A. Schlueter, and M. Dressel, Phys. Rev. B **86**, 245103 (2012).
- [45] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. B **73**, 140407 (2006).
- [46] W. A. Little, Phys. Rev. **134A**, 1416 (1964).
- [47] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, and D. O. Cowan, Acta Cryst. **B30**, 763 (1974).
- [48] M. Sing, J. Meyer, M. Hoinkis, S. Glawion, P. Blaha, G. Gavrila, C. S. Jacobsen, and R. Claessen, Phys. Rev. B **76**, 245119 (2007).
- [49] M. Sing, U. Schwingenschlögl, R. Claessen, P. Blaha, J. M. P. Carmelo, L. M. Martelo, P. D. Sacramento, M. Dressel, and C. S. Jacobsen, Phys. Rev. B **68**, 125111 (2003).
- [50] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic superconductors*, 2 ed. (Springer, Berlin, 1998).
- [51] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, and A. J. Heeger, Phys. Rev. B **10**, 1298 (1974).
- [52] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford U. P., London, 1960).
- [53] M. Weger, J. Phys. (Paris), Colloq. **39**, C6 (1978).
- [54] J. R. Cooper, L. Forró, B. Korin-Hamzić, K. Bechgaard, and A. Moradpour, Phys. Rev. B **33**, 6810 (1986).
- [55] G. Mihály, I. Kézemárki, F. Zámorszky, and L. Forró, Phys. Rev. Lett. **84**, 2670 (2000).
- [56] G. Soda, D. Jérôme, M. Weger, J. Alizon, J. Gallice, M. Robert, J. M. Fabre, and L. Giral, J. Phys. (Paris) **38**, 931 (1977).
- [57] H. Sumi, Solid State Commun. **28**, 309 (1978).
- [58] H. Sumi, J. Chem. Phys. **70**, 3775 (1979).
- [59] P. Gosar, in *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, edited by J. T. Devreese (Plenum, New York, 1981), p. 593.
- [60] F. Denoyer, R. Comés, A. Garito, and A. Heeger, Phys. Rev. Lett. **35**, 445 (1975).
- [61] S. Kagoshima, H. Anzai, K. Kajimura, and T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 1143 (1975).

- 
- [62] R. Comés, S. Shapiro, G. Shirane, A. Garito, and A. Heeger, Phys. Rev. Lett. **35**, 1518 (1975).
- [63] E. F. Rybaczewski, A. F. Garito, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **34**, 524 (1975).
- [64] T. Takahashi, D. Jérôme, F. Masin, J. M. Fabre, and L. Giral, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 3777 (1984).
- [65] Y. Tomkiewicz, B. A. Scott, L. J. Tao, and R. S. Title, Phys. Rev. Lett. **32**, 1363 (1977).
- [66] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko, and J. B. Torrance, Phys. Rev. B **15**, 1017 (1977).
- [67] Z. Z. Wang, J. C. Girard, C. Pasquier, D. Jérôme, and K. Bechgaard, Phys. Rev. B **67**, 121401 (2003).
- [68] L. Forro, R. Lacoé, S. Bouffard, and D. Jérôme, Phys. Rev. B **35**, 5884 (1987).
- [69] C. W. Chu, J. M. E. Harper, T. H. Geballe, and R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **81**, 1491 (1973).
- [70] R. H. Friend, M. Miljak, and D. Jérôme, Phys. Rev. Lett. **40**, 1048 (1978).
- [71] S. Yasuzuka, K. Murata, T. Arimoto, and R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 1 (2007).
- [72] K. Murata, K. Yokogawa, S. Arumugam, and H. Yoshino, Crystals **2**, 1460 (2012).
- [73] R. Claessen, M. Sing, U. Schwingenschlögl, P. Blaha, M. Dressel, and C. S. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **88**, 096402 (2002).
- [74] H. Benthien, F. Gebhard, and E. Jeckelman, Phys. Rev. Lett. **92**, 256401 (2004).
- [75] F. Zwick, D. Jérôme, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit, and M. Grioni, Phys. Rev. Lett. **81**, 2974 (1998).
- [76] T. Ito, A. Chainani, T. Haruna, K. Kanai, T. Yokoya, S. Shin, and R. Kato, Phys. Rev. Lett. **95**, 246402 (2005).
- [77] B. Korin-Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, and M. Dressel, Phys. Rev. B **73**, 115102 (2006).
- [78] P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito, and A. Heeger, Phys. Rev. Lett. **31**, 601 (1973).
- [79] C. Weyl, D. Jérôme, P. M. Chaikin, and K. Bechgaard, J. Physique **43**, 1167 (1982).
- [80] Valdeci Pereira Mariano de Souza, Ph.D. thesis, University of Johann Wolfgang Goethe, 2008, neobjavljeno.
- [81] H. C. Kandpal, I. Opahle, Y. Z. Zhang, H. O. Jeschke, and R. Valentí, Phys. Rev. Lett. **103**, 067004 (2009).

- [82] A. Nakamura, Y. Yoshimoto, T. Kosugi, R. Arita, and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 083710 (2009).
- [83] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2158 (1996).
- [84] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4523 (1995).
- [85] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2726 (1995).
- [86] K. Kanoda, *Physica C* **299**, 282 (1997).
- [87] K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997).
- [88] Y. Okuno and H. Fukutome, *Solid State Comm.* **101**, 355 (1997).
- [89] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, K. M. Wathins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
- [90] S. Ravy, J. P. Pouget, R. Moret, and C. Lenoir, *Phys. Rev. B* **37**, 5113 (1988).
- [91] P. Foury-Leylekian, J. P. Pouget, Y.-Joo Lee, R. M. Nieminen, P. Ordejon, and E. Canadell, *Phys. Rev. B* **82**, 134116 (2010).
- [92] P. Alemany, J. P. Pouget, and E. Canadell, *Phys. Rev. B* **85**, 195118 (2012).
- [93] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, *Chem. Rev.* **104**, 5005 (2004).
- [94] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina, and L. I. Buravov, *JETPP Lett.* **39**, 12 (1984).
- [95] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 789 (1986).
- [96] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 833 (1986).
- [97] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 957 (1986).
- [98] C. Hotta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 840 (2003).
- [99] J. Singleton, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1111 (2000).
- [100] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, and S. Kagoshima, *Phys. Rev. B* **64**, 155104 (2001).
- [101] T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).
- [102] K. Katono, K. Ichimura, T. Taniguchi, Y. Kawashima, K. Yamaya, and S. Tanda, (powerpoint prezentacija).



- 
- [103] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **13**, 957 (1984).
- [104] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajit, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051010 (2006).
- [105] N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, and Y. Iye, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 543 (2000).
- [106] W. P. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973).
- [107] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 (2003).
- [108] Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 177001 (2005).
- [109] H. O. Jeschke, M. de Souza, R. Valentí, R. S. Manna, M. Lang, and J. A. Schlueter, *Phys. Rev. B* **85**, 035125 (2012).
- [110] M. Pinterić, M. Čulo, O. Milat, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, E. Tafra, A. Hamzić, T. Ivek, T. Peterseim, K. Miyagawa, K. Kanoda, J. A. Schlueter, M. Dressel, and S. Tomić, *Phys. Rev. B* **90**, 195139 (2014).
- [111] L. Balents, *Nature* **464**, 199 (2010).
- [112] H. O. Jeschke, H. C. Kandpal, I. Opale, Y. Z. Zhang, and R. Valentí, *Physica B* **405**, S224 (2010).
- [113] B. Rothaemel, L. Forro, J. R. Cooper, J. S. Schilling, M. Weger, P. Bele, H. Brunner, D. Schweitzer, and H. J. Keller, *Phys. Rev. B* **34**, 704 (1986).
- [114] T. Sugano, G. Saito, and M. Kinoshita, *Phys. Rev. B* **34**, 117 (1986).
- [115] M. Przybylski, H. W. Helberg, D. Schweitzer, and H. J. Keller, *Synth. Met.* **19**, 191 (1987).
- [116] Y. Hasegawa and H. Fukuyama, *Physica B* **184**, 498 (1993).
- [117] M. Dressel, G. Gruner, J. P. Pouget, A. Breining, and D. Schweitzer, *J. Phys. I* **4**, 579 (1994).
- [118] C. P. Heidmann, A. Barnsteiner, F. Grob-Alltag, B. S. Chandrasekhar, and E. Hess, *Solid State Commun.* **84**, 711 (1992).
- [119] N. A. Fortune, K. Murata, M. Ishibashi, M. Tokumoto, N. Kinoshita, and H. Anzai, *Solid State Commun.* **77**, 265 (1991).
- [120] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1877 (1995).
- [121] H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 805 (2000).

- [122] Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 393 (2001).
- [123] J. Moldemhauer, C. Horn, K. I. Pokhodonia, D. Schweitzer, I. Heinen, and H. J. Keller, *Synth. Met.* **60**, 31 (1993).
- [124] M. Dressel and N. Drichko, *Chem. Rev.* **104**, 5689 (2004).
- [125] N. Drichko, S. Kaiser, Y. Sum, S. Clauss, M. Dressel, H. Mori, J. Schlueter, E. I. Zhyliaeva, S. A. Torunova, and R. N. Lybovskaya, *Physica B* **404**, 490 (2009).
- [126] R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **67**, 224105 (2003).
- [127] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, and H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15226 (2005).
- [128] T. Ivek, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* **83**, 165128 (2011).
- [129] M. Meneghetti, R. Bozio, and C. Pecile, *J. Phys. Paris* **47**, 1377 (1986).
- [130] M. Meneghetti, R. Bozio, and C. Pecile, *Synth. Met.* **19**, 143 (1987).
- [131] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synth. Met.* **86**, 1973 (1997).
- [132] S. Ishibashi, T. Tamura, M. Kohyama, and K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 015005 (2006).
- [133] S. Moroto, K.-I. Hiraki, Y. Takano, Y. Kubo, T. Takahashi, H. M. Yamamoto, and T. Nakamura, *J. Phys. IV (Paris)* **114**, 399 (2004).
- [134] H. Kino and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 105001 (2009).
- [135] S. Katayama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054705 (2006).
- [136] A. Kobayashi, S. Katayama, Y. Suzumura, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034711 (2007).
- [137] Y. Suzumura and A. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 104701 (2011).
- [138] N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1832 (2002).
- [139] H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, and M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051009 (2006).
- [140] T. Takahashi, Y. Nogami, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051008 (2006).
- [141] H. Gomi, T. Imai, A. Takahashi, and M. Aihara, *Phys. Rev. B* **82**, 035101 (2010).
- [142] R. T. Clay, S. Dayal, H. Li, and S. Mazumdar, *Phys. Status Solidi B* **249**, 991 (2012).

- 
- [143] C. Hotta, *Crystals* **2**, 1155 (2012).
- [144] M.-L. Doublet, E. Canadell, and R. P. Shibaeva, *J. Phys. I. (France)* **4**, 1479 (1994).
- [145] P. Le Maguères, L. Ouahab, N. Conan, C. J. Gomez-García, P. Delhaés, J. Even, and M. Bertault, *Solid State Commun.* **97**, 27 (1996).
- [146] L. Ouahab, S. Golhen, T. Le Hoerff, J. Guillevic, L. Tual, N. Hélou, J. Amiell, P. Delhaés, K. Binet, and J. M. Fabre, *Synth. Met.* **102**, 1642 (1999).
- [147] R. Świetlik, A. Łapiński, L. Ouahab, and K. Yakushi, *Comptes Rendus Chimie* **6**, 395 (2003).
- [148] R. Świetlik, A. Łapiński, M. Polomska, L. Ouahab, and J. Guillevic, *Synth. Met.* **133**, 273 (2003).
- [149] R. Świetlik, L. Ouahab, J. Guillevic, and K. Yakushi, *Macromol. Symp.* **212**, 219 (2004).
- [150] R. Świetlik, A. Łapiński, M. Polomska, L. Ouahab, and A. Ota, *J. Low Temp. Phys.* **142**, 641 (2006).
- [151] A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, M. Maesto, G. Saito, and R. Świetlik, *Chem. Mater.* **19**, 2455 (2007).
- [152] H. Li, R. T. Clay, and S. Mazumdar, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 272201 (2010).
- [153] M. Maksimuk, K. Yakushi, H. Taniguchi, K. Kanoda, and A. Kawamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3728 (2001).
- [154] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mèzière, and P. Batail, *Phys. Rev. B* **76**, 165113 (2007).
- [155] J. J. McGuire, T. Rõõm, A. Pronin, T. Timusk, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, and A. M. Kini, *Phys. Rev. B* **64**, 094503 (2001).
- [156] J. E. Eldridge, C. C. Homes, J. M. Williams, A. M. Kini, and M.-H. Whangbo, *Spectrochim. Acta, Part A* **51**, 947 (1995).
- [157] J. E. Eldridge, Y. Xie, H. H. Wang, J. M. Williams, A. M. Kini, and J. A. Schlueter, *ibid.* **52**, 45 (1996).
- [158] J. E. Eldridge, Y. Xie, Y. Lin, C. C. Homes, H. H. Wang, J. M. Williams, A. M. Kini, and J. A. Schlueter, *ibid.* **53**, 565 (1997).
- [159] K. D. Truong, D. Achkir, S. Jandl, and M. Poirier, *Phys. Rev. B* **51**, 16168 (1995).
- [160] K. D. Truong, S. Jandl, B. Danilovic, and M. Poirier, *Synth. Met.* **104**, 157 (1999).
- [161] K. D. Truong, S. Jandl, and M. Poirier, *ibid.* **157**, 252 (2007).

- [162] J. E. Eldridge, Y. Lin, H. H. Wang, J. M. Williams, and A. M. Kini, *Phys. Rev. B* **57**, 597 (1998).
- [163] Y. Lin, J. E. Eldridge, J. Schlueter, H. H. Wang, and A. M. Kini, *ibid.* **64**, 024506 (2001).
- [164] J. E. Eldridge, Y. Lin, J. Schlueter, H. H. Wang, and A. M. Kini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380**, 93 (2002).
- [165] T. Yamamoto, K. Matsushita, Y. Nakazawa, K. Yakushi, M. Tamura, and R. Kato, neobjavljeno.
- [166] S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nat. Phys.* **4**, 459 (2008).
- [167] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Kasahara, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, S. Fujimoto, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nat. Phys.* **5**, 44 (2008).
- [168] K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosako, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, and S. Iwai, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 106401 (2013).
- [169] M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, and C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 125119 (2010).
- [170] M. Poirier, S. Parent, A. Côté, K. Miyagawa, K. Kanoda, and Y. Shimizu, *Phys. Rev. B* **85**, 134444 (2012).
- [171] R. T. Clay, S. Mazumdar, and D. K. Campbell, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1816 (2002).
- [172] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [173] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1427 (1995).
- [174] H. D. Megaw, *Crystal Structures: A Working Approach* (W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1973).
- [175] J. Loudon, Ph.D. thesis, University of Cambridge, 2003, neobjavljeno.
- [176] P. G. Radaelli, D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, and M. Marezio, *Phys. Rev. B* **59**, 14440 (1999).
- [177] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, *J. Sol. Stat. Chem.* **45**, 71 (1982).
- [178] N. T. Trang, B. T. Cong, P. H. Thao, P. T. Tan, N. D. Tho, and H. N. Nhat, *Physica B* **406**, 3613 (2011).
- [179] P. G. De Gennes, *Phys. Rev.* **188**, 141 (1959).

- [180] P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
- [181] J. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [182] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5 ed. (O.U.P., New York, 1994).
- [183] A. J. Millis, in *Ch.2. Colossal Magnetoresistive Oxides - Monographs in Condensed Matter Science*, edited by Y. Tokura (Gordon & Breach, Reading, 2000).
- [184] R. Kováčik and C. Ederer, Phys. Rev. B **84**, 075118 (2011).
- [185] T. Geng, Z. Han, and S. Zhuang, Physica B **405**, 3714 (2010).
- [186] H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) **A161**, 220 (1937).
- [187] J. Volger, Physica **20**, 49 (1954).
- [188] E. Wollan and K. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [189] P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [190] S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Organic conductors*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, London, 2000).
- [191] P. K. Siwach, H. K. Singh, and O. N. Srivastava, J.Phys.: Condens. Matter **20**, 273201 (2008).
- [192] W. Prellier, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, P. Lecoeur, M. Hervieu, C. Simon, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **77**, 1023 (2000).
- [193] Y. G. Zhao, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, A. Biswas, S. B. Ogale, D. J. Kang, W. Prellier, Z. Chen, R. L. Green, and T. Ventkatesan, J. Appl. Phys. **86**, 6327 (1999).
- [194] K. Kubo and N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 21 (1972).
- [195] Y. Lyanda-Geller, S. H. Chun, M. B. Salamon, P. M. Goldbart, P. D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **63**, 184426 (2001).
- [196] R. H. Heffner, J. E. Sonnier, D. E. MacLaughlin, G. J. Niewenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J. S. Gardner, and H. Röder, neobjavljeno.
- [197] T. Holstein, Ann. Phys. (N.Y.) **8**, 343 (1959).
- [198] N. Mott and E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [199] A. J. Millis, Phys. Rev. B **53**, 8434 (1996).
- [200] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- [201] A. J. Millis, R. Mueller, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. B **54**, 5389 (1996).

- [202] A. J. Millis, R. Mueller, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. B* **54**, 5405 (1996).
- [203] M. Jaime, M. Salamon, M. Rubinstein, R. Trece, J. Horwitz, and D. Chrisey, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
- [204] D. Worledge, G. Synder, M. Beasley, and T. Geballe, *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
- [205] J. M. De Teresa, K. Dorr, K. Muller, L. Schultz, and R. Chalkova, *Phys. Rev. B* **58**, R5928 (1998).
- [206] G. J. Synder, R. Hiskes, S. Di Carolis, M. R. Beasley, and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996).
- [207] M. Ziese and C. Srinithiwarawong, *Phys. Rev. B* **58**, 11519 (1998).
- [208] T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, S. W. Cheong, B. R. Zegarski, P. Schiffer, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **56**, 5104 (1997).
- [209] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3234 (1997).
- [210] M. Jaime, H. T. Hardner, M. B. Salamon, M. Rubinstein, P. Darsey, and D. Emin, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 951 (1997).
- [211] K. H. Kim, J. H. Jung, and T. W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1517 (1998).
- [212] T. Ishikawa, T. Kimura, T. Katsufuji, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, R8079 (1998).
- [213] A. Nucara, A. Perucchi, P. Calvani, T. Aselage, and D. Emin, *Phys. Rev. B* **68**, R174432 (2003).
- [214] L. Wang, J. Yin, S. Huang, X. Huang, J. Xu, Z. Liu, and K. Chen, *Phys. Rev. B* **60**, 6976 (1999).
- [215] C. P. Adams, J. W. Lynn, Y. M. Mukovskii, A. A. Arsenov, and D. Shulyatev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3954 (2000).
- [216] J. Zhang, P. Dai, J. A. Fernandez-Baca, E. W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3823 (2001).
- [217] J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, A. P. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
- [218] C. Kapusta, P. C. Riedi, W. Koceraba, G. J. Tomka, M. R. Ibarra, J. M. de Teresa, M. Viret, and J. M. D. Coey, *Condens. Matter* **11**, 4079 (1999).
- [219] N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu Gorbenko, A. R. Kaul, A. A. Bosak, V. I. Ozhogin, and K. I. Kugel, *Nature* **391**, 159 (1998).
- [220] J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2665 (1998).

- [221] H. L. Ju, H. C. Sohn, and K. M. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3230 (1997).
- [222] Y. D. Chuang, A. D. Gromko, D. S. Dessau, T. Kimura, and Y. Tokura, *Science* **292**, 1509 (2002).
- [223] A. Lanzara, N. L. Siani, M. Brunelli, F. Natali, A. Bianconi, P. G. Radaelli, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 878 (1998).
- [224] S. Yoon, H. L. Liu, G. Schllerer, S. L. Cooper, P. D. Han, D. A. Payne, S. W. Cheong, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **58**, 2795 (1998).
- [225] J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **81**, 5330 (1997).
- [226] J. B. Goodenough, *Aust. J. Phys.* **52**, 155 (1999).
- [227] J. B. Goodenough, *Ferroelectrics* **130**, 77 (1992).
- [228] A. S. Alexandrov and A. M. Bratkowsky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 141 (1998).
- [229] A. S. Alexandrov and A. M. Bratkowsky, *Condens. Matter* **11**, 1989 (1999).
- [230] E. L. Nagaev, *Usp. Fiz. Nauk.* **166**, 833 (1996).
- [231] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
- [232] C. Israel, J. Calderón, and N. D. Mathur, *Mater. Today* **10**, 10 (2007).
- [233] J. C. Loudon, N. D. Mathur, and P. A. Midgley, *Nature (London)* **420**, 797 (2002).
- [234] N. D. Mathur and P. Littlewood, *Phys. Today* **56(1)**, 25 (2003).
- [235] J. Tao and J. M. Zuo, *Phys. Rev. B* **69**, 180404(R) (2004).
- [236] L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, and A. de Lozanne, *Science* **298**, 805 (2002).
- [237] G. C. Milward, M. J. Calderón, and P. B. Littlewood, *Nature (London)* **433**, 607 (2005).
- [238] C. H. Chen, S. W. Cheong, and A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2461 (1993).
- [239] P. D. Battle, T. C. Gibb, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem* **84**, 271 (1990).
- [240] E. J. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939).
- [241] J. Garcia and G. Subias, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R145 (2004).
- [242] Z. Jirak, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouha, and S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- [243] C. H. Chen and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- [244] C. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh, and S.-W. Cheong, *Nature* **416**, 518 (2002).

- [245] S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
- [246] J. C. Loudon, S. Cox, A. J. Williams, J. P. Attfield, P. B. Littlewood, P. A. Midgley, and N. D. Mathur, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097202 (2005).
- [247] M. Tonouchi, *Nat. Photon* **1**, 97105 (2007).
- [248] M. Dumm, D. N. Basov, S. Komiyama, Y. Abe, and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147003 (2002).
- [249] A. Lucarelli, S. Lupi, M. Ortolani, P. Calvani, P. Maselli, M. Capizzi, P. Giura, H. Eisaki, N. Kikugawa, T. Fujita, M. Fujita, and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 037002 (2003).
- [250] M. Ortolani, P. Calvani, S. Lupi, U. Schade, A. Perla, M. Fujita, and K. Yamada, *Phys. Rev. B* **73**, 184508 (2006).
- [251] S. Lupi, D. Nicoletti, O. Limaj, L. Baldassarre, M. Ortolani, S. Ono, Y. Ando, and P. Calvani, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206409 (2009).
- [252] R. Schmidt, *Phys. Rev. B* **77**, 205101 (2008).
- [253] B. Fischer, J. Genossar, L. Patlagan, and G. M. Reisner, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1239 (2010).
- [254] Z. Jiráček, F. Damay, M. Hervieu, C. Martin, B. Raveau, G. André, and F. Bourée, *Phys. Rev. B* **61**, 1181 (2000).
- [255] M. Viret, L. Ranno, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **55**, 8067 (1997).
- [256] I. Gordon, P. Wagner, A. Das, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, W. Schuddinck, G. Van Tendeloo, M. Ziese, and G. Borghs, *Phys. Rev. B* **62**, 11633 (2000).
- [257] P. Wagner, I. Gordon, L. Trappeniers, J. Vanacken, F. Herlach, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3980 (1998).
- [258] E. L. Nagaev, *Physics of Magnetic Semiconductors* (MIR, Moscow, 1983).
- [259] E. Tafra, Ph.D. thesis, University of Zagreb, 2009., neobjavljeno.
- [260] M. Dressel, *Naturwissenschaften* **94**, 527 (2007).
- [261] W. Dieterich, *Adv. Phys.* **25**, 615 (1976).
- [262] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 159 (1963).
- [263] J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **30**, 275 (1963).
- [264] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. A* **276**, 237 (1963).
- [265] E. Leib and F. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968).



- [266] D. Penn, Phys. Rev. **142**, 350 (1966).
- [267] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **Ser. A 276**, 283 (1963).
- [268] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London **281**, 281 (1964).
- [269] M. C. Gutzwiller, Phys. Rev. **137**, A1726 (1965).
- [270] L. N. Bulaevskii, C. D. Batista, M. V. Mostovoy, and D. I. Khomskii, Phys. Rev. B **78**, 024402 (2008).
- [271] M. Sigrist, skripta Solid State Theory.
- [272] V. J. Emery, Phys. Rev. B **14**, 2989 (1976).
- [273] K. V. Efetov and K. I. Larkin, Soviet Phys. JETP **42**, 390 (1975).
- [274] V. J. Emery, in *J. Devreese, R. Evrard, V. van Doren (Eds.)* (Plenum, New York, 1979), p. 247.
- [275] S. Mazumdar, R. Clay, and D. Campbell, Phys. Rev. B **62**, 13400 (2000).
- [276] K. Ung, S. Mazumdar, and D. Toussaint, Phys. Rev. Lett. **73**, 2603 (1994).
- [277] M. Vojta, Y. Zhang, and S. Sachdev, Phys. Rev. B **62**, 6721 (2000).
- [278] S. Park, T. Ishikawa, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **58**, 3717 (1998).
- [279] Y. Ueda, H. Yamada, M. Isobe, and T. Yamauchi, J. Alloys Compd. **109**, 317 (2001).
- [280] D. S. Chow, F. Zamborszky, B. Alavi, D. Tantillo, A. Baur, C. Merlic, and S. Brown, Phys. Rev. Lett. **85**, 1698 (2000).
- [281] R. H. McKenzie, J. Merino, J. B. Marston, and O. P. Sushkov, Phys. Rev. B **64**, 085109 (2001).
- [282] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt Brace College Publishers, London, 1976).
- [283] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1957).
- [284] V. F. Gantmakher, *Electrons and Disorder in Solids* (OUP, Oxford, 2005).
- [285] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Berlin, 1984).
- [286] J. R. Montgomery, J. Appl. Phys. **42**, 2971 (1971).
- [287] Uzorci sA i sB su pripremljeni iz otopine ET, CuCN, KCN i 18-Crown-6 u mješavini 1,1,2-trikloretana i etanola u omjeru 90:10 puštanjem struje 1  $\mu\text{A}$ , odnosno 0.25  $\mu\text{A}$  u periodu 3, odnosno 10 mjeseci. Uzorci sC su pripremljeni iz iste mješavine elektrolita, ali u ovom slučaju je otapalo bila mješavina kloroforma i etanola u omjeru 90:10 i jedne kapi vode. Kristali uzoraka sC su rasli 42 dana uz konstantnu struju od 0.25  $\mu\text{A}$ .

- [288] M. Basletić, (neobjavljeno).
- [289] V. Moshnyaga, I. Khoroshun, A. Sidorenko, P. Petrenko, A. Weidinger, M. Zeitler, B. Rauschenbach, R. Tidecks, and K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2842 (1999).
- [290] T. Tiedje, J. F. Carolan, A. J. Berlinsky, and L. Weiler, *Can. J. Phys.* **53**, 1593 (1975).
- [291] A. C. Beer, *Galvanomagnetic Effects in Semiconductors* (Academic Press, London, 1963).
- [292] E. Tafra, M. Čulo, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, A. Hamzić, and C. S. Jacobsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 045602 (2012).
- [293] S. Elsässer, D. Wu, M. Dressel, and J. A. Schlueter, *Phys. Rev. B* **86**, 155150 (2012).
- [294] D. Starešinić, K. Biljaković, W. Brütting, K. Hosseini, P. Monceau, H. Berger, and F. Levy, *Phys. Rev. B* **65**, 165109 (2002).
- [295] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [296] S. Nakatsuji, V. Dobrosavljević, D. Tanasković, M. Minakata, H. Fukazawa, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146401 (2004).
- [297] I. Kezsmarki, Y. Shimizu, G. Mihaly, Y. Tokura, K. Kanoda, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **74**, 201101 (2006).
- [298] R. Németh and B. Mühlischlegel, *Solid State Commun.* **66**, 999 (1988).
- [299] M. Gruenewald, H. Mueller, P. Thomas, and D. Wuertz, *Solid State Commun.* **38**, 1011 (1981).
- [300] D. Emin, *Philosophical Magazine* **35**, 1189 (1977).
- [301] A. Roy, M. Levy, X. M. Guo, M. P. Sarachik, R. Ladesma, and L. L. Isaacs, *Phys. Rev. B* **39**, 10185 (1988).
- [302] O. Entin-Wohlman, Y. Imri, and U. Sivan, *Phys. Rev. B* **40**, 8342 (1989).
- [303] B. Gorshunov, E. S. Zhukova, M. Dressel, and J. Schlueter, (neobjavljeno).
- [304] J. P. Pouget, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **230**, 101 (2013).
- [305] T. Sasaki, H. Oizumi, N. Yoneyama, N. Kabayashi, and N. Toyota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 123701 (2007).
- [306] T. Sasaki, *Crystals* **2**, 374 (2012).
- [307] Y. Qi and S. Sachdev, *Phys. Rev. B* **77**, 165112 (2008).
- [308] J. C. Dyre and T. B. Schrøder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000).
- [309] J. Rault, *J. Non-Cryst. Solids* **271**, 177 (2000).

- 
- [310] B. A. Strukov, *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations* (Springer, New York, 1998).
- [311] K. Itoh, H. Itoh, S. Saito, I. Hosako, Y. Nakamura, H. Kishida, N. Yoneyama, T. Sasaki, S. Ishihara, and S. Iwai, *Phys. Rev. B* **88**, 125101 (2013).
- [312] F. Nad, P. Monceau, L. Kaboub, and J. M. Fabre, *Europhys. Lett.* **73**, 567 (2006).
- [313] R. J. Cava, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming, P. B. Littlewood, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. B* **32**, 4088 (1985).
- [314] K. L. Ngai, *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (Springer, New York, 2011).
- [315] Gustoću stanja je na temelju DFT računa odredio T. Peterseim sa Sveučilišta u Stuttgartu.
- [316] Dielektričnu jakost je na temelju mjerenja dielektrične funkcije odredio prof. dr. sc. M. Basletić s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.
- [317] M. Poirier, M. de Lafontaine, K. Miyagawa, K. Kanoda, and Y. Shimizu, *Phys. Rev. B* **89**, 045138 (2014).
- [318] M. Čulo, E. Tafra, M. Basletić, S. Tomić, A. Hamzić, B. Korin-Hamzić, M. Dressel, and J. A. Schlueter, *Physica B* **460**, 208 (2015).
- [319] M. Pinterić, T. Ivek, M. Čulo, O. Milat, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, E. Tafra, A. Hamzić, M. Dressel, and S. Tomić, *Physica B* **460**, 202 (2015).
- [320] N. F. Mott, *Phil. Mag* **19**, 835 (1969).
- [321] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [322] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [323] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, and Y. Sugawara, *Phys. Status Solidi b* **205**, 167 (1998).
- [324] M. I. Auslender, E. M. Kogan, and S. V. Tretyakov, *Phys. Status Solidi b* **148**, 289 (1988).
- [325] S. von Molnar, A. Briggs, J. Flouquet, and G. Remenyi, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 706 (1983).
- [326] Shi-shen Yan, J. P. Liu, L. M. Mei, Y. F. Tian, H. Q. Song, Y. X. Chen, and G. L. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10469 (2006).
- [327] P. Xiong, B. L. Zink, S. I. Applebaum, F. Hellman, and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **59**, R3929 (1999).

- [328] SQUID mjerenja magnetizacije tankih filmova manganita koncentracija 0.52 i 0.58 proveo je prof. dr. sc. M. Basletić s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, a SQUID mjerenja magnetizacije tankog filma manganita koncentracije 0.75 Doc. dr. sc. Damir Pajić s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.
- [329] M. Bibes, V. Laukhin, S. Valencia, B. Martínez, J. Fontcuberta, O. Yu Gorbenko, A. R. Kaul, and J. L. Martínez, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 2733 (2005).
- [330] M. Ziese and C. Srinitiwawong, *Europhys. Lett.* **45**, 256 (1999).
- [331] G. Jakob, F. Martin, W. Westerburg, and H. Adrian, *Phys. Rev. B* **57**, 10252 (1998).
- [332] J. L. Cohn, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism* **13**, 291 (2000).
- [333] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **52**, R13145 (1995).



# Životopis

Matija Čulo je rođen 15. studenog 1983. godine u Zagrebu, gdje je završio osnovnu školu bana Josipa Jelačića i opću X. gimnaziju. 2002. godine upisao je profesorski smjer fizike i kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 29. svibnja 2008. godine pod mentorstvom prof. dr. sc. Denisa Sunka s radom “Bose-Einsteinov kondenzat u  $^4\text{He}$ ”. 2009. godine upisao je poslijediplomski studij fizike kondenzirane materije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Od 1. svibnja 2009. godine radi kao asistent u Laboratoriju za magnetotransportna mjerenja na Institutu za fiziku u Zagrebu na projektima “Jako korelirani organski, anorganski i biomaterijali” voditeljice dr. sc. Silvie Tomić, “Signatures of Dirac electrons in BEDT-TTF salts under pressure” voditelja prof. dr. Martina Dressela i dr. sc. Silvie Tomić, “Quantum criticality between metal and charge order” voditelja prof. dr. Martina Dressela i dr. sc. Bojane Hamzić i “Strongly Correlated Electrons in Layered Organics and Manganites: Low Frequency Excitations and Non-linear Dynamics” voditeljice dr. sc. Silvie Tomić. Dosada je napisao jedan popularni rad, sudjelovao je u izradi 4 znanstvena rada objavljena u CC časopisima i 9 sažetaka u zbornicima skupova.



# Popis radova

1. E. Tafra, M. Čulo, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, A. Hamzić, C. S. Jacobsen, *The Hall effect in the organic conductor TTF–TCNQ: choice of geometry for accurate measurements of a highly anisotropic system*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 045602 (2012).
2. M. Pinterić, M. Čulo, O. Milat, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, E. Tafra, A. Hamzić, T. Ivek, T. Peterseim, K. Miyagawa, K. Kanoda, J. A. Schlueter, M. Dressel, S. Tomić, *Anisotropic charge dynamics in quantum spin-liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>* Phys. Rev. B **90**, 195139 (2014).
3. M. Pinterić, T. Ivek, M. Čulo, O. Milat, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, E. Tafra, A. Hamzić, M. Dressel, S. Tomić, *What is the origin of anomalous dielectric response in 2D organic dimer Mott insulators  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl and  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>*, Physica B **460** 202 (2015)
4. M. Čulo, E. Tafra, M. Basletić, S. Tomić, A. Hamzić, B. Korin-Hamzić, M. Dressel, J. A. Schlueter, *Two-dimensional variable range hopping in the spin-liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>*, Physica B **460** 208 (2015)