

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Branimir Mihaljević

Magnetotransportna svojstva anizotropnih organskih  
vodiča  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  i  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$

Diplomski rad

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Istraživački

**Branimir Mihaljević**

Diplomski rad

**Magnetotransportna svojstva  
anizotropnih organskih vodiča  
 $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  i  
 $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$**

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

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

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

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

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

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

Zagreb, 2014.

## Zahvale

Prije svega, zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Basletiću na svom utrošenom vremenu i trudu, na svom prenesenom znanju i iskustvu te na svim dodatnim komentarima i savjetima kojima mi je puno pomogao u izradi ovog rada, ali mi i općenito pomogao u dosadašnjem i budućem znanstvenom radu.

Ovaj rad je izrađen u laboratoriju za magnetotransportna mjerena Instituta za Fiziku u Zagrebu. Zahvaljujem se dr. sc. Bojanu Korin-Hamzić na svim savjetima i prenesenom znanju, te potpori tijekom mnogih posjeta institutu.

Veliko hvala Matiji na svoj pomoći, savjetima, razgovoru i prijateljskom druženju tijekom mjerena na institutu, ali i na dodatnom angažmanu, vremenu i strpljenju kad je god bilo potrebno pronaći neki dodatni podatak ili razjasniti neko dodatno pitanje.

Također, hvala doc. dr. sc. Emili Tafri na prenesenom znanju iz mikroelektronike i naprednog fizičkog praktikuma, na svim komentarima i savjetima te na svim razgovorima i druženju u laboratoriju i praktikumu.

Moram se ovom prigodom zahvaliti i svojim nekadašnjim profesorima, prof. Tomislavu Vuku koji mi je prvi probudio ljubav prema fizici te prof. Nadi Brković koja je tu ljubav još više ojačala te me tako definitivno usmjerila prema studiju fizike. Hvala i prof. Ljubici Kovačić na usavršavanju mog znanja matematike bez koje fizičarski račun nije moguć.

Puno hvala svim prijateljima na fakultetu i izvan njega na puno druženja, priče i zabave, ali i na velikoj potpori. S fakulteta, posebno zahvaljujem Dinku na prijateljstvu te ustupljenom prostoru tijekom mnogih učenja za ispite s prvih par godina studija, a također veliko hvala Dejanu na velikoj podršci i prijateljstvu tijekom svih ovih godina.

Na kraju, ali nikako ne najmanje hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi i potpori tijekom cijelog mog života, te hvala Kiki na svoj ljubavi, strpljenju i potpori do sada i ubuduće.

## Sažetak

U ovom su radu izloženi rezultati mjerena otpora, magnetootpora i Hallovog efekta na anizotropnim organskim vodičima  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  i  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . Mjerenja su vršena u rasponu temperatura od 140 K, odnosno 60 K do sobne temperature i u magnetskim poljima do 5 T. Rezultati mjerena otpora  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  pokazuju očekivano ponašanje s dva vidljiva fazna prijelaza uzrokovana uređenjem aniona na nižim te uređenjem naboja na višim temperaturama. Izmjerena ovisnost Hallove konstante o temperaturi uspoređena je s izmjereno ovisnošću otpora o temperaturi. Korišten je najjednostavniji, klasični teorijski model koji omjer dobivenih ovisnosti povezuje s promjenom razlike pokretljivosti šupljina i elektrona ( $\mu_h - \mu_e$ ), a dobivene vrijednosti magnetootpora s umnoškom pokretljivosti ( $\mu_h\mu_e$ ). Teorijski izrazi izvedeni u ovom radu pokazuju povezanost Hallove konstante, otpora i magnetootpora, te omogućuju izračunavanje vrijednosti pokretljivosti i koncentracije nosioca naboja koja se razlikuje od standardne procjene za čak tri reda veličine. Rezultati mjerena otpora  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  pokazuju očekivano ponašanje s naglašenim metal-izolator faznim prijelazom. Izmjerena ovisnost Hallove konstante o temperaturi uspoređena je s izmjereno ovisnošću otpora o temperaturi te je uočena približna proporcionalnost. Za temperature iznad faznog prijelaza uočeno je vrlo dobro slaganje izmjerenih vrijednosti Hallove konstante, a time i proračunatih vrijednosti koncentracije naboja s teorijski predviđenim vrijednostima za metalnu fazu dobivenim iz vrijednosti parametara kristalne rešetke. Isto teorijsko predviđanje pokazalo se približno dobro i u  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ . Primjećena je promjena predznaka Hallove konstante u  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  ispod temperature faznog prijelaza što ukazuje na veću pokretljivost elektrona spram pokretljivosti šupljina u izolatorskoj fazi.

# Magnetotransport properties of anisotropic organic conductors $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ and $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$

## Abstract

In this thesis we present the measurements of resistance, magnetoresistance and Hall effect of the anisotropic organic conductors  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  and  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . Measurements were conducted in temperature range from 140 K i.e. 60 K respectively, to room temperature and in magnetic fields to 5 T. The results of  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  resistivity show the expected behavior with two visible phase transitions caused by anion ordering at lower, and charge ordering at higher temperatures. The temperature dependence of Hall constants is compared with the measured temperature dependence of resistance. We use the simplest, classical theoretical model which relates the ratio of measured dependencies with changes in difference between hole and electron mobilities ( $\mu_h - \mu_e$ ), and also the values of magnetoresistance with product of mobilities ( $\mu_h\mu_e$ ). Theoretical expressions derived in this work show the connection between Hall constant, resistance and magnetoresistance and also enable the calculation of charge carriers mobility and concentration which differs from standard estimate for three orders of magnitude. Measurement results of  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  resistivity show the expected behavior with metal-insulator phase transition. The temperature dependence of Hall constants is compared with the temperature dependence of resistance and we found that they are approximately proportional. For temperatures above the phase transition, values of Hall constants, and thereby also carrier concentrations are in very good agreement with the theoretically predicted values for metallic phase, obtained from the values of crystal lattice parameters. The same theoretical predictions also proved to be relatively good for  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ . We found sign change of Hall constant in  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  under phase transition temperature, indicating the higher electron mobility versus hole mobility in insulator phase.

# Sadržaj

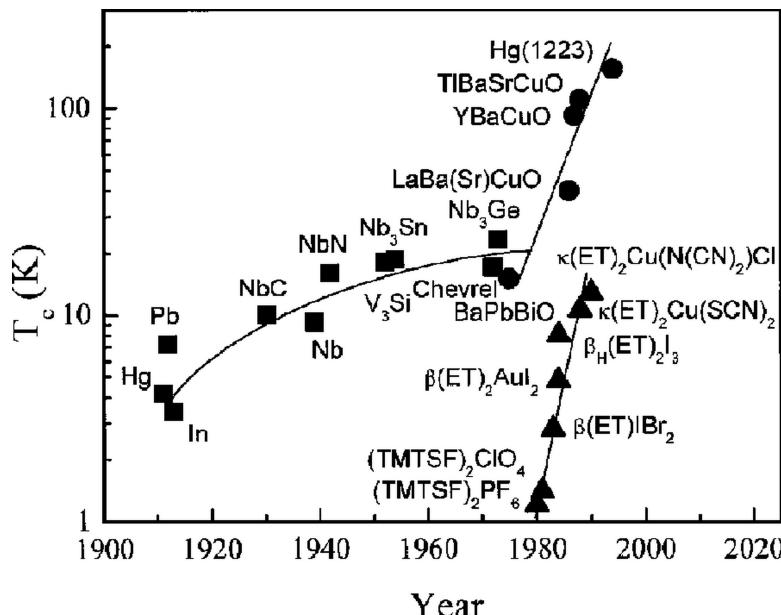
<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
1.1 Supravodljivost i organski vodiči . . . . .	1
1.2 Bechgaard-Fabreove soli i $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ . . . . .	4
1.3 Soli bazirane na ET molekuli i $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ . . . . .	10
<b>2 Teorijski model</b>	<b>14</b>
2.1 Hallov efekt, otpor i magnetootpor . . . . .	14
2.2 Proračun vodljivosti i otpornosti . . . . .	16
<b>3 Eksperimentalni postav</b>	<b>20</b>
3.1 Uzorci . . . . .	20
3.2 Kriostatska komora . . . . .	21
3.3 Metode mjerena . . . . .	22
<b>4 Rezultati mjerena</b>	<b>25</b>
4.1 Rezultati mjerena na $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ . . . . .	25
4.2 Rezultati mjerena na $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ . . . . .	31
<b>5 Zaključak</b>	<b>35</b>

# 1 Uvod

## 1.1 Supravodljivost i organski vodiči

Još od kraja 19. stoljeća poznato je da se otpor metala smanjuje smanjenjem temperature. Danas je poznato da se smanjenjem temperature umanjuje vibriranje kristalne rešetke, odnosno smanjuje se broj fonona. Time se smanjuje i broj sudara vodljivih elektrona s fononima pa se otpor metala smanjuje. Ipak, otpornost zlata, srebra i bakra koji su vrlo dobri vodiči na sobnoj temperaturi, čak ni pri temperaturi absolutne nule ne teži u nulu. Ovo je karakteristika otpornosti većine metala, a konačna vrijednost otpornosti na absolutnoj nuli uzrokovana je sudarima elektrona s nečistoćama i defektima rešetke koje nikad nije moguće potpuno ukloniti.

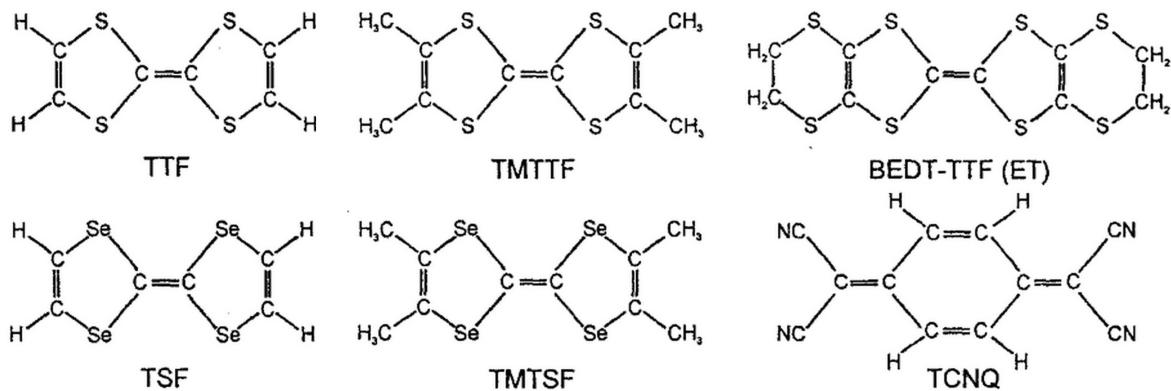
1911. godine H. K. Onnes otkrio je da otpornost žive na temperaturi ispod 4.15 K naglo isčezava. Na taj je način otkrivena supravodljivost, svojstvo materijala da vodi električnu struju bez ikakvog otpora. Danas je poznato da čak oko 1/3 elementarnih metala može postati supravodljivo, ali izuzev lantan, tantal i olovo, tek na temperaturnama još nižim od  $T_C$  žive [1]. Supravodljivo je stanje zapravo određeno s tri parametra: kritičnom temperaturom  $T_C$ , kritičnim magnetskim poljem  $H_C$  te kritičnom gustoćom struje  $J_C$ . Ova su tri parametra međusobno jako korelirana te prekoračenjem samo jedne od kritičnih vrijednosti supravodljivo stanje isčezava. Niske temperature je teško postići i još teže održavati pa je tehnološki najbitniji parametar očito  $T_C$ . Od elementarnih tvari najvišu  $T_C$  pri atmosferskom tlaku ima olovo (7.196 K), a općenito najvišu  $T_C$  ima fosfor (14 – 22 K), ali tek pri tlaku od 2.5 Mbar [1]. Zbog niskih  $T_C$ , a time najčešće i niskih  $J_C$  i  $H_C$  elementarne tvari su se pokazale kao slabo tehnološki primjenjivi supravodići. Iz tog je razloga počela potraga za spojevima koji bi bili supravodići sa što većom  $T_C$ . Povijesni tijek ove potrage prikazan je na slici 1.1.



Slika 1.1: Povijesni tijek pronalazaka supravodljivih materijala s pripadnim  $T_C$  [2].

1957. godine J. Bardeen, L. N. Cooper i J. R. Schrieffer postavili su prvi teorijski model (tzv. BCS teoriju) koji je uspješno opisivao supravodljivost. Model se temelji na stvaranju parova elektrona (tzv. Cooperovih parova) u singletnom stanju spina koji se privlače posredno međudjelujući s fononima. Supravodljivo stanje nastaje privlačenjem i kondenzacijom Cooperovih parova pošto se pojedini Cooperov par ponaša poput bozona. BCS teorija uspješno opisuje supravodljivost prvih supravodiča: elementarnih metala te metalnih spojeva; međutim pokazalo se da ne može zadovoljavajuće opisati sva svojstva organskih supravodiča.

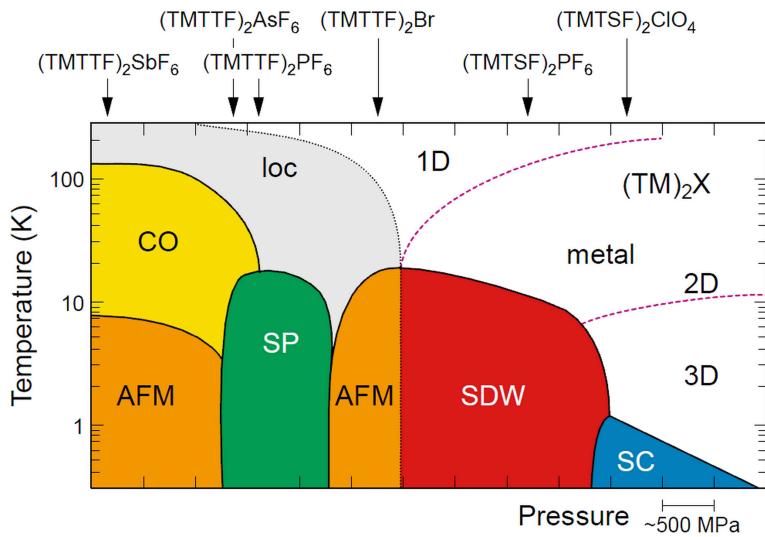
Povod za stvaranje organskih supravodiča bio je teorijski rad W. A. Littlea iz 1964. godine. U njemu je pretpostavljeno da bi u organskim vodičima sastavljenim od jednodimenzionalnih vodljivih lanaca i vrlo polarizabilnih molekula u bočnim lancima moglo doći do eksitonskog sparivanja elektrona u Cooperove parove na vrlo visokim temperaturama. Ipak, do danas nije pronađen materijal čije bi karakteristike isle u prilog ovoj teoriji.



Slika 1.2: Molekulske strukture nekih gradivnih blokova organskih vodiča [4].

Prvi organski vodič, TTF-TCNQ sintetiziran je 1973. godine. Riječ je o kvazi-1D vodljivoj organskoj soli sastavljenoj od elektron donora TTF (*tetrathiafulvalene*) te elektron akceptora TCNQ (*tetracyano-p-quinodimethane*) prikazanih na slici 1.2. Duž smjera ulančanog slaganja ovaj spoj ima metalnu vodljivost od  $\sigma \approx 10^4 \text{ S cm}^{-1}$  malo iznad 60K, međutim ispod ove temperature dolazi do Pierlsovog metal-izolator prijelaza [4]. Nakon otkrića ovog spoja dolazi do naglog porasta interesa za vodljivim organskim solima. 1979. godine grupa kemičara vođena K. Bechgaardom sintetizirala je prvu organsku sol sa supravodljivim prijelazom,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (TMTSF označava *tetrametiltetraselenfulvalen* prikazan na slici 1.2) s  $T_C = 0.9 \text{ K}$  pri tlaku od 1.2MPa [4]. Zamjenom aniona ovog spoja nastala je čitava familija takozvanih Bechgaardovih soli formule  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  gdje X može biti:  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{F}_3$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$  [3] ... Korištenjem istih aniona X i modifikacijom TMTSF-a supstitucijom selena sumporom, dobivena je nova familija takozvanih Fabreovih soli formule  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Bechgaardove i Fabreove soli zbog slične strukture i svojstava često se zajedno nazivaju Bechgaard-Fabreovim solima i

označavaju s  $(\text{TM})_2\text{X}$ . Stlačene Fabreove soli pod određenim tlakom zapravo pokazuju gotovo identična svojstva kao i odgovarajuće (s istim anionom) Bechgaardove soli pod atmosferskim tlakom što se može vidjeti na faznom dijagramu na slici 1.3 za anion  $\text{PF}_6^-$ . Riječ je o unificiranom faznom dijagramu za Bechgaard-Fabreove soli na kojem se također vidi da soli s različitim anionima pokazuju slična svojstva, ali pri različitim tlakovima. Bitno je na dijagramu primjetiti da Bechgaard-Fabreove soli mogu poprimiti skoro sva poznata stanja materije iz fizike čvrstog stanja: metalno stanje (1D, 2D i 3D), stanje lokaliziranog naboja (loc), antiferomagnetsko stanje (AFM), stanje uređenog naboja (CO), spin-Peierls stanje (SP), stanje vala gustoće spina (SDW) te konačno supravodljivo stanje (SC). Ipak, od svih Bechgaard-Fabreovih soli jedino je  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  supravodič pri atmosferskom tlaku s  $T_C \approx 1.4 \text{ K}$  [4].



Slika 1.3: Unificirani fazni dijagram Bechgaard-Fabreovih soli [5]. Strelice označavaju ponašanje odgovarajućih spojeva pri atmosferskom tlaku. Na dijagramu su naznačena područja različitih stanja: **1D**, **2D** i **3D** - metalno stanje, **loc** - stanje lokaliziranog naboja, **AFM** - antiferomagnetsko stanje, **CO** - stanje uređenog naboja, **SP** - spin-Peierls stanje, **SDW** - stanje vala gustoće spina, **SC** - supravodljivo stanje.

U sljedećih par godina nakon otkrića Bechgaard-Fabreovih soli sintetiziran je vrlo veliki broj organskih supravodiča od kojih je najveći broj baziran na molekuli BEDT-TTF (*bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene* ili skraćeno ET) koja je također prikazana na slici 1.2. Nasuprot Bechgaard-Fabreovih soli koje su kvazi-1D vodiči na sobnoj temperaturi, soli bazirane na ET molekuli pokazuju kvazi-2D karakter. Ovisno o položaju i orijentaciji ET molekula u vodljivoj ravnini razlikuju se različite faze istog spoja označene grčkim slovima, npr.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$  ... Različite faze nerijetko imaju bitno različita svojstva pa ne čudi vrlo veliki broj različitih organskih vodiča baziranih na ET molekuli od kojih je preko 30 supravodljivo, mnogi pri atmosferskom tlaku s  $T_C$  do  $\sim 11.6 \text{ K}$  [4]. Na ET molekuli također je bazirana i vodljiva organska sol s dosad najvišom poznatom  $T_C$  (izuzev fuleren). Riječ je o  $\kappa$ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  s  $T_C \approx 12.8 \text{ K}$  pri umjerenom tlaku od 0.3 kbar [4].

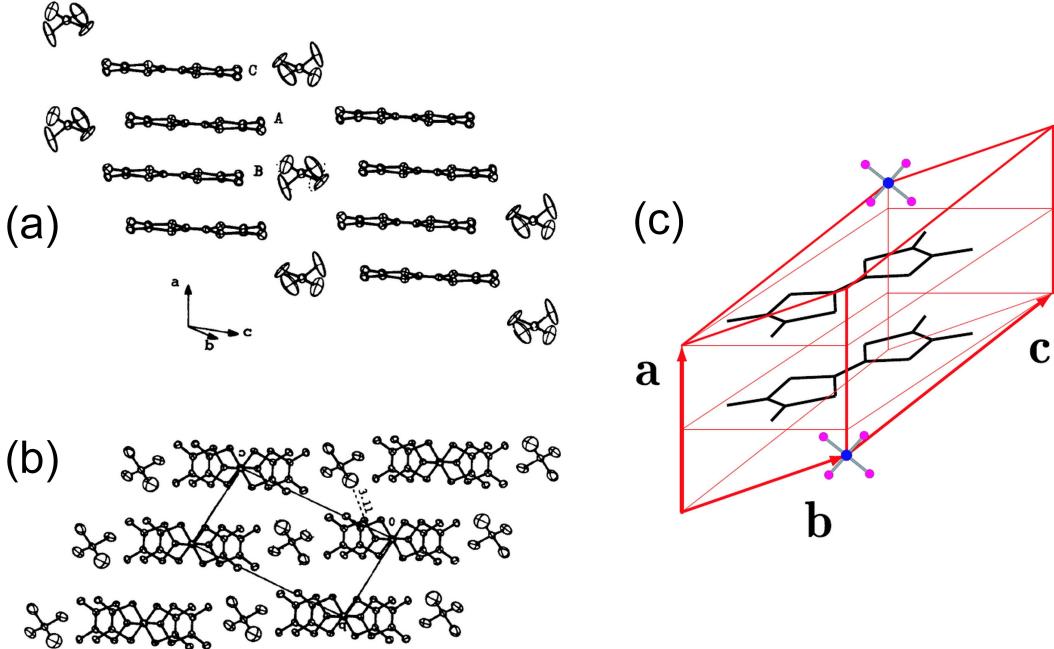
Očito je da se ni organske vodljive soli nisu pokazale kao dobri, tehnološki primjenjivi supravodiči. Još je 1961. otkriven spoj  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  koji je imao do tada najvišu  $T_C \approx 23$  K koja je bila otprilike dvostruko viša od najviše  $T_C$  ikad pronađene među organskim solima.  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  također ima dobra i ostala supravodljiva svojstva (kritične gustoće struje do  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>, kritična magnetska polja > 20 T), a razvijeni su i tehnološki postupci dobivanja  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  u velikim količinama i time su se konačno otvorile mogućnosti šire industrijske i "makro" primjene supravodljivosti [6]. 1986. godine Bednorz i Miller otkrili su da keramički La-Ba-Cu-O spoj ima  $T_C = 35$  K. Bio je to početak novih istraživanja tzv. visokotemperaturnih supravodiča na bazi Cu-O keramika čije se  $T_C$  kreću oko 100 K, a čija se supravodljivost ne može zadovoljavajuće opisati BCS teorijom. Pošto je visokotemperaturne supravodiče moguće hladiti jeftinim tekućim dušikom temperature 77 K, njihovo otkriće je omogućilo još širu primjenu supravodljivih materijala. Trenutni rekord od  $T_C = 138$  K pri atmosferskom tlaku drži  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (skraćeno Hg-1223) dopiran s  $\text{XeF}_2$  [7], a isti spoj drži i općeniti rekord od  $T_C = 166$  K pri tlaku od 23 GPa [8].

Iako organske vodljive soli više nisu zanimljive kao primjenjivi supravodiči, ipak su i dalje predmet znanstvenih istraživanja. Zanimljive su zbog već spomenutog velikog broja dostupnih faza te određenih zanimljivih efekata od kojih mnogi još nemaju adekvatno teorijsko objašnjenje. Između ostalog, vode se rasprave može li se supravodljivost u njima opisati BCS teorijom ili možda nekom drugom alternativnom teorijom koja bi možda objasnila i vodljivost visokotemperaturnih supravodiča. Jedna od teorija je da se elektroni vežu u tripletno umjesto u singletno stanje, a postoje i rasprave je li dobar opis pomoću teorijski predviđene Luttingerove tekućine s obzirom da su vodljive soli pokazale jednu od njenih karakteristika, a to je izostanak oštrog Fermijevog ruba [4]. Mnogim vodljivim solima nisu još ni detaljno određene sve karakteristike poput Hall-ovog efekta i magnetootpora, a njihovo određivanje moglo bi rasvijetliti neka od još mnogih postojećih pitanja.

## 1.2 Bechgaard-Fabreove soli i $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$

Kako je već spomenuto, 1979. godine grupa kemičara vođena K. Bechgaardom sintetizirala je prvu organsku sol sa supravodljivim prijelazom,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (gdje TM-TSF označava tetrametiltetraselenfulvalen). Zamjenom aniona ovog spoja nastala je čitava familija takozvanih Bechgaardovih soli formule  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  gdje X može biti:  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$  [3] ... Korištenjem istih aniona X i modifikacijom TMTSF-a supstitucijom selena sumporom, dobivena je nova familija takozvanih Fabreovih soli formule  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Sve Bechgaardove i Fabreove soli su izomorfne, a razlike u njihovim fizikalnim svojstvima potječu od malih razlika u dimenzijama kristalne rešetke. Iz tog razloga ih se često zajedno naziva Bechgaard-Fabreovim solima te im tad zajednička formula glasi  $(\text{TM})_2\text{X}$ . Parovi TM molekula doniraju po jedan elektron svakom anionu (X). Negativno nabijeni

anioni uglavnom imaju zatvorene ljske te ne doprinose ukupnoj vodljivosti pa struju vode šupljine na lancima TM molekula.



Slika 1.4: Kristalna struktura  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ : (a) Prikaz "cik-cak" vodljivih lanaca sa strane pod kutem od  $10^\circ$  s naznačenim kristalografskim osima.  $\text{ReO}_4^-$  anioni zauzimaju jednu od dvije moguće orientacije nasumično [9]; (b) Prikaz **bc** ravnine [9]; (c) 3D prikaz triklinske strukture s označenim vektorima kristalne rešetke **a**, **b** i **c**.

Na slici 1.2 vidljivo je da su TMTSF i TMTTF planarne molekule. One se u kristalnoj strukturi slažu u "cik-cak" lance duž smjera najveće vodljivosti (smjer **a**) koji je okomit na ravninu molekula kako je prikazano na slici 1.4 (a) i (b). Također se može primjetiti kako su između ovih lanaca ravnomjerno poslagani anioni. Na slici 1.4 (c) prikazana je triklinska struktura s označenim vektorima kristalne rešetke **a**, **b** i **c**. Jedini element simetrije je centar inverzije gdje je smješten anion X. Pošto kutovi među vektorima rešetke uglavnom malo ostrupaju od  $90^\circ$ , triklinska struktura se često zanemaruje te se umjesto vektora rešetke **b** i **c** koriste ortogonalni vektori **b'** i **c\***. Vektor **c\*** je projekcija vektora **c** na  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ , a vektor **b'** projekcija vektora **b** na  $\mathbf{a} \times \mathbf{c}^*$ .

Triklinska kristalna rešetka spoja  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ , koji je nama od interesa, na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku dana je s [9]:

$$a = 7.166(2) \text{ \AA}, \quad b = 7.621(2) \text{ \AA}, \quad c = 13.230(3) \text{ \AA} \quad (1.1)$$

$$\alpha = 86.62(2)^\circ, \quad \beta = 95.56(2)^\circ, \quad \gamma = 108.20(2)^\circ \quad (1.2)$$

$$V = 679.5(3) \text{ \AA}^3. \quad (1.3)$$

Na slici 1.4 (c) vidljivo je da anioni leže malo iznad, odnosno ispod ravnina TM molekula što uzrokuje blagu dimerizaciju intermolekularnih udaljenosti. Ravnine TM

molekula koje su na slici 1.4 (a) označene sa slovima **B** i **C** različito su udaljene od ravnine označene sa slovom **A**, međutim razlika u udaljenosti uglavnom je vrlo mala. Konkretno, u slučaju  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ , udaljenost između ravnina **A** i **B** jednaka je  $3.57 \text{ \AA}$ , a između **A** i **C**  $3.59 \text{ \AA}$  [9]. Dimerizacija intermolekularnih udaljenosti uzrokuje otvaranje dimerizacijskog energetskog procjepa  $\Delta_d$  ispod Fermijeve razine uslijed čega se inače tri četvrtine popunjena vodljiva vrpca cijepa na dvije od kojih je donja puna, a gornja polu-popunjena [11]. Pošto dimerizacijski procjep nije velik u odnosu na širinu vrpce, ponekad se može i zanemariti pa se često govori u terminima polu-popunjenoosti i četvrt-popunjenoosti (u slici šupljina).

Mala intermolekulska udaljenost unutar lanaca omogućuje dobro prekrivanje selenovih, odnosno sumporovih  $\pi$  orbitala što uzrokuje najveću vodljivosti u **a** smjeru. Udaljenost između lanaca veća je od udaljenosti između molekula u lancu pa je prekrivanje orbitala u **b** smjeru osjetno slabije, dok se u **c** smjeru između lanaca nalaze i anioni pa je prekrivanje orbitala u tom smjeru najslabije. Velika anizotropija u prekrivanju molekularnih orbitala uzrokuje veliku anizotropiju transportnih svojstava koje pokazuju snažan kvazi-1D karakter. Tipični omjer električnih vodljivosti na sobnoj temperaturi za različite smjerove  $(\text{TM})_2\text{X}$  spojeva jednak je  $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 2500 : 50 : 1$  pri čemu je srednja vrijednost za  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  spojeve  $\sigma_a \approx 500 \text{ (\Omega cm)}^{-1}$ , a za  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeve  $\sigma_a \approx 50 \text{ (\Omega cm)}^{-1}$  [12]. Manja vrijednost vodljivosti  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeva na sobnoj temperaturi potječe od manjeg radijusa sumporovih atoma što uzrokuje i manje preklapanje  $\pi$  orbitala među molekulama. U  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojevima manje je i vezanje među lancima pa ih možemo smatrati više anizotropnima od  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  spojeva. Ovo pojašnjava položaj  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeva lijevo spram odgovarajućih  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  spojeva u unificiranom faznom dijagramu sa slike 1.3. Povećanje tlaka smanjuje intermolekulske udaljenosti čime se povećava prekrivanje orbitala. Zato je u faznom dijagramu vidljivo da  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  pri tlaku od približno  $2.6 \text{ GPa}$  pokazuje ista svojstva kao  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ .

Pokazalo se da su intermolekulske udaljenosti u dobroj korelaciji s veličinom aniona  $\text{X}$  pri čemu veći anion uzrokuje i veće intermolekulske udaljenosti [9]. Intermolekulske udaljenosti mogu se smanjiti povećanjem tlaka što razjašnjava efekt promjene aniona u ranije spomenutom unificiranom faznom dijagramu. Na primjer, vidljivo je da za  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  na spoj s anionom  $\text{SbF}_6^-$  treba primjeniti veći tlak nego na spoj s  $\text{AsF}_6^-$  da bi se dobila ista svojstva kao za spoj s  $\text{PF}_6^-$ . U periodnom sustavu P, As i Sb nalaze se u istom stupcu ovim redom odozgo prema dolje, a pomakom prema dolje u periodnom sustavu raste radius atoma. To znači da ovim redom rastu i radijusi odgovarajućih aniona, a time i odgovarajuće intermolekulske udaljenosti u  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojevima čime raste i tlak potreban da se razlike u udaljenosti kompenziraju.

Transportna svojstva materijala u najvećoj su mjeri određena izgledom Fermijeve plohe, odnosno ovisnošću energije kvazičestica o valnom vektoru i gustoći stanja. U aproksimaciji čvrste veze, energija elektrona u Bechgaard-Fabreovim solima opisuje se

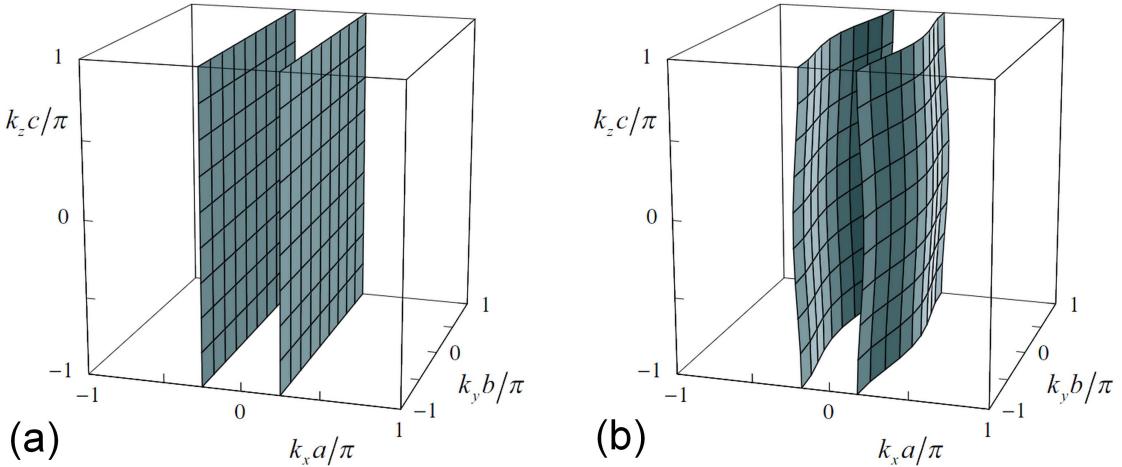
disperzijskom relacijom:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = -t_a \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) - t_b \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) - t_c \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{c}), \quad (1.4)$$

gdje je  $\mathbf{k}$  valni vektor elektrona,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{c}$  su vektori kristalne rešetke, a  $t_a$ ,  $t_b$  i  $t_c$  transfer integrali u odgovarajućim smjerovima. Tipične vrijednosti omjera transfer integrala su [12]:

$$t_a : t_b : t_c = 300 : 20 : 1 \text{ (meV)}. \quad (1.5)$$

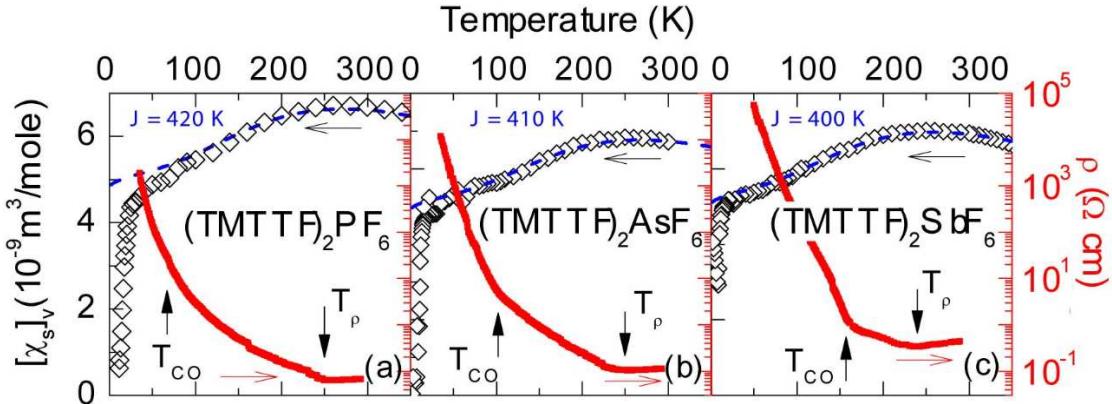
Zbog izražene anizotropije, Fermijeva ploha Bechgaard-Fabreovih soli slična je Fermijevoj plohi idealnog 1D vodiča ( $t_b = t_c = 0$ ), a od nje se razlikuje samo po blagim bočnim ispuštenjima kako je prikazano na slici 1.5.



Slika 1.5: (a) Fermijeva ploha idealnog 1D vodiča; (b) Fermijeva ploha Bechgaard-Fabreovih soli [10].

Iako unificirani fazni dijagram ujedinjuje mnoštvo svojstava Bechgaard-Fabreovih soli, ipak nije potpun jer ne sadrži stanje anionskog uređenja svojstvenog spojevima s necentrosimetričnim anionima. Anione X zapravo dijelimo na centrosimetrične ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Br}^-$  ... ) te necentrosimetrične ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ... ). Na slici 1.6 prikazane su krivulje ovisnosti otpornosti o temperaturi za neke  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeve s centrosimetričnim anionima. Na sobnoj temperaturi ovi spojevi pokazuju metalni karakter i blagi pad otpornosti snižavanjem temperature sve do temperature  $T_\rho$  na kojoj se može uočiti relativno širok minimum koji je posljedica postepene lokalizacije naboja. Ova pojava je uzrokovana jakim kvazi-1D karakterom Fermijeve plohe te polu popunjenošću vodljive vrpce. Komenzurabilna popunjenošća vodljive vrpce (polu popunjenošć, četvrt popunjenošć ...) tada otvara dodatni kanal za raspršenje između dvije strane Fermijeve plohe, jer su tada mogući umklapp procesi u kojima se dio promjene impulsata pri elektron-elektron raspršenju predaje kristalnoj rešetci [12]. Umklapp procesi dovode do prijelaza iz metalnog stanja u stanje Mottovog izolatora s energetskim procjepom u sektor naboja ( $\Delta_\rho \sim T_\rho$ ), dok se u spinskom sektoru ne pojavljuje procjep što je vidljivo iz ovisnosti spinske susceptibilnosti o temperaturi na slici 1.6. Snižavanjem temperature

ispod  $T_p$ ,  $(\text{TMTTF})_2X$  spojevi pokazuju poluvodički karakter sve do  $T_{CO}$  gdje dolazi do anomalije, odnosno naglog skoka u otpornosti uzrokovane prelaskom u stanje uređenja naboja. Do ovoga dolazi jer dvije molekule u dimeru nemaju istu gustoću naboja, a ispod  $T_{CO}$  dolazi do jače dimerizacije i redistribucije naboja popraćene prijelazom u feroelektrično stanje [12]. To dovodi do povećanja dimerizacijskog procjepa, a time i do povećanja već postojećeg energetskog procjepa na Fermijevom nivou uzrokovanog umklapp procesima. Za sve  $(\text{TMTTF})_2X$  spojeve osim za  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , prijelaz u stanje uređenja naboja je izolator-izolator, a ne metal-izolator prijelaz [12].



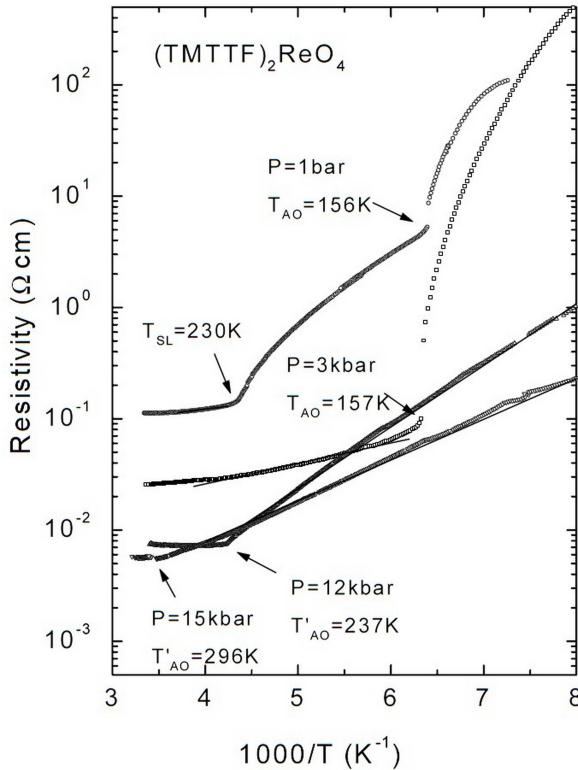
Slika 1.6: Ovisnost otpornosti u **a** smjeru (crvene krivulje, desna skala) te spinske susceptibilnosti (prazni dijamanti s plavom crtakom prilagodbom, lijeva skala) o temperaturi za  $(\text{TMTTF})_2X$  spojeve s centrosimetričnim anionima X: (a)  $\text{PF}_6^-$ , (b)  $\text{AsF}_6^-$ , (c)  $\text{SbF}_6^-$  [13].

Ni na  $T_{CO}$  ne dolazi do promjene spinske susceptibilnosti. Pad spinske susceptibilnosti događa se tek na nižim temperaturama i uzrokovano je prijelazom u nemagnetsko spin-Pierlsovo osnovno stanje u slučaju  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  i  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ , te u antiferomagnetsko osnovno stanje u slučaju  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  [13]. Ovo se uzima kao čvrst dokaz separacije spina i naboja u 1D sistemima.

Za razliku od centrosimetričnih aniona čija orijentacija nema nikakvog utjecaja, orijentacija necentrosimetričnih anionionova utječe na niskotemperaturna svojstva materijala. Na visokoj temperaturi necentrosimetrični anioni mogu imati dvije ekvivalentne orijentacije te se orientiraju nasumično (neuređeni sustav) čuvajući inverzijsku simetriju. Ispod neke kritične temperature  $T_{AO}$  dolazi do lomljenja simetrije i uređivanja aniona. Uspostavlja se superstruktura te se parametri rešetke i Fermijeva ploha mijenjaju što snažno utječe na svojstva materijala.

Na slici 1.7 prikazan je graf ovisnosti otpornosti  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  o inverzu temperatuze pri atmosferskom tlaku (1 bar) te pri tri različita povišena tlaka (3, 12 i 15 kbar). Na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  pokazuje metalni karakter s vodljivošću u **a** smjeru oko [11]:

$$\sigma_a \simeq 10 - 20 (\Omega\text{cm})^{-1}. \quad (1.6)$$



Slika 1.7: Ovisnost otpornosti  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  o inverzu temperature u **a** smjeru [11] pri atmosferskom tlaku (1 bar) te pri tri različita povišena tlaka (3, 12 i 15 kbar).

Anion X	$T_\rho$ (K)	$\Delta_1$ (K)	$T_{CO}$ (K)	$\Delta_2$ (K)	$T_{AO}$ (K)	$\Delta_3$ (K)	Osnovno stanje
Br	$\approx 200$	75	28	-	-	-	AFM
$\text{PF}_6$	250	300	70	370	-	-	SP
$\text{AsF}_6$	230	175	100.6	360	-	-	SP
$\text{SbF}_6$	$\approx 170$	-	154	500	-	-	AFM
$\text{BF}_4$	220	580	83	750	39	-	-
$\text{ReO}_4$	290	800	227.5	1400	154	2000	-
SCN	265	500	169	-	169	2000	AFM

Tablica 1.1: Temperature faznih prijelaza, aktivacijske energije ( $\Delta_i$ ) i osnovna stanja nekih  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeva [2].

Bitno je napomenuti kako je anizotropija  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeva s necentrosimetričnim anionima mnogo manja od anizotropije spojeva s centrosimetričnim anionima, a među njima omjer otpornosti  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  na sobnoj temperaturi spada među najmanje [15]:

$$\rho_a : \rho_{b'} : \rho_{c*} = 1 : 7 : 70. \quad (1.7)$$

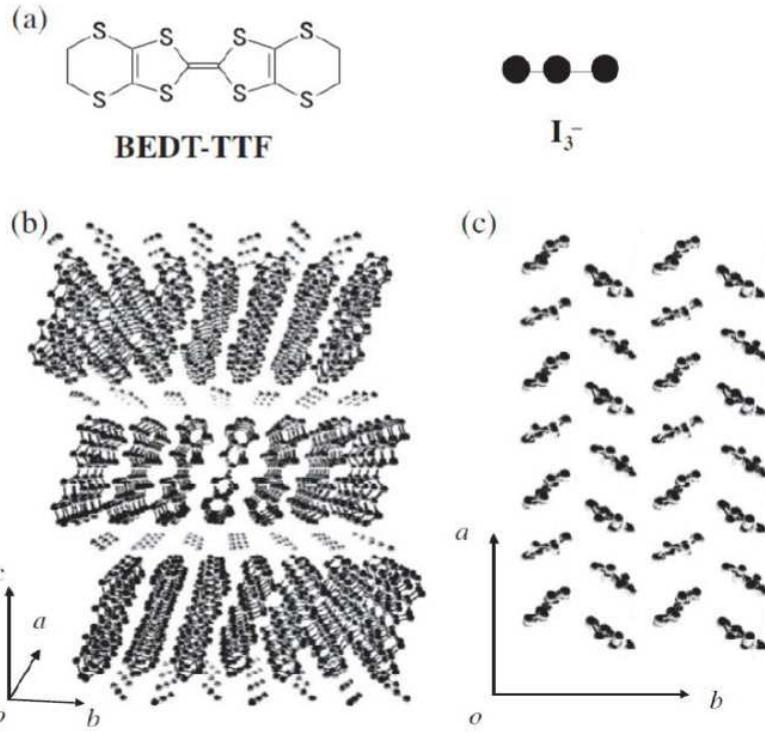
Iako  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  na sobnoj temperaturi pokazuje metalni karakter, na slici 1.7

vidljivo je da otpornost raste smanjivanjem temperature (povećanjem inverza) što je karakteristika poluvodiča. Ovo mogu razjasniti podaci iz tablice 1.1 iz kojih je vidljivo da  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  poput  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  spojeva s centrosimetričnim anionom, prolazi kroz već ranije spomenuti metal-izolator fazni prijelaz u stanje lokaliziranog naboja na temperaturi vrlo bliskoj sobnoj,  $T_\rho = 290$  K [2]. Iz ovog razloga graf otpornosti sa slike 1.7 počinje od minimuma pa na njemu metal-izolator fazni prijelaz ostaje skriven. Dalnjim snižavanjem temperature  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  također prolazi i kroz izolator-izolator fazni prijelaz na temperaturi  $T_{CO} \simeq 227.5$  K i prelazi u stanje uređenog naboja, a ispod temperature  $T_{AO} \simeq 154$  K konačno prelazi u stanje anionskog uređnja [2]. U ovom slučaju dolazi do stvaranja superstrukture s valnim vektorom  $(1/2, 1/2, 1/2)$  [11] koja nastaje tako da  $\text{ReO}_4^-$  anioni zauzimaju naizmjenično "prvu" pa "drugu" od dvije moguće orientacije u sva tri smjera kristalne rešetke što dovodi do udvostručenja sva tri parametra rešetke (kao što je to slučaj i kod  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  [12]). Prijelaz u stanje anionskog uređenja popraćen je i novim uređenjem naboja koje ima uzorak - o - O - O - o - duž lanca TM molekula pri čemu "o" označava malu, a "O" veliku gustoću naboja [16]. Superstruktura ima periodičnost u recipročnom prostoru od  $2k_F$  i otvara procjep na Fermijevoj plohi što uzrokuje naglo povećanje otpornosti materijala [11]. Povećanjem tlaka dolazi do smanjenja otpornosti te do pomicanja  $T_{AO}$  na više temperature, a pri tlaku većem od 7 kbar nagli "skok" otpornosti postaje manji "lom" što je uzrokovano promjenom valnog vektora superstrukture u  $(0, 1/2, 1/2)$  [11].

### **1.3 Soli bazirane na ET molekuli i $\alpha$ -(*BEDT-TTF*)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

BEDT-TTF (*bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene*) ili skraćeno ET molekula, osnovni je gradivni blok kvazi-2D organskih vodljivih soli. Kemijkska formula ET molekule je  $\text{C}_6\text{S}_8[(\text{CH}_2)_2]_2$ , a njen pojednostavljeni prikaz skupa s pojednostavljenim prikazom I<sub>3</sub><sup>-</sup> aniona nalazi se na slici 1.8 (a). Kao u solima baziranim na TM molekulama, parovi organskih ET molekula doniraju po jedan elektron svakom anionu. I u ovom slučaju negativno nabijeni anioni imaju zatvorene ljske te ne doprinose ukupnoj vodljivosti pa struju vode šupljine na ET molekulama. Ipak, za razliku od soli baziranih na TM molekuli čija je građa lančasta, soli bazirane na ET molekulama imaju slojevitu građu. U slučaju (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> familije, riječ je o izolirajućim slojevima I<sub>3</sub><sup>-</sup> aniona te vodljivim slojevima ET<sup>+0.5</sup> kationa koji su naizmjenično poslagani duž kristalografskog **c** smjera kako je prikazano na slici 1.8 (b). Zbog vrlo male udaljenosti među ET molekulama unutar **ab** ravnine, uglavnom dolazi do približno jednakog preklapanja  $\pi$  orbitala u oba smjera (**a** i **b**) zbog čega većina organskih soli baziranih na ET molekuli pokazuje kvazi-2D karakter.

Ovisno o položaju i orientaciji ET kationa u vodljivoj ravnini razlikujemo različite faze označene grčkim slovima, npr.  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\kappa$  čiji je shematski prikaz na slici 1.9. Položaj i orijentacija ET molekula imaju jak utjecaj na preklapanje  $\pi$  orbitala pa različite faze vrlo često pokazuju sasvim različita svojstva. Na primjer, u (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> familiji



Slika 1.8: (a) Pojednostavljeni prikaz ET i  $\text{I}_3^-$  molekula; (b) Prikaz slojevite građe karakteristične za  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  familiju kristala s naznačenim kristalografskim osima; (c) Položaj ET kationa u vodljivoj  $\text{ab}$ -ravnini  $\alpha$  faze [18].

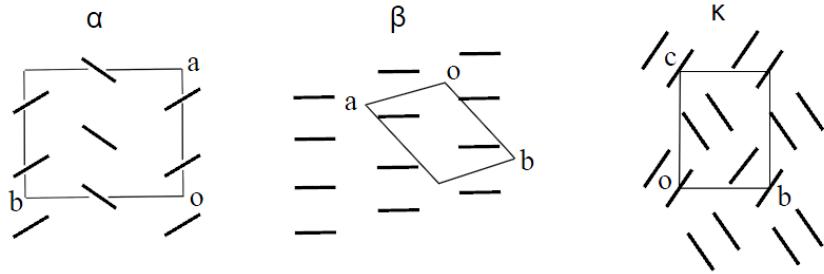
$\kappa$  faza postaje supravodljiva ispod  $T_C = 3.5$  K, dok  $\beta$  faza na temperaturi od 175 K prolazi kroz staklasti fazni prijelaz koji nastaje zamrzavanjem nereda krajnjih etilen-skih grupa ET molekula koje su u interakciji s  $\text{I}_3^-$  anionima, a u supravodljivo stanje prelazi tek ispod  $T_C = 1.4$  K [4].  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$  je zapravo drugi po redu otkriveni organski supravodič pri atmosferskom tlaku, a dodatno je zanimljiv postao proučavanjem ponašanja pri povišenom tlaku. Povećanjem tlaka u  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ , staklasti fazni prijelaz se može potpuno potisnuti čime nastaje takozvana  $\beta_H$  faza koja je supravodljiva ispod  $T_C = 8$  K [4]. To je bio veliki pomak spram  $T_C \approx 1 - 2$  K do tada poznatih organskih supravodiča [2]. Već je spomenuto da je na ET molekuli bazirana i vodljiva organska sol s dosad najvišom poznatom  $T_C$  (izuzev fulerena), a riječ je o  $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  s  $T_C \approx 12.8$  K pri umjerenom tlaku od 0.3 kbar [4].  $\alpha$  faza  $(\text{ET})_2\text{I}_3$  familije sintetizirana je približno u isto vrijeme kad i  $\beta$  faza, međutim interes za  $\alpha$  fazu u to je doba bio slab zbog izraženog poluvodičkog karaktera na niskim temperaturama.

Kristalna rešetka  $\alpha-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  na sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku dana je s [20]:

$$a = 9.187(1) \text{ \AA}, \quad b = 10.793(2) \text{ \AA}, \quad c = 17.400(3) \text{ \AA} \quad (1.8)$$

$$\alpha = 96.957(4)^\circ, \quad \beta = 97.911(6)^\circ, \quad \gamma = 90.795(6)^\circ \quad (1.9)$$

$$V = 1695.4(5) \text{ \AA}^3. \quad (1.10)$$



Slika 1.9: Shematski prikaz položaja ET molekula u vodljivim ravninama  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\kappa$  faze skupa s naznačenim **a** i **b** vektorom kristalne rešetke [5].

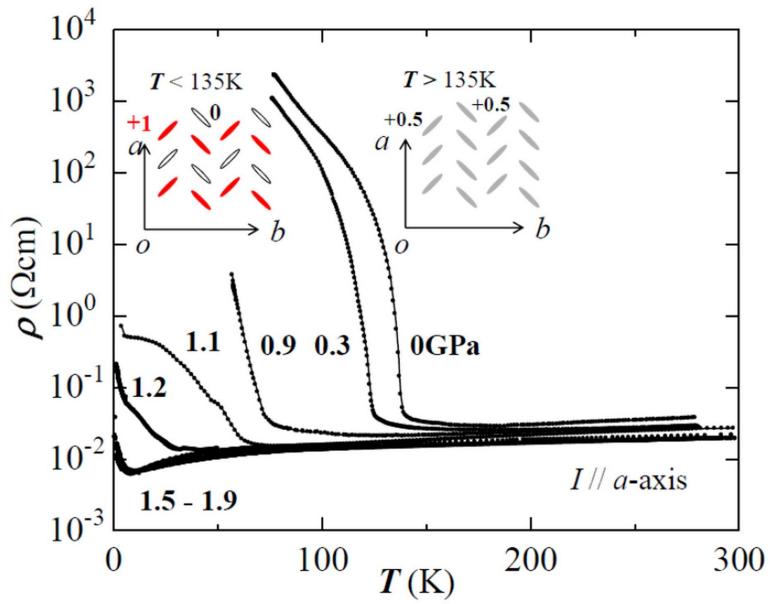
Svaka jedinična ćelija sadrži ET molekule iz samo jednog sloja pa je sa slike 1.9 vidljivo je da svaka jedinična ćelija  $\alpha$  faze sadrži po 4 ET kationa, a time i ukupno 2 vodljive šupljine.

Karakteristična vodljivost  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> na sobnoj temperaturi u vodljivoj **ab**-ravnini nalazi se u rasponu [19]:

$$\sigma_a \simeq 60 - 250 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}, \quad (1.11)$$

te pokazuje slabu anizotropiju unutar ravnine, odnosno vodljivost u **a** smjeru veća je od vodljivosti u **b** smjeru najviše za faktor 2, dok je vodljivost u **c** smjeru barem 1000 puta manja [19]. U slici šupljina, vodljiva vrpca je 1/4 popunjena. Snižavanjem temperature pri atmosferskom tlaku,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pokazuje metalno ponašanje blagim padom otpornosti sve do  $T_0 = 135$  K gdje dolazi do metal-izolator faznog prijelaza u stanje uređenog naboja što se manifestira naglim porastom otpora kako je prikazano na slici 1.10. Dalnjim snižavanjem temperature, otpor nastavlja rasti pokazujući poluvodički karakter [19]. Ovaj efekt nastaje zbog preraspodjele naboja među ET kationima u vodljivim ravninama kristala uzrokovane dalekodosežnom Coulombskom elektron-elektron interakcijom [20]. Iznad  $T_0$  naboј je približno ravnomjerno raspoređen među ET kationima te svakom kationu pripada srednja vrijednost naboja od  $+0.5e$ , dok se ispod  $T_0$  stabilizira takozvana faza horizontalnih pruga naboja (*horizontal-stripe phase*) u kojem horizontalni 1D lanci ET molekula naizmjenično nose naboј od približno  $0e$  i  $+1e$  kako je prikazano na manjim slikama umetnutim na graf na slici 1.10.

Na istoj slici pokazano je i kako se povećanjem hidrostatskog tlaka smanjuje temperatura faznog prijelaza te se tlakom iznad 1.5 GPa fazni prijelaz može i potpuno potisnuti. Mjerenjima u takvim uvjetima ustanovljeno je da je  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> poluvodič s vrlo uskim procjepom od samo 1 meV [17]. Daljnji proračuni i teorijska razmatranja doveli su do pretpostavke da pri velikim tlakovima dolazi do takozvanog stanja s nultim energetskim procjepom (*zero-gap*) u kojem je dno vodljive vrpce u kontaktu s vrhom valentne vrpce u dvije točke u prvoj Brillouinovoj zoni [17]. Te točke nazivamo Diracovim točkama, a one ukazuju da u takvim uvjetima u  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> postoje i niskoenergetski Diracovi fermioni. Diracovi fermioni su čestice izuzetno velike pokretljivosti čija je efektivna masa jednaka nuli. Diracovi fermioni dosad su već



Slika 1.10: Graf ovisnosti otpornosti  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  o temperaturi i hidrostatiskom tlaku s umetnutim slikama preraspodjele naboja na ET kationima prije i nakon uređenja naboja [18]

proučavani u grafenu, no najnovija istraživanja [21] sugeriraju da Diracovi fermioni u  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  pokazuju sasvim drugačije, jako korelirano ponašanje u koegzistenciji s masivnim nosiocima naboja što je vrlo zanimljivo za daljnja teorijska istraživanja.

## 2 Teorijski model

### 2.1 Hallov efekt, otpor i magnetootpor

Kad na vodič kojim teče struja djeluje magnetsko polje okomito na smjer struje, na nosioce naboja djeluje magnetski dio Lorentzove sile  $\mathbf{F}_B$ :

$$\mathbf{F}_B = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (2.1)$$

gdje je  $q$  naboj, a  $\mathbf{v}$  brzina nosioca naboja. Ukoliko je ukupna struja  $\mathbf{I}_x$  u  $x$  smjeru, a magnetsko polje  $\mathbf{B}$  u  $z$  smjeru tada nosioci naboja zbog utjecaja magnetskog polja zakreću u  $-y$  smjeru kao što je prikazano na slici 2.1. Naboj koji se nakuplja na krajevima stvara električno polje  $\mathbf{E}_H$  koje se naziva Hallovo polje i koje raste sve dok ne kompenzira utjecaj magnetskog polja. U slučaju kad su većinski nosioci elektroni  $\mathbf{E}_H$  je tad jednako:

$$\mathbf{E}_H = \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (2.2)$$

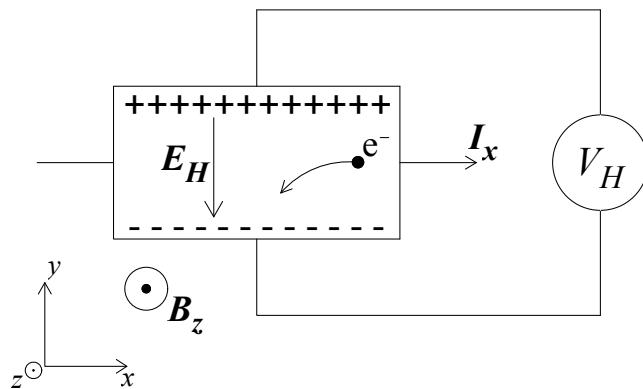
U najjednostavnijem modelu  $\mathbf{E}_H$  je općenito definirano kao:

$$\mathbf{E}_H = R_H \mathbf{j} \times \mathbf{B}, \quad (2.3)$$

gdje je  $\mathbf{j}$  gustoća struje, a  $R_H$  Hallova konstanta koja se u Drudeovom modelu može zapisati i preko koncentracije većinskih nosioca naboja  $n$  i njihovog naboga  $q$ :

$$R_H = \frac{1}{nq}. \quad (2.4)$$

Iz ove jednadžbe vidljivo je da predznak Hallove konstante ovisi o predznaku naboja  $q$  pa se iz predznaka Hallove konstante može odrediti vrsta većinskih nosioca naboja.



Slika 2.1: Shematski prikaz Hallovog efekta u metalu gdje su većinski nosioci elektroni.

Iz jednadžbe (2.3) može se izvesti veza Hallovog napona  $V_H = E_H \cdot w$  i Hallove konstante, a zatim i Hallovog otpora  $R_{yx}$ :

$$R_H = \frac{E_H}{j_x B_z} = \frac{V_H / w}{B_z I_x / (w \cdot d)} = \frac{R_{yx}}{B_z} \cdot d, \quad (2.5)$$

gdje je  $w$  širina uzorka (dimenzija u  $y$  smjeru),  $d$  debljina uzorka (dimenzija u  $z$  smjeru), a  $R_{yx}$  je definiran kao:

$$R_{yx} = \frac{V_H}{I_x}. \quad (2.6)$$

U slučaju kad je struja u  $x$  smjeru, magnetsko polje  $\mathbf{B}$  u  $z$  smjeru te su većinski nosioci šupljine,  $\mathbf{E}_H$  će biti u  $y$  smjeru, odnosno u  $-y$  smjeru kad su većinski nosioci elektroni.

Kad bi svi nosioci naboja bili iste brzine, nakon uspostavljanja ravnotežnog Hallovog polja, ne bi više dolazilo do otklanjanja putanje nosioca naboja. Ipak, u realnom slučaju, poznata je samo srednja brzina nosioca naboja dok pojedini nosioci naboja mogu imati različite brzine poštujući Fermi-Diracovu statistiku. Iz tog se razloga dio nosioca naboja i u ravnotežnoj situaciji ipak otklanja što dovodi do većeg raspršenja, a time i do povećanja otpora. Efekt povećanja otpora u magnetskom polju nazivamo magnetootpor koji se definira formulom:

$$\frac{\Delta R(B)}{R(0)} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}. \quad (2.7)$$

Za razliku od Hallovog efekta, magnetootpor je uvijek simetričan na promjeni smjera magnetskog polja te obično ima približno kvadratnu ovisnost o temperaturi i o magnetskom polju (za mala magnetska polja).

U ovom najjednostavnijem modelu s jednom vrstom nosioca naboja, iz dostupnih podataka o kristalnim rešetkama  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  i  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , moguće je izračunati očekivanu vrijednost Hallovih konstanti u metalnoj fazi. Već je ranije spomenuto da svaka jedinična čelija  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  sadrži po dvije TM molekule koje zajedno doniraju po jedan elektron svakom anionu. Zato u metalnoj fazi svaka jedinična čelija sadrži po  $N = 1$  vodljivu šupljinu. Poznavajući volumen jedinične čelije (1.3) izračunavamo očekivanu koncentraciju nosioca naboja:

$$n = \frac{N}{V} = 1.47 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \quad (2.8)$$

iz koje pomoću formule (2.4) dobivamo očekivanu vrijednost Hallove konstante za  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  u metalnoj fazi:

$$R_H = 4.24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}. \quad (2.9)$$

Već je ranije spomenuto da jedinična čelija  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  u metalnoj fazi sadrži  $N = 2$  vodljive šupljine pa poznavajući volumen jedinične čelije (1.10) dobivamo koncentraciju:

$$n = 1.18 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \quad (2.10)$$

iz koje dobivamo očekivanu vrijednost Hallove konstante za  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  u metalnoj fazi:

$$R_H = 5.29 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}. \quad (2.11)$$

Na temperaturama ispod faznog prijelaza očekujemo poluvodičko ponašanje uzoraka pa s time i ovisnost otpora o temperaturi u obliku:

$$R(T) = R_0 e^{\Delta/T}, \quad (2.12)$$

gdje je  $R_0$  konstanta koja ne ovisi o temperaturi, a  $\Delta$  predstavlja poluširinu zabranjenog pojasa izraženu u kelvinima.

Općenito, otpor uzorka može se izraziti preko koncentracije većinskih nosioca nosioca naboja  $n$ :

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A} = \frac{l}{en\mu A}, \quad (2.13)$$

gdje je  $l$  dužina uzorka,  $A$  poprečni presjek uzorka,  $\rho$  otpornost uzorka,  $\sigma$  vodljivost uzorka, a  $\mu$  pokretljivost većinskih nosioca naboja. Uz pretpostavku da jedino  $n$  ima temperaturnu ovisnost, uspoređivanjem formule (2.13) s formulom (2.4) proizlazi:

$$|R_H(T)| = C \cdot R(T), \quad (2.14)$$

gdje je  $C$  konstanta neovisna o temperaturi.

## 2.2 Proračun vodljivosti i otpornosti

Općenito, materijali mogu sadržavati više različitih nosioca naboja. U ovom je radu riječ o poluvodičkim materijalima za koje je uobičajen opis preko dvije vrste nosioca naboja, elektrona i šupljina. Ukoliko je broj manjinskih nosioca naboja zanemariv spram broja većinskih nosioca, izraz (2.4) se može uzeti kao dobra aproksimacija za vrijednost Hallove konstante. Ipak, u velikom broju poluvodiča ova aproksimacija ne vrijedi pa je potreban detaljniji proračun tenzora vodljivosti, odnosno otpornosti.

Krećemo od jednadžbe gibanja za kvazičestice pri čemu je ukupna sila jednaka Lorentzovoj sili umanjenoj za 'trenje' ( $\mathbf{v}/\tau$ ), koje se uvodi fenomenološki:

$$\mathbf{M} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \mathbf{M} \frac{\mathbf{v}}{\tau}, \quad (2.15)$$

gdje je  $\mathbf{M} = \text{diag}(m_x, m_y, m_z)$  dijagonalan tenzor efektivne mase kvazičestice,  $\mathbf{v}$  brzina kvazičestice,  $\mathbf{E}$  električno polje,  $\mathbf{B}$  magnetsko polje, a  $\tau$  srednje vrijeme između dva raspršenja kvazičestice.

Navedenu jednadžbu je najlakše rješavati matrično pa poopćujemo vrijeme relaksacije  $\tau$  na dijagonalan tenzor  $\boldsymbol{\tau} = \text{diag}(\tau_x, \tau_y, \tau_z)$ . Jednadžbu rješavamo sa zadanim električnim poljem u  $x$  smjeru  $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$ , te magnetskim poljem u  $z$  smjeru  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  jer su to realni uvjeti eksperimenta. Ovako postavljeni početni uvjeti uzrokuju isčezavanje Lorentzove sile u  $z$  smjeru jednadžbe (2.15). Iz tog razloga rješenje u  $z$  smjeru postaje trivijalno pa sve tenzore i rješenja nadalje prikazujemo preko  $2 \times 2$  matrica.

Zbog pojednostavljenja, vektorski umnožak  $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  može se prikazati kao umnožak  $\mathbf{B}'\mathbf{v}$  gdje je  $\mathbf{B}'$  antisimetrična matrica:

$$\mathbf{B}' = \begin{pmatrix} 0 & B \\ -B & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Jednadžbu (2.15) možemo sada zapisati u obliku:

$$\mathbf{M} \left( \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \boldsymbol{\tau}^{-1} \mathbf{v} \right) = q(\mathbf{E} + \mathbf{B}'\mathbf{v}). \quad (2.17)$$

Pomnožimo li cijelu jednadžbu s lijeve strane s  $\tau \mathbf{M}^{-1}$  možemo uvesti dijagonalan tenzor pokretljivosti (mobilnosti) kvazičestice,  $\boldsymbol{\mu} = |q| \tau \mathbf{M}^{-1}$  pa gornja jednadžba poprima oblik:

$$\tau \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \mathbf{v} = \pm \boldsymbol{\mu} (\mathbf{E} + \mathbf{B}' \mathbf{v}), \quad (2.18)$$

gdje '+' predznak vrijedi za pozitivno nabijene, a '-' za negativno nabijene kvazičestice.

Tražimo stacionarno rješenje problema pri kojem nosioci naboja imaju konstantne brzine u vremenu, odnosno pri kojem u sustavu postoje samo konstantne struje i naponi, a koje se stabilizira nakon relativno dugo vremena. Uvrštavanjem  $d\mathbf{v}/dt = 0$  u jednadžbu (2.18) i sređivanjem dobivamo brzinu kvazičestica:

$$\mathbf{v} = (\pm \boldsymbol{\mu} - \mathbf{B}')^{-1} \mathbf{E}, \quad (2.19)$$

Pošto elektroni i šupljine općenito imaju različite pokretljivosti i brzine, u dalnjem tekstu veličine označene indeksom 'e' odnose se na elektrone, a indeksom 'h' na šupljine. Odvojeno zapisane, brzine elektrona i šupljina su:

$$\mathbf{v}_e = -(\boldsymbol{\mu}_e + \mathbf{B}')^{-1} \mathbf{E}, \quad \mathbf{v}_h = (\boldsymbol{\mu}_h - \mathbf{B}')^{-1} \mathbf{E}. \quad (2.20)$$

Ukupna gustoća struje jednaka je zbroju doprinosa od elektrona i šupljina:

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}_e + ep\mathbf{v}_h, \quad (2.21)$$

gdje je  $n$  koncentracija elektrona, a  $p$  koncentracija šupljina.

Ovdje ćemo koristiti pretpostavku da su koncentracije elektrona i šupljina jednake:

$$n = p. \quad (2.22)$$

Ovakvo stanje nastaje otvaranjem energetskog procjepa točno na Fermijevom nivou. U tom se slučaju ispod Fermijeve razine nalazi potpuno popunjena valentna vrpcu, a iznad potpuno prazna vodljiva vrpcu. Svaki elektron koji zbog termičkih fluktuacija uspije "skočiti" u vodljivu vrpcu za sobom u valentnoj vrpcu ostavlja šupljinu. Zato je u tom slučaju broj vodljivih elektrona i šupljina jednak u svakom trenutku.

Uvrštavanjem izraza (2.20) u (2.21) dobivamo:

$$\mathbf{j} = en[(\boldsymbol{\mu}_e + \mathbf{B}')^{-1} + (\boldsymbol{\mu}_h - \mathbf{B}')^{-1}] \mathbf{E} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}, \quad (2.23)$$

iz čega lako iščitavamo tenzor vodljivosti:

$$\boldsymbol{\sigma} = en[(\boldsymbol{\mu}_e + \mathbf{B}')^{-1} + (\boldsymbol{\mu}_h - \mathbf{B}')^{-1}]. \quad (2.24)$$

Uvrštavanjem  $\boldsymbol{\mu}_e = \text{diag}(\mu_{ex}, \mu_{ey})$ ,  $\boldsymbol{\mu}_h = \text{diag}(\mu_{hx}, \mu_{hy})$  i matrice  $\mathbf{B}'$  (2.16) te sređivanjem izraza, dobivamo matricu vodljivosti:

$$\boldsymbol{\sigma} = en \begin{pmatrix} \frac{\mu_{ex}}{1 + \Omega_e^2} + \frac{\mu_{hx}}{1 + \Omega_h^2} & \frac{B(\mu_{hx}\mu_{hy} - \mu_{ex}\mu_{ey})}{(1 + \Omega_e^2)(1 + \Omega_h^2)} \\ \frac{B(\mu_{ex}\mu_{ey} - \mu_{hx}\mu_{hy})}{(1 + \Omega_e^2)(1 + \Omega_h^2)} & \frac{\mu_{ey}}{1 + \Omega_e^2} + \frac{\mu_{hy}}{1 + \Omega_h^2} \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

gdje smo upotrijebili pokrate:

$$\Omega_e^2 = \mu_{ex}\mu_{ey}B^2, \quad \Omega_h^2 = \mu_{hx}\mu_{hy}B^2. \quad (2.26)$$

Matricu otpornosti zatim dobivamo invertiranjem matrice vodljivosti,  $\rho = \sigma^{-1}$  pa sređivanjem izraza dobivamo:

$$\rho = \frac{1}{en} \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu_{ex} + \mu_{hx}} + \frac{B^2}{\frac{1}{\mu_{ey}} + \frac{1}{\mu_{hy}}} & B \left( \frac{\mu_{ey}}{\mu_{ey} + \mu_{hy}} - \frac{\mu_{hx}}{\mu_{ex} + \mu_{hx}} \right) \\ B \left( \frac{\mu_{hx}}{\mu_{ex} + \mu_{hx}} - \frac{\mu_{ey}}{\mu_{ey} + \mu_{hy}} \right) & \frac{1}{\mu_{ey} + \mu_{hy}} + \frac{B^2}{\frac{1}{\mu_{ex}} + \frac{1}{\mu_{hx}}} \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Dobivena matrica otpornosti je antisimetrična ( $\rho_{xy} = -\rho_{yx}$ ).

Po definiciji vrijedi:

$$\rho_{yx} = E_y/j_x, \quad (2.28)$$

pa iz izraza (2.5), vidimo da je dio komponente otpornosti  $\rho_{yx}$  (i  $-\rho_{xy}$ ) koji stoji uz magnetsko polje  $B$ , jednak Hallovoju konstanti:

$$R_H = \frac{\rho_{yx}}{B} = \frac{1}{en} \left( \frac{\mu_{hx}}{\mu_{ex} + \mu_{hx}} - \frac{\mu_{ey}}{\mu_{ey} + \mu_{hy}} \right). \quad (2.29)$$

Dijagonalne komponente matrice otpornosti ( $\rho_{xx}$  i  $\rho_{yy}$ ) sadržavaju članove koji posjeduju kvadratnu ovisnost o magnetskom polju  $B$ . Ti članovi predstavljaju magnetootpor u odgovarajućim smjerovima te su u rasponu magnetskog polja korištenog u našim mjerjenjima ( $B \leq 5$  T) zanemarivi spram članova neovisnih o magnetskom polju. Za  $B = 0$  možemo dobiti omjer otpornosti:

$$\frac{\rho_{xx}}{\rho_{yy}} = \frac{\mu_{ey} + \mu_{hy}}{\mu_{ex} + \mu_{hx}}. \quad (2.30)$$

U gornjim izrazima nalazi se veliki broj parametara pa ih je poželjno pojednostaviti. Najprije, iskoristimo činjenicu da nam je poznat omjer otpornosti uzoraka u polju  $B = 0$ :

$$\frac{\rho_{xx}}{\rho_{yy}} = \frac{\mu_{ey} + \mu_{hy}}{\mu_{ex} + \mu_{hx}} = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.31)$$

gdje je  $\lambda$  određen iz eksperimenta. Nadalje pretpostaviti ćemo da vrijedi:

$$\frac{\mu_{ey}}{\mu_{ex}} = \frac{\mu_{hy}}{\mu_{hx}} = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.32)$$

što je jedan od načina da zadovoljimo relaciju (2.31).

Uvrstimo li ove relacije u matricu otpornosti (2.27) koristeći notaciju  $\mu_e = \mu_{ex}$  i  $\mu_h = \mu_{hx}$ , dolazi do bitnog pojednostavljenja:

$$\rho = \frac{1}{en} \begin{pmatrix} \frac{\lambda + B^2 \mu_e \mu_h}{\lambda(\mu_e + \mu_h)} & B \cdot \frac{\mu_e - \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \\ B \cdot \frac{\mu_h - \mu_e}{\mu_e + \mu_h} & \frac{\lambda + B^2 \mu_e \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Iz ove matrice dobivamo izraz za magnetootpor:

$$\frac{\Delta R(B)}{R(0)} = \frac{B^2 \mu_e \mu_h}{\lambda} \quad (2.34)$$

i Hallovu konstantu:

$$R_H = \frac{1}{en} \frac{\mu_h - \mu_e}{\mu_h + \mu_e}. \quad (2.35)$$

Također pomoću izraza (2.5) dobivamo i omjer Hallove konstante i otpora u  $x$  smjeru:

$$\frac{R_H}{R_{xx}} = \frac{R_{yx}d}{BR_{xx}} = \frac{dw}{l} \frac{\rho_{yx}}{B\rho_{xx}} = \frac{dw}{l} (\mu_h - \mu_e), \quad (2.36)$$

gdje je  $w$  širina uzorka (dimenzija u  $y$  smjeru),  $d$  debljina uzorka (dimenzija u  $z$  smjeru), a  $l$  duljina uzorka (dimenzija u  $x$  smjeru).

Vidimo da ukoliko pokretljivost elektrona i šupljina ne ovisi o temperaturi tada ponovo vrijedi izraz (2.14), a magnetootpor nema temperaturnu ovisnost.

Općenito, uz izmjerene vrijednosti otpora, magnetootpora i Hallove konstante, zadnja dva izraza mogu se koristiti kao sustav jednadžbi za izračunavanje pokretljivosti elektrona i šupljina.

### 3 Eksperimentalni postav

#### 3.1 Uzorci

Proučavan je Hallov efekt na tri uzorka  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> te Hallov efekt i magnetootpor na jednom uzorku (TMTTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>. Svi korišteni uzorci bili su približno pravokutnog oblika pri čemu im je najveća dimenzija (duljina  $l$ ) bila u smjeru najveće vodljivosti (**a** smjer), a najmanja dimenzija (debljina  $d$ ) u smjeru najmanje vodljivosti (**c\*** smjer), dok je treća dimenzija (širina  $w$ ) bila u **b'** smjeru. Ovisnost otpora o temperaturi u **a** smjeru izmjerena je na prvom  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> uzorku dimenzija:

$$l_1 = 1.82 \text{ mm}, \quad w_1 = 0.18 \text{ mm}, \quad d_1 = 0.07 \text{ mm}. \quad (3.1)$$

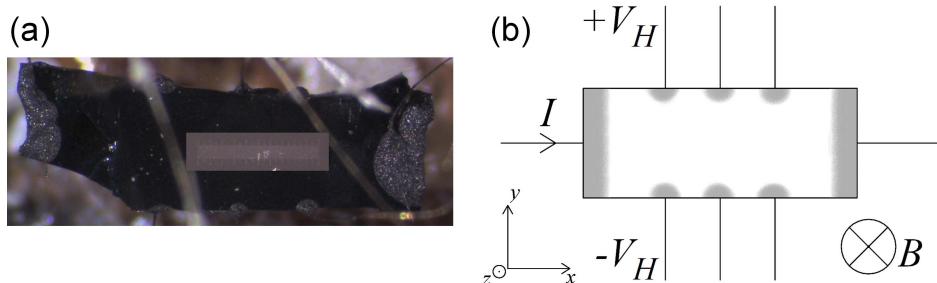
Duljine i širine druga dva  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> uzorka bile su istog reda veličine, a poznavanje točnih debljina:

$$d_2 = 0.06 \text{ mm}, \quad d_3 = 0.07 \text{ mm} \quad (3.2)$$

potrebno je za izračunadvanja Hallove konstante iz formule (2.5).

Dimenziije korištenog (TMTTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> uzorka bile su:

$$l = 2.5 \text{ mm}, \quad w = 0.2 \text{ mm}, \quad d = 0.03 \text{ mm}, \quad (3.3)$$



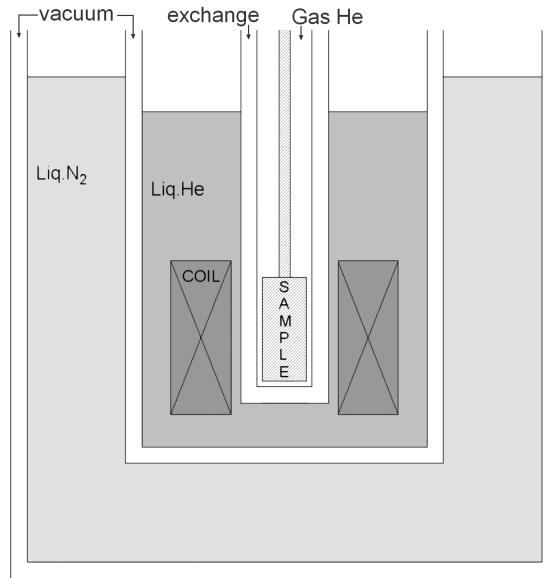
Slika 3.1: (a) Fotografija drugog korištenog  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> uzorka skupa s mjerilom koje je ukupne duljine 1 mm; (b) Shematski prikaz idealnog uzorka s naznačenim koordinatnim sustavom, smjerom magnetskog polja **B**, smjerom struje **I** duž uzorka, te tri para nasuprotnih kontakata ( $+V_H, -V_H$ ) za mjerjenje Hallovog napona.

Na slici 3.1 (a) prikazan je drugi korišteni uzorak  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> skupa s mjerilom koje je ukupne duljine 1 mm. Poznato je da (TMTTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> i  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pokazuju velike kontaktne otpore ukoliko su kontakti izvedeni pomoću srebrne paste pa je za ostvarivanje svih kontaktata korištena ugljena pasta. Shematski prikaz idealnog uzorka s idealnim kontaktima i naznačenim koordinatnim sustavom, te smjerom struje i magnetskog polja nalazi se na slici 3.1. Strujni kontakti izvedeni su tako da je ugljena pasta razmazana približno jednoliko na krajeve svakog uzorka kako bi dobili približno uniformnu struju duž uzorka. Preostala tri para nasuprotnih kontaktata korištena su za mjerjenje Hallovog efekta, a isti su kontakti korišteni i za četverokontaktno mjerjenje

otpora (više u potpoglavlju 3.3). Iako se kontakti korišteni za mjeranje Hallovog efekta nastoje postaviti točno nasuprot jedan drugome, u realnosti je ovo gotovo nemoguće postići. Iz tog razloga se uz Hallov napon očitava i dodatni pad napona uzrokovani longitudinalnim otporom uzorka te magnetootporom. Ovaj dodatni pad napona je često puno većeg iznosa od Hallovog napona pa ga je potrebno ukloniti metodom kompenzacije (više u potpoglavlju 3.3).

### 3.2 Kriostatska komora

Nakon postavljanja kontakata, pojedini uzorak je smješten na nosač uzorka koji omogućuje spuštanje uzorka u kriostatsku komoru. Nosač uzorka sastoји se od dvije dugačke šipke na čijem se kraju nalazi bakreni cilindar kojim je uzorak "oklopljen". Bakar ima dobru toplinsku vodljivost pa bakreni cilindar osigurava približno homogenu temperaturu u okolini uzorka te smanjuje temperaturni gradijent tijekom gijanja i hlađenja uzorka. Temperatura uzorka mjerena je pomoću CERNOX termometra smještenog unutar cilindra u neposrednoj blizini uzorka. Vrijednosti temperature očitavane su pomoću temperaturnog kontrolera *LakeShore DRC-91CA* koji je vršio i regulaciju temperature povećavanjem i smanjivanjem snage električnog grijajućeg elementa namotanog oko bakrenog cilindra.



Slika 3.2: Shematski prikaz korištene kriostatske komore.

Nakon montiranja uzorka i provjere ispravnosti kontakata (više u potpoglavlju 3.3), nosač uzorka se spušta u kriostatsku komoru čiji se shematski prikaz nalazi na slici 3.2. Kriostatska komora sastoји se od tri posude koje su međusobno, te od vanjskog prostora izolirane dvostrukim stijenkama između kojih se nalazi vakuum. U vanjskoj se posudi nalazi tekući dušik, a u sljedećoj tekući helij u koji je uronjena supravodljiva magnetska zavojnica. U središnjoj posudi nalazi se nosač s uzorkom. Ta je posuda ispunjena plinovitim helijem pri atmosferskom tlaku.

Tekući dušik se ukapljuje na temperaturi od 77 K. Relativno je jeftin pa je njegova upotreba u kriogenici vrlo česta, a u ovom je slučaju korišten samo za dodatnu izolaciju, odnosno hlađenje prostora s tekućim helijem. Tekući helij se ukapljuje na temperaturi 4.2 K te je puno skuplji od tekućeg dušika pa se njegova upotreba nastoji smanjiti na minimum. Tekući helij se u ovom slučaju koristi za održavanje supravodljive magnetske zavojnice na temperaturi ispod kritične temperature za vrijeme trajanja mjerena u magnetskom polju. Razina tekućeg helija provjerava se očitavanjem otpora 4 ugljična otpornika čija je vrijednost otpora poznata na 4.2 K. Otpornici su smješteni na različite visine u prostoru s tekućim helijem pa je spuštanje razine tekućeg helija ispod razine određenog otpornika popraćeno smanjenjem otpora tog otpornika.

Osim za hlađenje zavojnice, tekući helij se koristi i za hlađenje uzorka. Brzina hlađenja uzorka regulira se vakuumom u međuprostoru između posude s uzorkom i posude s helijem. Tlak u međuprostoru može se precizno povećavati dodavanjem male količine plinovitog helija (*exchange*) putem igličastog ventila ili smanjivati ispumpavanjem pomoću kombinacije rotacijske i turbomolekularne pumpe.

Za napajanje supravodljive magnetske zavojnice korišten je kontroler *Cryogenics*. Kako je poznato da magnetsko polje zavojnice ovisi linearno o struji koja teče kroz zavojnicu, magnetsko polje od  $-5\text{ T}$  do  $5\text{ T}$  regulirano je i posredno mjereno putem jačine struje. Konstanta proporcionalnosti izmjerena je ranije i jednaka je  $0.10586\text{ T/A}$  pa pri maksimalnom polju od  $5\text{ T}$  kroz zavojnicu teče maksimalna struja od  $47.2\text{ A}$ . Struja kroz zavojnicu određivana je omovim zakonom iz napona na standardnom, preciznom otporniku (približno  $2\text{ m}\Omega$ ) tvornički ugrađenom u *Cryogenics* kontroler, a koji je u serijskom spoju sa zavojnicom.

### 3.3 Metode mjerena

Za primarnu kontrolu otpora kontakata i samog uzorka prvo je korištena "obična" dvokontaktna metoda mjerena pomoću standardnog multimetra. Dvokontaktna metoda mjerena je vrlo neprecizna jer se kao rezultat uvijek dobiva zbroj otpora uzorka i kontakata na uzorku što se želi izbjjeći. Zato se nakon primarne kontrole koristi samo četverokontaktna metoda mjerena. Pri ovoj metodi koriste se dva strujna kontakta te dva neovisna naponska kontakta. Mjereći napon na dva kontakta neovisna o strujnim kontaktima, izbjegava se mjerjenje padova napona uzrokovanih kontaktanim otporima strujnih kontakata. Za rad realnog voltmetra potrebna je konačna, ali vrlo mala struja pa je pad napona na naponskim kontaktima također zanemariv spram pada napona na uzorku dok got kroz uzorak teče dovoljno velika struja. Iz ovog razloga postoji maksimalan otpor uzorka kojeg je moguće mjeriti jer za prevelike otpore uzorka nije moguće pusiti dovoljno veliku struju. Otpor uzorka se izračunava Ohmovim zakonom iz izmjerениh napona i poznate vrijednosti propuštene struje.

Nakon primarne dvokontakte provjere obavljena je i provjera četverokontaktnom istosmjernom (DC) metodom mjerena. Pri ovoj metodi se kroz uzorak pušta istosmjerna

struja prvo u jednom pa u drugom smjeru nakon čega se računa prosjek dobivenih naponi:

$$\bar{V} = \frac{V_+ + V_-}{2}. \quad (3.4)$$

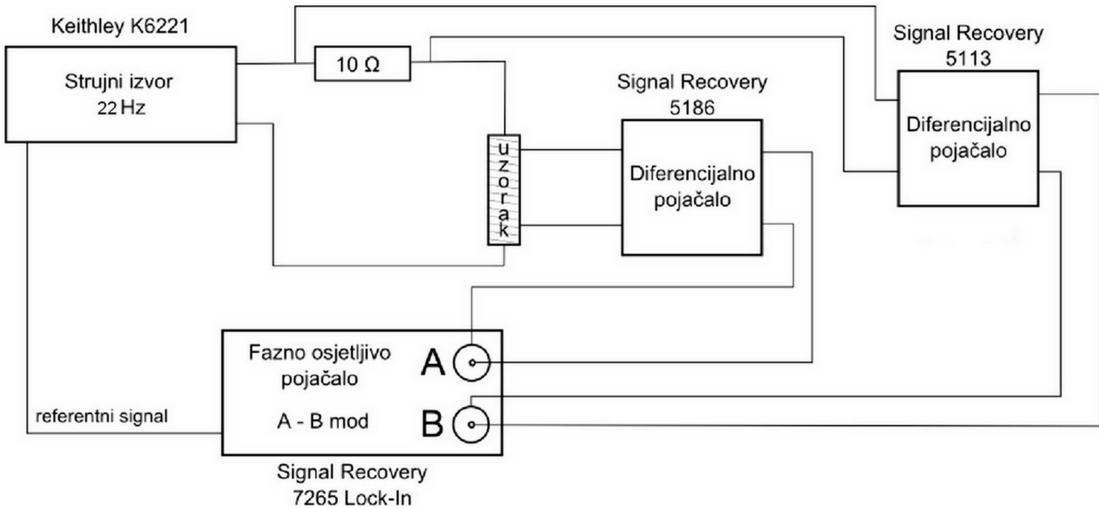
Ovim se postupkom pokrate mogući parazitski naponi uzrokovani na primjer termoelektričnim efektom. Otpori dobiveni ovom metodom mogu se oduzeti od odgovarajućih otpora dobivenih dvokontaktim mjerjenjem kako bi se dobole vrijednosti kontaktnih otpora.

Prije samog mjerjenja vrši se još jedna provjera takozvanih *unnested* naponi. Ova se provjera vrši DC metodom tako da se pušta struja kroz kontakte najbliže jednom od vrhova uzorka (npr. na slici 3.1 (b) lijevi "strujni" i krajnji lijevi, gornji "naponski" kontakt) te se mjeri napon na kontaktima najbližim njemu dijagonalnom vrhu (desni "strujni" i krajnji desni, doljni "naponski" kontakt). Ovime se postiže vrlo nehomogeni tok struje kroz uzorak pri čemu se najveća gustoća struje očekuje uz vrh sa strujnim kontaktima, dok se vrlo mala gustoća struje, a time i vrlo mali napon očekuje na dijagonalnom vrhu uzorka. Ukoliko se na dijagonalnom vrhu uzorka izmjeri relativno veliki napon, ovo ukazuje na postojanje pukotina u uzorku koje struja "zaobilazi" prilikom čega dolazi do povećanja gustoće struje, a time i napona na "udaljenim" mjestima u uzorku. Pošto je u ovom slučaju riječ o osjetljivim uzorcima koji ponekad znaju puknuti nakon promjene temperature, provjera *unnested* napona vrši se povremeno i između mjerjenja na različitim temperaturama.

Tijekom mjerjenja Hallovog napona, magnetootpora, te ovisnosti otpora o temperaturi, korištena je izmjenična (AC) metoda mjerjenja. Pri ovoj metodi se kroz uzorak pušta izmjenična struja određene frekvencije ( $f = 22 \text{ Hz}$ ) te se na uzorku mjeri pad napona pomoću fazno osjetljivog (*lock-in*) pojačala. S ovom metodom je puno lakše izbjegći šum jer *lock-in* pojačalo pojačava samo signal čija je frekvencija jednaka referentnoj frekvenciji izvora. Također, ovom metodom je omogućeno puno brže mjerjenje nego DC metodom za koju je potrebno par sekundi za stabilizaciju konstantne struje i to u oba smjera.

Treba napomenuti da se pad napona s uzorka odvodi prvo u diferencijalno pojačalo (prepojačalo), a tek zatim na *lock-in* pojačalo kako je prikazano na slici 3.3. Osim što dodatno pojačava signal, diferencijalno pojačalo primarno služi za izolaciju strujnog kruga s uzorkom sprječavajući smjetnje koje bi mogle dolaziti od mjernih instrumenata.

Uklanjanje doprinosa longitudinalnog otpora i magnetootpora tijekom mjerjenja Hallovog efekta vrši se metodom kompenzacije. Kompenzacija može biti izvedena na dva načina: kompenzacija otpornikom i kompenzacija uzorkom. Kompenzacija otpornikom prikazana je na slici 3.3. Pri ovoj kompenzaciji u strujni krug se serijski s uzorkom spaja otpornik poznatog otpora. Pad napona na ovom otporniku se preko djeljitelja napona dovodi na drugo diferencijalno pojačalo. Napon s ovog diferencijalnog pojačala se dovodi na drugi ulaz (B ulaz) *lock-in* pojačala gdje se oduzima (A-B kanal) od pada napona koji dolazi s uzorka. Podešavanjem napona pomoću djeljitelja napona i diferencijalnog pojačala moguće je mjereni napon dovesti približno u nulu pri



Slika 3.3: Električna shema za mjerjenje AC metodom s kompenzacijom pomoću otpornika.

nultom magnetskom polju. Na taj se način iz rezultata uklanja utjecaj longitudinalnog otpora, ali ne i magnetootpora. Utjecaj magnetootpora se ponekad može smanjiti, a ponekad čak i potpuno ukloniti kompenzacijom pomoću uzorka. Postupak kompenzacije uzorkom je zapravo potpuno jednak kao kod kompenzacije otporom s time da se napon ne uzima na serijski spojenom otporniku nego na samom uzorku te se ne koristi djeljitelj napona. Pri tome se koriste dva susjedna kontakta od kojih ni jedan nije u tom trenutku korišten za mjerjenje Hallovog efekta ili magnetootpora kako bi izbjegli moguće šumove. Probavanjem različitih kombinacija kontakata korištenih za mjerjenje Hallovog efekta te korištenih za kompenzaciju ponekad je moguće dobiti vrlo dobru, a ponekad vrlo lošu kompenzaciju magnetootpora. Ovom vrstom kompenzacije često je moguće smanjiti i utjecaj malih oscilacija temperature.

Pri mjerenu Hallovog efekta, magnetootpor ponekad nije moguće potpuno ukloniti kompenzacijom. U slučaju kada je magnetootpor mnogo veći od Hallovog efekta, Hallov efekt se u tom slučaju manifestira samo kao mala nagnutost (asimetričnost) inače simetrične magnetootporne krivulje. Razlog tomu je što su promjene u otporu uzrokovane Hallovim efektom antisimetrične, odnosno mijenjaju predznak promjenom smjera magnetskog polja za razliku od magnetootpora koji je na takvu promjenu simetričan. Iz tog razloga koristimo antisimetrizaciju dobivenih otpora:

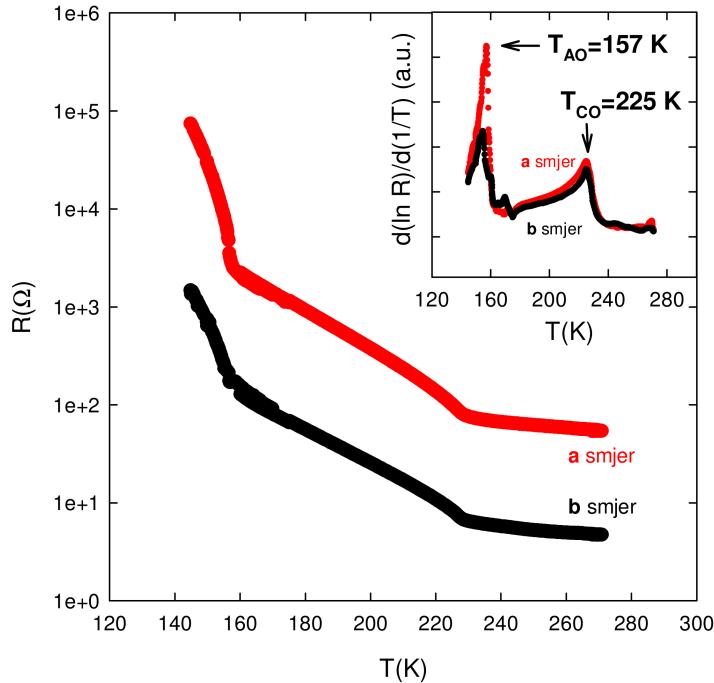
$$\bar{R}_{xy} = \frac{R_{xy}(B) - R_{xy}(-B)}{2}, \quad (3.5)$$

Na taj način izdvajamo "čistu" ovisnost Hallovog otpora  $\bar{R}_{xy}$  o magnetskom polju iz čijeg nagiba, pomoću formule (2.5) izračunavamo vrijednosti Hallove konstante.

Samo mjerjenje izvođeno je automatizirano pomoću računala. Svi upravljački programi i programi za bilježenje i spremanje podataka napisani su u programskom paketu LabVIEW.

## 4 Rezultati mjerena

### 4.1 Rezultati mjerena na $(TMTTF)_2ReO_4$



Slika 4.1: Prikaz rezultata mjerena ovisnosti otpora  $(TMTTF)_2ReO_4$  o temperaturi i to u **a** i **b** smjeru s umetnutim grafom odgovarajućih ovisnosti  $d(\ln R)/d(1/T)$  o temperaturi čiji se maksimumi nalaze na naznačenim temperaturama faznih prijelaza.

Rezultati mjerena ovisnosti otpora  $(TMTTF)_2ReO_4$  u **a** i **b** smjeru o temperaturi prikazani su na slici 4.1. Otpor ima očekivanu ovisnost o temperaturi s dva vidljiva fazna prijelaza uzrokovana uređenjem aniona ispod  $T_{AO}$  te uređenjem naboja ispod  $T_{CO}$ . Treći očekivani, metal-izolator fazni prijelaz na  $T_\rho = 290\text{ K}$  [2] ostao je izvan opsega ovog mjerena. Pripadne vodljivosti na sobnoj temperaturi  $\sigma_a = 31.25\text{ }(\Omega\text{cm})^{-1}$  i  $\sigma_b = 4.43\text{ }(\Omega\text{cm})^{-1}$  slažu se s onima iz literature (vidi (1.6)), te vidimo da omjer vodljivosti, a time i otpornosti iznosi  $\sigma_a/\sigma_b = \rho_b/\rho_a = 7.05$  što se također slaže s vrijednostima iz literature (vidi (1.7)).

Na umetnutom grafu na istoj slici prikazana je ovisnost  $d(\ln R)/d(1/T)$  o temperaturi. Dva dobivena maksimuma nalaze se na temperaturama faznih prijelaza od  $T_{AO} = 157\text{ K}$  i  $T_{CO} = 225\text{ K}$  što je u suglasju s već spomenutim rezultatima iz literature [2, 11].

Iste podatke smještamo u graf ovisnosti otpora o recipročnoj temperaturi prikazan na slici 4.2 kako bi potvrdili poluvodičko ponašanje i dobili odgovarajuće poluširine projepa  $\Delta$  iz formule (2.12). Iz linearne prilagodbe za temperature iznad  $T_{CO}$  dobivamo:

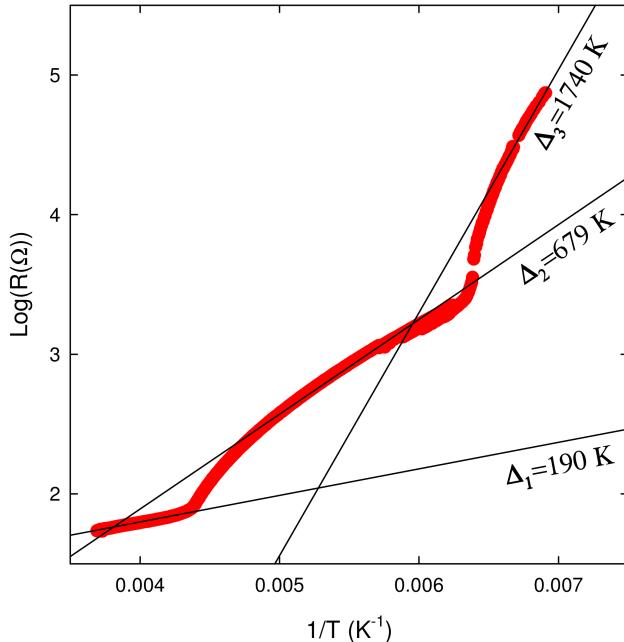
$$\Delta_1 = (190 \pm 1)\text{K}, \quad (4.1)$$

za temperature između  $T_{CO}$  i  $T_{AO}$  dobivamo:

$$\Delta_2 = (679 \pm 2)\text{K}, \quad (4.2)$$

a za temperature ispod  $T_{AO}$  dobivamo:

$$\Delta_3 = (1740 \pm 10)\text{K}. \quad (4.3)$$

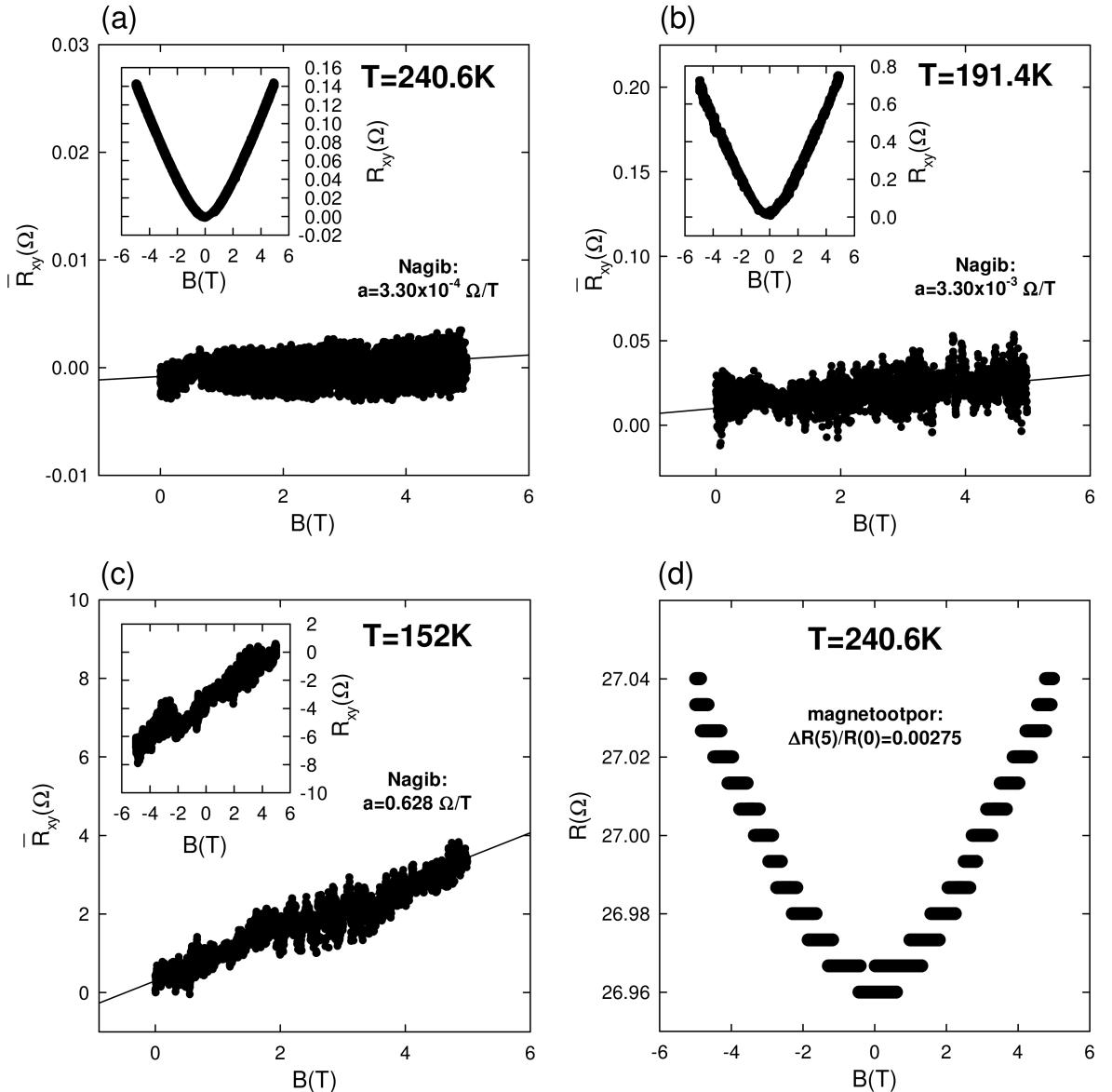


Slika 4.2: Logaritamski graf ovisnosti otpora  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  uzorka u **a** smjeru o recipročnoj temperaturi s pripadnim linearnim prilagodbama.

Dobivene vrijednosti polusirina procjepa možemo usporediti s vrijednostima iz tablice 1.1 s time da vrijednosti iz tablice predstavljaju vrijednost punih širina procjepa pa ih je za usporedbu potrebno podijeliti s faktorom 2. Vidimo dobro poklapanje vrijednosti  $\Delta_2$ , međutim dobivena vrijednost  $\Delta_1$  približno je duplo manja, a  $\Delta_3$  približno duplo veća od vrijednosti dobivenih iz tablice. Razlog tomu je što su vrijednosti iz tablice dobivene mjeranjima na većem temperaturnom rasponu [2] pa su zato pouzdanije.

Na slici 4.3 pod (a), (b) i (c) prikazani su karakteristični grafovi prije (manji, umetnuti grafovi) i nakon antisimetrizacije (veći grafovi) dobiveni mjeranjima Hallovog efekta. Vidimo da na temperaturama iznad  $T_{CO}$  (pod (a)) te između  $T_{CO}$  i  $T_{AO}$  (pod (b)) mjereni otpor prije antisimetrizacije pokazuje izraženi doprinos magnetootporu koji sliči kvadratnoj funkciji. Razlika između ova dva grafa je samo u tome što je na grafu pod (b) Hallov efekt malo više izražen nego pod (a), a također je vidljiv i veći utjecaj temperaturnih oscilacija koji postaje sve jači snižavanjem temperature. Ispod temperature  $T_{AO}$  (pod (c)) vidimo još bitno jači termički šum, ali i bitno drugačiji izgled grafa prije antisimetrizacije koji se u ovom slučaju ne razlikuje mnogo od grafa

dobivenog nakon antisimetrisacije. Razlog tomu je što je na tako niskim temperaturama konačno postignuta jako dobra kompenzacija uzorkom za razliku od ranijih mjerjenja na višim temperaturama gdje je kompenzacija uzorkom (a) uglavnom davala gotovo identične rezultate kao i kompenzacija otpornikom (b). Nakon antisimetrisacije, sve ovisnosti otpora o magnetskom polju pokazuju očekivano linearno ponašanje pa se iz nagiba pravaca putem izraza (2.5) mogu izračunati vrijednosti Hallove konstante.



Slika 4.3: Karakteristični grafovi dobiveni mjeranjima Hallovog efekta pri čemu manji (umetnuti) grafovi prikazuju rezultate prije, a veći grafovi poslije antisimetrisacije: (a) iznad temperature  $T_{CO}$ , (b) između temperature  $T_{CO}$  i  $T_{AO}$ , (c) ispod temperature  $T_{AO}$ ; (d) Karakteristični graf dobiven mjerenjem magnetootpora.

Na slici 4.3 pod (d) prikazan je karakterističan graf ovisnost magnetootpora o temperaturi. Ovaj je graf dobiven na temperaturi iznad  $T_{CO}$ . Svi grafovi na nižim temperaturama pokazivali su isti karakter, ali su imali prisutan sve veći termički šum sniženjem temperature. Prema očekivanjima, dobivena je simetrična ovisnost magnetootpora o

magnetskom polju.

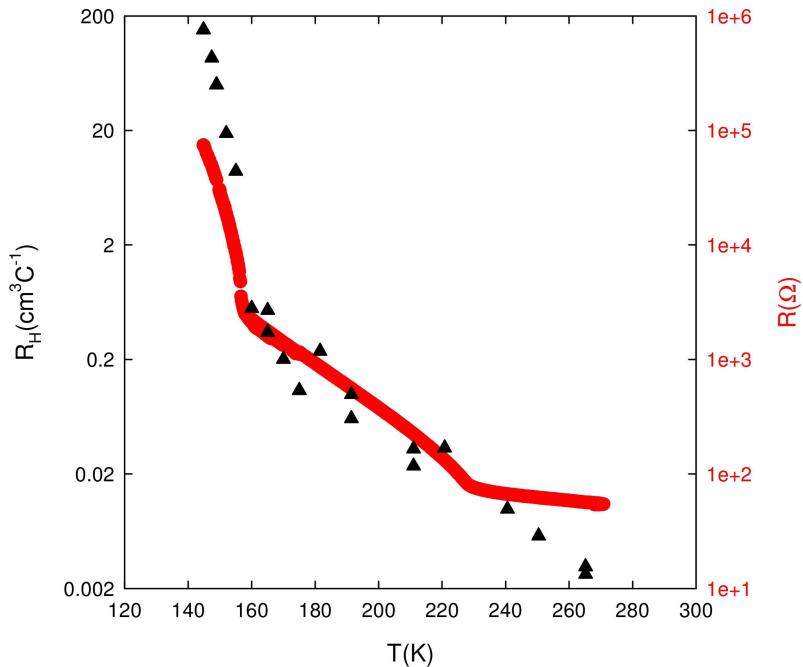
Na temperaturi od 265.2 K dobivena je srednja vrijednost Hallove konstante:

$$\bar{R}_H = 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / (C)^{-1}, \quad (4.4)$$

iz koje pomoću formule 2.4 možemo izračunati odgovarajuću koncentraciju šupljina:

$$n = 2.16 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.5)$$

Dobivene vrijednosti su vrlo bliske teorijskim očekivanjima (2.9) i (2.8) za metalnu fazu. Strogo gledajući, na temperaturi od 265.2 K,  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  se više ne nalazi u metalnoj fazi, međutim ova je temperatura očito još uvijek dovoljno blizu metal-izolator faznog prijelaza, odnosno nalazi se na rubu prijelaznog područja gdje korištena relacija i dalje približno vrijedi.



Slika 4.4: Usporedba dobivenih vrijednosti Hallove konstante ( $\blacktriangle$ ) s izmjerenoj ovisnosti otpora u a smjeru o temperaturi.

Graf na slici 4.4 pokazuje usporedbu svih dobivenih vrijednosti Hallove konstante s dobivenom ovisnosti otpora u a smjeru o temperaturi. U području temperatura između  $T_{CO}$  i  $T_{AO}$  vidljivo je dobro preklapanje što znači da u tom području vrijedi spomenuta proporcionalnost (2.14) između Hallove konstante i otporne krivulje. To prema izrazu (2.36) ukazuje na konstantnost izraza  $(\mu_h - \mu_e)$ , odnosno ukazuje na linearnu ovisnost pokretljivosti šupljina i elektrona. Moguće je i da su obje pokretljivosti u ovom području konstantne, međutim to nije moguće utvrditi iz ovih podataka. Također, vidimo jasnu razliku u nagibu ovisnosti Hallove konstante i otpora o temperaturi za temperature iznad  $T_{CO}$ , te ispod  $T_{AO}$  što prema izrazu (2.36) ukazuje na promjenu pokretljivosti nosioca naboja. Ovo nam ipak ne pruža odgovor mjenja li se pokretljivost

samo jedne vrste nosioca naboja ili obje. Iz izraza (2.34) i (2.36) vidimo da bi nam poznavanje omjera Hallove konstante i otpora te poznavanje vrijednosti magnetootpora moglo pružiti odgovore na ova pitanja.

Iz izraza (2.34) i (2.36) dobivamo sustav jednadžbi za dobivanje pokretljivosti nosioca naboja:

$$\mu_e \mu_h = \frac{7}{B^2} \frac{\Delta R(B)}{R(0)}, \quad (4.6)$$

$$(\mu_h - \mu_e) = \frac{l}{dw} \frac{R_H}{R_{xx}}, \quad (4.7)$$

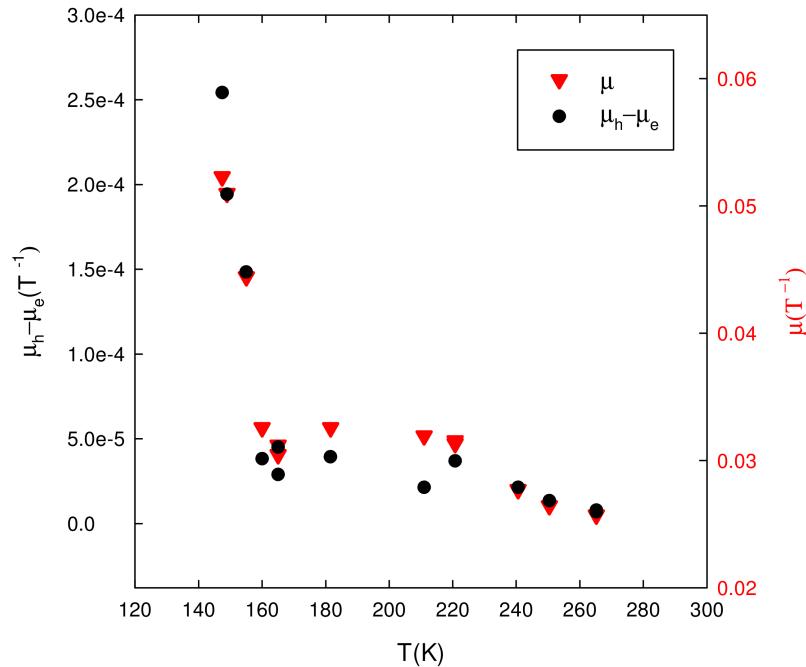
gdje smo na osnovu naših mjeranja i/ili vrijednosti iz literature uvrstili  $\lambda = \rho_{yy}/\rho_{xx} \simeq 7$ .

Najlakše je primjetiti razliku u magnetootporu za maksimalno magnetsko polje pa uvrštavamo  $B = 5$  T. Pri tom ne uvrštavamo  $l$  cijelog uzorka (3.3) nego udaljenost između naponskih kontakata korištenih pri četverokontaktnom mjerenu,  $l = 0.86$  mm. Usporedbom rezultata dobiveno je da je za iste temperature razlika pokretljivosti (4.7) oko 4 – 6 redova veličine manja od njihovog umnoška (4.9). Iz tog razloga možemo koristiti aproksimaciju:

$$\mu_e \approx \mu_h \equiv \mu, \quad (4.8)$$

kako bi dobili približne vrijednosti pokretljivosti:

$$\mu = \sqrt{\frac{7}{25} \frac{\Delta R(5)}{R(0)}}. \quad (4.9)$$



Slika 4.5: Usporedba dobivenih vrijednosti približne pokretljivosti ( $\mu$ ) te razlike pokretljivosti ( $\mu_h - \mu_e$ ).

Na slici 4.5 prikazana je usporedba dobivenih vrijednosti približne pokretljivosti  $\mu$  te razlike pokretljivosti dobivene iz izraza (4.7) u ovisnosti o temperaturi. Vidljivo je da su razlike pokretljivosti za sve temperature bar dva reda veličine manje od samih pokretljivosti što znači da je aproksimacija (4.8) vrlo dobra. Vrijednosti pokretljivosti sad možemo aproksimirati malo preciznije pomoću izračunatih vrijednosti:

$$\mu_e = \mu - \frac{(\mu_h - \mu_e)}{2} \quad (4.10)$$

$$\mu_h = \mu + \frac{(\mu_h - \mu_e)}{2}. \quad (4.11)$$

Na slici 4.5 također je vidljivo općenito vrlo dobro preklapanje vrijednosti. Ovo pokazuje kako je razlika pokretljivosti u mjerenu rasponu proporcionalna temperaturno ovisnom dijelu obje pokretljivosti koje su također međusobno proporcionalne:

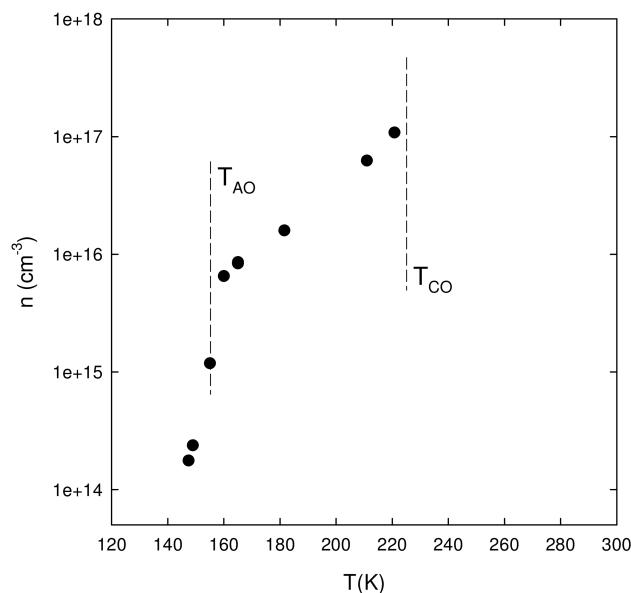
$$\mu_h(T) = \mu_0 + \Delta\mu_h(T) \quad (4.12)$$

$$\mu_e(T) = \mu_0 + \Delta\mu_e(T) \quad (4.13)$$

$$\Delta\mu_h \sim \Delta\mu_e \sim (\mu_h - \mu_e), \quad (4.14)$$

gdje je  $\mu_0$  dio pokretljivosti neovisan o temperaturi.

Pogledamo li sad ponovo graf na slici 4.4 uočavamo da je proporcionalnost Hallove konstante i otpora u "srednjem" temperaturnom području uzrokovana stagnacijom pokretljivosti nosioca naboja, dok je brži rast Hallove konstante spram otpora u druga dva temperaturna područja uzrokovani proporcionalnim porastom pokretljivosti elektrona i šupljina.

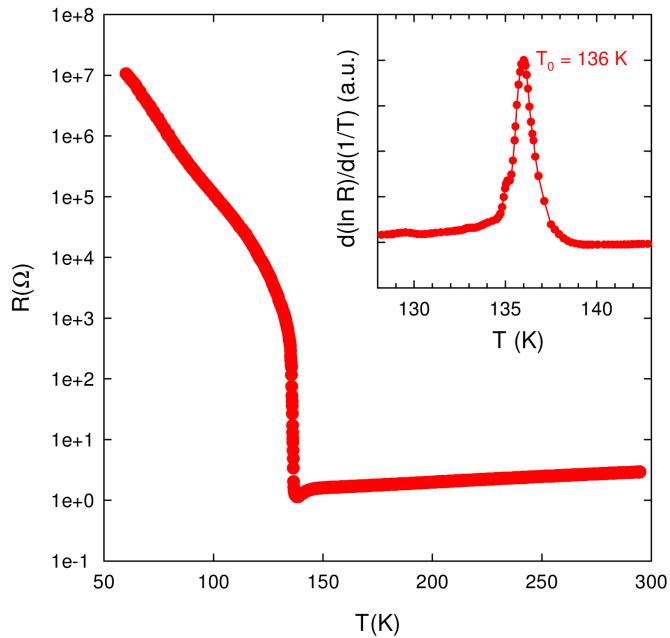


Slika 4.6: Dobivena ovisnost koncentracije nosioca naboja o temperaturi.

Iz dobivenih vrijednosti pokretljivosti te vrijednosti Hallove konstante, pomoću izraza (2.35) dobivamo ovisnost koncentracije nosioca naboja o temperaturi u području ispod prijelaza uređenja naboja (vidi sl. 4.6). Dobili smo na primjer vrijednost pokretljivosti u "srednjem" temperaturnom području na temperaturi od 181.5 K:  $n = p = 1.59 \cdot 10^{16} \text{ (cm)}^{-3}$ . S druge strane, korištenjem najjednostavnijeg izraza  $R_H = 1/en$  koji ne uzima u obzir postojanje dvije vrste nosioca naboja različitih pokretljivosti, dobiva se  $n = 2.64 \cdot 10^{19} \text{ (cm)}^{-3}$  što se od gornje vrijednosti razlikuje za čak 3 reda veličine.

Ovime smo unutar jednostavnog klasičnog modela dobili teorijski aparat za izračunavanje pokretnjivosti i koncentracija nosioca naboja. Također, uspjeli smo pojasniti vrlo zanimljivu povezanost magnetootpora, Hallove konstante i otpora  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  koja vrijedi unutar cijelog temperaturnog raspona korištenog u ovom mjerenu.

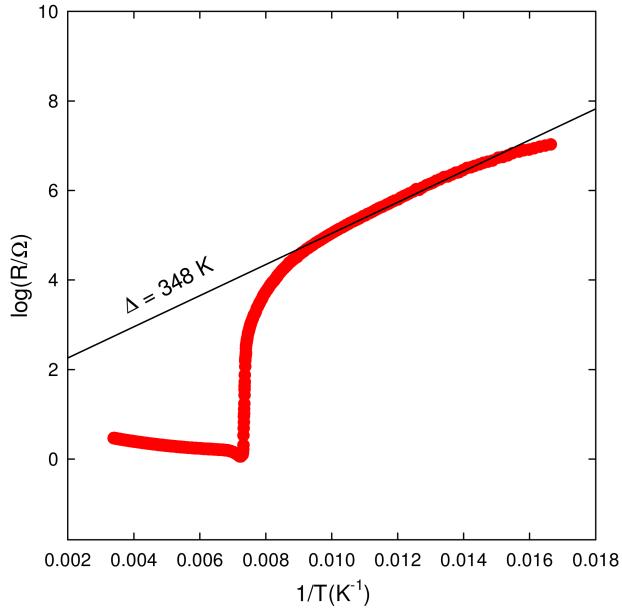
## 4.2 Rezultati mjerjenja na $\alpha$ -(*BEDT-TTF*)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>



Slika 4.7: Graf ovisnosti otpora  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> uzorka u a smjeru o temperaturi, s umetnutim grafom ovisnosti  $d(\ln R)/d(1/T)$  o temperaturi.

Izmjerena ovisnost otpora  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> uzorka u a smjeru o temperaturi prikazana je na slici 4.7. Može se primjetiti očekivani metalni karakter na višim temperaturama te također očekivani nagli skok otpora i poluvodičko ponašanje na nižim temperaturama. Dobivena vodljivost na sobnoj temperaturi  $\sigma_a = 81.3 \text{ (\Omega cm)}^{-1}$  slaže se s vrijednostima iz literature (vidi (1.11)).

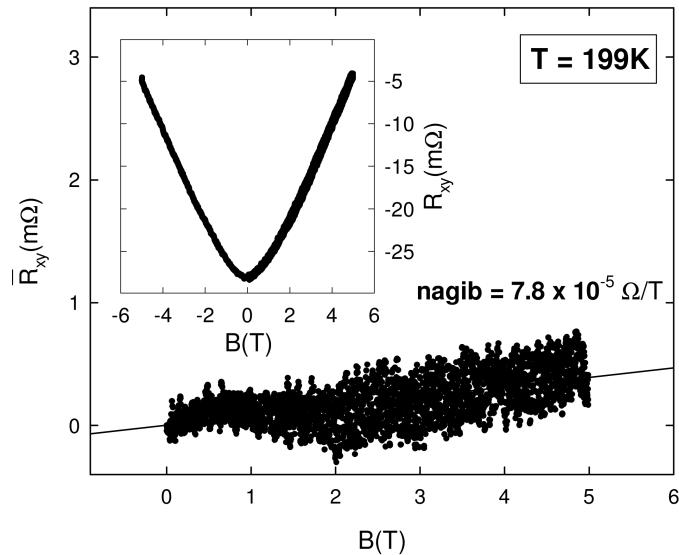
Na istoj slici umetnut je graf ovisnosti  $d(\ln R)/d(1/T)$  o temperaturi na kojem položaj maksimuma predstavlja temperaturu faznog prijelaza. Dobivena temperatura faznog prijelaza  $T_0 = 136 \text{ K}$  u dobrom je slaganju s već spomenutim rezultatima iz literature. [18, 19].



Slika 4.8: Logaritamski graf ovisnosti otpora  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> uzorka u a smjeru o recipročnoj temperaturi s pripadnom linearnom regresijom na području ispod temperature faznog prijelaza.

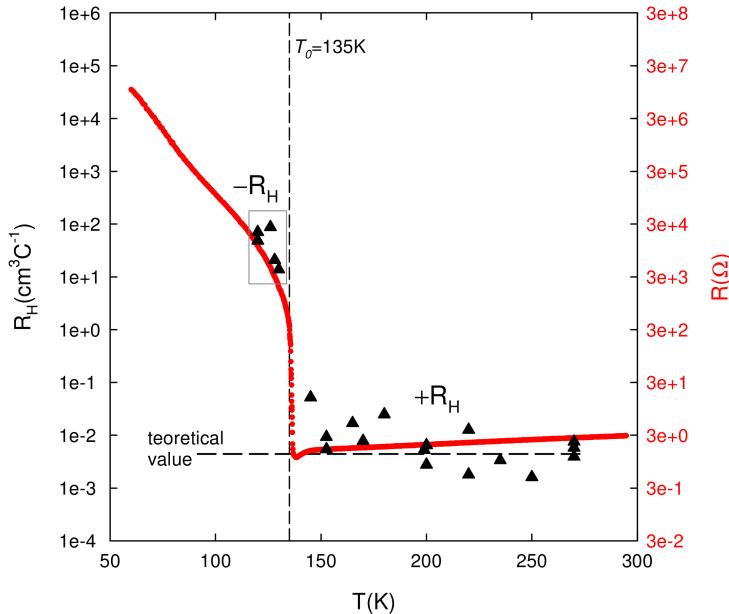
Iste podatke smještamo u graf ovisnosti otpora o recipročnoj temperaturi prikazan na slici 4.8 kako bi potvrdili poluvodičko ponašanje na niskim temperaturama i našli  $\Delta$  iz formule (2.12). Vidimo da je dio grafa ispod temperature faznog prijelaza približno linearan što potvrđuje pretpostavku o poluvodičkom ponašanju. Iz linearne prilagodbe dobivena je vrijednost:

$$\Delta = (348 \pm 4) \text{ K.} \quad (4.15)$$



Slika 4.9: Karakteristični rezultati mjerjenja Hallove konstante. Na grafu je prikazana ovisnost Hallovog otpora o magnetskom polju i to prije (manji graf) i nakon (veći graf) antisimetrisacije na temperaturi  $T = 199$  K.

Pri mjeranju Hallovog efekta dobivene ovisnosti otpora o temperaturi iznad temperature faznog prijelaza u većini su slučajeva imale karakterističan izgled sličan nagnutoj kvadratnoj funkciji. Takav jedan karakterističan graf dobiven na temperaturi 199 K prikazan je na umetnutom (manjem) grafu na slici 4.9. Dobivena ovisnost ima približno kvadratnu ovisnost o magnetskom polju što je posljedica dominantnog doprinosa magnetootpresa. Utjecaj magnetootpresa uklanjamo antisimetrizacijom nakon čega se dobiva očekivana linearna ovisnost prikazana na slici 4.9. Iz formule (2.5) vidimo da se Hallova konstanta  $R_H$  dobiva množenjem nagiba ovog pravca s debljinom uzorka.



Slika 4.10: Dobiveni rezultati ovisnosti Hallove konstante ( $\blacktriangle$ ) o temperaturi s teorijskim predviđanjem za metalnu fazu te superponiranoj ovisnošću otpora u a smjeru o temperaturi. Uokvirene točke na grafu označene s  $-R_H$  imaju negativan predznak.

Ponavljajući isti postupak za ostale temperature dobili smo rezultate prikazane na slici 4.10. Na istoj su slici osim rezultata prikazani i linija koja označava proračunatu teorijsku vrijednost Hallove konstante (2.11), te superponirana ovisnost otpora o temperaturi sa slike 4.7. Skaliranje je izvedeno tako da bi imali što bolje poklapanje na temperaturama iznad faznog prijelaza, a time je dobiveno i vrlo dobro poklapanje na temperaturama ispod faznog prijelaza.

U području temperatura iznad faznog prijelaza, vidljivo je dobro poklapanje izmeđenih vrijednosti Hallove konstante s teorijski predviđenom vrijednošću. Na primjer, na temperaturi od 270 K dobivena je srednja vrijednost Hallove konstante:

$$\bar{R}_H = 5.77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{C})^{-1}, \quad (4.16)$$

iz koje pomoću formule 2.4 dobivamo odgovarajuću koncentraciju šupljina:

$$n = 1.08 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}. \quad (4.17)$$

Dobivene vrijednosti se vrlo dobro slažu s teorijskim očekivanjima (2.11) i (2.10) za metalnu fazu.

Promjena predznaka Hallove konstante ispod temperature faznog prijelaza potječe od otvaranja procjepa na Fermijevoj razini koji uzrokuje promjenu zakriviljenosti disperzijske relacije. Iznad temperature faznog prijelaza disperzijska relacija  $\epsilon(\mathbf{k})$  ima kosinusnu ovisnost o valnom vektoru (kao u izrazu (1.4)). Pošto je vodljiva vrpcu  $3/4$  popunjena, druga derivacija disperzijske relacije po valnom vektoru na Fermijevoj razini je negativna. Time je i efektivna masa negativna, a to upućuje na već poznatu činjenicu da su nosioci naboja iznad temperature faznog prijelaza šupljine pa je Hallova konstanta u tom području pozitivna. Na temperaturi faznog prijelaza, otvaranjem procjepa u disperzijskoj relaciji na Fermijevoj razini, dolazi i do promjene zakriviljenosti disperzijske relacije oko procjepa. Pri tomu zakriviljenost disperzijske relacije ispod Fermijeve razine (u valentnoj vrpcu) ostaje negativna, dok zakriviljenost disperzijske relacije iznad Fermijeve razine (u vodljivoj vrpcu) postaje pozitivna što znači da su nosioci naboja u tom području elektroni. Svaki elektron koji zbog termičkih fluktuacija uspije "skočiti" u vodljivu vrpcu za sobom u valentnoj vrpcu ostavlja šupljinu. Iz tog razloga je koncentracija elektrona i šupljina u izolatorskoj fazi jednaka pa je predznak Hallove konstante određen razlikom pokretljivosti elektrona i šupljina što je vidljivo u izrazu (2.35). Pokretljivost je obrnuto proporcionalna efektivnoj masi koja je obrnuto proporcionalna zakriviljenosti disperzijske relacije. Dobiveni podaci upućuju na veću pokretljivost elektrona ispod temperature faznog prijelaza, a time i na veću zakriviljenosti disperzijske relacije u vodljivoj vrpcu (gdje su nosioci naboja elektroni) od zakriviljenosti disperzijske relacije u valentnoj vrpcu (gdje su nosioci naboja šupljine).

## 5 Zaključak

U ovom su radu izloženi rezultati mjerenja otpora, magnetootpora i Hallovog efekta na anizotropnim organskim vodičima  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  i  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  u rasponu temperatura od 140 K, odnosno 60 K do sobne temperature i u magnetskim poljima do 5 T. Rezultati mjerenja otpora  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  u **a** i **b** smjeru pokazuju očekivano ponašanje s dva vidljiva fazna prijelaza uzrokovana uređenjem aniona ispod  $T_{AO} = 157$  K te uređenjem naboja ispod  $T_{CO} = 225$  K. Treći očekivani, metal-izolator fazni prijelaz na  $T_p = 290$  K [2] ostao je izvan opsega ovog mjerenja. Dobivene temperature faznih prijelaza i vrijednosti vodljivosti na sobnoj temperaturi  $\sigma_a = 31.25$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> i  $\sigma_b = 4.43$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> u dobrom su suglasju s literaturom [2, 11]. Iz ovisnosti otpora o temperaturi određene su i poluširine procjepa  $\Delta$  u sve tri izolatorske faze  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ :  $\Delta_1 = (190 \pm 1)$  K,  $\Delta_2 = (679 \pm 2)$  K,  $\Delta_3 = (1740 \pm 10)$  K. Pri tome je  $\Delta_2$  u dobrom slaganju s literaturom [2] dok je neslaganje vrijednosti  $\Delta_1$  i  $\Delta_3$  najvjerojatnije uzrokovano manjim temperaturnim rasponom korištenim u ovom mjerenu.

Izmjerena ovisnost Hallove konstante o temperaturi u  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  uspoređena je s izmjereno ovisnošću otpora o temperaturi te je uočena proporcionalnost u rasponu temperatura između  $T_{AO}$  i  $T_{CO}$ , dok je iznad i ispod ovog temperaturnog raspona uočena neproporcionalnost. Korištenjem jednostavnog klasičnog teorijskog modela s dvije vrste nosioca naboja (elektroni i šupljine) s različitim pokretljivostima, izvedeni su izrazi koji pokazuju povezanost Hallove konstante  $R_H$ , otpora i magnetootpora, te omogućuju izračunavanje točnih vrijednosti pokretljivosti  $\mu_{e,h}$  i koncentracije nosioca naboja  $n$ . Pokazali smo da je neproporcionalnost Hallove konstante i otpora uzrokovana promjenom razlike pokretljivosti šupljina i elektrona ( $\mu_h - \mu_e$ ), te odredili pokretljivosti i koncentracije  $n$  koje se po vrijednostima razlikuju za tri redova veličine u odnosu na uobičajene (najjednostavnije) procjene  $R_H = 1/ne$ . Nadalje, rezultati mjerenja na  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  pokazuju proporcionalnost razlike pokretljivosti ( $\mu_h - \mu_e$ ) s temperaturno ovisnim dijelom pokretljivosti oba nosioca naboja  $\Delta\mu_h(T)$  i  $\Delta\mu_e(T)$ , koja vrijedi u cijelom temperaturnom rasponu korištenom u ovom mjerenu. Drugim riječima, porast pokretljivosti u  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  uzrokuje i porast razlike pokretljivosti, a time i porast omjera Hallove konstante i otpora te porast magnetootpora.

Rezultati mjerenja otpora  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  u **a** smjeru pokazuju očekivano ponašanje s metal-izolator faznim prijelazom u stanje uređenog naboja ispod  $T_0 = 136$  K. Dobivena temperatura faznog prijelaza i vodljivost  $\sigma_a = 81.3$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> slažu se s vrijednostima iz literature [18, 19]. Iz ovisnosti otpora o temperaturi određena je i poluširina procjepa  $\Delta = (348 \pm 4)$  K.

Izmjerena ovisnost Hallove konstante o temperaturi u  $\alpha\text{-}(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  uspoređena je s izmjereno ovisnošću otpora o temperaturi te je uočena približna proporcionalnost. Za temperature iznad  $T_0$  uočeno je vrlo dobro slaganje izmjerenih vrijednosti Hallove konstante, a time i proračunatih vrijednosti koncentracije naboja s teorijski

predviđenim vrijednostima za metalnu fazu dobivenih iz vrijednosti parametara kristalne rešetke poznatih ih literature [20]. Isto teorijsko predviđanje (dobiveno iz [9]) pokazalo se približno dobro i u  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  na temperaturi od 265.2 K koja je ispod, ali još uvijek dovoljno blizu metal-izolator faznog prijelaza.

Primjećena je promjena predznaka Hallove konstante u  $\alpha$ -( $\text{BEDT-TTF}$ )<sub>2</sub>I<sub>3</sub> ispod  $T_0$  što ukazuje na veću pokretljivost elektrona spram pokretljivosti šupljina u izolatorskoj fazi. To ukazuje i na veću zakriviljenost disperzijske relacije u vodljivoj vrpcu spram zakriviljenosti u valentnoj vrpcu nakon otvaranja procjepa na fermijevom nivou.

## Literatura

- [1] Superconductors.org, (Svibanj 2007), Type 1 Superconductors, <http://superconductors.org/type1.htm>, 6.8.2014.
- [2] Lebed, A. G. The Physics of Organic Superconductors and Conductors. Berlin : Springer, 2008.
- [3] Basletić, M. Magnetootpor anizotropnog organskog vodiča  $(\text{TMTSF})_2\text{NO}_3$ . Diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1992.
- [4] Wosnitza, J. Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors. Berlin : Springer, 1996.
- [5] Manna, R. S. Thermal expansion studies on low-dimensional frustrated quantum magnets: the case of  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  and azurite. Doktorska disertacija. Frankfurt am Main: Johann Wolfgang Goethe University of Frankfurt am Main, 2012.
- [6] e-škola Hrvatskog fizikalnog društva, (24.5.1999), Magnetska levitacija/Supravodljivost, [http://eskola.hfd.hr/fiz\\_sva\\_stva/maglev/1010\\_sc.html](http://eskola.hfd.hr/fiz_sva_stva/maglev/1010_sc.html), 13.8.2014.
- [7] Lokshin, K. A.; Pavlov, D. A.; Putilin, S. N.; Antipov, E. V.; Sheptyakov, D. V.; Balagurov, A. M. Enhancement of  $T_c$  in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  by fluorination // Phys. Rev. B. Vol. 63, 6(2001), str. 064511.
- [8] Monteverde, M.; Acha, C.; Núñez-Regueiro, M.; Pavlov, D. A.; Lokshin, K. A.; Putilin, S. N.; Antipov, E. V. High-pressure effects in fluorinated  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  // Europhysics Letters. Vol. 72, 3(2005), str. 458.
- [9] Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; Saito, G.; Inokuchi, H. The crystal structure of  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  // Bulletin of the Chemical Society of Japan. Vol. 57, 7(1984), str. 2025-2026.
- [10] Basletić, M. Galvanomagnetska svojstva anizotropnog organskog vodiča  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . Doktorska disertacija. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2009.
- [11] Auban-Senzier, P.; Lenoir, C.; Batail, P.; Jérôme, D.; Tomić, S. Charge localization in organic conductors  $(\text{TM})_2\text{X}$ : The influence of anion ordering // The European Physical Journal B. Vol. 7, 4(1999), str. 529-532.
- [12] Tafra, E. Utjecaj promjene dimenzionalnosti na elektronska svojstva organskih i anorganskih materijala. Doktorska disertacija. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2009.

- [13] 1. Physikalisches Institut, (12.05.2013), Charge Order, [http://www.pi1.uni-stuttgart.de/forschung/organic/order/Charge\\_Order.html](http://www.pi1.uni-stuttgart.de/forschung/organic/order/Charge_Order.html), 28.8.2014.
- [14] Bennemann, K. H.; Ketterson, J. B. The Physics of Superconductors: Vol. II: Superconductivity in Nanostructures, High-Tc and Novel Superconductors, Organic Superconductors. Berlin : Springer, 2004.
- [15] Köhler, B.; Rose, E.; Dumm, M.; Untereiner, G.; Dressel, M. Comprehensive transport study of anisotropy and ordering phenomena in quasi-one-dimensional  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  salts ( $\text{X}=\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ) // Phys. Rev. B. Vol. 84, 3(2011), str. 035124.
- [16] Salameh, B.; Yasin, S.; Dumm, M.; Untereiner, G.; Montgomery, L.; Dressel, M. Spin dynamics of the organic linear chain compounds  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ , and SCN) // Phys. Rev. B. Vol. 83, 20(2011), str. 205126.
- [17] Tajima, N.; Nishio, Y.; Kajita K. Transport Phenomena in Multilayered Massless Dirac Fermion System  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  // Crystals. Vol. 2, 2(2012), str. 643-661.
- [18] Tajima, N.; Sugawara, S.; Tamura, M.; Nishio, Y.; Kajita K. Electronic Phases in an Organic Conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ : Ultra Narrow Gap Semiconductor, Superconductor, Metal, and Charge-Ordered Insulator // Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 75, 5(2006), str. 051010.
- [19] Bender, K.; Henning, I.; Schweitzer D. Synthesis, Structure and Physical Properties of a Two-Dimensional Organic Metal, Di[bis(ethylene-dithiolo)tetrathiofulvalene]triiodide,  $(\text{BEDT-TTF})^+2\text{I}_3^-$  // Mol.Cryst.Liq.Crist. Vol.108, (1984), str. 359-371.
- [20] Kakiuchi, T.; Wakabayashi, Y.; Sawa, H.; Takahashi, T.; Nakamura, T. Charge Ordering in  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  by Synchrotron X-ray Diffraction // Journal of the Physical Society of Japan. Vol.76, 11(2007), str. 113702
- [21] Monteverde, M.; Goerbig, M. O.; Auban-Senzier, P.; Navarin, F.; Henck, H.; Pasquier, C. R.; Mézière, C. and Batail, P.; Coexistence of Dirac and massive carriers in  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$  under hydrostatic pressure // Phys. Rev. B. Vol.87, 24(2013), str. 245110