

Električni transport u sustavima s jakim elektronskim korelacijama

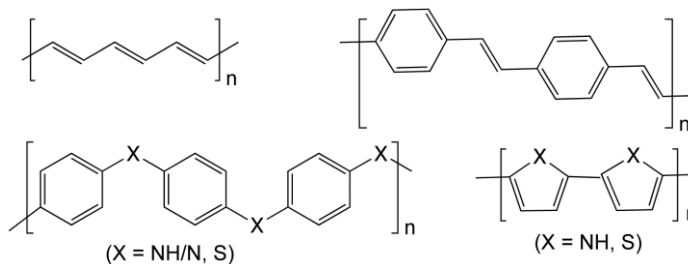
Marko Kuveždić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

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

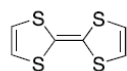
Organski vodiči

- Vodljivi polimeri

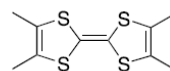


- Organske soli

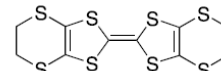
- Molekularni kristali
- Kompleksi s prijenosom naboja



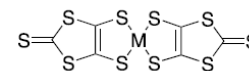
TTF



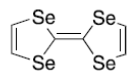
TMTTF



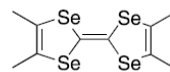
BEDT-TTF or ET



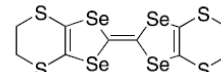
M(dmit)₂



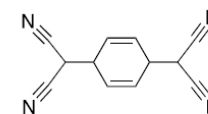
TSF



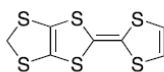
TMTSF



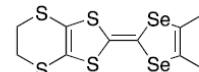
BETS



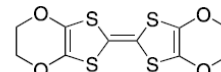
TCNQ



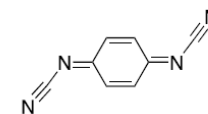
MDT-TTF



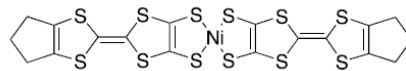
DMET



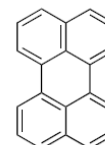
BEDO-TTF



DCNQI



Ni(tmdt)₂



Perylene



Buckminsterfullerene or C₆₀

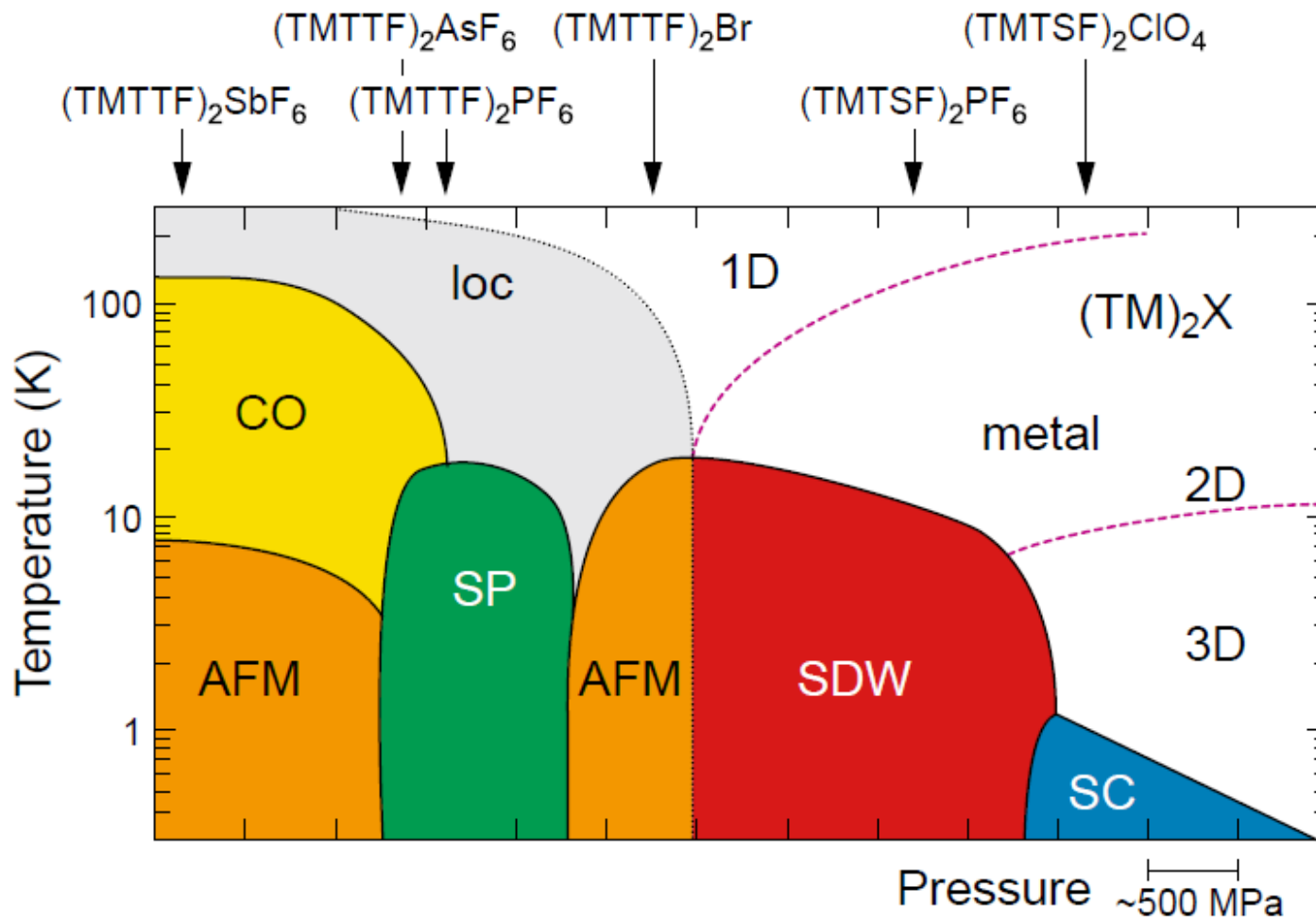
Organske soli

- Pozadina:
 - W. A. Little, *Phy. Rev.* 134 (1964)
 - Supravodljivost u organskim materijalima iznad sobne temperature
 - Prva vodljiva organska sol s metalnom prirodom (1973)
 - (TTF)(TCNQ)
 - Donorska molekula: TTF (*tetrathiafulvalene*)
 - Akceptorska molekula: TCNQ (*tetracyanoquinodimethane*)
 - Prva organska sol sa supravodljivim prijelazom (1979)
 - (TMTSF)₂PF₆
 - Donorska molekula: TMTSF (*tetramethyltetraselenafulvalene*)
 - Akceptorska molekula: PF₆
 - T_C = 0.9K pri tlaku od 1.2GPa

Organske soli

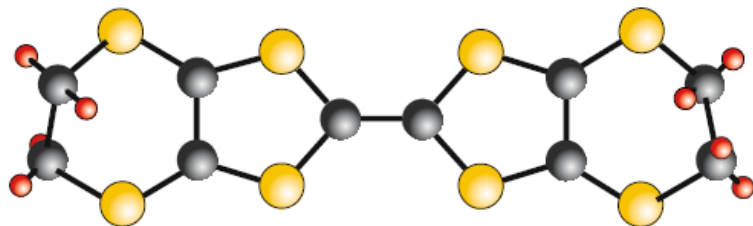
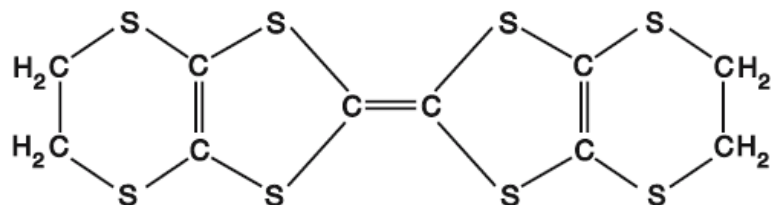
- Trenutno stanje:
 - Nije otkriven supravodljivi prijelaz blizu sobne temperature
 - Najviši otkriveni prijelaz pri atmosferskom tlaku:
 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN}_2)]\text{Br}$
 - Donorska molekula: BEDT-TTF
(*bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene*)
 - Akceptorska molekula: $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN}_2)]\text{Br}$
 - $T_c = 11.6\text{K}$
 - Otkriven veliki broj građevnih jedinica
 - Pokazali su niz zanimljivih pojava: val gustoće naboja (CDW) i spina (SDW), uređenje naboja (CO), antiferomagnetska i spin-Pierls stanja, metalno-izolatorske i supravodljivo-izolatorske prijelaze, nekonvencionalnu supravodljivost.

Organske soli

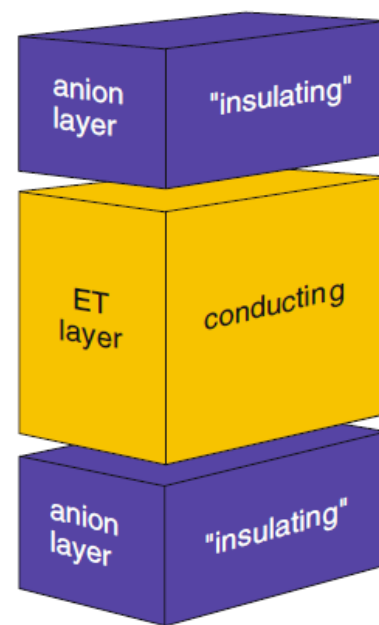


BEDT-TTF

- Skupina: BEDT-TTF (*bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene*)

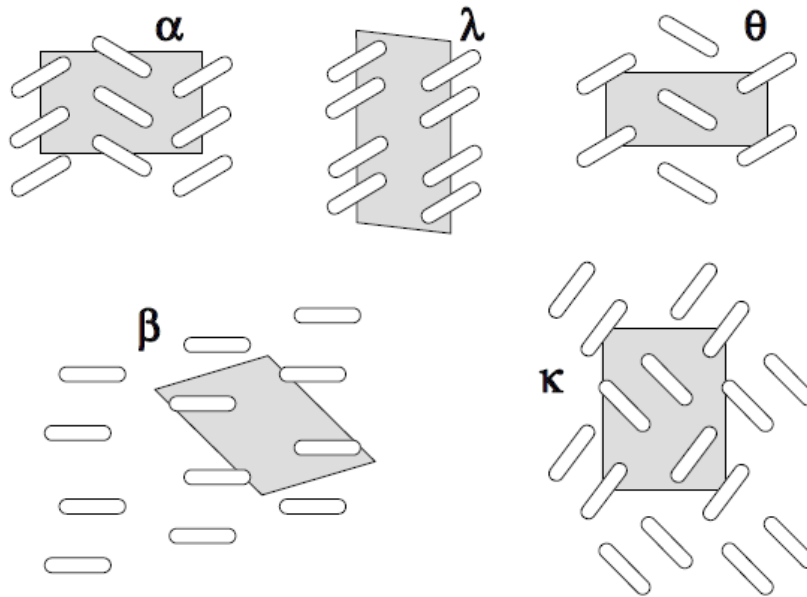


- Slojevita građa:
 - Vodljivi sloj BEDT-TTF molekula (donori)
 - Izolirajući sloj aniona (akceptori)
 - Kvazi-2D vodljivost



BEDT-TTF

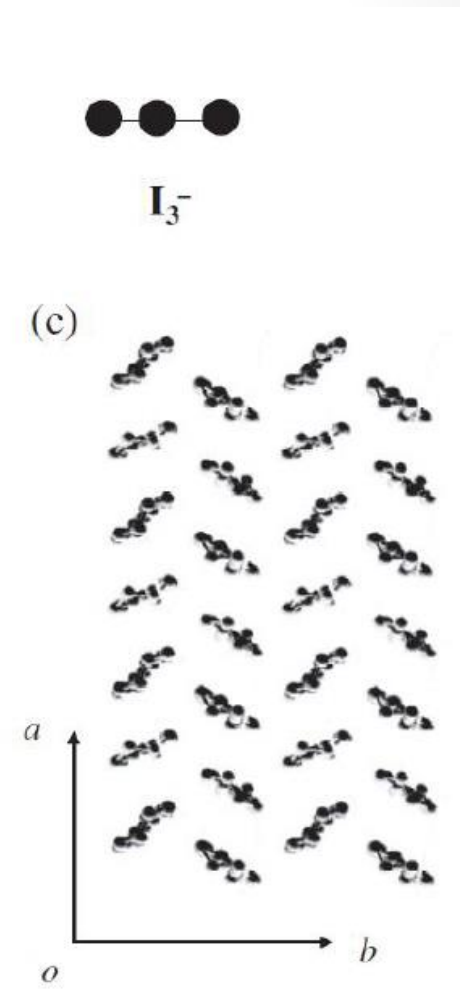
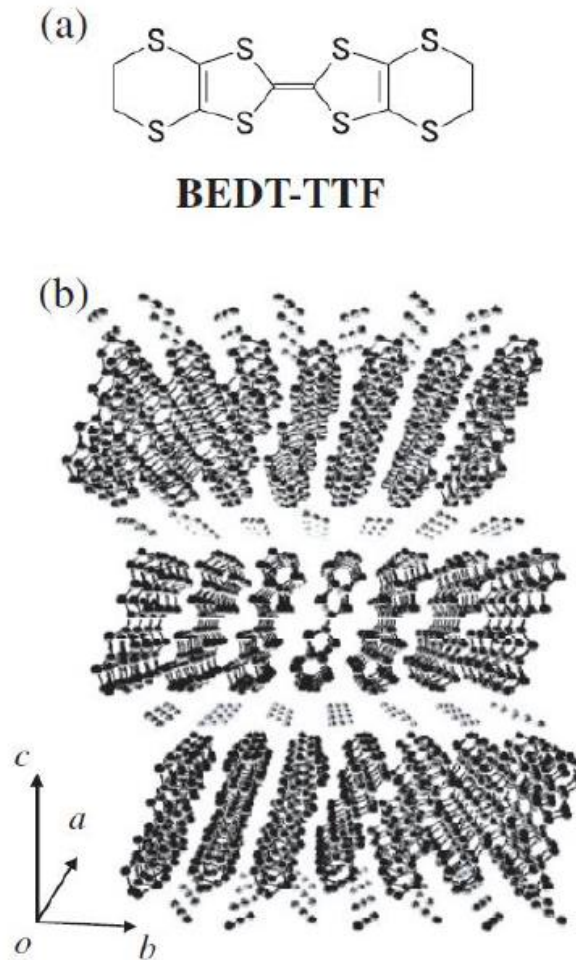
- Unutar ravnine BEDT-TTF molekule se orijentiraju na više načina



- Najviše otkrivenih supravodljivih spojeva

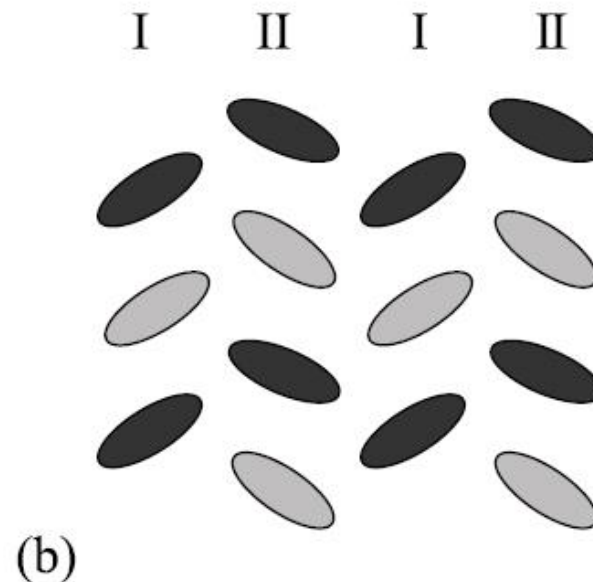
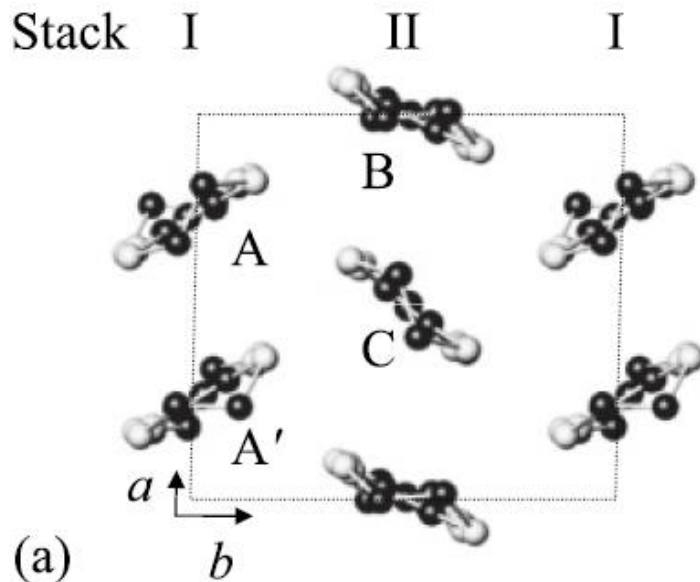
α -(BEDT-TTF)₂I₃

- I₃ akceptroski anion
- α kristalna faza
- Po dvije BEDT-TTF molekule predaju jedan elektron I₃ anionu
- U prosjeku BEDT-TTF^{0.5+}
- $\sigma_a > \sigma_b \gg \sigma_c$



α -(BEDT-TTF)₂I₃

- Triklinska kristalna rešetka
 - 4 BEDT-TTF molekule: A, A', B i C
 - Dva stupca molekula:
 - Stupac I od A i A' molekula
 - Stupac II od B i C molekula

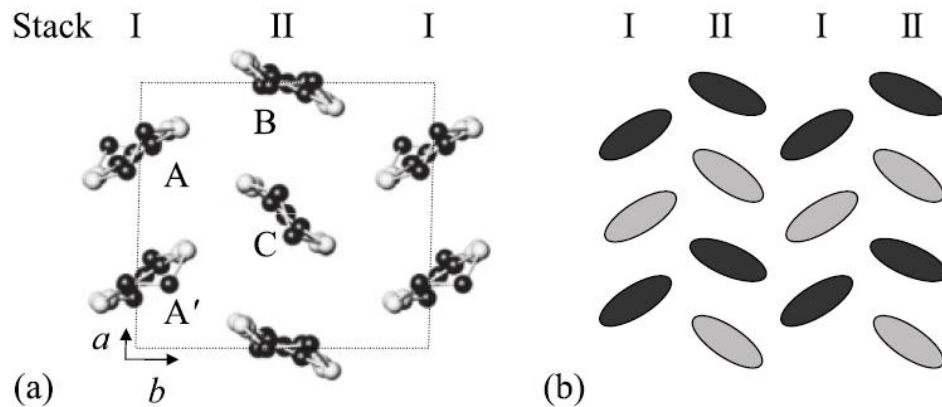


α -(BEDT-TTF)₂I₃

- Na soboj temperaturi:
 - Ponaša se kao **polumetal**
 - A i A' molekule su kristalografski indentične
- Na temperaturi $T_{MI}=136K$ posjeduje **metalno-izolatorski prijelaz**
 - Vodljivost pada za nekoliko redova veličine
 - Dolazi do **uređenja naboja**
- Ispod prijelaza:
 - Promjena dihedralnih kutova \Rightarrow Lom simetrije između A i A' molekula
 - Deformacija strukture BEDT-TTF molekula \Rightarrow disproporcija naboja među molekulama

α -(BEDT-TTF)₂I₃

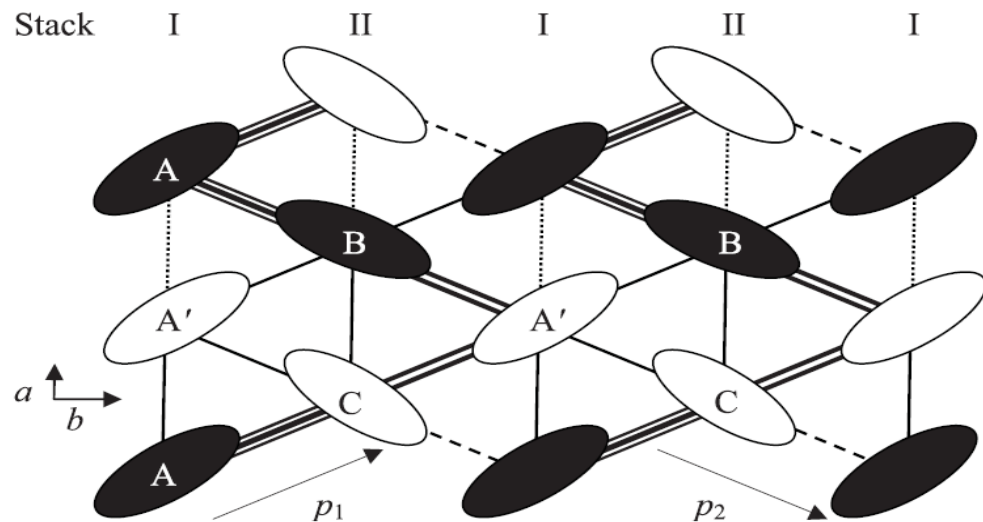
- Naboj molekula ispod T_{MI} : 0.82(9)e za A, 0.29(9)e za A', 0.73(9)e za B te 0.26(9)e za C
- Dolazi do pojave nabojem bogatih pruga građenih od A i B molekula te nabojem siromašnih pruga od A' i C molekula.



- Uz (A, B) postoji i (A', B) bogato uređenje \Rightarrow **feroelektrična priroda** uređenja naboja

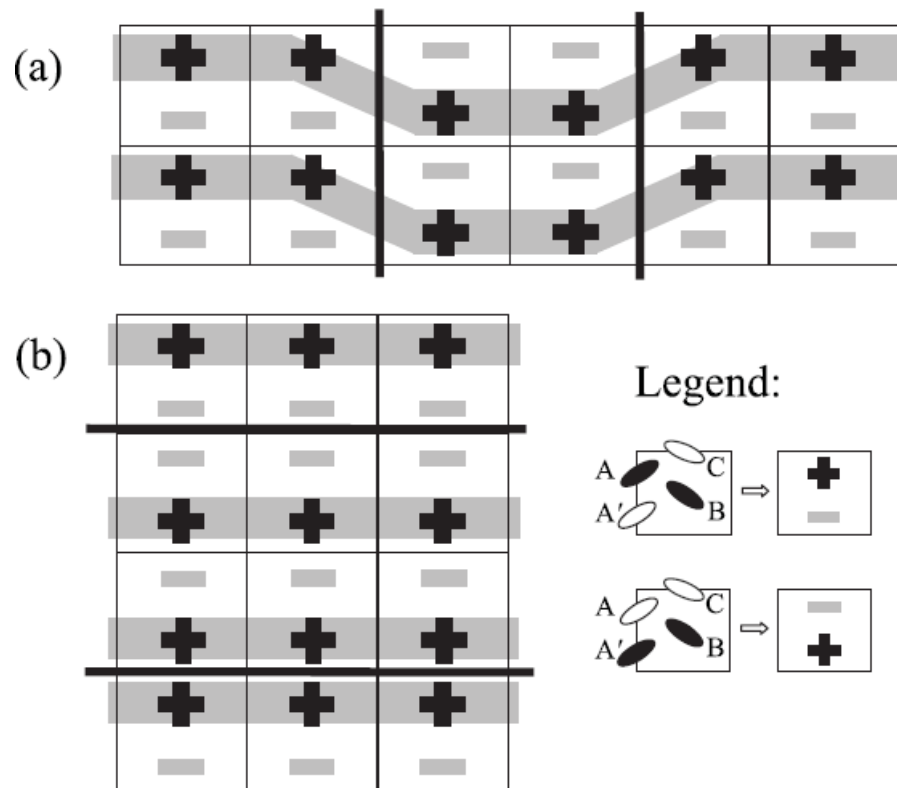
α -(BEDT-TTF)₂I₃

- Nova istraživanja pomoću dielektrične spektroskopije ukazuju da je uređenje naboja u α -(BEDT-TTF)₂I₃ bolje opisano **kooperativnim valom gustoće veza i naboja**, nego standardnim viđenjem **potpuno lokaliziranog Wignerovog kristala**
- $2k_f$ modulacija integrala preklopa u p_1 i p_2 smjerovima \Rightarrow **dugovalna pobuđenja** s anizotropnom fazonski sličnom disperzijom



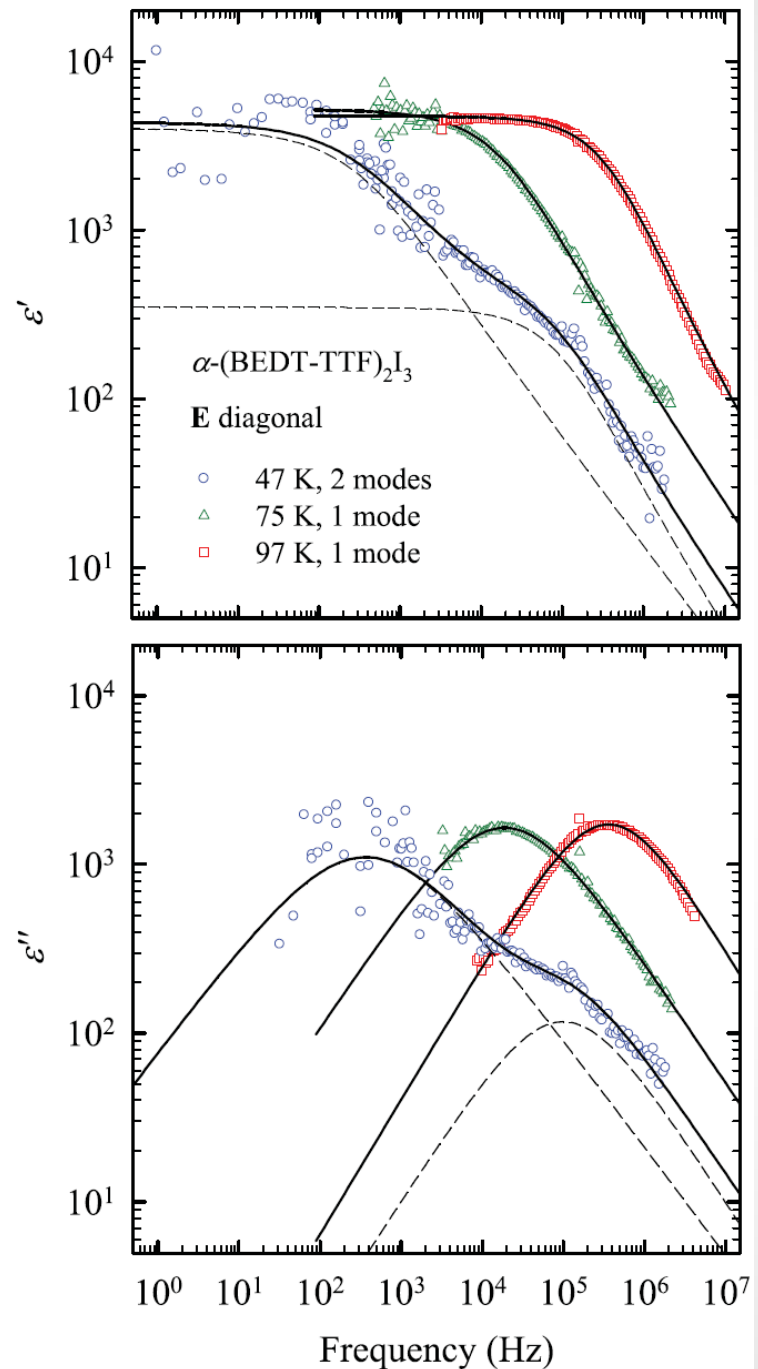
α -(BEDT-TTF)₂I₃

- Domenski zidovi između (A, B) bogatih područja i (A', B) bogatih područja \Rightarrow Temperaturno neovisna **kratkovalna pobuđenja** naboja u obliku parova domenskih zidova
- Dodatno podupire feroelektričnu prirodu uređenja naboja ispod T_{MI}



α -(BEDT-TTF)₂I₃

- Dva relaksacijska moda
- **Mali mod** je temperaturno neovisan i vidljiv tek ispod $\approx 75\text{K}$, iznad te temperature je u potpunosti prekriven velikim relaksacijskim modom



Paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz

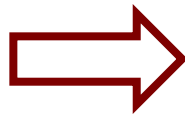
- Landauova teorija faznih prijelaza drugog reda

$$F = f_0 + \frac{1}{2}f_2P^2 + \frac{1}{4}f_4P^4 + \dots - EP$$

- Uvjeti ravnoteže

$$\left. \frac{\partial F}{\partial P} \right|_{P=P_0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right|_{P=P_0} > 0$$



- Spontana polarizacija ($E=0$)

$$P_0 = 0, \quad \text{za } T > T_0,$$

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

Paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz

- Električna susceptibilnost χ :

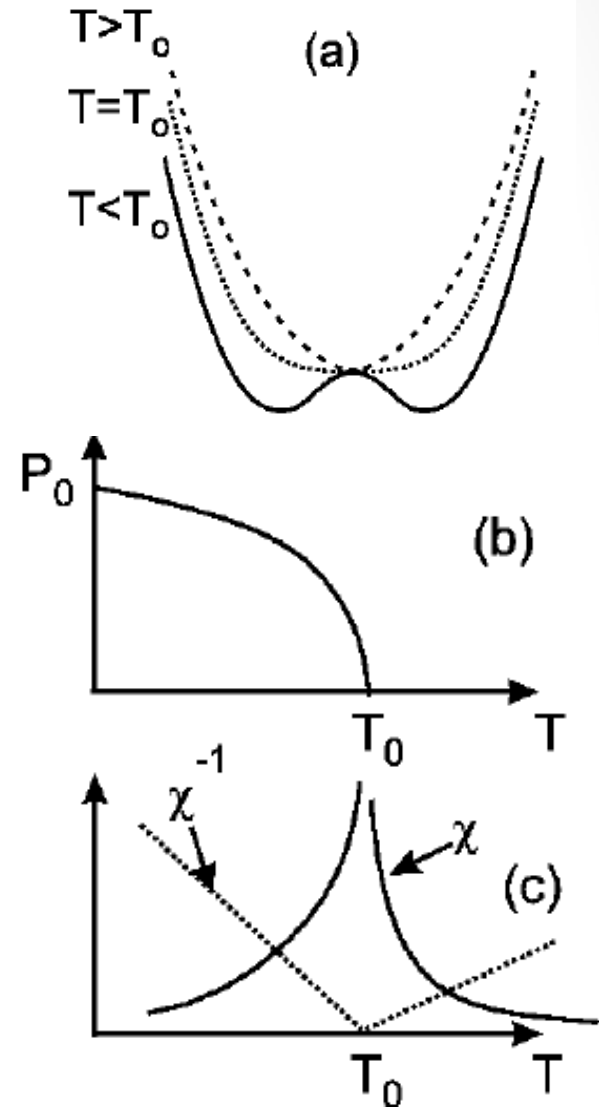
$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \Big|_{P=P_0} = a(T - T_0) + 3bP_0^2$$

- Uvrštavanjem spontane polarizacije:

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

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

- Predviđa da je nagib χ^{-1} ispod prijelaza duplo veći od nagiba iznad prijelaza



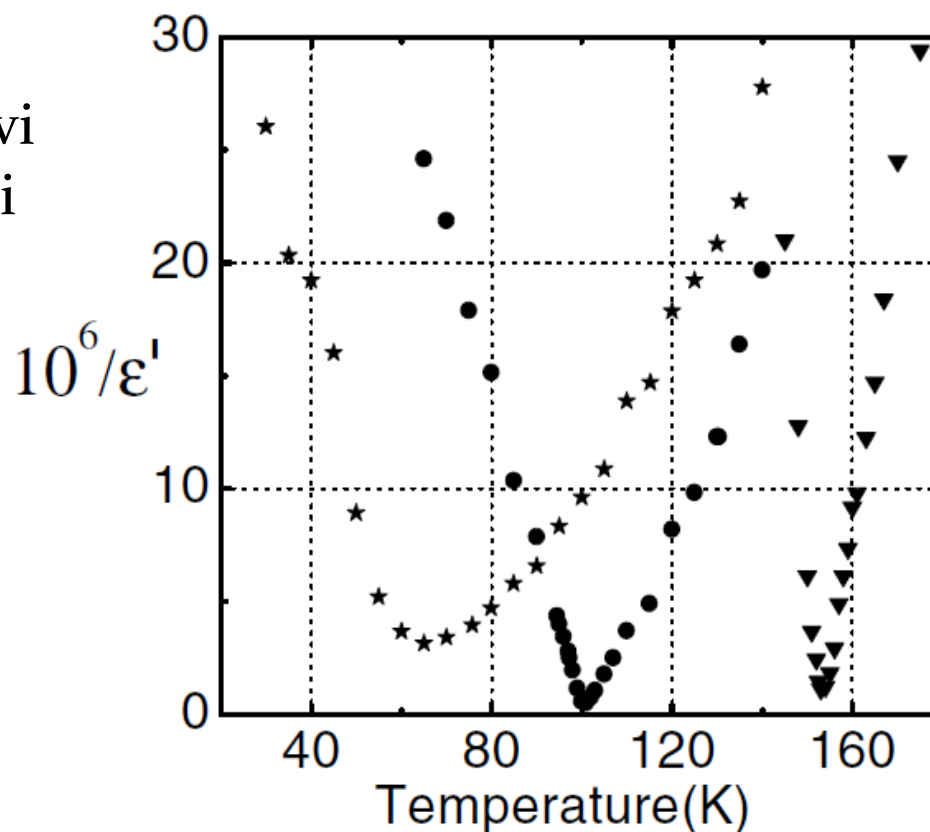
Paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz

- Ovakav prijelaz već je zabilježen kod drugih organskih soli (P. Monceau et al. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001))

(TMTTF)₂PF₆ zvjezde

(TMTTF)₂AsF₆ krugovi

(TMTTF)₂SbF₆ trokuti

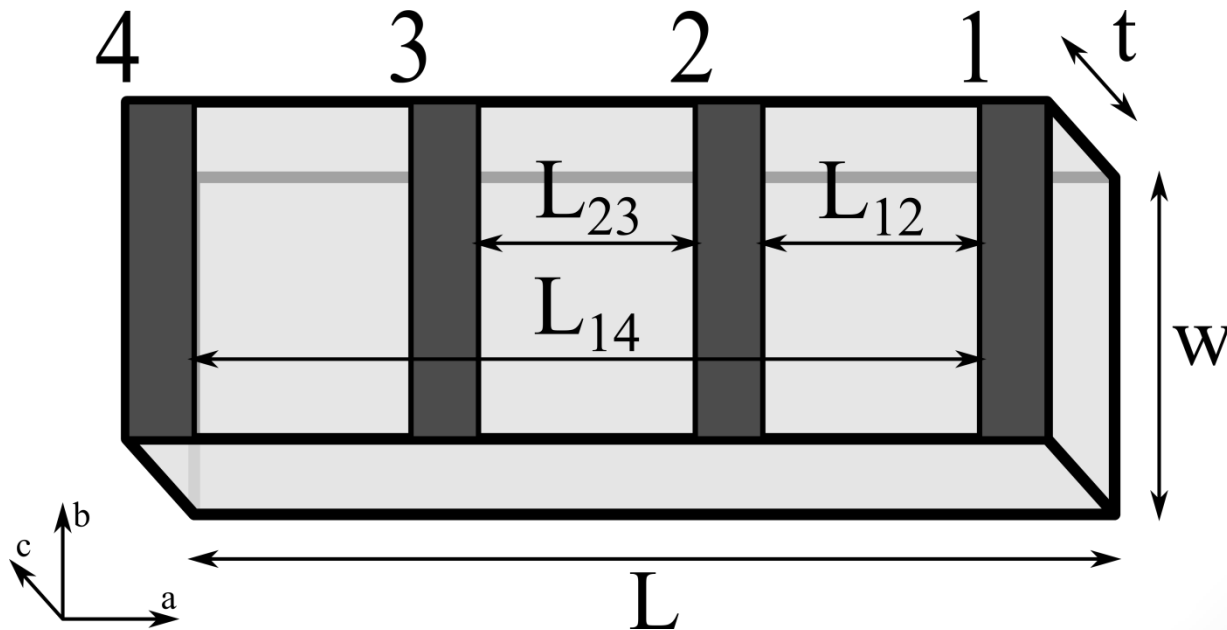


Mjerenja

- Ovisnost dielektrične funkcije o temperaturi za odabrane frekvencije, kako bi:
 - Potvrdili relakcijsko ponašanje oko 75K
 - Zabilježili paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz na T_{MI}
- Ovisnost otpornosti o temperaturi, kako bi :
 - Usporedili uzorak sa poznatim svojstvima α -(BEDT-TTF)₂I₃ spoja
 - Usporedili rezultate sa mjerenjima dielektrične funkcije

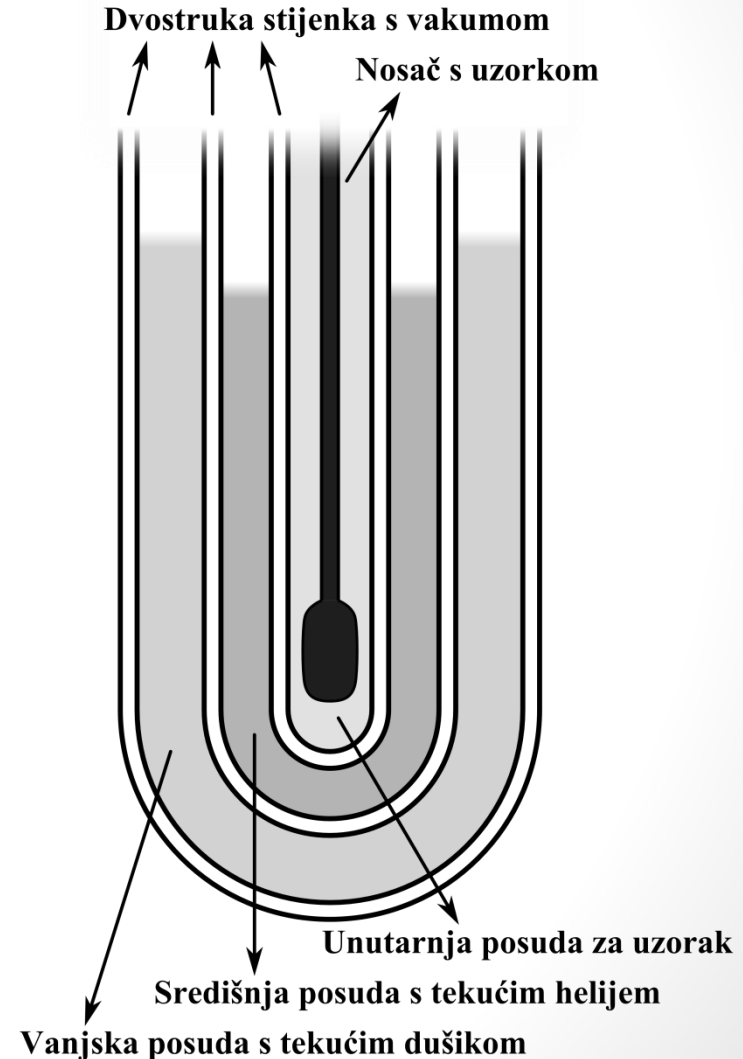
Mjerni postav

- Uzorak:
 - α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ u a smjeru
 - Četiri kontakta od karbon paste debljine ≈ 0.01 cm
 - Naznačene dužine: $L = 0.102$ cm, $w = 0.018$ cm, $t = 0.002$ cm, $L_{12} = 0.018$ cm, $L_{23} = 0.022$ cm, $L_{14} = 0.088$ cm



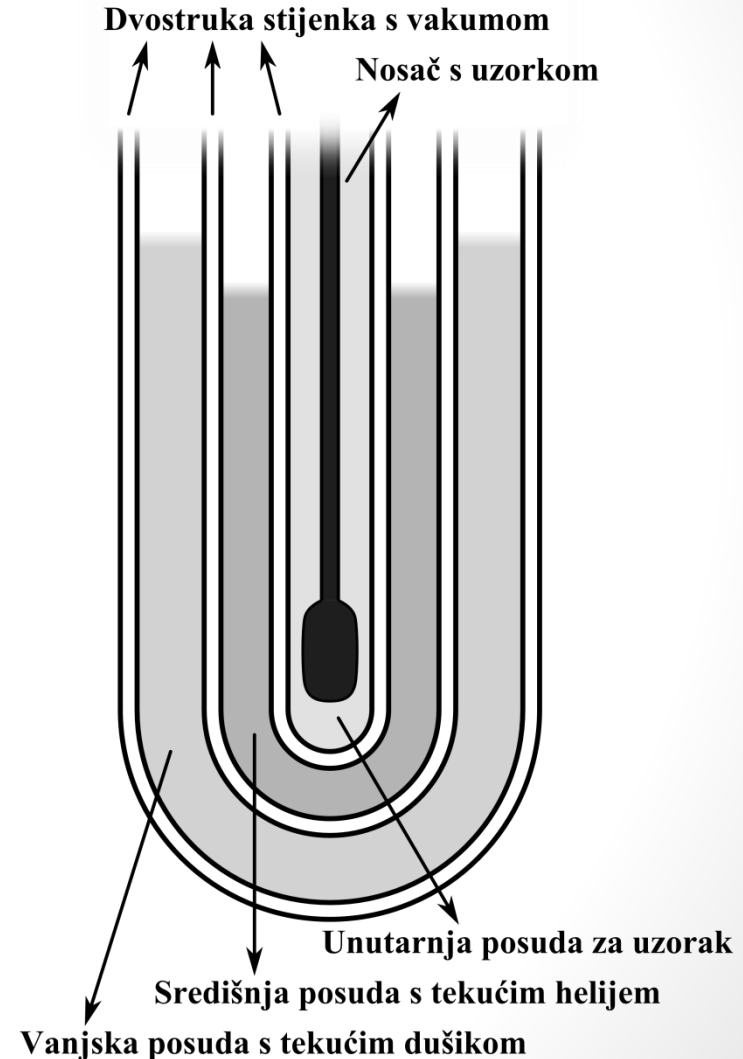
Mjerni postav

- Kriostat:
 - 3 posude izolirane dvostrukim stijenkama s vakumom
 - Vanjska posuda uvijek ispunjena LN₂
 - Za hlađenje do temperature LN₂ (77K) središnja posuda ispunjena plinom He
 - Za hlađenja do temperature LHe (4.2K) središnja posuda ispunjena LHe



Mjerni postav

- Kriostat:
 - Dijelomična regulacija izmjene topline dodavanjem, odnosno ispompavanjem helija iz stijenke koja okružuje unutarnju posudu
 - Za finu regulaciju koristi se grijač na nosaču uzorka
 - Na nosaču se nalazi i *carbon glass* termometar
 - Mjerenje i regulacija temperature vrši se temperaturnim kontrolorem *LakeShore 340*



Mjerni postav

- Kriostat:



Mjerni postav

- Dielektrična mjerenja:
 - Mjerenje kompleksne admintacije $Y=G+iB$ pomoću analizatora impedancije *HP4248a*
 - Veza admintacije i dielektrične funkcije:

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

može se izvesti iz 4. Maxwellove jednađbe; $B=B_{\text{exp}}-B_{\text{bg}}$; $G=G_{\text{exp}}-G_{\text{bg}}$;
 G_f –doprinos slobodnih nosioca naboja

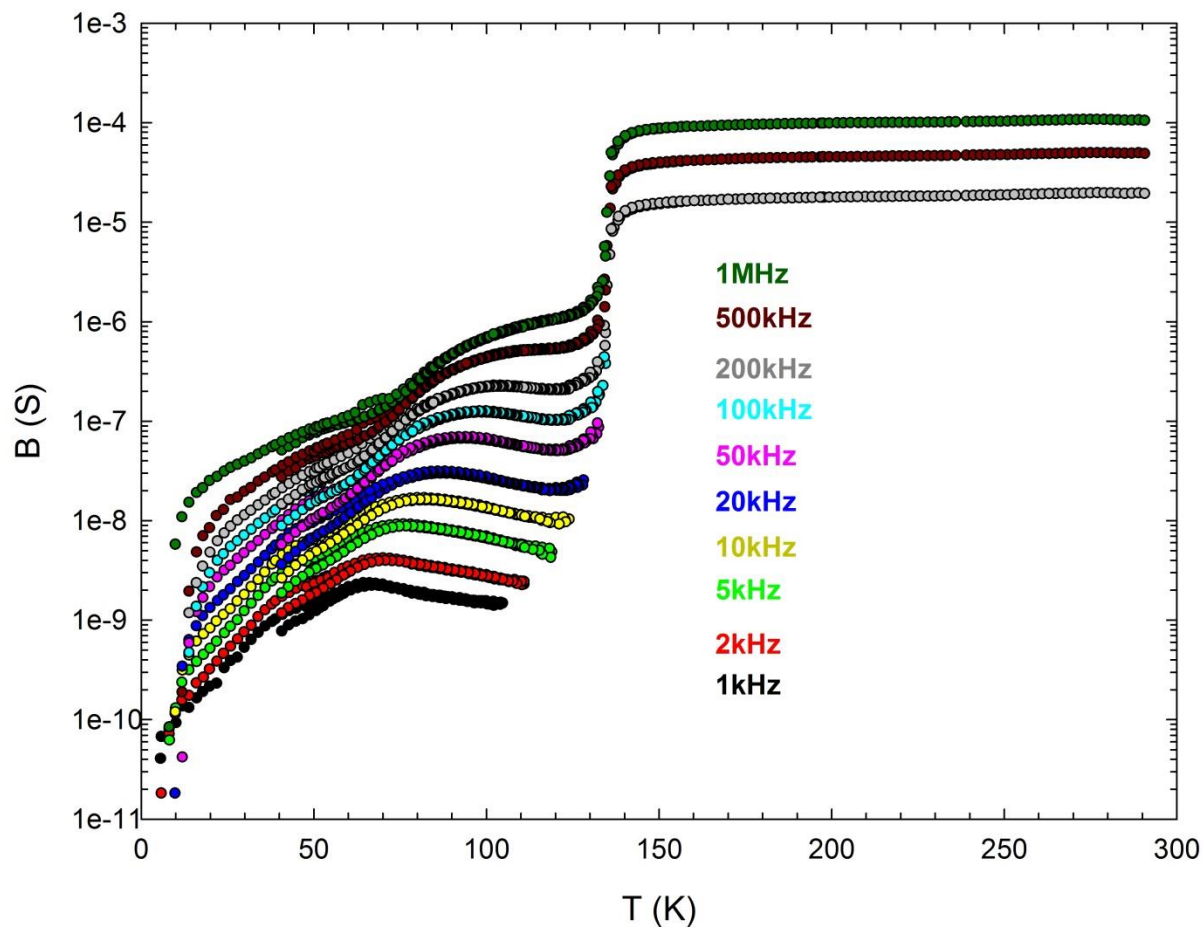
- Frekvencije: 20 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 2 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 20 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 500 kHz i 1MHz
- Od sobne temperature do temperature LHe

Mjerni postav

- Mjerenja DC otpora:
 - Četverokontaktno (4C) mjerenje pomoću izvora konstantne struje *Keithley 6221* i nanovoltmetara *Keithley 2182a*
 - Od sobne temperature do približno 33K
 - Na 33K otpor ima vrijednost od $5\text{G}\Omega$ te mjerenja pomoću ovog postava postaju zahtjevna
 - Dvokontaktno(2C) mjerenje pomoću pikoampermetara i naponskog izvora *Keithley 6487*
 - Približno od 126K do 26K, gdje otpor uzorka ($100\text{G}\Omega$) postaje usporediv sa otporom nosača ($319\text{G}\Omega$) pa struja „curi” kroz nosač.
- Svi korišteni naponi su unutar područja linearnog odaziva $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ materijal

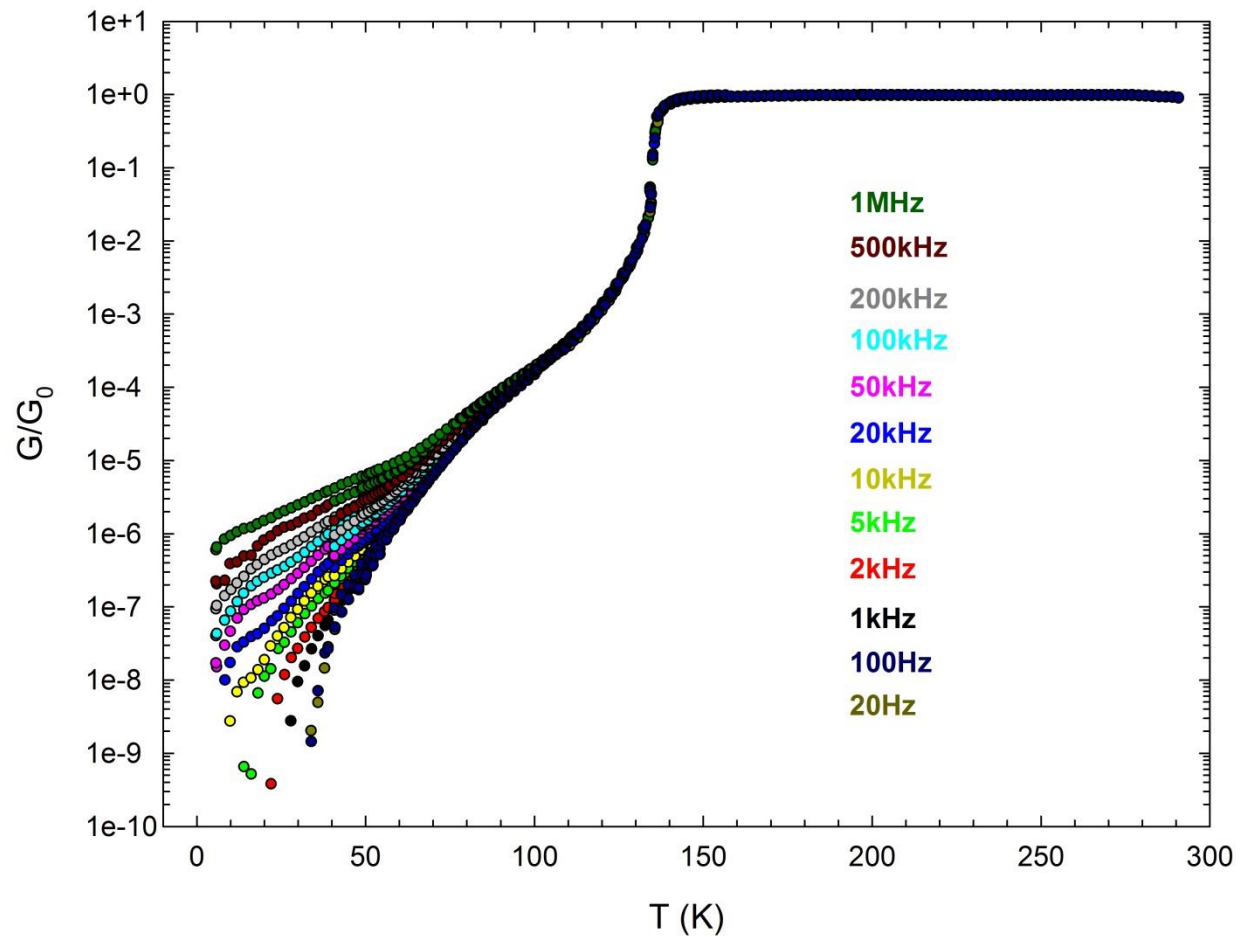
Rezultati mjerenja

- Izbačene vrijednosti B koje su barem tri reda veličine manje od G (ograničenje uređaja)
- Izbačene frekvencije od 20Hz i 100Hz



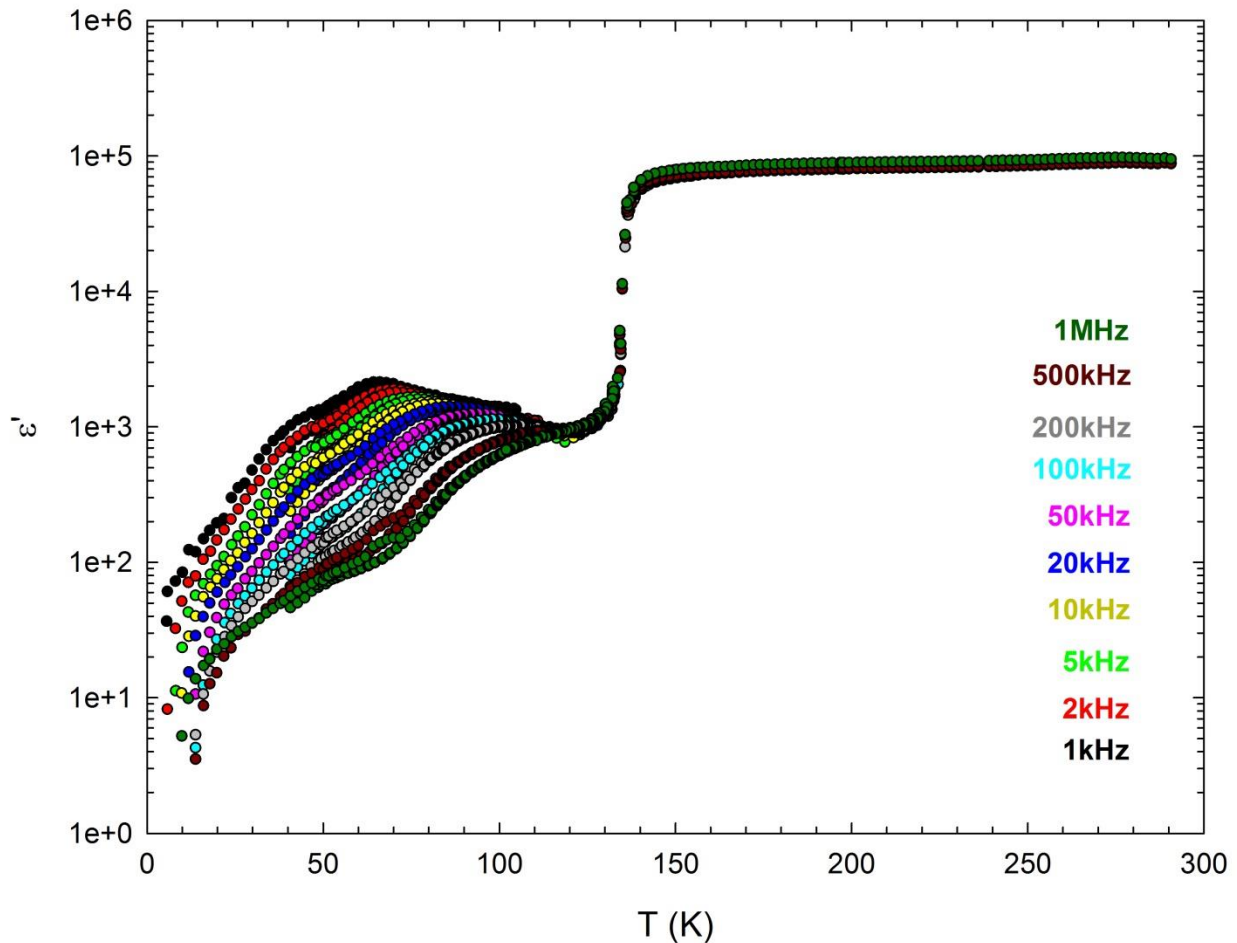
Rezultati mjerenja

- $G_0=0.0128\text{S}$ je vrijednost na sobnoj temperaturi



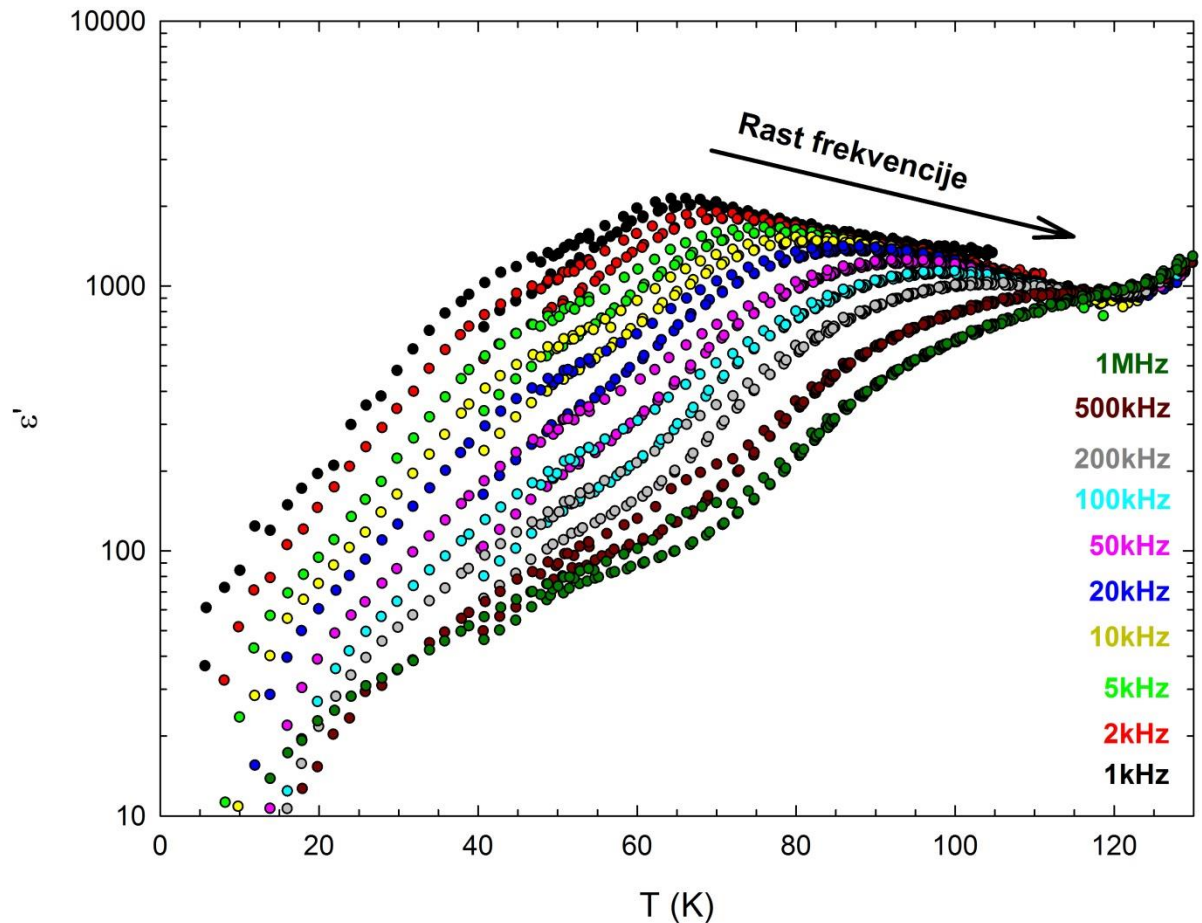
Rezultati mjerenja

- Prijelaz na $T_{MI}=136K$ ima neočekivani oblik
- Očekivano relaksacijsko ponašanje oko 70K



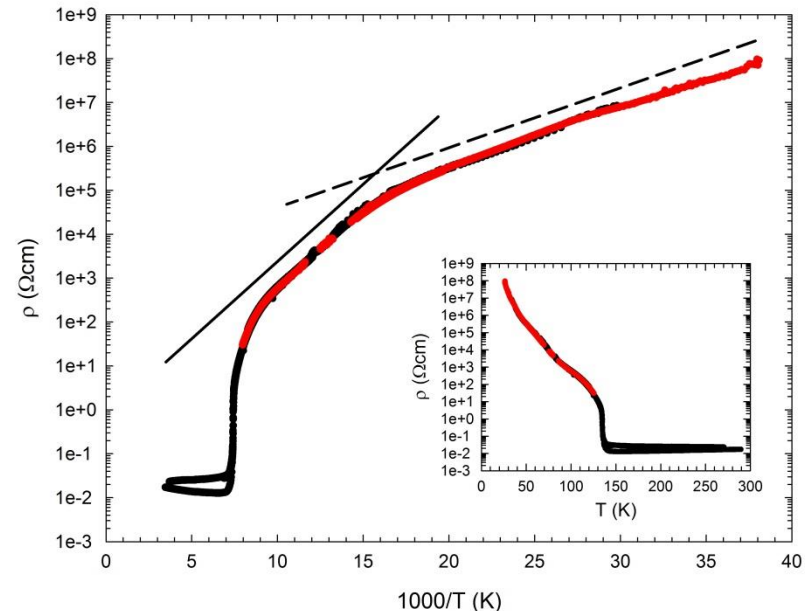
Rezultati mjerenja

- Vrh koji se javlja zbog malog relaksacijskog moda
- Porastom frekvencije opada vrh i pomjera se prema višim temperaturama



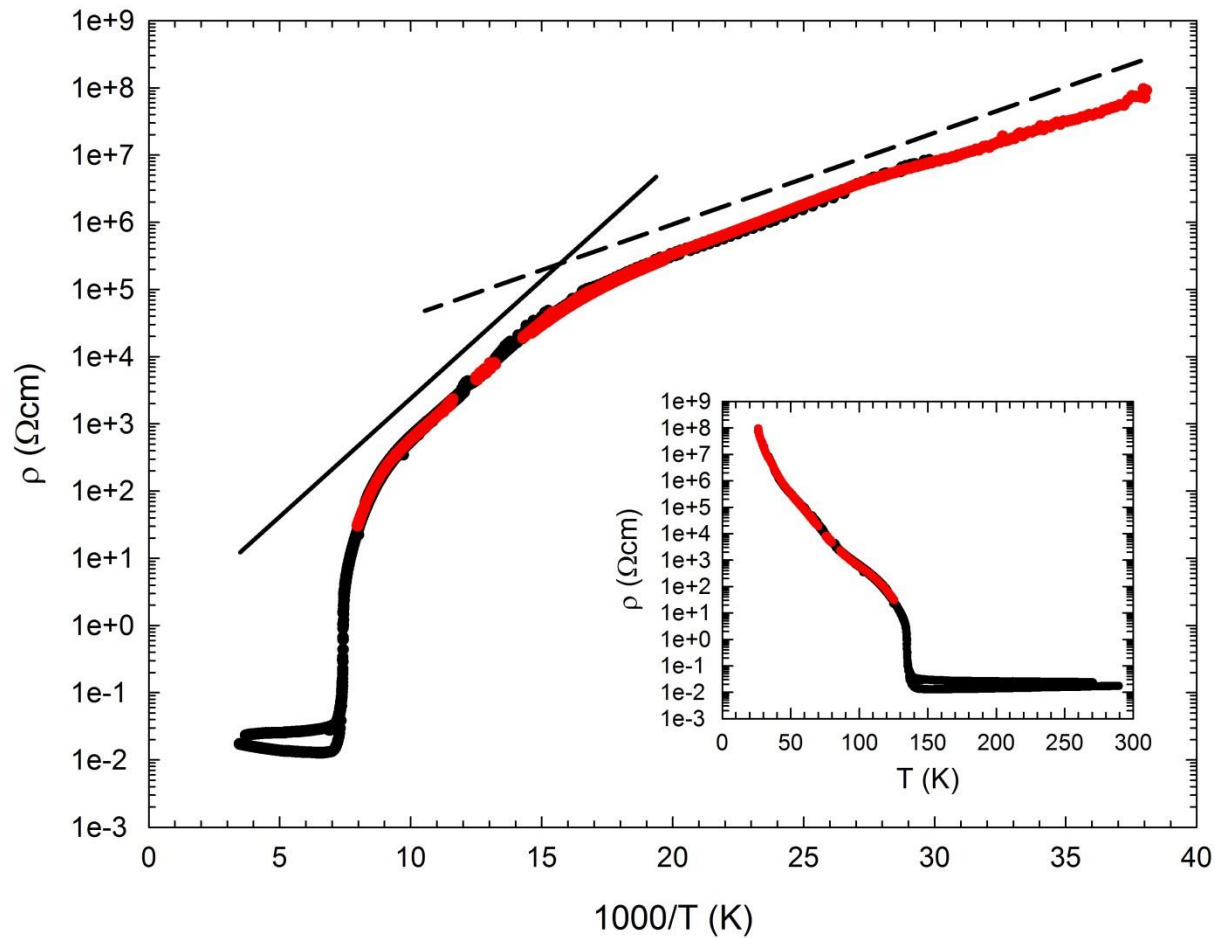
Rezultati mjerenja

- Ovisnost otpornosti ρ o temperaturi za 4C (crne točke) i 2C (crvene točke) mjerenja DC otpora
- Računanjem otpornosti pomoću vrijednosti dužine L_{23} za 4C mjernja te L_{14} za 2C mjernja nismo dobili točno poklapanje, jer je nemoguće točno odrediti te duljine. Stoga su 2C mjerenja pomnožena faktorom 1.54 kako bi se poklopila sa 4C mjernjima.
- 2C mjerenja su također ispravljena zbog paralelnog otpora nosača od 390 G Ω te sistematske pogreške u mjerenju ispod 36.3K s faktorom 1.0737



Rezultati mjerenja

- Metalno ponašanje iznad T_{MI}
- Poluvodičko ponašanje ispod T_{MI} s prijelomom oko 70K



Zaključak

- Mjerenja otpora pokazuju dobro slaganje s poznatim vrijednostima
- Dielektrična funkcija pokazuje opisane relaksacijske modove oko 70K, ali ne proizvodi očekivani paraelektrično-feroelektrični fazni prijelaz drugog reda na T_{MI}
- Mogući razlozi:
 - Doprinos slobodnih nosioca naboja iznad prijelaza
 - Uređaj nije u mogućnosti točno izmjeriti B zbog velikih vrijednosti G pa prikazuje neku procjenjenu vrijednost koja nije nužno točna.
- Što dalje:
 - Mjerenja pri višim frekvencijama na kojima bi doprinos slobodnih nosioca naboja trebao opasti
 - Dodatni izolacijski sloj između kontakata i površine uzorka kako bi se smanjila vodljivost uzorka

Hvala na pažnji!