

Električni transport u sustavima s jakim elektronskim korelacijama

Marko Kuveždić*

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,

Sveučilište u Zagrebu,

Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb, Hrvatska,

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mario Basletić

(Datinjano: 30. siječnja 2015.)

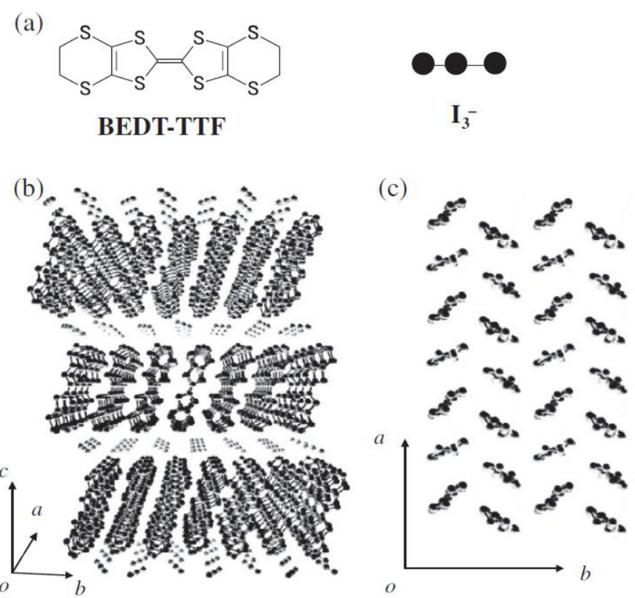
Unutar ovog rada proveli smo mjerjenja ovisnosti dielektrične funkcije o temperaturi za odabранu frekvenciju na uzorku materijala α -(BEDT-TTF)₂I₃ u a kristalografskom smjeru. Primarni cilj ovog istraživanja je potvrditi pojavu prethodno opisanih i zabilježenih relaksacijskih modova u uređenju naboja α -(BEDT-TTF)₂I₃ spoja te na metalno-izolatorskom prijelazu opazit predviđeni paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz drugog reda. Također su izvršena četverokontaktna i dvokontaktna mjerjenja istosmernog otpora, kako bi se usporedilo ponašanje uzorka sa prethodno zabilježenim svojstvima α -(BEDT-TTF)₂I₃ materijala.

I. UVOD

Obično se smatra da su organski materijali električni izolatori. No razvoj u kemijskoj sintezi ovih materijala je doveo do pojave tzv. organskih vodiča, koje možemo podijeliti na vodljive polimere i vodljive organske soli. Organske soli su kompleksi s prijenosom naboja, gdje primjerenom kombinacijom donorskih ili akceptorskih organskih molekula s odgovarajućim anorganskim ionima ili drugim organskim molekulama, dolazi do stvaranja slobodnih nosioca naboja. Ovakvi kompleksi pokazuju visoku električnu vodljivost, a kod mnogih je opažena i supravodljivost.

Povod stvaranju i istraživanju organskih vodiča bio je rad W. A. Littlea iz 1964.¹ u kojem je postulirao postojanje organskih vodiča koji bi posjedovali supravodljivo stanje iznad sobne temperature. Prva vodljiva organska sol s metalnom prirodom (TTF)(TCNQ) je sintetizirana 1973. godine,² a riječ je o kvazi-1D vodiču koji se sastoji od organskih molekula donora elektrona TTF (*tetrathiafulvalene*) te akceptora TCNQ (*tetracyanoquinodimethane*). Nakon ovog otkrića došlo je do velikog interesa za vodljive organske soli. 1979. godine otkrivena je prva organska sol (TMTSF)₂PF₆ sa supravodljivim prijelazom na $T_C = 0.9$ K pri tlaku od 1.2 GPa,³ a sastoji se od organske molekule elektron donora TMTSF (*bis(tetramethyl)-tetraselenafulvalene hexafluoro phosphate*) i aniona PF₆, čijom se zamjenom može dobiti čitav niz organskih soli.

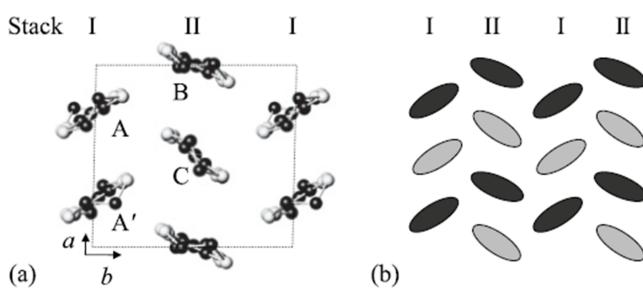
Usprkos svim nastojanjima do danas nije pronađen materijal koji pokazuje supravodljivo stanje na sobnoj temperaturi, a najviša temperatura prijelaz pri atmosferskom tlaku u organskim solima, izvan fulerenata, je pronađena za κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN₂)]Br na $T_C = 11.6$ K.⁴ Unatoč tome organske soli su se pokazale kao zanimljivo područje za eksperimentalna i teorijska proučavanja. Zbog svoje ograničene dimenzionalnosti ovi spojevi su pokazali niz zanimljivih pojava, među ostalim: val gustoće naboja (CDW) i spina (SDW), uređenje naboja (CO), antiferomagnetska i spin-Pierls stanja, metalno-izolatorske i supravodljivo-izolatorske prijelaze te nekonvencionalnu supravodljivost.⁴⁻⁷



Slika 1. (a) Prikaz kemijske građe BEDT-TTF i I₃⁻ molekula. (b) Prikaz slojewe kristalne strukture α -(BEDT-TTF)₂I₃. (c) Raspored BEDT-TTF molekula u ab ravnini za α fazu. Preuzeto iz 10.

Do sada je otkriven veliki broj građevnih jedinica organski soli,^{4,8} a među njima jedna od najistraživаниjih skupina su kvazi-2D materijali bazirani na molekulama BEDT-TTF (*bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene*), čiju strukturu možemo vidjeti na slici 1a. Ova skupina materijala, među ostalim, posjeduje najveći broj supravodljivih spojeva⁹ unutar organskih vodiča, a jedan od njih je i prethodno spomenuti materijal s najvišom temperaturom prijelaza u supravodljivo stanje. Mi ćemo u ovom radu proučiti α -(BEDT-TTF)₂I₃, jedan od najzgled jednostavnijih spojeva u ovoj grupi, ali nimalo nezanimljiv.

α -(BEDT-TTF)₂I₃ kristali, kao i ostali članovi BEDT-TTF obitelji, su izgrađeni od altenirajućih donorskih slojeva BEDT-TTF molekula, koje izgraduju vodljivi sloj u ab ravnini i izolirajućih slojeva aniona, u ovom slučaju I₃⁻, kao što je prikazano na slici 1b.



Slika 2. (a) Struktura jedinične ćelije α -(BEDT-TTF)₂I₃ sa označenim molekulama A, A', B i C. (b) Raspored pruga bogatih i siromašnih nabojem u ab ravnini za α -(BEDT-TTF)₂I₃ u stanju uređenja naboja. Tamne označke označavaju molekule bogate nabojem, a svijetle siromašne nabojem. Iznad slike su naznačeni snopovi I i II. Preuzeto iz 12.

Po dvije BEDT-TTF molekule predaju jedan elektron I₃⁻ anionu pa u prosjeku imamo BEDT-TTF^{0.5+}. α -(BEDT-TTF)₂I₃ pokazuje slabu anizotropiju unutar ab ravnine, to jest vodljivost u a smjeru je otprije dva puta veća od vodljivosti u b smjeru, ali je barem tisuću puta veća nego u c smjeru,¹¹ odnosno α -(BEDT-TTF)₂I₃ se ponaša kao kvazi-2D vodič.

Unutar ab ravnine BEDT-TTF molekule se mogu posložiti na više načina pa razlikujemo više različitih faza označenih grčkim slovima.^{4,9} Raspored molekula u α fazi poprima oblik nalik ribljoj kosti, a možemo ga vidjeti na slikama 1 i 2. Kao što vidimo, ova struktura se sastoji od dva naizmjjenična snopa. Na sobnoj temperaturi snop I je graden od kristalografski identičnih molekula A i A', a snop II od molekula B i C.¹¹ Stoga je jedinična ćelija građena od četiri molekule, što se može vidjeti na slici 1. Iznad temperature $T_{MI} = 136K$ sustav se ponaša kao poluvodič.¹¹

Na temperaturi T_{MI} dolazi do metalno-izolatorskog prijelaza i vodljivost pada za nekoliko redova veličine. Nuklearna magnetska rezonanca (NMR)¹³ i mjerjenja difracije sinkrotronskog rendgenskog zračenja¹⁴ ukazuju na pojavu dugodosežnog uređenja naboja ispod metalno-izolatorskog prijelaza. Na temperaturi T_{MI} pojavljuju se blage strukturne promjene. Dolazi do promjene dihedralnih kutova. Što uzrokuje lom simetrije između molekula A i A' te promjenu integrala preklopa među molekulama. Ujedno dolazi do deformacija strukture BEDT-TTF molekula što uzrokuje pojavu disproporcije naboja među molekulama. Procijenjene vrijednosti naboja molekula na osnovi NMR, vibracione infracrvene i Raman spektroskopije te mjerjenja anomalne difracije rendgenskog zračenja,¹³⁻¹⁸ uz blago neslaganje među njima, su 0.82(9)e, 0.29(9)e, 0.73(9)e i 0.26(9)e redom za A, A', B i C molekule. Disproporcija naboja ispod T_{MI} dovodi do pojave horizontalnih pruga, koje se prostiru u b smjeru, sastavljenih od nabojem bogatih točaka, molekula A i B te nabojno siromašnih točaka, molekula A' i C, sukladno slici 2.

Iz prethodno spomenutog loma simetrije A i A' molekula, proizlazi da je uz (A,B) bogato uređenje moguće i (A',B) bogato uređenje.¹⁴ Ova dvostruka priroda kristalnog uređenja ispod T_{MI} , ukazuje na mogući feroelektrični karakter uređenja naboja. Što je poduprto dimerizacijom naboja u a smjeru,¹⁴ optičkim pobuđenjem drugog harmonika^{19,20} te svjetlosno induciranim lomljenjem uređenja naboja.^{21,22}

Unazad nekoliko godina iznešen je novi opis za horizontalne pruge naboja, prema kojem je uređenje naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃ bolje opisano kooperativnim valom gustoće veza i naboja, nego standardnim viđenjem potpuno lokaliziranog Wignerovog kristala.^{12,23,24} Među ostalim, istraživači su poduprli ovo viđenje mjerjenjem dielektrične funkcije u ovisnosti o frekvenciji korištene AC struje za različite temperature ispod T_{MI} . U ovim mjerjenjima su opazili dva široka relaksacijska moda. Veliki mod, koji je povezan sa fazonski sličnim pobuđenjima $2k_f$ kooperativnog vala gustoće te mali mod koji je povezan s gibanjem parova domenskih zidova nastalih zbog loma simetrije A i A' molekula. Mali mod je temperaturno neovisan i tek se može uočiti oko 75K pri višim frekvencijama. Na nižim temperaturama mod postaje očit i pri nižim frekvencijama, dok je na višim temperature u potpunosti prekriven velikim modom i ne može se uočiti. Mali mod je u slaganju sa očekivanim feroelektričnim ponašanjem uređenja naboja ispod T_{MI} .

U ovom radu ćemo izmjeriti ovisnost dielektrične funkcije o temperaturi za različite frekvencije korištenog AC signala. Mjerena će biti izvršena analizatorom kompleksne impedancije. Postupak dobivanja kompleksne dielektrične funkcije je opisan u potpoglavlju II A. Uz to ćemo napraviti četverokontaktno (4C) te pri jako niskim temperaturama dvokontaktno (2C) DC mjerjenje otpora. Iz ovih podataka ćemo pokušati potvrditi rezultate pretходno izvršenih dielektrična mjerena.^{12,23} Ujedno ćemo nastojati pronaći očekivani paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz drugog reda, koji se može opisati Landauovom teorijom faznih prijelaza drugog reda, što je i opisano u potpoglavlju II B.

II. TEORIJSKA RAZMATRANJA

U ovom radu ćemo pogledati temperaturno ponašanje dielektrične funkcije $\epsilon(\omega)$ za različite vrijednosti frekvencije signala. Kako bi odredili dielektričnu funkciju mjerit ćemo kompleksu admitanciju $Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega)$, to jest inverznu impedanciju, pomoću analizatora impedancije. To je uređaj koji uspoređuje amplitudu i fazu struje i napona u strujnom krugu te iz tih podataka određuje realnu $G(\omega)$ i imaginarnu komponentu $B(\omega)$ admitancije. Stoga je najprije potrebno odrediti vezu kompleksne admitancije i dielektrične funkcije. U drugom dijelu ovog poglavlja ćemo pogledati opis paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz pomoću Landauove teorije faznih prijelaza drugog reda.

A. Dielektrična funkcija

Iz kompleksne admitancije možemo odrediti kompleksnu vodljivost sustava preko definicije:

$$\sigma(\omega) = \frac{l}{S} Y(\omega), \quad (1)$$

gdje je l duljina uzorka, a S poprečni presjek. Stoga samo moramo odrediti vezu dielektrične funkcije $\varepsilon(\omega)$ i vodljivosti $\sigma(\omega)$. Kako bi odredili ovu vezu krenemo od Fourierovog transformata četvrte Maxwellove jednadžbe:

$$\nabla \times \mathbf{H}(\omega) = \mathbf{J}_f(\omega) + i\omega \mathbf{D}(\omega). \quad (2)$$

Uz pretpostavku da za naš strujni krug vrijedi $\nabla \times \mathbf{M} = 0$, možemo iskoristiti relaciju $\nabla \times \mathbf{H}(\omega) = \mathbf{J}(\omega)$. Dalje koristimo Ohmov zakon $\mathbf{J}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ te $\mathbf{J}_f(\omega) = \sigma_f(\omega)\mathbf{E}(\omega)$, gdje je $\sigma_f(\omega)$ vodljivost slobodnih nosioca naboja, te vezu dielektričnog pomaka i električnog polja $\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega)$ pa slijedi:

$$\sigma(\omega) = \sigma_f(\omega) + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega). \quad (3)$$

Općenito vodljivost slobodnih nosioca naboja ovisi o frekvenciji, no za naše potrebe možemo uzeti da je neovisna o frekvenciji, unutar pogreške mjerjenja, te da odgovara DC vodljivosti $\sigma_f(\omega) = \sigma_f$.

Sad kad smo upoznati sa vezom dielektrične funkcije $\varepsilon(\omega)$ i vodljivosti $\sigma(\omega)$ (3), uz (1) možemo odrediti realnu i imaginarnu komponentu dielektrične funkcije, uz korištenje konvencije $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, kao:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{l}{S} \frac{B(\omega)}{\omega \varepsilon_0}, \quad (4a)$$

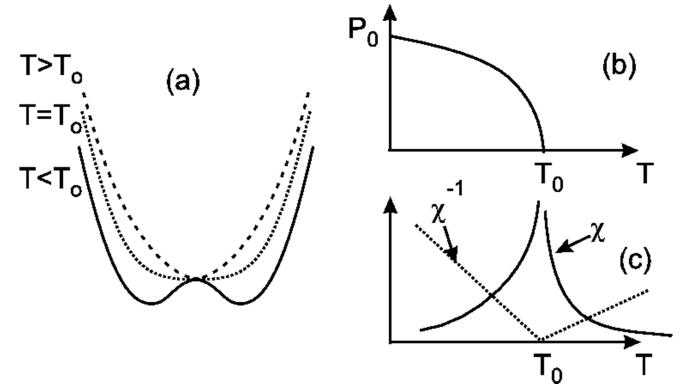
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{l}{S} \frac{G(\omega) - G_f}{\omega \varepsilon_0}, \quad (4b)$$

gdje je korišteno $\sigma_f = \frac{l}{S} G_f$. Za G_f možemo iskoristiti izmjerenu niskofrekventnu vrijednost $G(\omega)$. U naša mjerjenja se uvijek potkrade utjecaj okoline pa je za realnu i imaginarnu vrijednost admitancije potrebno koristiti izraze $B(\omega) = B_{exp}(\omega) - B_{bg}(\omega)$ i $G(\omega) = G_{exp}(\omega) - G_{bg}(\omega)$, gdje su $B_{exp}(\omega)$ i $G_{exp}(\omega)$ dobivene eksperimentalne vrijednosti pri mjerjenjima sa uzorkom, a $B_{bg}(\omega)$ i $G_{bg}(\omega)$ vrijednosti dobivene mjerenjem samog sustava bez uzorka, to jest doprinos okoline.

B. Feroelektrični fazni prijelaz drugog reda

Prvi opis feroelektrika pomoću Landauove teorije faznih prijelaza iznio je Devonshire,^{25–27} a mi ćemo u ovom potpoglavlju dati kratki opis te tzv. Landau-Devonshire teorije. Počinjemo od Landauovog razvoja slobodne energiju, pri čemu se zadržavamo samo na prva dva parna člana:

$$F = f_0 + \frac{1}{2} f_2 P^2 + \frac{1}{4} f_4 P^4 + \dots - EP, \quad (5)$$



Slika 3. Feroelektrični prijelaz drugog reda. (a) Slobodna energija kao funkcija polarizacije za $T > T_0$, $T = T_0$ i $T < T_0$. (b) Ovisnost sponatane ravnotežne polarizacije $P_0(T)$ o temperaturi. (c) Ovisnost električne susceptibilnosti χ i njezinoga inverza χ^{-1} o temperaturi. Preuzeto iz 28.

gdje članovi $f_n(T)$ općenito ovise o temperaturi te smo dodali član koji opisuje polarizaciju materijala $-EP$. Za koeficijente u razvoju možemo odabrati standardne izraze: $f_2(T) = a(T - T_0)$ koji definira fazni prijelaz na temperaturi T_0 i $f_4(T) = b$ čime smo ogradiili slobodnu energiju sa lijeve i desne strane, pri čemu su a i b pozitivne realne konstante. Graf ovako definirane slobodne energije se vidi na slici 3a.

Primjenom uvjeta ravnoteže:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_0} = 0, \quad (6a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right|_{P=P_0} > 0, \quad (6b)$$

pri električnom polju $E = 0$, dobijemo vrijednosti spontane ravnotežne polarizacije $P_0(T)$:

$$P_0 = 0, \quad \text{za } T > T_0, \quad (7a)$$

$$P_0^2 = -\frac{a(T - T_0)}{b}, \quad \text{za } T < T_0, \quad (7b)$$

a graf njezine ovisnosti o temperaturi se može vidjeti na slici 3b.

Električna suscepibilnost je definirana kao $\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P}$. Izraz za električno polje možemo dobiti iz izraza (6a), koji u prisustvu električnog polja poprimi oblik $\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_0} = E$. Iz ovih izraza dalje slijedi:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right|_{P=P_0} = a(T - T_0) + 3bP_0^2. \quad (8)$$

Ako u ovaj izraz uvrstimo vrijednosti parametra spontane polarizacije $P_0(T)$ iznad i ispod prijelaza T_0 , možemo dobiti relacije koje opisuju temperaturno ponašanje

susceptibilnosti u blizini faznog prijelaza:

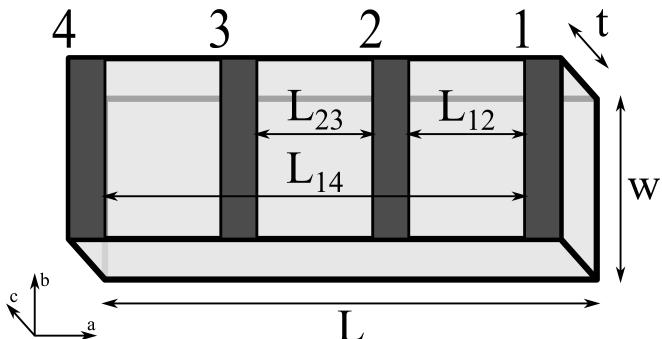
$$\chi = \frac{1}{a}(T - T_0)^{-1}, \quad \text{za } T > T_0, \quad (9a)$$

$$\chi = \frac{1}{2a}(T_0 - T)^{-1}, \quad \text{za } T < T_0. \quad (9b)$$

Iz ovih izraza možemo vidjeti slaganje susceptibilnosti iznad prijelaza (9a) sa Curie–Weissovim zakonom $\chi = \frac{C}{T-T_C}$ za paramagnete,²⁹ gdje je T_C Curieva temperatura prijelaza i odgovara našoj temperaturi T_0 , a C je Curieva konstanta. No uz to, ova teorija predviđa da nagib inverzne susceptibilnosti χ^{-1} ispod T_0 treba biti duplo veći od nagiba iznad T_0 , kao što je prikazano na slici 3c. Upravo ovakvo ponašanje realne dielektrične funkcije, koja je proporcionalna susceptibilnosti ($\varepsilon' \sim \chi$), je već uočeno za niz drugih organskih soli.³⁰

III. EKSPERIMENTALNI POSTAV I POSTUPAK MJERENJA

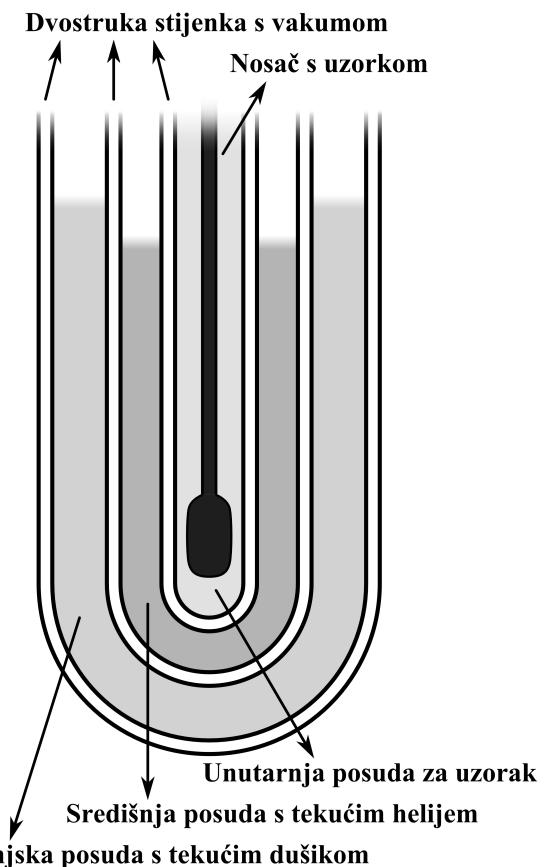
Za potrebe ovog rada smo napravili mjerjenja kompleksne admitancije Y te $4C$ i $2C$ mjerjenje otpora na jednom uzorku α -(BEDT-TTF)₂I₃ u a kristalografskom smjeru. Uzorak je približno pravokutnog oblika dužine $L = 0.102$ cm, širine $w = 0.018$ cm i debljine $t = 0.002$ cm, pri čemu je najduža dimenzija u a smjeru. Gruba skica uzorka s relevantnim oznakama može se vidjeti na slici 4.



Slika 4. Skica korištenog uzorka sa prikazanim spojevima 1-4 od ugljene paste te označenim karakterističnim veličinama.

Spajanjem žica na uzorak pomoću ugljene paste ostvorena su četiri kontakta, a približne debljine su im ≈ 0.01 cm. Kontakti su približno ravnomjerno raspodijeljeni po dužini uzorka. Razmaci kontaktata korištenih u ovom radu su naznačeni na slici 4, a iznose približno $L_{12} = 0.018$ cm, $L_{23} = 0.022$ cm i $L_{14} = 0.088$ cm. Uzorak je spojena na nosač kriostata samo preko kontaktnih žica, pri čemu se pazilo da se uzorak nigdje ne uzemlji.

U ovom eksperimentu nosač sa uzorkom je bio postavljen u stakleni kriostat, čija se skica nalazi na slici 5. Kriostat se sastoji od tri posude: unutarnje posude s uzorkom, središnja posuda s tekućim helijem (LHe) i vanjske



Slika 5. Skica staklenog kriostata korištenog u ovom radu.

posude s tekućim dušikom (LN). Kako bi se smanjio gubitak kriogenih tekućina isparavanjem, sve tri posude su izolirane dvostrukom stijenkama unutar koje se nalazi vakum. Kriostat se može koristiti u dva moda, pri čemu se vanjskoj posudi uvijek nalazi LN. U slučaju kad se uzorak hlađi do temperature LN (77 K), središnja posuda je ispunjena plinom helija na atmosferskom tlaku, a LN se koristi za hlađenje. Kada je pak uzorak potrebno dalje hladiti do temperature LHe (4.2 K), u središnju posudu se dodaje LHe i koristi se za hlađenje uzorka, a LN služi kao izolacija, kako bi se smanjio gubitak skupljeg LHe.

U unutarnjoj posudi se nalazi nosač s uzorkom. U dvostruku stijenku koja okružuje ovu posudu, se pomoću igličastog ventila i turbomolekularne pumpe mogu dodavati, odnosno ispumpavati male količine plinovitog helija. Ovime se može regulirati prijenos topline u posudu s uzorkom te na taj način djelomično kontrolirati brzinu hlađenja i grijanja uzorka. Na samom nosaču, uz uzorka i žice, se nalaze "carbon glass" termometar i grijач koji omogućuje precizniju kontrolu temperature. Regulacija i mjerjenje temperature se odvija preko temperaturnog kontrolora LakeShore 340.

Mjerena kompleksne admitancije za odabrane frekvencije su rađena pomoću analizatora impedancije HP 4248a. Prema uputama uređaja četiri izvoda analizatora impedancije, $LCUR$, $LPOT$, $HCUR$ i $HPOT$ su pomoću

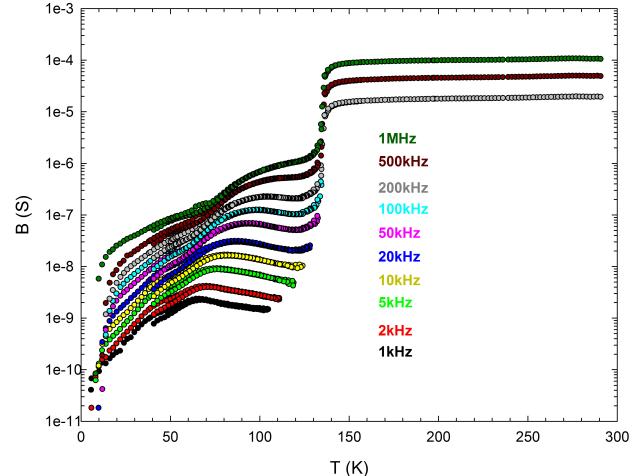
koaksijalnih kabela dovedeni što bliže uzorku, kako bi se smanjile smetnje okoline pri mjerjenjima sa višim frekvencijama. Na nosaču, u blizini uzorka je L_{CUR} izvod spojen sa L_{POT} te H_{CUR} sa H_{POT} , a potom su zajedno spojeni na kontaktne žice 1, odnosno 2. Za mjerjenja smo koristili napon od 100 mV, što je unutar područja lineranog odaziva za ovaj materijal.²⁴ Sa ovakvim postavom izvršena je serija mjerjenja kompleksne admitancije na odabranim frekvencijama od sobne temperature do temperature LHe te u obratnom smjeru.

Nakon mjerjenja kompleksne admitancije izvršena su mjerjenja DC otpora uređaja prvo 4C, a potom 2C metodom za jako niske temperature gdje je otpor postaje previelik za uređaje korištene u 4C mjerjenjima. Za 4C mjerjenje je korišten je izvor konstantne struje *Keithley 6221* i nanovoltmetar *Keithley 2182a*. Strujni izvodi su spojeni na kontakte uzorka 1 i 4, a naponski izvodi na 2 i 3. Sa ovim postavom smo izvršili mjerjenje DC otpora do temperature od približno 33 K gdje otpor postaje veći od 5 GΩ te preciznost mjerjenja drastično opada. Iz ovog razloga je za daljnja mjerjenja korišten pikoampermetar i naponski izvor *Keithley 6487*, koji je u mogućnosti izvršiti 2C mjerjenja većeg otpora. Naponski i strujni izvodi ovog uređaja su spojeni na kontakte 1 i 4. Pomoću ovog uređaja su onda izvršena DC mjerjenje otpora od približno 126 K do 26 K, gdje je otpor prešao vrijednost od 100 GΩ, što je usporedivo sa otporom nosača pa je struja počela "curiti" kroz nosač. Svi korišteni naponi i struje pri mjerjenjima su bili unutar linearnog odaziva uzorka.

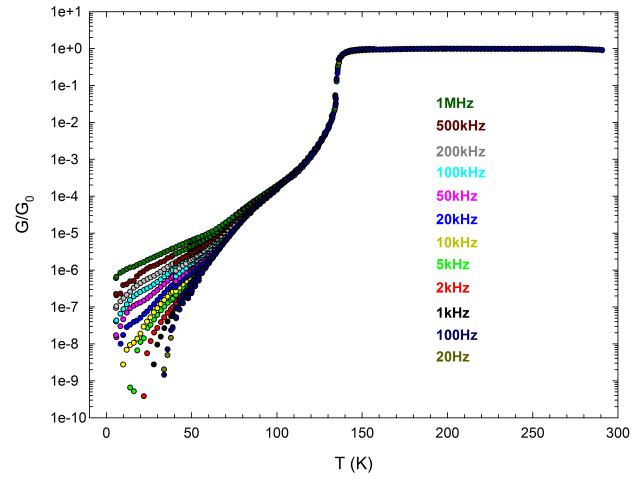
Sva mjerjenja su održana pomoću računala. Svi korišteni upravljački programi te programi za izvođenje i spremanje mjerjenja su napisani u programskom okruženju *LabVIEW*. Programi su za svako mjerjenje izvršili više očitanja te su zabilježili srednju vrijednost. Pri mjerjenju otpora su dodatno vršena očitanja u oba smjera struje kako bi se izbacio utjecaj prednapona. Sva mjerjenja su spremljena na računalo te potom obrađena programskim paketom *SigmaPlot*.

IV. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA

Dielektrična mjerjenja su obavljena za set frekvencija od: 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 2 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 20 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz i 1 MHz. Prvi korak pri obradi ovih podataka je izbaciti pogrešna mjerjenja koja su rezultat nedostataka uređaja. Dva tipa točaka je izbačeno. Prve su, negativne točke koje su se pojavile u B i G mjerjenjima na samom faznom prijelazu T_{MI} . Druge su pak rezultat male osjetljivosti uređaja. Mjerni uređaj određuje G i B istovremeno na istoj skali, što znači da, za uređaj u pitanju, ako je jedna od vrijednosti veća od druge za bar tri reda veličine, onda je manja od tih vrijednosti izrazito neprecizna i slučajne je naravi pa se mora izbaciti. Kod naših mjerjenja, u većini slučajeva je G puno veći od B što je posebno izraženo za temperature iznad T_{MI} , gdje je vodljivost izrazito velika. Stoga nam za niže frekvencije otpadaju sva mjerena za B iznad pri-



(a)



(b)

Slika 6. Rezultati mjerjenja komponenti kompleksne vodljivosti $Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega)$. (a) Rezultati za mjerjenja imaginarnu komponentu vodljivosti B , gdje su izbačene ne-pouzdane točke kako je opisano u tekstu. (b) Rezultati za mjerjenja realne komponente vodljivosti G , prikazane u normaliziranom obliku G/G_0 , gdje je $G_0 = 0.0128 \text{ S}$ vodljivost pri sobnoj temperaturi.

jelaza, a jedino tri najviše frekvencije pokazuju dovoljnu preciznost iznad prijelaza T_{MI} . Ujedno se pokazalo da su mjerena za B na frekvencijama od 20 Hz i 100 Hz jako šumovita i nepouzdana te su vrijednosti G za cijelo područje mjerjenja skoro tri reda veličine veća od B . Iz ovih razloga su mjerena na tim frekvencijama izostavljena iz B vrijednosti, ali su zadržana za G , gdje pokazuju dobro ponašanje. Rezultati B i G mjerjenja se mogu vidjeti na slici 6, gdje su sukladno naputcima iz II A, oduzeta mjerena pozadine za B vrijednosti, ali ne i za G , jer su

vrijednosti G_{bg} izrazito male, to jest više redova veličine manje od naših mjerena G_{exp} . Ovo je i za očekivati, jer bez uzorka ne postoji direktni spoj izvoda mjernog uređaja pa je jedini doprinos u obliku kapaciteta, koji doprinosi imaginarnoj admitanciji. Pozadinska mjerena koja smo iskoristili za ovaj mjerni postav, napravljena su prethodno, prije početka ovog istraživanja.

Mjerena za G pokazuju očekivani pad vodljivosti na prijelazu u stanje uređenog naboja na temperaturi $T_{MI} = 136\text{K}$. Iz mjerena za B pri višim frekvencijama (200 kHz, 500 kHz i 1 MHz) također vidimo prijelaz na T_{MI} , no ne i očekivani oblik. Prije nego što krenemo tražiti razlog ovakvog ponašanja, pogledajmo što nam donosi realna komponenta dielektrične funkcije ϵ' , koju dobijemo iz B preko izraza (4a), gdje je $S = wt$, a $l = L_{12}$. Vrijednosti ovako dobivene dielektrične funkcije možemo vidjeti na slici 7.

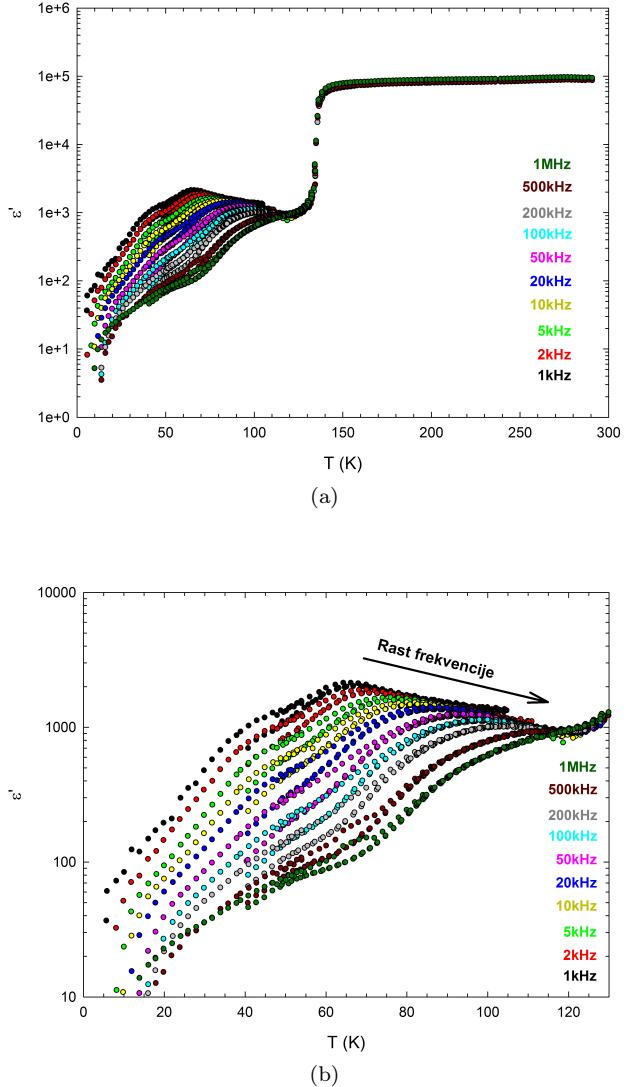
Dielektrična funkcija pokazuje očekivano frekventno ponašanje^{12,23} na temperaturama oko 70 K, gdje dolazi do relaksacije velikog moda na sve nižim frekvencijama kako temperatura opada, a ujedno mali mod postaje sve utjecajniji. Kao rezultat ovakvog ponašanja vidimo vrh u temperaturnom ponašanju dielektrične funkcije, čija amplituda opada, a položaj se pomjera na više temperature kako frekvencija raste. Razlog tome je da se, za više frekvencije, i mali mod počinje relaksirati uz velik.

Što se tiče faznog prijelaza na T_{MI} , nismo uočili očekivani oblik paraelektrično-feroelektričnog faznog prijelaza drugog reda koji smo postavili u II B. Moguća su dva razloga pojave ovakvog ponašanja sličnog "step funkciji". Prvo, moguće je da uređaj i za ove više frekvencije nije u mogućnosti točno izmjeriti vrijednosti pa dobivamo neku procjenu uređaja koja nije nužno točna. U ovom slučaju bi bilo potrebno smanjiti vodljivost uzorka, a jedan od načina je da se nanese izolacioni sloj između uzorka i kontakata od ugljene paste. Drugi mogući uzrok je doprinos slobodnih nosioca naboja dielektričnoj funkciji, koji imaju veliku gustoću za α -(BEDT-TTF)₂I₃ iznad faznog prijelaza T_{MI} , rezultira prekrivanjem faznog prijelaza. Ukoliko je o tome riječ, bilo bi potrebno izvršiti mjerena na još višim frekvencijama, gdje dolazi do relaksacije doprinosa slobodnih nosioca naboja. Nažalost zbog utjecaja vanjskih smetnji u uređaju nismo bili u mogućnosti izvršiti mjerena na većim frekvencijama.

Za kraj možemo pogledati rezultate 4C i 2C DC mjerena otpora, koji su prikazani u obliku otpornosti $\rho = \frac{SR}{l}$ na slici 8a, gdje je $S = wt$, $l = L_{23}$ za 4C mjerena, a $l = L_{14}$ za 2C mjerena. Treba napomenuti da je za 2C mjerena napravljen popravak zbog "paralelnog otpora" nosača koji postaje značajan pri velikim otporima, u obliku:

$$R = \frac{R_N R_{exp}}{R_N - R_{exp}}, \quad (10)$$

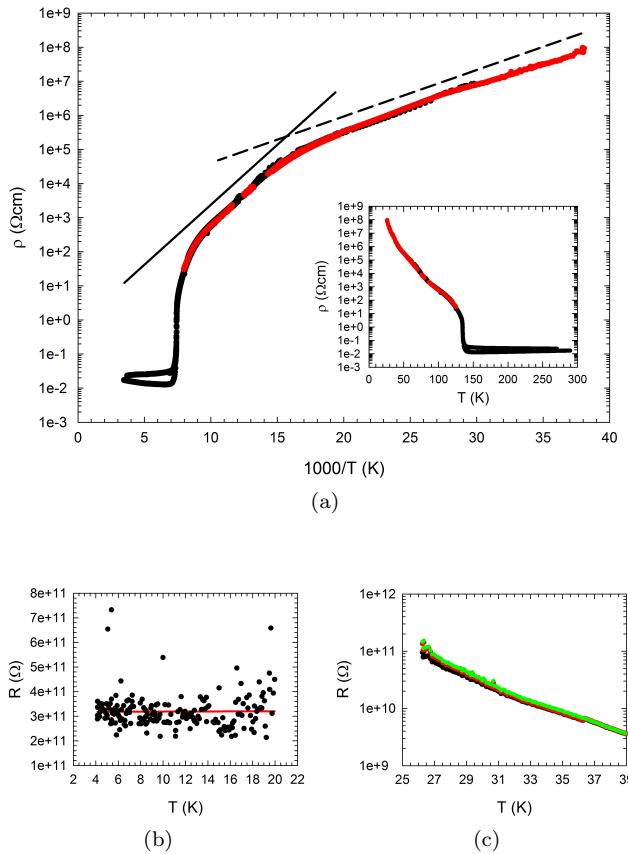
gdje su R_{exp} eksperimentalno izmjerene vrijednosti, a $R_N = 319\text{ G}\Omega$ je vrijednost otpora nosača. Ona je određena iz 2C mjerena ispod 20 K gdje sva struja "curi" kroz nosač, a mogu se vidjeti na slici 8b. Uz ovu prila-



Slika 7. Slike pokazuju ovisnost realne komponente dielektrične funkcije ϵ' o temperaturi za odabrane frekvencije. (a) Cijelo temperaturno područje mjerena (b) Uvećano temperaturno područje u kojem dolazi do relaksacije velikog moda i može se uočiti doprinos malog moda.

godbu napravljen je i ispravak sistematske pogreške ispod $\approx 36.3\text{ K}$, koja je nastala zbog velikog vremena porasta napona u sistemu, koji je tek uočen i ispravljen kasnije. Kako bi ispravili ovu pogrešku sve vrijednosti otpora ispod 36.3 K su uvećane za faktor 1.0737. Rezultati obje korekcije se mogu vidjeti na slici 8c.

Nakon što smo izračunali otpornosti iz 2C i 4C vrijednosti otpora, dobili smo blago neslaganje. Razlog leži u činjenici da je kontakte od karbon paste nemoguće nanijeti ravnomjerno i savršenog oblika pa je i teško precizno odrediti duljinu uzorka između kontakata L_{12} , L_{23} i L_{14} . Kako bi ispravili neslaganje, 2C vrijednosti smo uvećali za faktor 1.54, kako bi se poklopili sa 4C mjerena. Ovako obradjeni rezultati mjerena mogu se vidjeti na slici 8a, a



Slika 8. (a) Rezultati četverokontaktnog, crne točke i dvokontaktnog, crvene točke, mjerena ovisnosti DC otpora o temperaturi, u obliku otpornosti $\rho(T)$. Puna i prugasta linija su samo smjernice za oči. (b) Mjerna dvokontaktnog otpora ispod $20K$, crne točke i njihova srednja vrijednost R_N , crvena linija. (c) Prikaz promjena učinjenih na rezultatima dvokontaktnog mjerjenja otpora. Crne točke predstavljaju originalne podatke, crvene ispravljene vrijednosti zbog utjecaja nosača, a zelene su vrijednosti za koje je ispravljena sistematska pogreška u mjerjenjima ispod $33.6K$.

iz dobrog slaganja oblika 2C sa 4C mjeranjem, možemo zaključiti da je ovaj postupak korektan i da vodi na dobre rezultate.

Iz otpornih mjerena možemo uočiti očekivano metalno ponašanje iznad temperature prijelaza T_{MI} , s tim da treba ukazati na disproporciju vrijednosti otpora prvega mjerena u tom području od kasnijih. Najvjerojatniji

razlog ove pojave su mikropukotine u kristalnom uzorku $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$, koji su nastali pri hlađenju i grijanju uzorka. Ujedno je zabilježen očekivani porast otpornosti na T_{MI} prijelazu te ispod prijelaza uzorak pokazuje poluvodičko ponašanje, sa dva različita nagiba. Ovaj prijelom se događa upravo oko $70K$ pa se može povezati sa relaksacijskim ponašanjem dielektrične funkcije u tom istom području.

V. ZAKLJUČAK

U ovom radu smo proučili transportna svojstva i dielektričnu funkciju organskog vodiča $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$. Iz izvršenih mjerena kompleksne admintacije, odredili smo ovisnost dielektrične funkcije o temperaturi za odabrane frekvencije AC signala. U ovim rezultatima smo opazili prethodno opisane relaksacijske modove, koji uzrokuju pojavu blagih vrhova u dielektričnoj funkciji u području oko $70K$. Nismo bili tako uspješni u mjerjenjima oko metalno-izolatorskog faznog prijelaza na T_{MI} . Gdje smo očekivali paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz drugog reda, dobili smo pojavu koja se ponaša slično "step funkciji". Ovoj smo pojavi pripisali dva moguća uzroka: nepreciznost mjerena koja proizlazi iz uređaja te utjecaj slobodnih nosioca naboja an dielektričnu funkciju.

Iz 4C i 2C mjerena DC otpora, odredili smo ponašanje otpornost $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$ spoja u ovisnosti o temperaturi. U mjerjenjima smo zabilježili metalno ponašanje iznad temperature faznog prijelaza te poluvodičko ponašanje ispod. Što je u skladu sa već utvrđenim svojstvima ovog spoja. Ujedno smo primjetili promjenu nagiba unutar poluvodičkog područja, koju smo povezali sa ponašanjem dielektrične funkcije u tom istom temperaturnom području.

ZAHVALA

Htio bi se prije svega zahvaliti mentoru *izv. prof. dr. sc. Mariju Basletiću*, na svoj pruženoj pomoći i strpljenju pri pisanju ovog rada. Zahvaljujem se *dr. sc. Silvii Tomić* što mi je omogućila rad u *laboratoriju za dielektričnu spektroskopiju čvrstog stanja, Instituta za fiziku*, u sklopu svojeg projekta. Također bi se htio zahvaliti *dr. sc. Tomislavu Ivecu* na pruženoj pomoći pri savladavanju teorije te prijevodu nekih pojmove.

* mkuvezdi@dominis.phy.hr

¹ W. A. Little, Physical Review **134**, A1416 (1964).

² P. W. Anderson, P. A. Lee, and M. Saitoh, Solid State Communications **13**, 595 (1973).

³ D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, Journal de Physique Lettres **41**, 95 (1980).

⁴ N. Toyota, M. Lang, and J. Müller, *Low-Dimensional Molecular Metals* (Springer Science & Business Media, 2007).

⁵ P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer Science & Business Media, 1995).

⁶ P. Batail, Thematic Issue, Chemical Reviews **104**, 4887 (2004).

- ⁷ S. Uji, T. Mori, and T. Takahashi, Special Section, Science and Technology of Advanced Materials **10**, 020301 (2009).
- ⁸ T. Ishiguro, K. K. Yamaji, and G. G. Saito, *Organic superconductors*, 2nd ed., Springer series in solid-state sciences, 88 (Springer, Berlin, 1998).
- ⁹ J. Wosnitza, Journal of Low Temperature Physics **146**, 641 (2007).
- ¹⁰ N. Tajima, Y. Nishio, and K. Kajita, Crystals **2**, 643 (2012).
- ¹¹ K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H. J. Keller, Molecular Crystals and Liquid Crystals **108**, 359 (1984).
- ¹² T. Ivec, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, Physical Review B **83**, 165128 (2011).
- ¹³ Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, Journal of Physics and Chemistry of Solids **62**, 393 (2001).
- ¹⁴ T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, Journal of the Physical Society of Japan **76**, 113702 (2007).
- ¹⁵ J. Moldenhauer, C. Horn, K. I. Pokhodnia, D. Schweitzer, I. Heinen, and H. J. Keller, Synthetic Metals **60**, 31 (1993).
- ¹⁶ M. Dressel and N. Drichko, Chemical Reviews **104**, 5689 (2004).
- ¹⁷ N. Drichko, S. Kaiser, Y. Sun, C. Clauss, M. Dressel, H. Mori, J. Schlueter, E. I. Zhyliaeva, S. A. Torunova, and R. N. Lyubovskaya, Physica B: Condensed Matter Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals, **404**, 490 (2009).
- ¹⁸ R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, and A. Kawamoto, Physical Review B **67**, 224105 (2003).
- ¹⁹ K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, Journal of the Physical Society of Japan **77**, 074709 (2008).
- ²⁰ K. Yamamoto, A. A. Kowalska, and K. Yakushi, Applied Physics Letters **96**, 122901 (2010).
- ²¹ Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Journal of the Physical Society of Japan **79**, 024712 (2010).
- ²² H. Nakaya, K. Itoh, Y. Takahashi, H. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, and K. Yakushi, Physical Review B **81**, 155111 (2010).
- ²³ T. Ivec, B. Korin-Hamzić, O. Milat, S. Tomić, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and M. Dressel, Physical Review Letters **104**, 206406 (2010).
- ²⁴ T. Ivec, I. Kovačević, M. Pinterić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, T. Knoblauch, D. Schweitzer, and M. Dressel, Physical Review B **86**, 245125 (2012).
- ²⁵ A. Devonshire, Philosophical Magazine Series 7 **40**, 1040 (1949).
- ²⁶ A. Devonshire, Philosophical Magazine Series 7 **42**, 1065 (1951).
- ²⁷ A. Devonshire, Advances in Physics **3**, 85 (1954).
- ²⁸ P. Chandra and P. B. Littlewood, in *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, edited by K. M. Rabe, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone (Springer Science & Business Media, 2007) pp. 69–115.
- ²⁹ C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005).
- ³⁰ P. Monceau, F. Y. Nad, and S. Brazovskii, Physical Review Letters **86**, 4080 (2001).