

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Emil Tafra

**UTJECAJ PROMJENE DIMENZIONALNOSTI
NA ELEKTRONSKA SVOJSTVA ORGANSKIH
I ANORGANSKIH MATERIJALA**

Doktorska disertacija
predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2009.

Ova disertacija je izrađena u laboratorijima Instituta za fiziku i Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Bojane Hamzić u sklopu Sveučilišnoga poslijediplomskog studija prirodnih znanosti, polja fizika.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Doktorska disertacija

UTJECAJ PROMJENE DIMENZIONALNOSTI NA ELEKTRONSKA SVOJSTVA ORGANSKIH I ANORGANSKIH MATERIJALA

EMIL TAFRA

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Istraživali smo magnetotransportna svojstva (anizotropiju otpornosti, Hallov efekt i magnetootpor) za tri skupine sistema s različitim stupnjem anizotropije: organske (supra)-vodiče $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, kvazi-jednodimenzionalne kuprate sastava $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \leq x \leq 11.5$) te $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostrukture. U slučaju organskih materijala, dobiveni rezultati magnetotransportnih mjerena, koje smo analizirali u okviru teorija Fermijeve i Luttingerove tekućine pokazali su da postoji $2D \rightarrow 1D$ prijelaz unutar unificiranog faznog dijagrama, kako prelazimo iz $(\text{TMTSF})_2X$ serije u $(\text{TMTTF})_2X$ seriju. Osim toga smo dobili dodatne informacije o prijelazu uređenja naboja u $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ i prijelazu anionskog uređenja u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. Za kvazi-1D kuprate smo ustavili da je vrlo mala promjena u broju nosioca naboja na ljestvicama odgovorna za značajnu promjenu u otpornosti (od izolatorske do metalne) kako se povećava udio Ca. Uz to se za sastav $x = 11.5$ opaža kvalitativna sličnost s dvodimenzionalnim supravodljivim kupratima, unatoč tome što je unutar ravnina ljestvica prisutna značajna anizotropija za razliku od gotovo izotropnih CuO_2 ravnina. U slučaju heterostruktura smo pokazali da se sloj s velikom pokretljivošću elektrona proteže duboko u SrTiO_3 substrat, dokazali da je taj sloj trodimenzionalan i objasnili da prilikom rasta tankog filma LaAlO_3 nastaju kisikove vakancije, koje djeluju kao donor vrlo pokretljivih elektrona i procesom difuzije dospijevaju duboko u substrat.

(154 stranice, 59 slika, 1 tablica, 140 literaturnih navoda, jezik izvornika hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku, PMF - Fizički odsjek, Bijenička c. 32, Zagreb

Ključne riječi: organski vodiči, kvazi-1D kuprati, spinske ljestvice, transportna mjerena, Hallov efekt, velika pokretljivost

Mentor: Dr. sc. Bojana Hamzić, Institut za fiziku

Ocenjivači: Prof. dr. sc. Antonije Dulčić, Prirodoslovno-matematički fakultet

Dr. sc. Bojana Hamzić, Institut za fiziku

Prof. dr. sc. Aleksa Bjeliš, Prirodoslovno-matematički fakultet

Rad prihvaćen: 5. svibnja 2009.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

**INFLUENCE OF THE DIMENSIONALITY CHANGE ON ELECTRONIC
PROPERTIES OF ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS**

EMIL TAFRA

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics

We have investigated the magnetotransport properties (resistivity anisotropy, Hall effect and magnetoresistance) of three groups of systems with different degree of anisotropy: organic (super)conductors $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ and $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, quasi-onedimensional cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \leq x \leq 11.5$) and $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures. In the case of organic materials the results of magnetotransport measurements, which we have analyzed within the theories of Fermi liquid and Luttinger liquid, have shown that there is a $2\text{D} \rightarrow 1\text{D}$ transition within the unified phase diagram, as we cross from the $(\text{TMTSF})_2X$ series to the $(\text{TMTTF})_2X$ series. In addition, we have obtained additional information on the charge ordering transition in $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ and anion ordering transition in $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. For quasi-1D cuprates we have found that a minor change in the number of carriers on the ladders is responsible for a pronounced change in resistivity (from insulating to metallic) with Ca substitution. Also for the $x = 11.5$ compound we have found a qualitative similarity with the two-dimensional superconducting cuprates, despite the fact that there is a considerable anisotropy within the ladder planes, while the CuO_2 planes are almost isotropic. In the case of heterostructures, we have shown that the layer with high-mobility electrons extends deep into the SrTiO_3 substrate, we have proved that this layer is three-dimensional, and we have explained that during a thin LaAlO_3 film growth oxygen vacancies incur, which act as a donor of high-mobility electrons and get deep the substrate by diffusion.

(154 pages, 59 figures, 1 table, 140 references, original in Croatian)

Thesis deposited in The Central Library for Physics, Bijenička c. 32, Zagreb

Keywords: organic conductors, quasi-1D cuprates, spin ladders, transport measurements, Hall effect, high-mobility

Supervisor: Dr. Bojana Hamzić, Institute of Physics

Reviewers: Prof. Antonije Dulčić, Faculty of Science

Dr. Bojana Hamzić, Institute of Physics

Prof. Aleksa Bjeliš, Faculty of Science

Thesis accepted: May 5th 2009

Zahvaljujem...

Voditeljici dr. sc. Bojani Hamzić na idejama, prijedlozima, prenesenom znanju i svesrdnoj pomoći u izradi ove disertacije, te na iznimnoj strpljivosti i ohrabrujućem optimizmu.

Prof. dr. sc. Amiru Hamziću i doc. dr. sc. Mariu Basletiću na velikoj pomoći pri eksperimentalnom radu, korisnim sugestijama i kritikama, prenesenom znanju i stalnoj podršci u dosadašnjem znanstvenom radu.

Dr. sc. T. Vuletiću, dr. sc. S. Tomić i T. Ivecu s Instituta za fiziku na znanju i iskustvima s kvazi-1D kupratima.

Dr. G. Herranzu i ostalim članovima tima s Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, Palaiseau, Francuska, koji su nas uključili u istraživanja LaAlO₃/SrTiO₃ heterostruktura. Gràcies Gervasi.

Prof. M. Dresselu s 1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Njemačka i njegovim suradnicima na uzorcima organskih vodiča i kvazi-1D kuprata.

M. Glogovšeku i S. Katalinić, jer je dio ovdje prezentiranih eksperimentalnih rezultata dobivenih na kvazi-1D kupratima i LaAlO₃/SrTiO₃ heterostrukturama, načinjen u suradnji s njima u okviru njihovih diplomskih radova.

Djelatnicima Fizičkog odsjeka PMF-a i Instituta za fiziku za brojne oblike suradnje, dijeljenje znanja i širenje spoznaja kroz diskusije, omogućavanje tehničkih uvjeta za izvođenje eksperimenata i trenutke provedene u smijehu i veselju.

Ministarstvu znanosti obrazovanja i sporta Republike Hrvatske, za finacijsku potporu u okviru znanstvenog projekta br. 119-1191458-1023.

Mojoj Dragani na istinskom razumijevanju i bezrezervnoj podršci, te na širenju vidika. Želim zahvaliti roditeljima Mirjani i Brunu na svemu što su me naučili i na svemu što su mi pružili. Također zahvaljujem punici Jadranki i puncu Milanu na podršci i optimizmu.

Emil Tafra
Zagreb, svibanj 2009.

Ja sam među onima koji misle da znanost ima veliku ljepotu. Znanstvenik u svom laboratoriju nije samo tehničar: on je također i dijete stavljen pred prirodne fenomene koji ga impresioniraju poput bajke.

Marie Curie

Sadržaj

1 Uvod	7
1.1 Organski vodiči – $(TM)_2X$	11
1.1.1 Struktura i elektronska svojstva $(TM)_2X$ spojeva . . .	11
1.1.2 Lokalizacija i uređenje naboja u $(TMTTF)_2X$ spojevima	19
1.1.3 Anionsko uređenje	21
1.2 Kvazi 1D kuprati – $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$	22
1.2.1 Struktura i elektronska svojstva $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeva	22
1.2.2 Raspodjela šupljina u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevima .	27
1.3 $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterostrukture	31
1.3.1 Osnovna svojstva $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterostuktura . .	32
2 Teorijski modeli	35
2.1 Magnetotransportna svojstva u standarnoj slici Fermijeve tekućine	35
2.1.1 Poluklasični model za trodimenzionalne vodiče	35
2.1.2 Poluklasični model za kvazi-jednodimenzionalne vodiče	42
2.2 Strogo 1D slučaj – Luttingerova tekućina	48
2.2.1 Električna vodljivost	50
2.2.2 Hallov efekt	53
2.3 Specifična magnetotransportna svojstva HTC supravodiča . .	56

3 Eksperimentalne tehnike	59
3.1 Priprema i geometrija uzoraka	59
3.1.1 Organski vodiči	59
3.1.2 Kvazi-1D kuprati	62
3.1.3 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostukture	63
3.2 Eksperimentalni uređaj	65
3.3 Mjerenje električnog otpora, Hallovog otpora i magnetootpora	66
4 Rezultati istraživanja organskih vodiča – $(\text{TM})_2X$	71
4.1 Eksperimentalni rezultati	71
4.1.1 Električna otpornost	71
4.1.2 Hallov efekt	73
4.1.3 Magnetootpor	75
4.2 Diskusija rezultata	77
4.2.1 Ovisnost otpornosti o temperaturi – usporedba s predviđanjima FT i LT teorija	77
4.2.2 Smanjenje efektivnog broja nosioca naboja u $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ u odnosu na $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$	83
4.2.3 Uređenje naboja u $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ i anionsko uređenje u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$	86
5 Rezultati istraživanja kvazi-1D kuprata – $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	91
5.1 Eksperimentalni rezultati	91
5.1.1 Električna otpornost	91
5.1.2 Hallov efekt	94
5.2 Diskusija rezultata	97
5.2.1 Električna otpornost – od izolatora do kvazi-1D metala	97
5.2.2 Određivanje efektivnog broja nosioca naboja	98
5.2.3 Specifično ponašanje $\rho_c(T)$, $\rho_a(T)$ i $R_H(T)$ za $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	102

6 Rezultati istraživanja LaAlO₃/SrTiO₃ heterostruktura	109
6.1 Rezultati mjerena otpora, Hallovog otpora i magnetootpora .	109
6.2 Porijeklo elektrona s velikom pokretnjivošću	116
7 Zaključak	123

Poglavlje 1

Uvod

Proučavanje fizikalnih svojstava sistema sa jakim interakcijama jedno je od najvažnijih područja istraživanja u fizici čvrstog stanja. Elektronske korelacije postaju još važnije u sistemima sa reduciranom dimenzionalnošću, kao što su kvazi-jednodimenzionalni organski vodiči i materijali nekih okсида prijelaznih metala građenih od ljestvica i lanaca. Ovi sistemi pokazuju vrlo bogate fazne dijagrame s različitim osnovnim stanjima koja su međusobno u kompeticiji, a ovise o promjeni elektronske gustoće stanja, vanjskom tlaku, temperaturi i/ili magnetskom polju. Zbog postojanja vrlo osjetljivog odnosa između elektronskih i strukturnih svojstava, modifikacijom strukturalnih svojstava (kemijski slični spojevi u kojima se jedne molekule zamjenjuju drugima) moguće je istraživati njihov utjecaj na elektronska svojstva (anizotropiju vodljivosti, metal-izolator prijelaze, fenomene uređenja, supravodljivost, antiferomagnetizam). Na taj način neki sistemi mogu postati model-sistemi za istraživanja fundamentalnih svojstava, kao što su to elektronske korelaciјe, teorija Fermijeve i Luttingerove tekućine, fazni prijelazi, osnovna stanja slomljene simetrije itd. U tom smislu će u ovoj disertaciji biti predstavljena istraživanja koja obuhvaćaju kvazi-jednodimenzionalne organske vodiče $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, kvazi-jednodimenzionalne ku-prate $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \geq x \geq 11.5$) i $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostrukture.

Kvazi-jednodimenzionalni (kvazi-1D) organski vodiči su nastali sedamdesetih godina prošlog stoljeća u sklopu istraživanja supravodljivosti i nastojanja da se temperatura supravodljivog prijelaza (T_c) što više približi sobnoj temperaturi [1]. 1964. godine W. A. Little [2] u svom je teorijskom radu pre-

dudio mogućnost pojave supravodljivosti u anizotropnim organskim materijalima, koja bi opstala čak i na vrlo visokim temperaturama. Njegova ideja bazira se na eksitonskom mehanizmu za Cooperovo sparivanje, koje bi se moglo ostvariti u organskim vodičima sastavljenim od dugačkih polimernih lanaca i polarizabilnih molekula u bočnim lancima.

Na tragu Littleove ideje sintetiziran je prvi organski vodič TTF-TCNQ (*tetratiofulvalinium - tetracyanoquinodimethane*) 1973. godine. Taj spoj je sastavljen od lanaca planarnih molekula donora (TTF) i akceptora (TCNQ) te pokazuje vodljivost metalnog tipa za $T > 54\text{ K}$ [3]. Molekule se u lance slažu jedna iznad druge. Kako su elektronske π orbitale usmjerene okomito na ravninu molekule, to omogućuje dobro prekrivanje orbitala u smjeru lanca i znatno slabije između lanaca, što uzrokuje veliku anizotropiju u vodljivosti. Izborom različitih molekula donora i akceptora dobiven je čitav niz takvih vodiča sa srodnim ponašanjem, no gotovo su svi na niskim temperaturama bili izolatori.

1979. godine sintetizirana je nova skupina spojeva bazirana na TMTSF (*tetrametiltetraselenfulvalen*) molekuli i anorganskom anionu: $(\text{TMTSF})_2X$, gdje X označava razne anione, centrosimetrične: PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , TaF_6^- , i necentrosimetrične: ClO_4^- , ReO_4^- , NO_3^- , BF_4^- . Svi navedeni spojevi, koji se inače nazivaju i Bechgaardove soli, su pokazali metalnu vodljivost na visokim temperaturama i svi [osim $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$] na niskim temperaturama i atmosferskom tlaku prelaze u izolatorsko osnovno stanje u rasponu od 180 K za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ do 12 K za $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, u kojem je 1980. godine otkrivena supravodljivost na $T_c \approx 1.2\text{ K}$, pri tlaku od 9 kbara [4]. Sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća sintetizirana je familija spojeva baziranih na TMTTF molekuli, u kojoj je atom selena zamijenjen atomom sumpora: $(\text{TMTTF})_2X$, koji se nazivaju i Fabreove soli, a izostrukturalni su Bechgaardovim solima. Te dvije familije zajedno čine $(\text{TM})_2X$ spojeve i formiraju unificirani fazni dijagram u kojem će biti više riječi u odjeljku 1.1.1. $(\text{TM})_2X$ spojevi osim supravodljivosti, mogu imati i niz drugih osnovnih stanja i takvo bogatstvo faza ih čini izuzetno zanimljivim za istraživanje, tako da su prerasli ulogu samo još jednog kandidata za visokotemperaturnu supravodljivost i istraživanja njihovih svojstava traju već 30 godina [1, 5].

1986. g. Bednorz i Müller [6] su otkrili supravodljivost u La-Ba-Cu-O sistemu s temperaturom supravodljivog prijelaza $T_c \sim 30\text{ K}$ i time otvorili novo

poglavlje u istraživanju supravodljivosti i stvorili novu klasu materijala – visokotemperaturne supravodljive kuprate (HTC) [7]. Zamjenom barija stroničjem sintetiziran je supravodič $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ s $T_c \sim 40$ K, a već slijedeće godine otkriven je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ kojem temperatura supravodljivog prijelaza iznosi 92 K [8]. Najviša postignuta temperatura supravodljivog prijelaza u obitelji HTC (i inače), opažena je kod spoja $(\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ i iznosi $T_c = 138$ K [9].

Glavna značajka HTC supravodiča su CuO_2 ravnine u kojima je vodljivost gotovo izotropna, ali postoji velika anizotropija vodljivosti u odnosu na smjer okomit na ravine, što ovim spojevima daje dvodimenzionalan (2D) karakter [7]. Drugi slojevi, čiji se sastav razlikuje u različitim spojevima, predstavljaju skladišta naboja kojim se dopiraju CuO_2 ravnine. Druga značajka HTC supravodiča je pojava antiferomagnetskog (AFM) uređenja na niskim temperaturama u poddopiranom režimu u kojem nema slobodnih nosioca naboja u CuO_2 ravninama. Kao posljedica dopiranja nestaje AFM uređenje i pojavljuje se supravodljivost, a vrijednost T_c raste s porastom dopiranja do maksimalne vrijednosti koja odgovara optimalnom dopiranju za dani spoj, nakon čega vrijednost T_c opada s dalnjim dopiranjem.

Mikroskopski mehanizam koji dovodi do pojave supravodljivosti u HTC spojevima još uvijek nije razjašnjen, a postoje prijepori i o nekim drugim osobinama kao što su pojava pseudo-procjepa ili neobična magnetotransportna svojstva u normalnom stanju (opširnije u odjeljku 2.3). Kao poligon za ispitivanje različitih koncepata vezanih uz fiziku HTC-a, sintetizirani su materijali u kojima su ioni složeni u strukturu koja ima oblik ljestvica [10]. Te ljestvice općenito mogu biti sastavljene od n paralelnih lanaca, no istraživanja su najviše koncentrirana na slučaj $n = 2$. Najpoznatija obitelj spojeva s tom geometrijom su kvazi-1D kuprati, općenitog sastava: $X_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($X = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Y}, \dots$), koji osim ljestvica u svojoj strukturi imaju i zasebne lance [10, 11]. Dvije neovisne grupe [12, 13] prve su 1988. godine sintetizirale $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ monokristale i objasnile njihovu strukturu, a 1996. godine otkrivena je supravodljivost u $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ pod tlakom od 3 GPa s $T_c = 12$ K [14], što je bilo ranije teoretski predviđeno [15]. Ovo su prvi supravodljivi kuprati, koji ne sadrže CuO_2 ravnine već supravodljivost nastaje u ravninama ljestvicama.

Postoji nekoliko sličnosti $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ obitelji i HTC-a: pojava su-

pravodljivosti u sistemu dopiranom šupljinama (u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ doduše tek pod tlakom); energetski procjep u spinskom sektoru, koji je teorijski predviđen i opažen u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (opširnije u odjeljku 1.2.1), ima sličnosti s pseudo-procjepom u HTC materijalima; linearna ovisnost otpornosti o temperaturi opažena je za $x > 11$ u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, a to je karakteristika optimalno dopiranih HTC-a (opširnije odjeljak 2.3). Najbitnija razlika HTC-a i $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ je u tome što postoji anizotropija vodljivosti u ljestvicama, koja $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojevima daje kvazi-1D karakter, što je i bila želja teoretičara, zbog mogućnosti primjene određenih metoda računanja koje dobro rade u 1D sistemu, a gube preciznost u 2D sistemu [10].

$\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) heterostrukture spadaju u novo područje fizike čvrstog stanja – spintroniku. Kao što se klasična elektronika bazira na činjenici da elektron ima naboj, te se stoga može kontrolirati njegovo gibanje, spintronika koristi spin elektrona kao svojstvo koje omogućuje kontrolu njegovog gibanja. Otkriće gigantskog magnetootpora (GMR) u višeslojnim strukturama sastavljenim od metalnih feromagnetskih i nemagnetskih slojeva [16] 1988. godine prvo je pokazalo put kako se može efikasno kontrolirati gibanje elektrona djelujući na njegov spin preko orijentacije magnetizacije. Nakon otkrića GMR-a, rane godine spintronike obilježio je i tunelirajući magnetootpor (TMR) [17] višeslojnih struktura sastavljenih od metalnih feromagnetskih i izolatorskih nemagnetskih slojeva. Oba efekta su našla primjenu u novim tehnologijama kao što su magnetootporne glave za čitanje u tvrdim diskovima, senzori za otkrivanje magnetskog polja, nove generacije postojanih magnetskih memorija (MRAM). Značaj spintronike posebno je istaknut i dodjelom Nobelove nagrade za fiziku 2007. godine za otkriće GMR efekta.

Nova nastojanja u spintronici idu prema kombiniranju feromagneta i poluvodiča s ciljem da se naponom vrata modulira spinski polarizirani transport kroz spintronički element što bi bila spintronička realizacija FET-a (eng. *field-effect transistor*) [18]. Istraživanja koja su išla u tom smjeru dovela su, među ostalim, i do proučavanja oksidnih heterostruktura baziranih na supstratu od SrTiO_3 , kod kojih je otkrivena velika pokretljivost nosioca naboja [19].

Ova je disertacija organizirana na slijedeći način: u ovom (uvodnom)

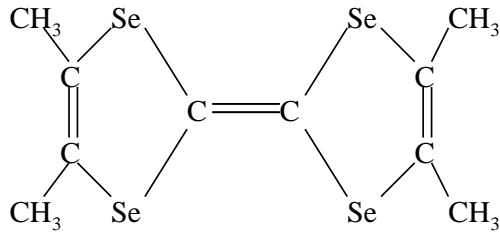
poglavlju opisani su struktura i elektronska svojstva $(TM)_2X$ i $Sr_{14-x}Ca_x-Cu_{24}O_{41}$ spojeva te $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterostruktura, kao i najvažniji eksperimentalni rezultati na tim spojevima koji su prethodili temi ovog rada. U poglavlju 2. izložena je teorijska pozadina: izračun elemenata tenzora magnetootpornosti u poluklasičnom modelu za 3D i 1D slučaj, specifičnosti transportnih svojstava u slici 1D Luttingerove tekućine i specifičnosti magnetotransportnih svojstava za HTC supravodiče. U poglavlju 3. opisane su eksperimentalne tehnike koje su korištene: mjerjenje električnog otpora, Hallovog otpora i magnetootpora, kao i metode pripreme te geometrija uzoraka. U poglavlju 4. izneseni su eksperimentalni rezultati i diskusija za $(TMTSF)_2ReO_4$ i $(TMTTF)_2AsF_6$: mjerjenja ovisnosti otpornosti i Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$ i $(TMTTF)_2AsF_6$, te normaliziranog magnetootpora za $(TMTSF)_2ReO_4$. Uz korištenje tih rezultata diskutirana je primjenjivost slike Fermijeve tekućine odnosno Luttingerove tekućine na transportna svojstva $(TM)_2X$ spojeva te je predložen odgovor o postojanju 2D-1D prijelaza unutar unificiranog faznog dijagrama $(TM)_2X$ spojeva. Također je diskutiran utjecaj anionskog uređenja u $(TMTSF)_2-ReO_4$ i uređenja naboja u $(TMTTF)_2AsF_6$ na transportna svojstva. U poglavlju 5. izneseni su eksperimentalni rezultati i diskusija za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}-O_{41}$ spojeve: mjerjenja ovisnosti otpornosti i Hallovog koeficijenta o temperaturi za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ obitelj spojeva ($x = 0, 3, 9$ i 11.5). Uz korištenje tih rezultata diskutiran je efektivni broj nosioca naboja i njegova promjena s udjelom kalcija. Također su diskutirana specifična transportna svojstva za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$, koja imaju sličnosti s transportnim svojstvima karakterističnim za HTC supravodiče. U poglavlju 6 su izneseni eksperimentalni rezultati i diskusija za $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterostrukturu. Rezultati mjerjenja Hallovog efekta i magnetootpora su omogućili određivanje debljine sloja vrlo pokretljivih elektrona i dokazali da je taj sloj trodimenzionalan. Također je objašnjeno porijeklo elektrona s velikom pokretljivošću.

1.1 Organski vodiči – $(TM)_2X$

1.1.1 Struktura i elektronska svojstva $(TM)_2X$ spojeva

Na slici 1.1 prikazana je strukturalna formula TMTSF molekule. Struktura TMTTF molekule je ista, samo što se na mjestu atoma selena nalaze atomi

sumpora. Planarne organske molekule se slažu u lance u cik-cak liniji duž **a** smjera, koji je okomit na ravninu molekula, a u mjestu između lanaca se slažu anioni, što je prikazano na slici 1.2. Kristalna struktura $(\text{TM})_2X$ spojeva je triklinska (slika 1.3) i jedini element simetrije je centar inverzije gdje je smješten anion X . Triklinska struktura se često zanemaruje i vektori kristalne rešetke **a**, **b** i **c** se zamjenjuju trojkom ortogonalnih vektora **a**, **b'** i **c***. Vektor **c*** je projekcija vektora **c** na okomicu na ravninu koju razapinju vektori **a** i **b**, a vektor **b'** je projekcija vektora **b** na okomicu povučenu na vektor **a**, a koja se nalazi u ravni koju razapinju vektori **a** i **b**.



Slika 1.1: Strukturalna formula TMTSF molekule

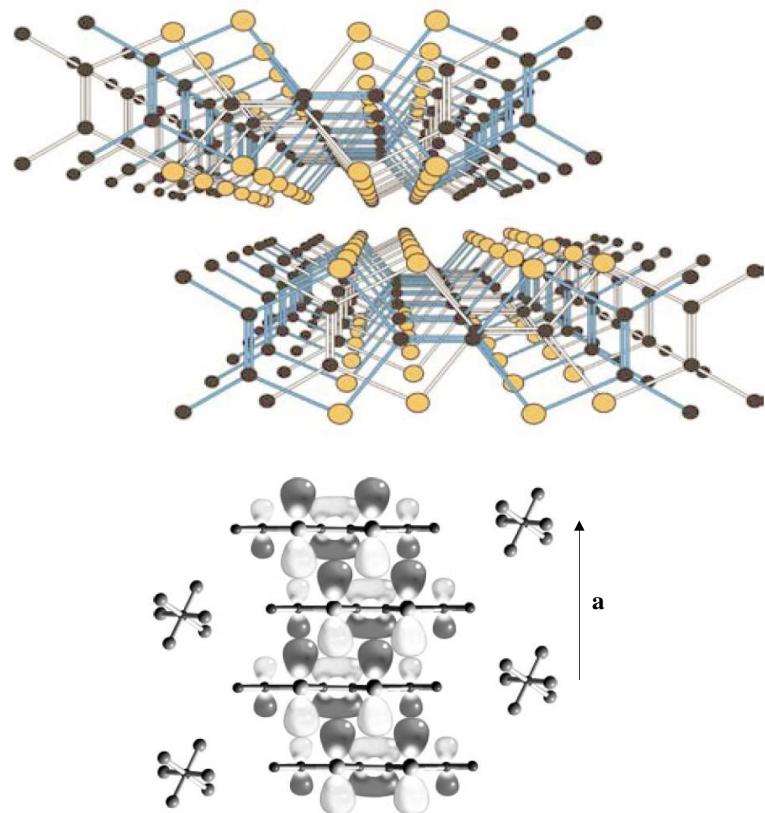
Kristalna struktura prikazana na slici 1.2, uzrokuje veliku anizotropiju u električnoj vodljivosti. TMTSF (TMTTF) molekule se slažu u lance okomito na ravninu molekule. To omogućuje dobro prekrivanje π elektronskih orbitala i uzrokuje dobru vodljivost u **a** smjeru. Prekrivanje u **b** smjeru je slabije, jer su udaljenosti među lancima puno veće od udaljenosti unutar lanca. Stoga je vodljivost u **b** smjeru puno lošija. U **c** smjeru se između organskih molekula nalaze i anioni, što još dodatno smanjuje prekrivanje i vodljivost. Tipične vrijednosti omjera električnih vodljivosti na sobnoj temperaturi su [5]:

$$\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 500 : 10 : 0.02 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1} \quad (1.1)$$

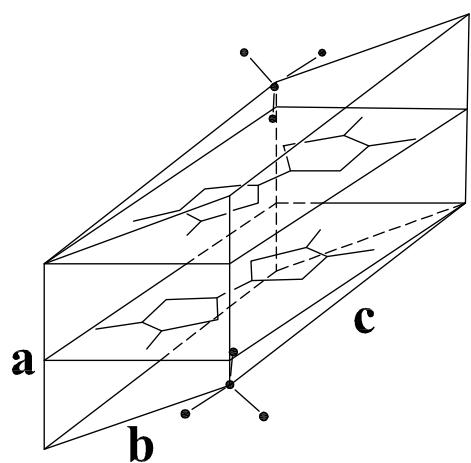
U aproksimaciji čvrste veze [20, 21], u najjednostavnijem modelu doprinos svih transfer integrala (t) moguće je izraziti preko transfer integrala u smjeru kristalografskih osi (t_a , t_b i t_c). Tada se energija elektrona može izraziti preko disperzijske relacije [22]:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_0 - 2t_a \cos \frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) - 2t_b \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}) - 2t_c \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{c}) \quad (1.2)$$

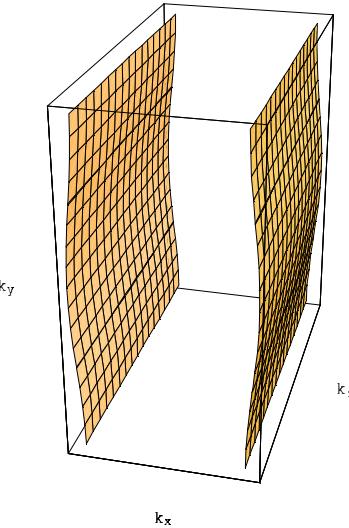
gdje je \mathbf{k} valni vektor elektrona (**a**, **b** i **c** su vektori kristalne rešetke). Tipične



Slika 1.2: Kristalna struktura $(TM)_2X$ spojeva; **gore:** u ravnini okomitoj na os slaganja u lance; **dolje:** duž osi slaganja u lance.



Slika 1.3: Triclinička struktura $(TM)_2X$ spojeva.



Slika 1.4: Shematski prikaz Fermijeve plohe.

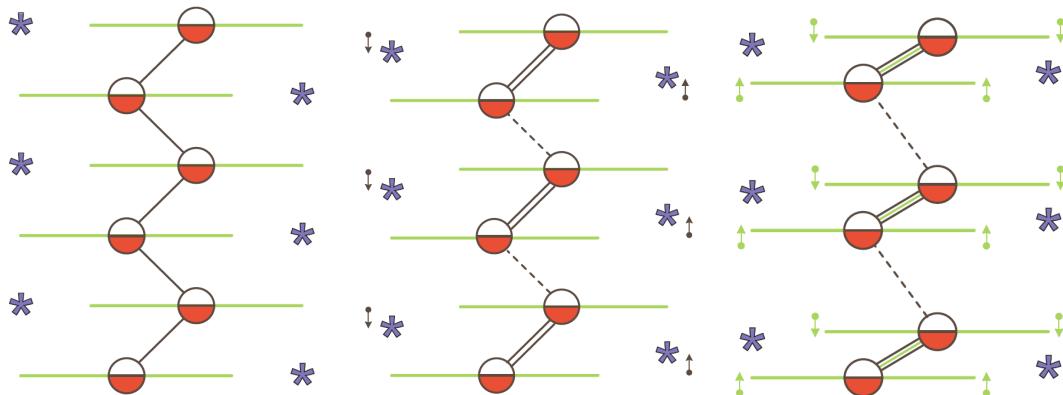
vrijednosti omjera transfer integrala su [5, 22]:

$$t_a : t_b : t_c = 300 : 20 : 1 \text{ meV} \quad (1.3)$$

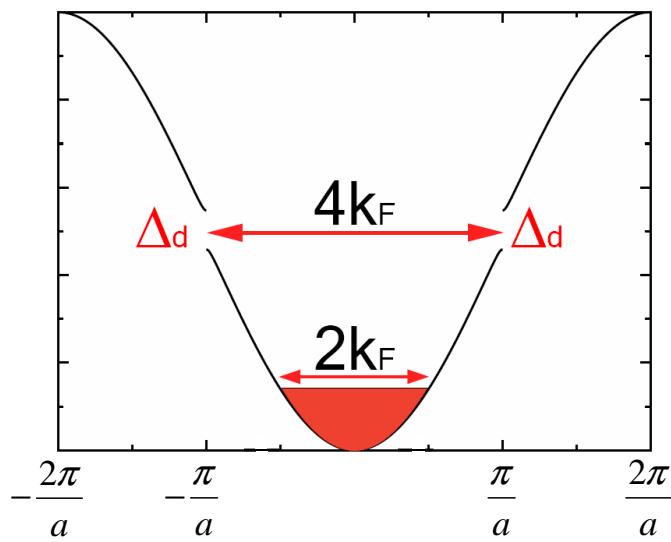
Disperzijska relacija (1.2) opisuje vrlo anizotropnu Fermijevu plohu prikazanu na slici 1.4, koja ipak odstupa od strogog 1D režima, jer postoje bočna ispuštanja, koja su posljedica činjenice da se t_b ne može zanemariti u odnosu na t_a . Zbog toga $(\text{TM})_2X$ spojeve nazivamo kvazi-1D vodičima.

Vodljiva vrpca $(\text{TM})_2X$ spojeva je tri četvrtine popunjena, odnosno četvrt-popunjena u slici šupljina. No anioni leže malo iznad ili ispod ravnine organske molekule što uzrokuje dimerizaciju intermolekularnih udaljenosti (slika 1.5) i otvaranje dimerizacijskog energetskog procjepa Δ_d , uslijed čega se vodljiva vrpca efektivno cijepa na dvije od kojih je gornja prazna, a donja polu-popunjena (slika 1.6). To znači da je vodljiva vrpca $(\text{TM})_2X$ spojeva polu-popunjena, no kako dimerizacijski procjep nije velik u odnosu na širinu vrpce ($4t_a/\Delta_d \sim 30$ [22]), ponekad se može i zanemariti. U $(\text{TM})_2X$ spojevima se zbog toga često govori u terminima efekata četvrt-popunjenoosti i efekata polu-popunjenoosti.

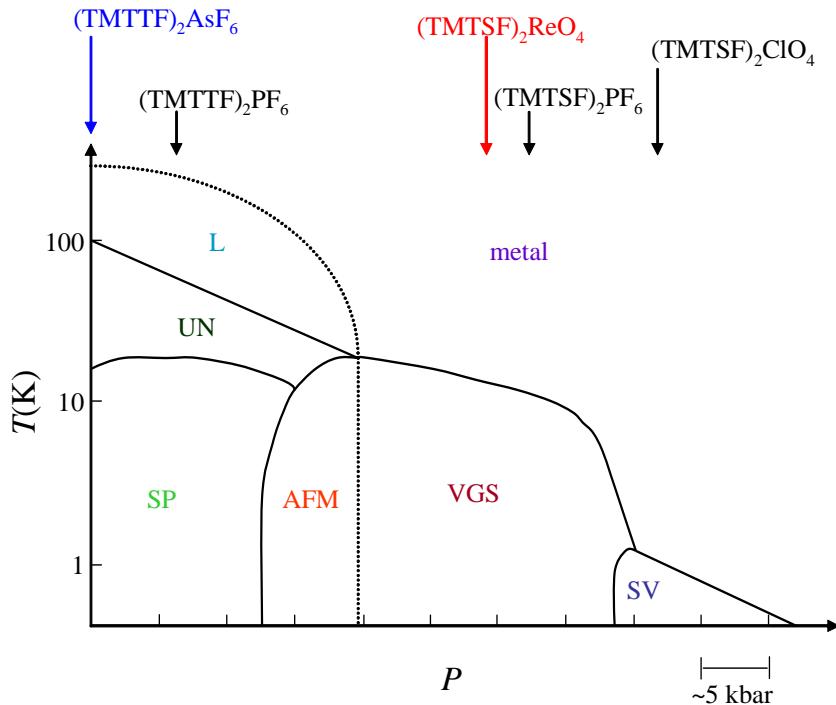
$(\text{TMTSF})_2X$ i $(\text{TMTTF})_2X$ spojevi zajedno sačinjavaju unificirani fazni dijagram prikazan na slici 1.7, na kojem su označena razna stanja opažena u $(\text{TM})_2X$ spojevima: metalno stanje, supravodljivo stanje (SV), stanje



Slika 1.5: Dimerizacija u $(TM)_2X$ spojevima: lijeva slika prikazuje stanje bez dimerizacije, srednja pokazuje pomak aniona, a desna pomak TM molekula. Polupopunjeni krugovi označavaju pola elektrona (šupljine) po jednoj TM molekuli. Preuzeto iz [23].



Slika 1.6: Struktura vrpce u $(TM)_2X$ spojevima s dimerizacijom.



Slika 1.7: Unificirani fazni dijagram $(TM)_2X$ spojeva. L označava lokalizaciju naboja, UN uređenja naboja, SP spin-Peierls stanje, AFM antiferomagnetizam, VGS val gustoće spina, SV supravodljivost, preuzeto iz [24]. $(TMTSF)_2ReO_4$ samo po stupnju anizotropije zauzima označenu poziciju.

vala gustoće spina (VGS), antiferomagnetsko stanje (AFM), lokalizacija naboja (L), stanje uređenog naboja (UN) i spin-Peierlsovo stanje (SP). Na slici 1.7 su označeni i položaji koje navedeni $(TM)_2X$ spojevi zauzimaju pri atmosferskom tlaku, dok se primjenom vanjskog tlaka ‘pomiču’ na desno. Primjena vanjskog tlaka dovodi do približavanja TM molekula u kristalu, a sličan efekt izaziva i zamjena aniona drugim, manjim anionom. Zbog toga je moguće primjenom vanjskog tlaka dovesti neki $(TM)_2X$ spoj na ono mjesto u faznom dijagramu koje neki drugi $(TM)_2X$ spoj zauzima pri atmosferskom tlaku. Osim stanja navedenih u dijagramu 1.7, u spojevima s necentrosimetričnim anionima (npr. ReO_4^-) opažamo i stanje anionskog uređenja, što nije obuhvaćeno ovim faznim dijagrom i bit će objašnjeno kasnije (odjeljak 1.1.3).

Na slici 1.7 uočava se jasna podjela između $(TMTTF)_2X$ spojeva koji se nalaze na lijevoj strani dijagraama i $(TMTSF)_2X$ spojeva koji se nalaze

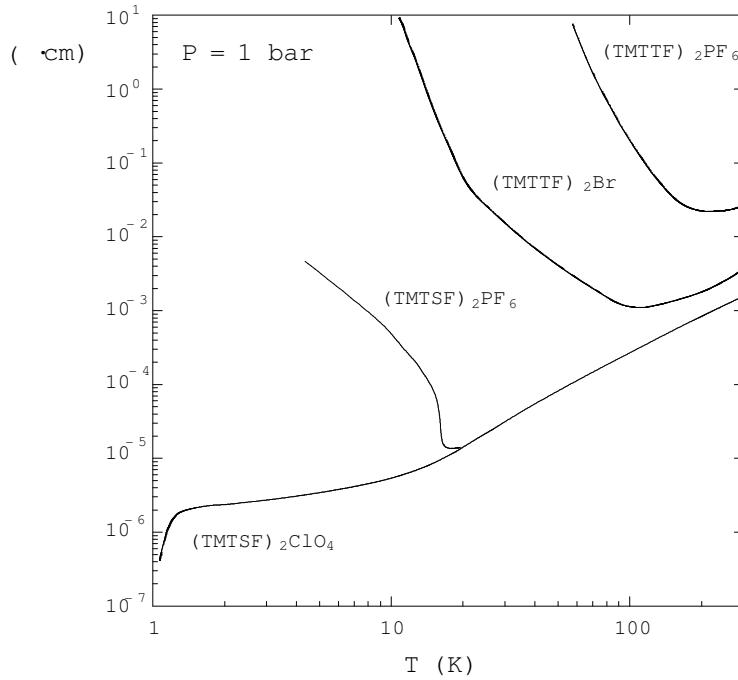
na desnoj strani dijagrama. Razlog tome leži u činjenici što je u spojevima iz $(TMTTF)_2X$ serije omjer transfer integrala veći nego u $(TMTSF)_2X$ seriji, što se vidi u tablici 1.1, pa $(TMTTF)_2X$ spojeve možemo smatrati više anizotropnim. Općenito se pomicanjem s desna na lijevo u faznom dijagramu smanjuje vezanje između lanaca (t_b) i povećava anizotropija. Osim toga, u $(TMTTF)_2X$ spojevima je širina vrpce manja nego u $(TMTSF)_2X$ spojevima, zbog čega su u $(TMTTF)_2X$ spojevima jače izraženi efekti dimerizacije.

<i>spoj</i>	t_a (meV)	t_b (meV)	t_a/t_b
$(TMTTF)_2X$ (prosjek)	220	10.7	21
$(TMTSF)_2\text{ReO}_4$	364	19.7	18
$(TMTSF)_2\text{PF}_6$	365	26.2	14

Tablica 1.1: *Vrijednosti transfer integrala nekih $(TM)_2X$ spojeva. Preuzeto iz [22].*

Na slici 1.8 prikazana je ovisnost otpornosti o temperaturi za neke $(TM)_2X$ spojeve u smjeru najveće vodljivosti (**a**) pri atmosferskom tlaku. Kao što se vidi na slici 1.8, svi prikazani spojevi pokazuju metalni tip ovisnosti otpornosti na visokim temperaturama, dok sa snižavanjem temperature prelaze u različita izolatorska stanja, koja su određena položajem danog spoja u faznom dijagramu 1.7. Jedino $(TMTSF)_2\text{ClO}_4$ postaje supravodljiv na vrlo niskim temperaturama pri atmosferskom tlaku. Također se može uočiti da je iznos otpornosti na sobnoj temperaturi veći za $(TMTTF)_2X$ seriju (tipična vrijednost vodljivosti: $\sigma_a \approx 50 \Omega\text{cm}$) nego za $(TMTSF)_2X$ seriju (tipična vrijednost vodljivosti: $\sigma_a \approx 500 \Omega\text{cm}$).

Većina niskotemperaturnih svojstava $(TM)_2X$ spojeva dosta je dobro objašnjena u skladu s teorijom Fermijeve tekućine (FT) [5], no priroda visokotemperaturne faze (označene kao metalno stanje na slici 1.7) nije još u potpunosti razjašnjena. Rezultati mjerena optičke vodljivosti [26, 27] interpretirani su kao jak dokaz ponasanja koje nije u skladu s FT teorijom, koja vrijedi za 3D metale, već sa teorijom Luttingerove tekućine (LT), koja opisuje strogo 1D interagirajući elektronski plin (što će biti detaljnije objašnjeno u poglavljju 2). S druge strane, rezultati mjerena transportnih svojstava i magnetske susceptibilnosti interpretirani su na različite načine: neki u skladu s LT teorijom [28, 29], a neki u skladu s FT teorijom [30, 31].



Slika 1.8: Ovisnost otpornosti o temperaturi za neke $(TM)_2X$ spojeve u smjeru. Preuzeto iz [25].

U sklopu te diskusije dvije grupe su napravile mjerena Hallovog efekta na $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [32, 33] u dvije različite geometrije i rezultati su interpretirani na dva različita načina: rezultati grupe [32] u sklopu FT teorije, a rezultati grupe [33] u sklopu LT teorije. Pitanje primjenjivosti FT i LT teorija na $(TM)_2X$ spojeve ostaje dakle otvoreno, zbog čega smo izvršili mjerena magnetotransportnih svojstava spojeva $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, što će biti prezentirano u poglavlju 4. Kao što se vidi na slici 1.7, spoj $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, koji je proučavan u ref. [32] i [33], nalazi se na desnoj strani faznog dijagrama. Mi smo izabrali $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$, koje je član iste serije $[(\text{TMTSF})_2X]$, ali je više anizotropan od $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (slika 1.7 i tablica 1.1), te $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, koji se nalazi krajnje lijevo u faznom dijagramu i još je anizotropniji. Cilj tog istraživanja je pokušati naći 2D-1D prijelaz unutar faznog dijagrama $(TM)_2X$ spojeva.

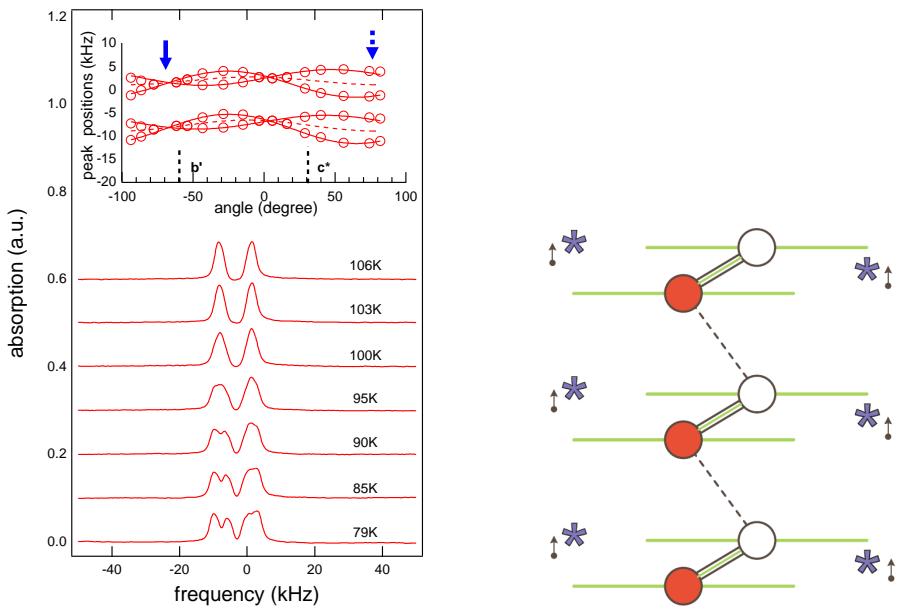
1.1.2 Lokalizacija i uređenje naboja u $(TMTTF)_2X$ spojevima

Krajnje lijevo u faznom dijagramu (slika 1.7) nalaze se $(TMTTF)_2X$ spojevi. Oni snižavanjem temperature prelaze iz metalnog stanja, kroz postepenu lokalizaciju naboja u stanje uređenog naboja, a na najnižim temperaturama u spin-Peierlsovo stanje.

Na krivulji ovisnosti otpornosti o temperaturi (slika 1.8) kod $(TMTTF)_2X$ spojeva uočava se širok minimum na temperaturi T_ρ [34], koji je posljedica postepene lokalizacije naboja. Objasnjenje za tu pojavu se može naći u naglašenim 1D svojstvima i komenzurabilnom popunjenu vodljive vrpce. Naime, komenzurabilno popunjeno vodljive vrpce (polupuna, četvrtpuna, ...) otvara dodatni kanal za raspršenje između dvije strane Fermijeve plohe, jer su tada mogući umklapp procesi u kojima se dio promjene impulsa pri elektron-elektron raspršenju predaje kristalnoj rešetci. U slučaju polu (četvrt)-popunjena, dva (četiri) elektrona se rasprše s jedne na drugu stranu Fermijeve plohe, predajući pritom razliku impulsa kristalnoj rešetci. Ti procesi dovode do toga da sistem prelazi iz metalnog stanja u stanje Mottovog izolatora s energetskim procjepom u sektoru naboja ($\Delta_\rho \sim T_\rho$), dok se u spinskom sektoru ne pojavljuje procjep [35]. El-el umklapp raspršenje je od velike važnosti unutar faznog dijagrama $(TM)_2X$ spojeva, posebno na temperaturama $T < t_b$ [36]. U slučaju polu-popunjene vrpce i infinitezimalna odbojna interakcija između elektrona dovodi do stvaranja Mottovog energetskog procjepa, dok je za četvrt-popunjenu vrpcu potrebna jača odbojna interakcija da bi došlo do prijelaza u izolatorsko stanje.

Dalnjim sniženjem temperature $(TMTTF)_2X$ spojevi se ponašaju kao poluvodiči, a na $T = T_{UN}$ prelaze u stanje uređenja naboja (UN), što se manifestira kao anomalija u temperaturnoj ovisnosti otpornosti i termonapona (dolazi do promjene u nagibu krivulje) i divergencije mikrovalne dielektrične konstante [37, 38]. Temperatura prijelaza iznosi 225, 154 i 100 K za $(TMTTF)_2\text{ReO}_4$, $(TMTTF)_2\text{SbF}_6$ i $(TMTTF)_2\text{AsF}_6$. Nikakve promjene kristalne strukture nisu opažene ispod T_{UN} . Činjenica da nisu opažene promjene u magnetskoj susceptibilnosti ispod T_{UN} , uzima se kao čvrst dokaz separacije spina i naboja u 1D sistemima. No, priroda UN prijelaza shvaćena je tek nedavno nakon mjerjenja tehnikama nuklearne magnetske rezonancije (NMR) [39] i niskofrekventne dielektrične spektroskopije [40].

Rezultati NMR mjerjenja [39] prikazani su na slici 1.9-ljevo. Cijepanje NMR ^{13}C spektra pokazuje da ispod T_{UN} dolazi do redistribucije naboja¹, jer dvije TMTTF molekule u dimeru nemaju jednake gustoće naboja (slika 1.9-desno). To uzrokuje energetsku modulaciju s valnim vektorim $4k_F$, što dovodi do povećanja dimerizacijskog procjepa, a time i do povećanja već postojećeg energetskog procjepa na Fermijevom nivou uzrokovanih umklapp procesima [41]. Za sve $(\text{TMTTF})_2X$ spojeve [osim za $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$] UN prijelaz je izolator-izolator, a ne metal-izolator prijelaz.



Slika 1.9: *Lijeva slika:* ^{13}C NMR spektar u $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ na različitim temperaturama. Puna strelica označava kut pod kojim je spektar snimljen. Preuzeto iz [39]. *Desna slika:* Dimerizacija veza i mesta u $(\text{TMTTF})_2\text{-}X$ spojevima u slučaju uređenja naboja i uniformnog pomaka aniona. Puni krugovi označavaju TMTTF molekulu s jednom šupljinom, a prazni krugovi TMTTF molekulu bez šupljine. Preuzeto iz [23].

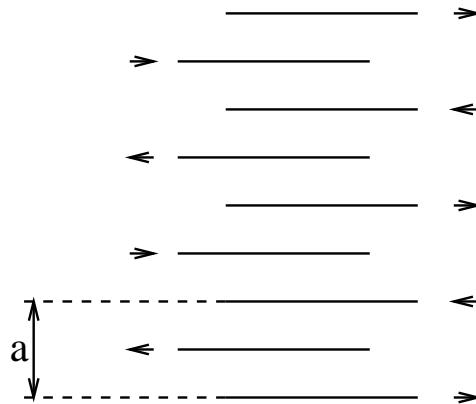
Mjerenja niskofrekventne dielektrične konstante [40] pokazala su da na T_{UN} dolazi i do prijelaza u feroelektrično stanje, za čije nastajanje se smatra da je potreban zajednički doprinos uređenja naboja i uniformnog pomaka aniona duž lanaca (slika 1.9-desno).

¹u literaturi se ponekad koristi i termin disproporcionalacija naboja.

1.1.3 Anionsko uređenje

Anioni mogu imati necentrosimetrični oblik, pa u tom slučaju postoje dvije ekvivalentne orijentacije koje odgovaraju kratkoj odnosno dugoj vezi između atoma selena (sumpora) na TMTSF (TMTTF) molekuli i perifernog elektronegativnog atoma na anionu. Te dvije orijentacije se na visokoj temperaturi pojavljuju nasumično, ali sniženjem temperature može doći do uređenja, odnosno pravilnog naizmjeničnog pojavljivanja jedne i druge orijentacije, što će stvoriti superstrukturu s komenzurabilnom periodičnošću i imati utjecaj na topologiju Fermijeve plohe.

U spoju $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, na temperaturi $T_{\text{AU}} = 24 \text{ K}$, dolazi do stvaranja superstrukture s valnim vektorom $(0, 1/2, 0)$ u jedinicama valnog vektora recipročne rešetke \mathbf{K} [41]. To znači da se na Fermijevom nivou otvara energetski procjep u \mathbf{b}' smjeru i Fermijeva ploha se sastoji od dvije Fermijeve plohe presavijene blizu $\pm k_F$, što ima značajne poljedice na svojstvo ugnježđenja Fermijeve plohe. To utječe na efikasnost elektron-elektron interakcija u niskotemperaturnom području i stabilnost supravodljivog stanja ($T_c = 1.2 \text{ K}$).



Slika 1.10: Shematski prikaz anionskog uređenja u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. Linije predstavljaju TMTSF molekule, a strelice određuju poziciju aniona. Strelica koja pokazuje prema TMTSF molekuli označava kraću Se–O udaljenost. Preuzeto iz [42].

Na temperaturi $T_{\text{AU}} \approx 180 \text{ K}$ $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ pokazuje fazni prijelaz anionskog uređenja s valnim vektorom $(1/2, 1/2, 1/2)$ [42]. To otvara vrlo

široki energetski procjep ($\Delta \sim t_a$) preko čitave Fermijeve plohe i materijal prelazi u izolatorsko stanje [43], što nije opisano faznim dijagramom (slika 1.7).

Na slici 1.10 prikazano je naizmjenično uređenje aniona duž lanaca. Kao što se vidi nastaje superstruktura sa parametrom rešetke $2a$, odnosno s periodičnošću u recipročnom prostoru od $2k_F$. Usporedbom sa slikom 1.6 odmah se vidi da potencijal s takvim periodom uzrokuje otvaranje energetskog procjepa na Fermijevoj plohi. U spoju $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ anionsko uređenje postoji i u okomitim smjerovima, pa dolazi do udvostručenja parametara jedinične čelije u sva tri smjera.

1.2 Kvazi 1D kuprati – $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

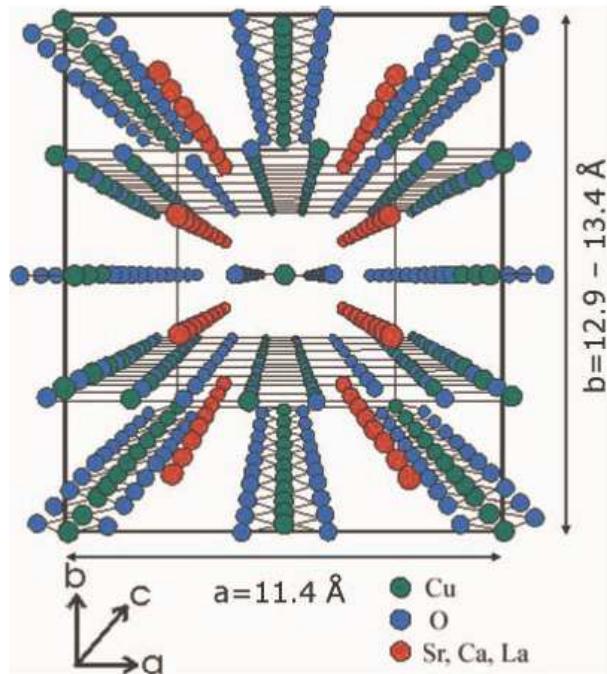
1.2.1 Struktura i elektronska svojstva $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeva

Na slici 1.11 prikazana je kristalna struktura materijala iz obitelji $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Duž **c** smjera usmjereni su lanci sastavljeni od atoma kisika i bakra. Drugi strukturni element sastavljen od istih atoma su ljestvice, koje se protežu u **a-c** ravnini. U **b** smjeru se izmjenjuju slojevi lanaca i ljestvica, koji su razdvojeni nizovima atoma stroncija, odnosno kalcija. Na slici 1.12 lanci i ljestvice su prikazani u **a-c** ravnini, gdje se jasno vidi da su ta dva podsistema međusobno nesumjerljiva. Parametri kristalne rešetke lanaca i ljestvica u **c** smjeru su $c_C = 2.75 \text{ \AA}$ i $c_L = 3.9 \text{ \AA}$ [11]. Iz praktičnih razloga se za parametar rešetke u **c** smjeru uzima $c = 27.5 \text{ \AA}$, $c \approx 10c_C \approx 7c_L$. Jedinična čelija obuhvaća četiri formulske jedinice.

Anizotropija u strukturi $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeva uzrokuje naglašena 1D svojstva elektronskog sustava s tipičnim omjerima vodljivosti [11]:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_a} \approx 10 ; \quad \frac{\sigma_c}{\sigma_b} \approx 10^3 - 10^4 \quad (1.4)$$

Na lancima je veza atoma bakra ostvarena samo preko pravokutnih Cu-O-Cu veza, koje dolaze od integrala izmjene i feromagnetskog su karaktera. Duž ljestvica (**c** smjer) postoji jaka antiferomagnetska ravna veza, koja dolazi od integrala superizmjene. Veza duž prečki ljestvica (**a** smjer) je također antiferomagnetskog karaktera, no otprilike je dva puta slabija od veze duž

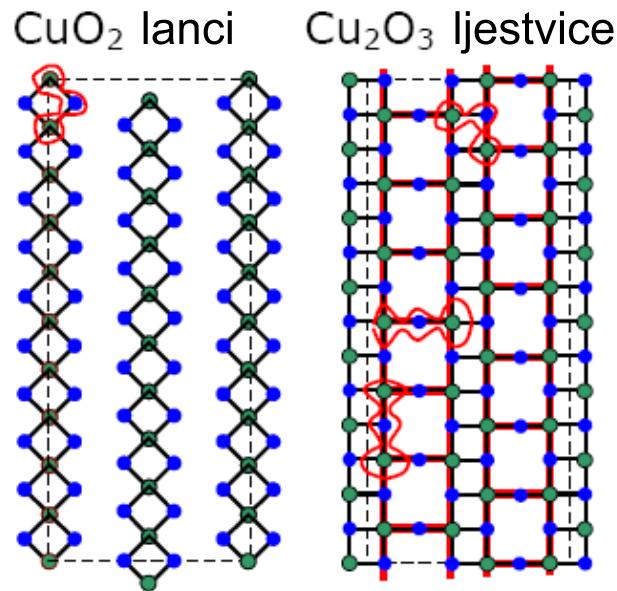


Slika 1.11: Prikaz jedinične čelije $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. Preuzeto iz [11].

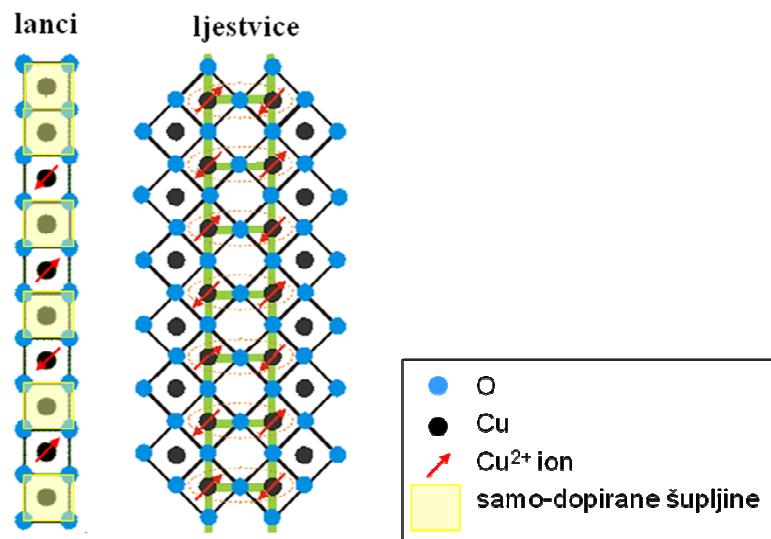
ljestvica. Unutar jednog sloja ljestvice su međusobno vezane puno slabijim pravokutnim Cu-O-Cu vezama pa se može smatrati da su ljestvice u sloju odvojene.

Ioni bakra Cu^{2+} imaju spin $S = 1/2$ (koji dolazi od nesparene $3d^9$ šupljine) i teorijski se predviđa da spinski singleti duž prečki ljestvica (slika 1.13) stvaraju osnovno stanje – spinski tekućinu s energetskim procjepom (eng. *gapped spin liquid*). To stanje karakterizira kratkodosežnost korelacija (odatle ime tekućina) te je potrebna konačna energija za stvaranje pobuđenja s $S = 1$. S druge strane, na lancima dolazi do dugodosežnog uređenja spinova u obliku antiferomagnetskih dimera [44] i komplementarnog uređenja naboja [11].

Da bi formulska jedinka $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ostala električni neutralna, valencija iona bakra mora biti $+2.25$ umjesto $+2$. To znači da su $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevi intrinsično dopirani s 0.25 šupljina po ionu bakra, odnosno sa 6 šupljina po formulskoj jedinci (f.j.), koje nazivamo samo-dopiranim šupljinama. One se smještaju u 2p orbitale kisika koje okružuju Cu^{2+} ione i stvaraju tzv. Zhang-Rice singlete (slika 1.13) s nesparenim $3d^9$ šupljinama



Slika 1.12: Sloj lanaca i ljestvica u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ u a–c ravnini. Istaknute su i antiferomagnetske ravne i feromagnetske pravokutne Cu–O–Cu veze. Preuzeto iz [11].

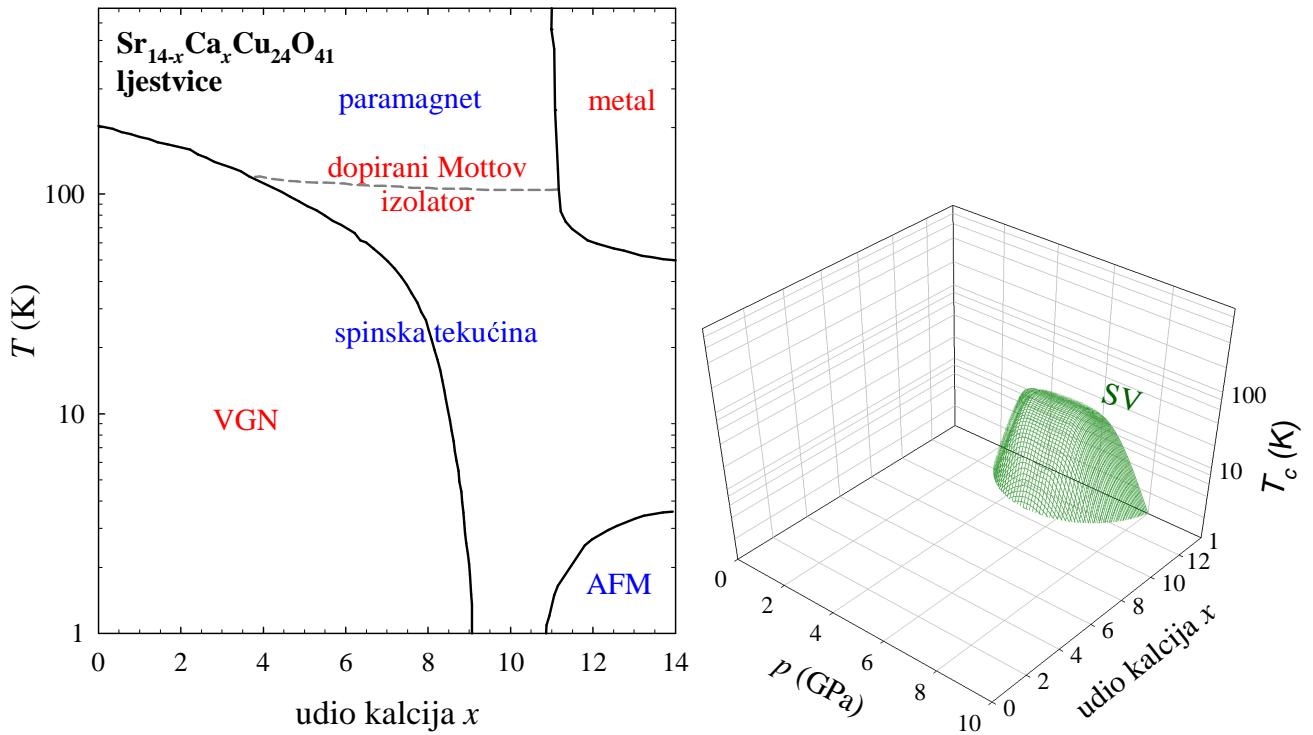


Slika 1.13: Raspored spinova i šupljina u formulskoj jedinici $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ u slučaju kad se sve samo-dopirane šupljine nalaze na lancima. Šupljine u 2p orbitalama kisika prikazane su žutim kvadratima. Preuzeto iz [11].

[45]. Samo-dopirane šupljine se na ljestvicama smještaju u paru na istu prečku jer tako razbijaju samo jedan spinski singlet. Na taj način se šupljine vezuju u parove, što se smatra nužnim korakom na putu u supravodljivost [10]. U dalnjem tekstu će se pod pojmom šupljine podrazumijevati samo-dopirane šupljine.

Proračuni elektronske strukture $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ spoja rađeni su unutar aproksimacije lokalne gustoće [46, 47]. No, ti izračuni nisu uzeli u obzir elektronske korelacije, zbog čega oni predviđaju konačnu gustoću stanja na Fermijevom nivou, što je u kontradikciji s izolatorskim ponašanjem koje je opaženo za $x < 11$ [48]. Energetske vrpce se mogu opisati kvazi-1D modelom u aproksimaciji čvrste veze. Energije preskoka najbližih susjeda između ljestvica iznose oko 5 – 20% energija preskoka najbližih susjeda unutar ljestvica, pa je okomito vezanje malo, ali nije zanemarivo.

Istraživanja pomoću kutno razlučive fotoemisjske spektroskopije (ARPES) za $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ [49, 50] pronašla su dvije energetske vrpce blizu Fermijevog nivoa: vrpcu na 1 eV koja je gotovo bez disperzije i potječe vjerojatno od lanaca, te vrpcu koja pokazuje jaku disperziju i dolazi najbliže Fermijevom nivou na oko 0.4 eV. Periodičnost te vrpce se dobro poklapa s periodičnošću ljestvica. Energetska vrpca se savija na $k c_L = \pm(2n + 1)\pi/2$, što je objašnjeno kao posljedica otvaranja Mott-Hubbardovog (MH) energetskog procjepa na ljestvicama [49], no opaženi energetski procjep može potjecati i od prijenosa naboja (PN) [11]. U svakom slučaju otvaranje energetskog procjepa (bilo MH ili PN) je posljedica jakih korelacija u polupotpunjenoj hibridiziranoj energetskoj vrpcu, koja je sastavljena od $O2p_{x,y}$ i $Cu3d_{x^2-y^2}$ orbitala [45]. U poddopiranom spoju $Y_3Sr_{11}Cu_{24}O_{41}$, koji ima 3 samo-dopirane šupljine i sve se nalaze na lancima, izmјeren je optički procjep širine $2\Delta \sim 2$ eV [51] i vjeruje se da je to čitavi MH ili PN energetski procjep. Činjenica da je udaljenost valentne vrpce od Fermijevog nivoa u $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ manja od polovice optičkog procjepa, ukazuje na činjenicu da u tom spoju postoje samo-dopirane šupljine na ljestvicama. U spoju $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$, valentna vrpca postaje šira i dodiruje Fermijev nivo pri nekim kutevima, što je u skladu s opaženim metalnim tipom električne vodljivosti [50, 52]. Osim toga se savijanje vrpce na $k c_L = \pm(2n + 1)\pi/2$ slabije vidi što ukazuje na slabije elektronske korelacije u odnosu na $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. To podupire tvrdnju da povećanjem udjela kalcija dolazi do transfera šupljina iz lanaca u ljestvice.



Slika 1.14: *Lijeva slika:* Kvalitativni prikaz faznog dijagrama za podsistem ljestvice pri atmosferskom tlaku. Crvenom bojom označena su stanja u sektoru naboja, a plavom bojom stanja u sektoru spina. VGN označava val gustoće naboja, a AFM antiferomagnetsko uređenje, detaljnije u tekstu. Preuzeto iz [11]. *Desna slika:* 3D prikaz faznog dijagrama za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve. SV označava supravodljivost i označava ovisnost T_c o udjelu kalcija i vanjskom tlaku. Preuzeto iz [11].

Na lijevoj slici 1.14 kvalitativno je prikazan je fazni dijagram za podsistem ljestvice pri atmosferskom tlaku. Taj podsistem bitan za naše istraživanje Hallovog efekta i električne otpornosti, jer se smatra da istosmjerna vodljivost $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeva potječe iz podsistema ljestvice [11, 51]. Na lijevoj strani faznog dijagrama (lijeva slika 1.14) uočavamo područje u kojem dolazi do stvaranja 2D vala gustoće naboja (VGN) [53], dok je u spiskom sektoru prisutno stanje spinske tekućine s energetskim procjepom. S povećanjem temperature i/ili povećanjem udjela kalcija nestaje VGN stanje i materijal se ponaša kao dopirani Mottov izulator, dok u spiskom sektoru i dalje egzistira stanje spinske tekućine s energetskim procjepom na nižim temperaturama (ispod sive crtkane linije), odnosno paramagnet-

sko stanje na višim temperaturama (iznad sive crtkane linije). S dalnjim povećanjem udjela kalcija na višim temperaturama se pojavljuje metalno stanje [48], a na vrlo niskim temperaturama antiferomagnetsko uređenje [54]. U našem istraživanju Hallovog efekta i električne otpornosti $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeva, obuhvaćeni su spojevi $x = 0$, $x = 3$, $x = 9$ i $x = 11.5$, u temperaturnom području $20\text{ K} < T < 300\text{ K}$, pri atmosferskom tlaku.

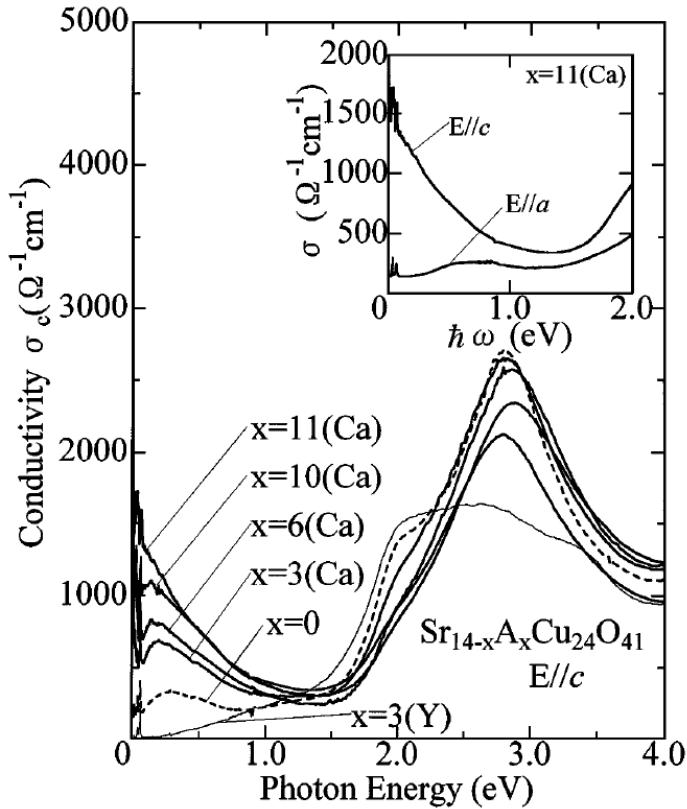
Supravodljivost u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevima opažena je samo pod tlakom, pa je zbog toga na desnoj slici 1.14 prikazan 3D fazni dijagram, gdje je označena ovisnost T_c o udjelu kalcija i vanjskom tlaku. Na slici vidimo da se supravodljivost opaža tek za spojeve s većom koncentracijom kalcija ($10 \leq x \leq 13.6$), pod tlakom $3\text{ GPa} \leq p \leq 8\text{ GPa}$. Atom kalcija je izovalentan atomu bakra, ali ima manji atomski radijus pa zamjena stroncija kalcijem dovodi do smanjenja \mathbf{b} parametra rešetke. Ta supstitucija je na neki način ekvivalentna primjenjivanju tlaka na spoj, jer je opaženo da je \mathbf{b} parametar rešetke najosjetljiviji na primjenu tlaka.

1.2.2 Raspodjela šupljina u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevima

Kao što je spomenuto u prošlom odjeljku, $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ je intrinsično dopiran sa 6 šupljina po formulskoj jedinki (f.j.), no pitanje je kako su te šupljine raspoređene između podsustava lanaca i ljestvica.

Ako pretpostavimo da su i lanci i ljestvice zasebno električno neutralni, dolazimo do zaključka da u ljestvicama nalazimo 14 Cu^{2+} , iona, a na lancima 4 Cu^{2+} i 6 Cu^{3+} iona, dakle sve šupljine se nalaze na lancima bez obzira na udio kalcija. Proračun Madelungove energije daje isti zaključak za roditeljski spoj $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, ali predviđa da povećanjem udjela kalcija dolazi do prijelaza šupljina s lanaca na ljestvice [55].

Na slici 1.15 prikazani su rezultati mjerjenja optičke vodljivosti u \mathbf{c} -smjeru na sobnoj temperaturi za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve, kao i za poddopirani spoj $Y_3Sr_{11}Cu_{24}O_{41}$ [51]. Poddopirani spoj ima spektar karakterističan za izolator – nema sprektralne težine ispod energije procjepa od 2 eV. S druge strane u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevima postoji konačna vodljivost na nižim energijama, koja raste s porastom x , dok se sprektralna težina maksimuma na 3 eV smanjuje. Takav prijenos sprektralne težine sličan je prijenosu opaženom u visokotemperaturnim supravodljivim kupratima, kada se



Slika 1.15: Optička vodljivost u ovisnosti o energiji za spoj $Y_3Sr_{11}Cu_{24}O_{41}$ i neke $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve. Preuzeto iz [51].

roditeljski izolatorski spoj dopira nosiocima naboja [56]. No, kalcij je izovalentan stronciju, pa supstitucija Sr s Ca u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ ne mijenja ukupan broj šupljina, te je opaženi prijenos spektralne težine pripisan prijelazu šupljina s lanaca na ljestvice. Važno je napomenuti da se iz optičke vodljivosti ne može odrediti apsolutni broj šupljina u pojedinom podsustavu, već samo njegova relativna promjena. Zbog toga je u analizi rezultata mjerjenja optičke vodljivosti [51] pretpostavljeno da se već u roditeljskom spoju $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ može naći jedna šupljina u ljestvicama i pet u lancima po f.j., koristeći rezultate mjerjenja neutronskog raspršenja [57], koji pokazuju da je valencija iona bakra u lancima +2.5. Druga važna prepostavka u analizi rezultata mjerjenja optičke vodljivosti [51] jest da se spektralna težina ispod 1.2 eV pripisuje šupljinama na ljestvicama. To u osnovi znači da se šupljine na ljestvicama smatraju pokretnim, dok su šupljine na lancima lokalizirane. Koristeći navedene prepostavke, iz mjerjenja optičke vodljivosti

[51] proračunato je da s porastom udjela kalcija dolazi do prijelaza šupljina iz lanaca u ljestvice, te da se za $x = 11$ u ljestvicama nalazi $n_L = 2.8$ šupljina po f.j., tako da je $n_L(x = 11) - n_L(x = 0) = 1.8$.

Mjerenja fine strukture apsorpcije X-zraka blizu ruba aposorpcije (NEXAFS – *near-edge x-ray-absorption fine structure*) najdirektnije ispituju distribuciju šupljina između lanaca i ljestvica. Korištenjem te tehnike [58] određeno je da se za $x = 0$ u ljestvicama nalazi $n_L = 0.8$ šupljina, dok ih se za $x = 12$ može naći $n_L = 1.1$, pa je promjena: $n_L(x = 12) - n_L(x = 0) = 0.3$. NEXAFS [58] dakle ukazuje na mnogo manju promjenu broja šupljina s promjenom udjela kalcija od optičkih mjerenja [51], a porijeklo te razlike nije još uvijek sasvim razjašnjeno.

Računom sume valencije veza baziranim na mjerajima difrakcije X zraka na kristalima $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ [59], dobije se samo 0.5 šupljina u ljestvicama, što je značajno manje u odnosu na optičku vodljivost [51] i NEXAFS [58].

Mjerenjem vremena nuklearne spin-spin relaksacije u ^{63}Cu pomoću nuklearne magnetske rezonancije (NMR) [60] istraživana je duljina koherencije spina. Pomoću toga je procijenjen broj šupljina u ljestvicama i dobiveni rezultat je blizu rezultatima mjeranja optičke vodljivosti [51]. S druge strane mjerena nuklearne kvadropolne interakcije u ^{17}O pomoću NMR tehnike [61] pokazuju puno manji transfer šupljina u skladu s NEXAFS-om [58].

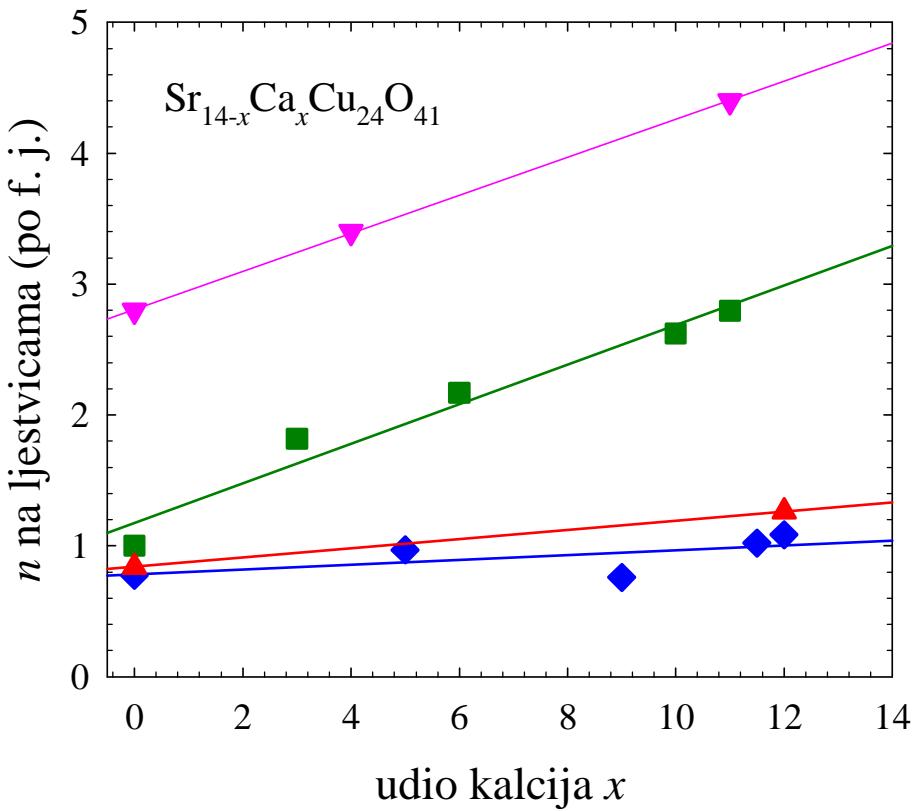
Novija NMR istraživanja tenzora nuklearne kvadropolne interakcije u ^{63}Cu i ^{17}O [62] pokazuju mali porast broja šupljina u ljestvicama s povećanjem x , $n_L(x = 12) - n_L(x = 0) \approx 0.4$ u skladu s NEXAFS rezultatima [58]. NMR tehnika u ovom slučaju ima prilično veliku neodredenost u određivanju absolutnog broja šupljina, pa autori ref. [62] daju samo relativnu promjenu u ovisnosti o x , koju mogu točno mjeriti. NMR tehnikom [62] je također istraživano kako se distribucija šupljina mijenja s promjenom temperature i tlaka. Rezultati mjeranja [62] pokazuju da se sa smanjenjem temperature dio šupljina vraća s ljestvica na lance, dok primjena vanjskog tlaka dovodi do dodatnog prijelaza šupljina s lanaca na ljestvice. Osim ukupne promjene broja šupljina u ljestvicama, NMR tehnikom se može razlikovati promjena broja šupljina na mjestima atoma kisika koji su smješteni duž ljestvica O(1) ili na prečkama ljestvica O(2) (slika 1.12), odnosno na mjestima atoma bakra. Istraživanja [61, 62] pokazuju da se s povećanjem udjela kalcija najviše povećava broj šupljina na O(2) mjestima, što ukazuje da za spojeve s većim

udjelom kalcija raspodjela šupljina postaje više dvodimenzionalna. Uz to se za $x = 12$ pod utjecajem tlaka također najviše povećava broj šupljina na O(2) mjestima i to u $2p$ orbitali kisika koja je orijentirana u **a** smjeru. Isti tlak primjenjen na spoj sastava $x = 0$ ne izaziva značajnu promjenu broja šupljina u ljestvicama.

Novija mjerena spektroskopije apsorpcije X-zraka (XAS – *x-ray absorption spectroscopy*) [63] interpretirana su drugačije od ranijih NEXAFS [58] rezultata. Analiza XAS rezultata [63] daje bitno drugačiju raspodjelu šupljina: $n_L = 2.8$ za $x = 0$ i $n_L = 4.4$ za $x = 11$, što je čak veći broj šupljina u ljestvicama od onog iz optičkih mjerena [51], a promjena je otprilike jednaka $n_L(x = 11) - n_L(x = 0) = 1.6$. Autori ref. [63] također dovode u pitanje i interpretaciju mjerena neutronskog raspršenja [57], na čemu počiva prepostavka korištена pri analizi rezultata mjerena optičke vodljivosti [51] da je za $x = 0$: $n_L = 1$.

Rezultati različitih eksperimentalnih tehnika: optičke vodljivosti [51], NEXAFS [58], NMR [62] i XAS [63] sumirani su na slici 1.16, koja prikazuje ovisnost broja samo-dopiranih šupljina na ljestvicama o udjelu kalcija. Kao što se vidi, različite eksperimentalne tehnike daju kontradiktorne rezultate pa distribucija šupljina između podsustava lanaca i ljestvica u kvazi-1D kupratima i njena promjena s povećanjem udjela kalcija, još uvijek nije savsim razjašnjena. S obzirom da se supravodljivost u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojevima, za razliku od slučaja HTC supravodiča, opaža tek uz primjenu vanjskog tlaka, ključno pitanje jest u kojoj mjeri primjena vanjskog tlaka dovodi do pojave supravodljivosti zbog dodatnog prijelaza šupljina s lanaca na ljestvice, a u kojoj mjeri zbog smanjivanja anizotropije u ravnini ljestvica [52, 62].

Tehnika mjerena Hallovog efekta je jedna od osnovnih tehnika za određivanje tipa i broja nosioca naboja, no u literaturi nismo našli rezultate mjerena Hallovog efekta za $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeve, osim za $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ pod tlakom od 0.3 i 1 GPa [64]. Pri analizi rezultata mjerena optičke vodljivosti [51] spektralna težina ispod 1.2 eV pripisana je šupljinama na ljestvicama, dok se šupljine na lancima smatraju lokaliziranim. To je u skladu s činjenicom da na lancima dolazi do dugodosežnog uređenja spinova u obliku antiferomagnetskih dimera [44] i komplementarnog uređenja naboja [11]. Osim toga mjerena ARPES-a za $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [49, 50] pokazuju da vrpcu



Slika 1.16: Broj samo-dopiranih šupljina (n) po formulskoj jedinki u ljestvicama u ovisnosti o udjelu kalcija x : podaci dobiveni različitim eksperimentalnim tehnikama: optička vodljivost [51] (■), NEXAFS [58] (◆), NMR [62] (▲), XAS [63] (▼).

koja je najблиža Fermijevom nivou dolazi od podsistema ljestvica. Kako Hallov koeficijent u najvećoj mjeri određuju najpokretljiviji nosioci naboja, očekujemo da efektivni broj nosioca naboja (n_{eff}) koji se dobije iz Hallovog koeficijenta, može dati informacije o broju šupljina koje sudjeluju u istosmjernom transportu, te se može usporediti s brojem šupljina na ljestvicama n , određenim drugim eksperimentalnim tehnikama (slika 1.16).

1.3 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostrukture

Kao što je već rečeno, nakon GMR i TMR efekta, nova nastojanja u spintronici idu prema kombiniranju feromagneta i poluvodiča s ciljem da se

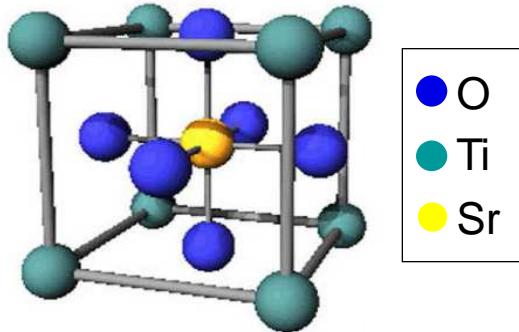
naponom vrata modulira spinski polarizirani transport kroz spintronički element [18]. Jednu od mogućih realizacija spinskog FET-a su predložili Datta i Das [65]. Efekt kontrole spinskog transporta pomoću napona vrata se ne može postići u heterostrukturama sastavljenim samo od metalnih slojeva, zbog velike koncentracije nosioca naboja, a u heterostukturama sastavljenim od feromagnetskog metala i poluvodiča dolazi do gotovo potpunog gubitka spinske polarizacije u poluvodiču. Da bi se mogla ostvariti dobra injekcija spinski polarizirane struje iz feromagnetskog polarizatora u nemagnetski sloj potrebno je da umnožak otpora i duljine difuzije spina $\rho \times l_s$ ima sličnu vrijednost u magnetskom i nemagnetskom sloju [66, 67]. Taj zahtjev je doveo do razmatranja heterostuktura s poluvodičkim feromagnetskim slojevima, koji imaju sličan iznos otpornosti kao i nemagnetski slojevi, što omogućuje efikasnu injekciju spinski polarizirane struje. S druge strane feromagnetski i nemagnetski slojevi imaju malu koncentraciju nosioca naboja, što omogućuje upravljanje pomoću napona vrata. Istraživanja koja su išla u tom smjeru su se najviše fokusirala na razrijeđene magnetske III-V poluvodiče, kao što je (Ga,Mn)As [68]. No, Curieva temperatura (Ga,Mn)As je niža od 170 K [69], pa uređaji od tog materijala ne bi mogli raditi na sobnoj temperaturi. U novije vrijeme su se počeli razmatrati i razrijeđeni magnetski oksidi (DMOS) kao kandidati za nove feromagnetske polarizatore: TiO₂ dopiranog kobaltom [70], ZnO [71] te (La,Sr)TiO₃ tanki filmovi dopirani kobaltom koji su rasli na SrTiO₃ supstratu (Co-LSTO/STO) [72, 73].

Našim rezultatom [74, 75], koji pokazuje da je Co-LSTO/STO ne samo dobar spinski polarizator, već i sustav s velikom pokretljivošću nosioca naboja, uključili smo se u istraživanja STO heterostuktura. Početak tih istraživanja je obilježio rezultat [19, 76] dobiven na heterostrukturama koje se sastoje od tankog filma LaAlO₃ (LAO) na STO supstratu: opažena je metalna vodljivost i velika pokretljivost elektrona $\mu \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ na niskim temperaturama, te je u prvoj interpretaciji predloženo da vrlo pokretljivi elektronski plin ima 2D karakter.

1.3.1 Osnovna svojstva LaAlO₃/SrTiO₃ heterostuktura

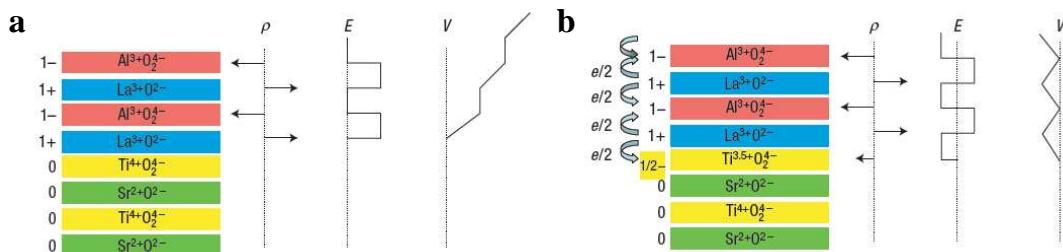
SrTiO₃ je poluvodič sa širokim energetskim procjepom (3.2 eV na 300 K) [77], no pri malim iznosima dopiranja postaje metalan s vrlo velikom pokretljivošću elektrona ($\mu \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [78], te čak pokazuje supravodljivost

na vrlo niskim temperaturama ($T_C \sim 300$ mK) [79].



Slika 1.17: Jedinična čelija STO – perovskitna kubična čelija.

STO podloga, kao i tanki sloj LAO kristaliziraju u perovskitnoj strukturi, što je prikazano na slici 1.17. Perovskitnu strukturu općenitog oksidnog spoja ABO_3 se najlakše može zamisliti kao BCC rešetku s kationima A^{2+} u središtu čelije koji su okruženi s 8 kationa B^{4+} u vrhovima čelije te kisikovim anionima O^{2-} u središtu bridova. Na slici 1.17 se vidi da se u (001) smjeru izmjenjuju SrO i TiO₂ ravnine.



Slika 1.18: Scenarij polarne katastrofe u LAO/STO heterostrukturi: (a) Heterostruktura se sastoji od neutralnih ravnina u STO i ravnina u LAO koje imaju naizmjenično pozitivan i negativan naboj ρ . To uzrokuje pojavu električnog polja $E \geq 0$, što stvara električni potencijal V koji divergira s debljinom LAO sloja. (b) Ako se prvoj TiO_2 ravnini u STO doda pola naboga elektrona po j.č., električno polje će oscilirati oko nule i potencijal će ostati konačan bez obzira na debljinu sloja. Preuzeto iz [80].

Na slici 1.18(a) prikazana je heterostruktura koja se sastoji od STO podlage i LAO tankog filma, iste orientacije u (001) smjeru. U tako orijentiranom STO izmjenjuju se ravnine SrO i TiO₂, koje su električni neutralne,

dok se u LAO izmjenjuju ravnine LaO i AlO₂, koje nose naboј $\pm e$. U ovom slučaju se na LAO-STO spoju nalaze LaO ravnina i TiO₂ ravnina. Naboј LAO ravnina stvara električno polje, koje oscilira oko vrijednosti veće od nule, pa električni potencijal uzrokovani tim električnim poljem neograničeno raste s povećanjem debljine LAO sloja. Ova pojava se zove polarna katastrofa [80]. Ona se može izbjegći preraspodjelom elektrona. Konceptualno, nova raspodjela naboјa se može konstruirati krenuvši od neutralnih ravnina koje se potom ioniziraju kao što je prikazano na slici 1.18(b). Kao rezultat preraspodjele elektrona prva TiO₂ ravnina u STO dobije naboј $-e/2$ po jediničnoj celiji (j.č.), a zadnja AlO₂ ravnina u LAO (na vrhu LAO filma, što nije prikazano na slici 1.18(b)) izgubi naboј $-e/2$ po j.č.. Takva raspodjela naboјa stvara električno polje koje oscilira oko vrijednosti nula, pa je električni potencijal konačan bez obzira na debljinu LAO sloja. U drugom slučaju kada se na LAO-STO spoju nalaze AlO₂ ravnina i SrO ravnina, zbog preraspodjele naboјa SrO ravnina dobije naboј $+e/2$.

LAO/STO heterostrukture sa šupljinski dopiranom prvom STO ravninom pokazuju izolatorska svojstva, dok LAO/STO heterostrukture s elektronski dopiranom prvom STO ravninom pokazuju metalnu vodljivost s velikom pokretljivošću elektrona na niskoj temperaturi [19]. U prvoj interpretaciji te pojave je predloženo da elektroni, koji su dopirani iz prve LAO ravnine u prvu STO ravninu (da bi se izbjegla polarna katastrofa), imaju veliku pokretljivost te da su odgovorni za metalnu vodljivost ovih heterostrukturna. U tom scenariju elektronski plin ima 2D karakter, jer je ograničen na prvu TiO₂ ravninu u STO supstratu.

Poglavlje 2

Teorijski modeli

2.1 Magnetotransportna svojstva u standarnoj slici Fermijeve tekućine

2.1.1 Poluklasični model za trodimenzionalne vodiče

Elektična vodljivost u nekom materijalu, kao i utjecaj magnetskog polja na nju, može se teorijski tretirati na više načina. Najjednostavniji pristup je klasični, u kojem se čestice koje sudjeluju u transportu (nosioци naboja) i njihove interakcije tretiraju klasično, a čestice se uz to smatraju i slobodnima – to je poznati Drudeov model [20]. Točniji pristup za opisivanje električne vodljivosti je tzv. poluklasični pristup, koji uzima u obzir kvantnu strukturu elektronskog plina tj. činjenicu da se elektroni ponašaju kao fermioni i da postoji Fermijeva ploha. No, iterakcija elektrona s vanjskim elektromagnetskim poljem se promatra klasično:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.1)$$

gdje je \mathbf{v} brzina, \mathbf{k} valni vektor, a e naboj elektrona, dok je \mathbf{E} električno, a \mathbf{B} magnetsko polje. Brzina se u poluklasičnom modelu može izračunati iz derivacije energije elektrona po valnom vektoru:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{d\mathbf{k}} \quad (2.2)$$

Električni otpor se, kao i u klasičnom modelu, uvodi fenomenološki preko aproksimacije relaksacijskog vremena (τ), koja kaže da je vjerojatnost raspršenja elektrona u infinitezimalnom vremenu dt jednaka dt/τ . No, za razliku od

klasičnog modela, poluklasični model ne polazi od prepostavke da je relaksacijsko vrijeme konstantno, već ono općenito ovisi o položaju (\mathbf{r}) i valnom vektoru (\mathbf{k}): $\tau = \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ [20].

Osnovna jednadžba koja opisuje utjecaj vanjskog elektromagnetskog polja na nosioce naboja u poluklasičnom modelu je tzv. Boltzmannova ili transportna jednadžba [21]:

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{rasp}} = 0 \quad (2.3)$$

gdje je $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ funkcija raspodjele koja opisuje lokalnu gustoću nosioca naboja u stanju opisanom valnim vektorom \mathbf{k} u okolini točke \mathbf{r} , a $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$.

Prvi član na lijevoj strani jednadžbe (2.3) potječe od difuzije tj. postojanja prostorne varijacije funkcije raspodjele, što je najčešće povezano s temperaturnim gradijentom. Drugi član je posljedica vremenske promjene vektora \mathbf{k} , uzrokovane silom \mathbf{F} . Posljednji član opisuje efekte raspršenja, koji su redovito dani integralom pod kojim se nalazi i funkcija raspodjele f . To zapravo znači da je Boltzmanova jednadžba (2.3) integralno-diferencijalna jednadžba koju je općenito nemoguće analitički riješiti.

Boltzmanova jednadžba (2.3) se može približno riješiti koristeći određene aproksimacije. Pri proučavanju magnetotransportnih svojstava obično se pretpostavlja da vrijedi:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{rasp}} = \frac{f(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (2.4)$$

gdje je f^0 Fermi-Diracova raspodjela:

$$f^0(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + e^{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T}} \quad (2.5)$$

\mathcal{E}_F Fermijeva energija, a k_B Boltzmannova konstanta. Pretpostavljamo da nema temperaturnih gradijenata, pa f ne ovisi o \mathbf{r} . Također zanemarujemo eksplicitnu ovisnost $\tau(\mathbf{r})$, koja je bitna samo u specifičnim slučajevima gdje postoji nehomogena distribucija nečistoća ili specifični efekti raspršenja na površini.

Uz navedene aproksimacije Boltzmanova jednadžba (2.3) prelazi u:

$$\frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \frac{f(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (2.6)$$

koristitimo uobičajenu supstituciju:

$$g(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}) \quad (2.7)$$

gdje je $g(\mathbf{k})$ odstupanje od ravnotežne raspodjele uzrokovano vanjskim elektromagnetskim poljem. Slijedit ćemo poznato Jones-Zenerovo [81] rješenje Boltzmannove jednadžbe. Uvrštavanjem (2.7) u (2.6) slijedi:

$$\frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} + \frac{\partial g}{\partial \mathcal{E}} \right) = \frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (2.8)$$

Jednadžbu (2.8) moguće je preuređiti na način da se lakše vidi rješenje, pritom zanemarujući članove koji sadržavaju umnoške \mathbf{E} i $g(\mathbf{k})$, jer se zadržavamo na linearnom odzivu sistema na vanjsko električno polje:

$$\left[1 - \frac{e\tau(\mathbf{k})}{\hbar^2} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \right] g(\mathbf{k}) = \frac{\tau(\mathbf{k})e}{\hbar} \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} \right) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \right) \quad (2.9)$$

Za slaba magnetska polja jednadžba (2.9) može se riješiti iterativnom procedurom, čime se dobije razvoj u red za $g(\mathbf{k})$. Nulti član u razvoju je:

$$g_0(\mathbf{k}) = \frac{\tau(\mathbf{k})e}{\hbar} \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} \right) \left(\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \right) \quad (2.10)$$

a n -ti član se dobije djelovanjem operatorom n puta na nulti član:

$$g_n(\mathbf{k}) = \left[\frac{e\tau(\mathbf{k})}{\hbar^2} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \right]^n g_0(\mathbf{k}) \quad (2.11)$$

Gustoća električne struje se računa kao:

$$\mathbf{j} = -e \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \mathbf{v} = \frac{-e}{4\pi^3} \int f(\mathbf{k}) \mathbf{v} d^3k = \frac{-e}{4\pi^3} \int g(\mathbf{k}) \mathbf{v} d^3k \quad (2.12)$$

jer član koji sadrži ravnotežnu raspodjelu f_0 u podintegralnoj funkciji (2.12) ne daje konačnu struju. Za slaba magnetska polja zaustaviti ćemo se na članovima koji sadržavaju B te ćemo prepostaviti da je magnetsko polje u z -smjeru.

x -komponenta gustoće struje prikazuje se kao (ekvivalentno je i za ostale komponente):

$$j_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy}(B) E_y \quad (2.13)$$

U prisustvu magnetskog polja struja i električno polje nisu kolinearni i u Ohmovom zakonu $\mathbf{j} = \Sigma \cdot \mathbf{E}$ ih povezuje tenzor magnetovodljivosti:

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Vrijednosti elemenata tenzora magnetovodljivosti dobiju iz jednadžbe (2.12) kad se u nju uvrsti $g(\mathbf{k})$ razvijen u red. Jednadžbe za računanje σ_{xx} i σ_{xy} su:

$$\sigma_{xx} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} d^3 k \quad (2.15)$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^3}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \tau(\mathbf{k}) v_x (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial v_y \tau(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} d^3 k \quad (2.16)$$

Invertiranjem tenzora magnetovodljivosti dobije se tenzor magnetootpornosti. U aproksimaciji slabog magnetskog polja možemo uzeti da vrijedi $\sigma_{xx} \gg |\sigma_{xy}|$, što pojednostavljuje nedijagonalni element tenzora magnetootpornosti:

$$\rho_{yx} \approx \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy}} \quad (2.17)$$

Iz definicije Hallovog koeficijenta $R_H = \rho_{yx}/B$ slijedi:

$$R_H \approx \frac{\sigma_{xy}}{B \sigma_{xx} \sigma_{yy}} \quad (2.18)$$

Pretpostavljamo da smo na dovoljno niskoj temperaturi da je Fermijeva raspodjela "oštra" pa se njena derivacija može aproksimirati delta funkcijom: $\partial f_0 / \partial \mathcal{E} \approx -\delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$ što volumne integrale u (2.15) i (2.16) pretvara u integrale po Fermijevoj plohi:

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \tau(\mathbf{k}) v_x^2 \frac{d^2 S}{|\mathbf{v}|} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= -\frac{e^3 B}{4\pi^3 \hbar^2} \int \left[\tau^2(\mathbf{k}) \hbar \left(\frac{v_x^2}{m_{yy}^*} - \frac{v_x v_y}{m_{xy}^*} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \tau(\mathbf{k}) \left(v_x^2 v_y \frac{\partial \tau}{\partial k_y} - v_x v_y^2 \frac{\partial \tau}{\partial k_x} \right) \right] \frac{d^2 S}{|\mathbf{v}|} \end{aligned} \quad (2.20)$$

gdje su:

$$\frac{1}{m_{xy}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x \partial k_y} \quad (2.21)$$

elementi tenzora efektivne mase. Ukoliko je relaksacijsko vrijeme izotropno na Fermijevoj plohi, tada nestaje drugi član u (2.20), a τ izlazi iz podintegralnih funkcija u (2.19) i prvom članu (2.20). Osim toga prepostavit ćemo da nedijagonalni elementi tenzora efektivne mase iščezavaju. Te dvije pretpostavke pojednostavljaju jednadžbu (2.20):

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^3 \tau^2 B}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{v_x^2}{m_{yy}^*} \frac{d^2 S}{|\mathbf{v}|} \quad (2.22)$$

U zadnjem koraku uvodimo dodatnu aproksimaciju pretostavljujući da je Fermijeva ploha sfera. U tom slučaju je Fermijeva brzina konstantna svugdje na Fermijevoj plohi te izlazi iz podintegralnih funkcija: $v_x = v_F/\sqrt{3}$. Osim toga efektivna masa postaje skalar: $m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^*$. Integrali u (2.19) i (2.22) se sada mogu trivijalno riješiti:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma = \frac{e^2 \tau v_F}{12\pi^3 \hbar} \times 4\pi k_F^2 = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \quad (2.23)$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^3 \tau^2 B v_F}{12\pi^3 \hbar m^*} \times 4\pi k_F^2 = -\frac{e^3 \tau^2 B n}{m^{*2}} \quad (2.24)$$

gdje smo uzeli u obzir da je koncentracija nosioca naboja u slučaju sferne Fermijeve plohe jednaka: $n = k_F^3/3\pi^2$, te smo Fermijevu brzinu substituirali s $v_F = \hbar k/m^*$. Uvrštavanjem (2.23) i (2.24) u (2.18) za Hallov koeficijent se dobije:

$$R_H = -\frac{1}{en} \quad (2.25)$$

Jednadžba (2.25) za Hallov koeficijent jednaka je jednadžbi koja se dobije u klasičnom modelu, dok se jednadžba za vodljivost (2.23) od klasičnog modela razlikuje jedino u tome što se u nazivniku pojavljuje efektivna masa nosioca naboja umjesto mase elektrona. Vodljivost se može izraziti i preko pokretljivosti μ :

$$\sigma = ne\mu \quad (2.26)$$

koja je u ovom slučaju jednaka:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2.27)$$

Prepostavili smo da asproksimacija slabog magnetskog polja vrijedi ako je zadovoljen uvjet $|\sigma_{xy}| \ll \sigma_{xx}$. Iz jednadžbi (2.23), (2.23) i (2.27) slijedi da taj uvjet možemo pisati kao $\mu B \ll 1$, što je ekvivalentno uvjetu $\omega_c \tau \ll 1$, gdje je $\omega_c = eB/m^*$ ciklotronska frekvencija kojom elektron kruži po orbiti na Fermijevoj plohi u magnetskom polju. Prema tome granica slabog magnetskog polja vrijedi kada elektron obide samo mali dio svoje orbite prije raspršenja. S druge strane, u granici jakog magnetskog polja elektron više puta obide svoju orbitu prije nego se rasprši.

Za granicu jakog magnetskog polja vratimo se na početak i pomnožimo vektorski jednadžbu (2.1) jediničnim vektorom u smjeru magnetskog polja $\hat{\mathbf{B}}$ [20]:

$$\hbar \hat{\mathbf{B}} \times \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -eB\mathbf{v}_\perp - e\hat{\mathbf{B}} \times \mathbf{E} \quad (2.28)$$

gdje je \mathbf{v}_\perp komponenta brzine okomita na magnetsko polje. Integracijom jednadžbe (2.28) se dobije:

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar}{eB} \hat{\mathbf{B}} \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] + \frac{\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{B}}}{B} t \quad (2.29)$$

gdje je \mathbf{r}_\perp komponenta vektora položaja elektrona okomita na magnetsko polje. Srednju brzinu između dva sudara možemo izračunati kao:

$$\bar{\mathbf{v}}_\perp = \frac{\mathbf{r}_\perp(0) - \mathbf{r}_\perp(-\tau)}{\tau} = -\frac{\hbar}{eB} \frac{\hat{\mathbf{B}} \times [\mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(-\tau)]}{\tau} + \frac{\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{B}}}{B} \quad (2.30)$$

Ako je zadovoljen uvjet $\omega_c\tau \gg 1$ i orbite elektrona na Fermijevoj plohi su zatvorene, tada je promjena impulsa $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(-\tau)$ ograničena bez obzira koliko je relaksacijsko vrijeme τ , pa za dovoljno velika relaksacijska vremena najveći doprinos brzini daje drugi član na desnoj strani jednadžbe (2.30). Prema jednadžbi (2.12) računamo struju:

$$\mathbf{j}_\perp = -ne\bar{\mathbf{v}}_\perp = -\frac{ne\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{B}}}{B} \quad (2.31)$$

Postavimo geometriju kao i u izvodu za slaba magnetska polja: magnetsko polje je u z smjeru, a struja i električno polje su prije uključivanja magnetskog polja bili u x smjeru. U granici jakog magnetskog polja rezultantno električno polje koje je zbroj vanjskog električnog polja i Hallovog električnog polja će biti gotovo u potpunosti u smjeru Hallovog električnog polja (u y smjeru), pa će struja u jednadžbi (2.31) biti u x smjeru. Tada iz jednadžbe (2.31) možemo direktno iščitati Hallov koeficijent $R_H = \rho_{yx}/B = E_y/j_x B$, koji je jednak izrazu (2.25). Ovdje iznesen izvod je više ilustrativan, no u literaturi postoje rigorozniji izvodi [82] koji pokazuju da u granici jakog magnetskog polja izraz (2.25) vrijedi za bilo koji oblik Fermijeve plohe pod uvjetom da su orbite po kojima elektroni kruže u magnetskom polju zatvorene. U granici jakog magnetskog polja za slučaj otvorenih orbita, Hallov koeficijent nije na jednostavan način povezan s koncentracijom nosioca naboja, a u nekim slučajevima može biti ovisan i o magnetskom polju [82].

Do sada smo u ovom odjeljku pretpostavljali da su nosioci naboja elektroni, no isti izvodi se mogu napraviti i u slučaju da su nosioci naboja šupljine, a tada Hallov koeficijent ima pozitivan predznak:

$$R_H = \frac{1}{ep} \quad (2.32)$$

gdje je p koncentracija šupljina. Ukoliko je za opis nekog sustava potrebno koristiti modele s dvije energetske vrpce (dvije vrste nosioca naboja), tada je potrebno računati doprinos nosioca naboja iz obje vrpce i izraz za Hallov koeficijent će uključivati i njihove pokretljivosti. U granici slabog magnetskog polja vrijedi jednadžba [83]:

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} \quad (2.33)$$

gdje su μ_e i μ_h pokretljivosti elektrona odnosno šupljina. Vidimo da se izraz (2.33) svodi na izraz (2.25) ili (2.32) ukoliko je koncentracija i/ili pokretljivost jedne vrste nosioca puno veća od druge, što je čest slučaj kod dopiranih poluvodiča. U drugoj krajnosti, kod intrinsičnih poluvodiča ($n = p$) kojima su i pokretljivosti obje vrste nosioca naboja jednake ($\mu_e = \mu_h$), Hallov koeficijent će iščezavati. U sistemu s dvije vrste nosioca naboja u granici jakog magnetskog polja za Hallov koeficijent se dobije [82]:

$$R_H = \frac{1}{e(p-n)} \quad (2.34)$$

Vidimo da u ovom slučaju Hallov koeficijent ovisi samo o razlici koncentracija elektrona i šupljina.

Zbog toga što R_H u jednadžbi (2.25) ovisi samo o koncentraciji nosioca naboja, dok električna otpornost ovisi o koncentraciji i pokretljivosti nosioca naboja (2.26), tehnika mjerjenja Hallovog koeficijenta se donekle može smatrati komplementarnom tehnici mjerjenja električnog otpora. No izraz (2.25) egzaktno vrijedi samo za sferičnu Fermijevu plohu (u granici slabog magnetskog polja), odnosno za zatvorene orbite (u granici jakog magnetskog polja) u sustavima koji se mogu opisati jednom vrstom nosioca naboja. Osim toga, u komplikiranim sustavima, gdje je vrijeme relaksacije anizotopno, R_H također može ovisiti i o τ , pa treba biti pažljiv u tumačenju eksperimentalnih rezultata. Vrijednost n koja se dobije iz mjerenih vrijednosti R_H pomoću jednadžbe (2.25) obično se naziva efektivna koncentracija nosioca naboja ili Hallov broj (n_{eff}), jer ne mora nužno odgovarati koncentraciji elektrona ili šupljina u nekom sistemu. U istom smislu, definira se i veličina koja se zove Hallova pokretljivost μ_H [83]:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.35)$$

koja će odgovarati pokretljivosti elektrona (odnosno šupljina) u sistemima gdje je $n_{\text{eff}} = n$ ($n_{\text{eff}} = p$).

U metalima se koncentracija nosioca naboja ne mijenja s temperaturom, pa ni Hallov koeficijent ne ovisi o temperaturi. Ovisnost otpornosti o temperaturi je posljedica ovisnosti $\tau(T)$ (2.23), dakle određena je dominantnim procesom raspršenja. Anizotropija Fermijeve plohe koja se u jednostavnijim slučajevima može izraziti preko različitih efektivnih masa u različitim smjerovima ($m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^*$), može uzrokovati anizotropiju u iznosu otpornosti, ali je ovisnost otpornosti o temperaturi i dalje jednaka u različitim kristalografskim smjerovima. Vrijeme relaksacije koje nije konstantno na Fermijevoj plohi može dovesti do ovisnosti R_H o temperaturi, što proizlazi iz jednadžbi (2.18), (2.19) i (2.20). Ukoliko Fermijeva ploha nije jako anizotropna, može se koristiti jednadžba [82, 84]:

$$R_H = -\frac{1}{en} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad (2.36)$$

gdje $\langle \rangle$ označava usrednjavanje po čitavoj Fermijevoj plohi.

U poluvodičima koncentracija nosioca naboja eksponencijalno ovisi o temperaturi [83]:

$$n \propto e^{-\Delta/T} \quad (2.37)$$

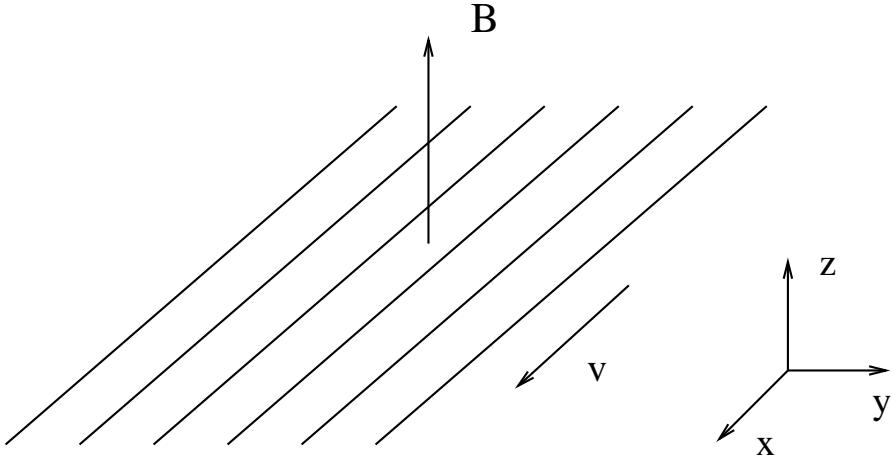
gdje je Δ aktivacijska energija. Ovisnost $\tau(T)$ je puno blaža od ovisnosti $n(T)$ za $T < \Delta$, pa u tom režimu R_H i otpor slijede istu eksponencijalnu ovisnost o temperaturi koja proizlazi iz (2.37), ako dominira jedna vrsta nosioca naboja.

2.1.2 Poluklasični model za kvazi-jednodimenzionalne vodiče

U Bechgaardovim solima, tipičnom predstavniku kvazi-jednodimenzionalnih (kvazi-1D) vodiča, Fermijeva ploha je vrlo anizotropna, što je prikazano na slici 1.4 i može se parametrizirati u okviru aproksimacije čvrste veze (1.2), s tipičnim omjerom transfer integrala (1.3). Ovakva Fermijeva ploha ne zadovoljava aproksimacije korištene za izvod jednadžbe (2.25), pa je potrebno riješiti integrale (2.15) i (2.16) za ovaku, specifičnu Fermijevu plohu. U ovom odjeljku slijedimo izvod Yakovenka i Zheleznyaka [85] za granicu slabog magnetskog polja.

Vodljivost u kvazi-1D vodičima se može modelirati preko 2D slojeva sastavljenih od vodljivih lanaca s magnetskim poljem okomitim na lance i

slojeve. Po konvenciji su lanci najčešće u x -smjeru, a magnetsko polje u z -smjeru (slika 2.1).



Slika 2.1: Geometrija modela: 2D sloj vodljivih lanaca s okomitim magnetskim poljem.

Za takav 2D sloj treba riješiti integral iz (2.16):

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^3}{2\pi^2\hbar} \int \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} v_x \tau(\mathbf{k}) (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial v_y \tau(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} d^3k \quad (2.38)$$

I ovdje pretpostavljamo da smo na dovoljno niskoj temperaturi, pa vrijedi: $\partial f_0 / \partial \mathcal{E} \approx -\delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$. U 2D sistemu s geometrijom koju smo gore odabrali vektorski produkt $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ je uvijek u smjeru tangente na Fermijevu plohu, pa jednadžba (2.38) prelazi u:

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^3 B}{2\pi^2\hbar^2} \int v_x \tau(k_t) \frac{\partial v_y \tau(k_t)}{\partial k_t} dk_t \quad (2.39)$$

gdje je k_t komponenta od \mathbf{k} u smjeru tangente na Fermijevu plohu i integracija se vrši oko Fermijeve plohe.

U računu će se koristiti disperzijska relacija [85]:

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_x(k_x) + \mathcal{E}_y(k_y) \quad (2.40)$$

$$\mathcal{E}_x = \pm v_F \hbar (k_x \mp k_F) - \frac{\hbar^2 (k_x \mp k_F)^2}{2m^*} \quad (2.41)$$

$$\mathcal{E}_y = 2t_b \cos(k_y b \pm \varphi) + 2t'_b \cos(2k_y b \pm \varphi') \quad (2.42)$$

gdje se energija \mathcal{E} mjeri od Fermijeve energije i predznaci odgovaraju disperzijskoj relaciji za šupljine. Efektivna masa je definirana kao:

$$\frac{1}{m^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_x}{\partial k_x^2} \right|_{k_F} \quad (2.43)$$

Izraz za disperzijsku relaciju u x smjeru (2.41) je dobiven razvojem $\mathcal{E}_x = 2t_a \cos(k_x a/2)$ u red do 2. člana oko Fermijevog valnog vektora. Disperzijska relacija u y smjeru (2.42) osim transfer integrala između prvih susjeda t_b , sadržava i transfer integral između drugih susjeda t'_b , te faze φ i φ' koje dolaze od činjenice što Bechgaard-Fabreove soli imaju triklinsku kristalografsku strukturu. To je u računu inače zanemareno te se osi x , y i z smatraju međusobno ortogonalnim.

Definiramo bezdimenzionalni parametar β koji će nam trebati u dalnjem računu:

$$\beta = k_F \frac{\left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_x}{\partial k_x^2} \right|_{k_F}}{\left. \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial k_x} \right|_{k_F}} = \frac{\hbar k_F}{m^* v_F} \quad (2.44)$$

Iz longitudinalne disperzijske relacije (2.41) može se izračunati izraz za longitudinalnu brzinu na Fermijevoj plohi:

$$\begin{aligned} v_x &= \pm v_F + v_x^{(2)} \\ v_x^{(2)} &= -\frac{\hbar(k_x \mp k_F)}{m^*} \approx \pm \frac{\mathcal{E}_y}{m^* v_F} = \pm \beta \frac{\mathcal{E}_y}{\hbar k_F} \end{aligned} \quad (2.45)$$

U strogo 1D elektronskom plinu Fermijeva ploha bi se sastojala od dvije savršeno ravne plohe u $+k_F$ i $-k_F$. Tada bi izraz $v_x = v_F$ vrijedio egzaktno. U kvazi 1D slučaju postoje ispuštenja na Fermijevoj plohi zbog konačnog transfer integrala u okomitom smjeru (slika 1.4). Zbog toga dolazi do malog odstupanja od relacije $v_x = v_F$, koje je definiramo izrazom za $v_x^{(2)}$ u (2.45).

Zbog simetrije će se u dalnjem računu uzimati samo desna $+k_F$ grana Fermijeve plohe, a konačni rezultat će se udvostručiti da bi se uračunao i doprinos lijeve $-k_F$ grane Fermijeve plohe.

Brzinu (2.45) uvrštavamo u integral (2.39) i računamo prosjek preko k_y umjesto k_t :

$$\frac{b}{2\pi} \int_0^{2\pi/b} f(k_y) dk_y = \langle f(k_y) \rangle_{k_y} \quad (2.46)$$

Slijedi:

$$\sigma_{xy} = -2 \frac{e^3 B}{\pi \hbar^2 b} \left\langle v_x \tau(k_y) \frac{\partial v_y \tau(k_y)}{\partial k_y} \right\rangle_{k_y} \quad (2.47)$$

Dijagonalne elemente tenzora magnetovodljivosti računamo prema jednadžbi (2.15), ostajući pri aproksimaciji $v_x = v_F$:

$$\sigma_{xx} = \frac{2e^2v_F}{\pi\hbar b} \langle \tau(k_y) \rangle_{k_y} \quad (2.48)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{2e^2}{\pi\hbar^3 b v_F} \left\langle \tau(k_y) \left(\frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial k_y} \right)^2 \right\rangle_{k_y} \quad (2.49)$$

U slučaju da τ ne ovisi o k_y , on izlazi iz podintegralnih funkcija i jednadžba (2.47) se može preuređiti u:

$$\sigma_{xy} = 2 \frac{e^3 B \tau^2}{\pi \hbar^2 b} \left\langle v_y \frac{\partial v_x}{\partial k_y} \right\rangle_{k_y} = \beta \frac{2e^3 B \tau^2}{\pi \hbar^4 k_F b} \left\langle \left(\frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial k_y} \right)^2 \right\rangle_{k_y} \quad (2.50)$$

Za Hallov koeficijent slijedi:

$$R_H = R_H^{(0)} \approx \frac{\sigma_{xy}}{B \sigma_{xx} \sigma_{yy}} = \frac{\beta b \pi}{2 e k_F} \quad (2.51)$$

Koncentracija nosioca naboja određena je omjerom broja nosioca u jediničnoj celiji i volumena jedinične celije:

$$n = \frac{\frac{4k_F}{2\pi/a}}{ab} = \frac{2k_F}{\pi b} \quad (2.52)$$

što daje:

$$R_H^{(0)} = \frac{\beta}{en} \quad (2.53)$$

Pozitivan predznak u (2.53) pokazuje da se radi o šupljinskom Hallovom efektu. Osim predznaka, jedino što izraz (2.53) razlikuje od izraza (2.25) koji vrijedi za 3D metale je faktor β (2.44). Za jednostavnu paraboličnu disperziju tipa $\mathcal{E}_x = -\hbar^2 k_x^2 / 2m$, dobije se $\beta = 1$, što (2.53) pretvara u rezultat za sfernu Fermijevu plohu (2.25). Ako u (2.44) uvrstimo disperzijsku relaciju iz (1.2): $\mathcal{E}_x = 2t_a \cos(k_x a/2)$, za Hallov koeficijent se dobije:

$$R_H^{(0)} = \frac{1}{ne} \frac{k_F a / 2}{\operatorname{tg}(k_F a / 2)} \quad (2.54)$$

To je poznati rezultat iz literature [86] za $(\text{TM})_2 X$ spojeve, no treba imati na umu da ovdje u skladu s definicijom u poglavljju 1, a označava parametar rešetke u x smjeru, dok u [86] a predstavlja udaljenost između organskih molekula duž lanaca, što je polovina parametra rešetke, ako zanemarimo

dimerizaciju. U $(\text{TM})_2X$ spojevima je vrpca četvrt popunjena šupljinama, pa je $k_F = \pi/2a$, što daje $\beta = \pi/4 = 0.785$. Zbog toga je vrijednost Hallovog koeficijenta nešto manja od one koja bi se dobila za sferičnu Fermijevu plohu. U slučaju polupopunjene vrpce faktor β i R_H iščezavaju.

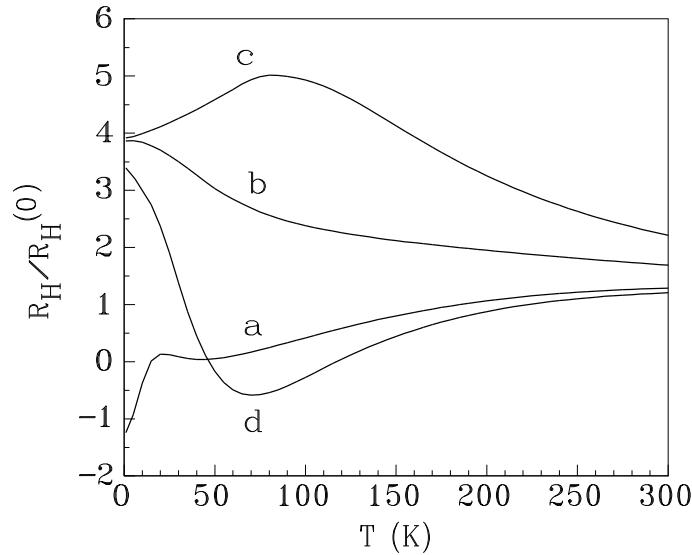
Ovaj rezultat je dobiven uz uvjet da je τ konstantno na Fermijevoj plohi, što smo pretpostavili i u izvodu za 3D metale, jedino što se u ovom slučaju Fermijeva ploha znatno razlikuje od sfere zbog kvazi-1D svojstava $(\text{TM})_2X$ spojeva. To je rezultiralo faktorom $\beta \neq 1$ u izrazu za R_H (2.53). No ni ovaj rezultat ne predviđa ovisnost Hallovog koeficijenta o τ pa time ni o temperaturi za kvazi-1D metale, koja je opažena u nekim eksperimentima [33].

Yakovenko i Zheleznyak [85, 87] predlažu da bi se taj eksperimentalni rezultat mogao objasniti u slučaju da τ ovisi o položaju na Fermijevoj plohi. Oni su izračunali distribuciju učestalosti raspršenja nosioca naboja ($1/\tau$) na Fermijevoj plohi, ako je raspršenje posljedica umklapp procesa. U standardnoj slici Fermijeve tekućine ovisnost τ^{-1} o temperaturi uzrokovana umklapp procesima je $1/\tau \sim T^2$, no autori ref.[87] su za slučaj kvazi-1D Fermijeve plohe pronašli specijalna mesta tzv. "vruće točke" na Fermijevoj plohi na kojima je raspršenje jače nego na ostatku Fermijeve plohe, te τ^{-1} u tim točkama o temperaturi ovisi na komplikiranije načine. Takva ovisnost $\tau(k_y)$ se treba uvrstiti u integrale (2.47) – (2.49). Yakovenko i Zheleznyak [85] su uzeli slijedeće parametre za disperzijsku relaciju (2.42): $t_b = 300$ K, $t'_b = 30$ K i $t_a/t_b = 30$ i napravili izračun za nekoliko vrijednosti faza φ i φ' . U ovom slučaju se Hallov koeficijent može rastaviti na $R_H^{(0)}$ i drugi temperaturno ovisan dio:

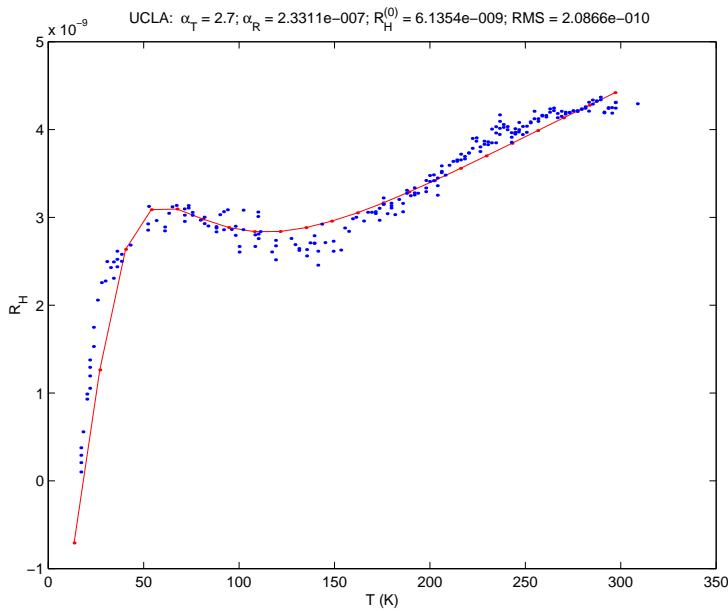
$$R_H(T) = R_H^{(0)} + R_H^{(1)}(T) \quad (2.55)$$

Na slici 2.2, prikazane su teorijske ovisnosti R_H o temperaturi normalizirane na vrijednost $R_H^{(0)}$ izračunate u modelu autora ref. [85]. Kao što se vidi na slici, ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi, vrlo je osjetljiva na izbor faza, u nekim slučajevima može doći i do promjene predznaka na nižim temperaturama. Na višim temperaturama promjena $R_H(T)$ je mnogo blaža i asimptotski se približava temperaturno neovisnoj vrijednosti $R_H^{(0)}$.

Yakovenko i Zheleznyak [88] su izvršili prilagodbu svoje teorijske krivulje (krivulje a sa slike 2.2) na eksperimentalne rezultate izmjerene na spoju $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [33], što je prikazano na slici 2.3. Vidimo da teorijska krivulja



Slika 2.2: Teorijske krivulje ovisnosti Hallovog koeficijenta o temperaturi iz ref. [85]. Krivulja **a** odgovara slučaju: $\varphi = \varphi' = 0$, **b**: $\varphi = \varphi'/2 = \pi/8$, **c**: $\varphi = \varphi'/2 = \pi/4$, i **d**: $\varphi = \pi/12$ i $\varphi' = 0$.

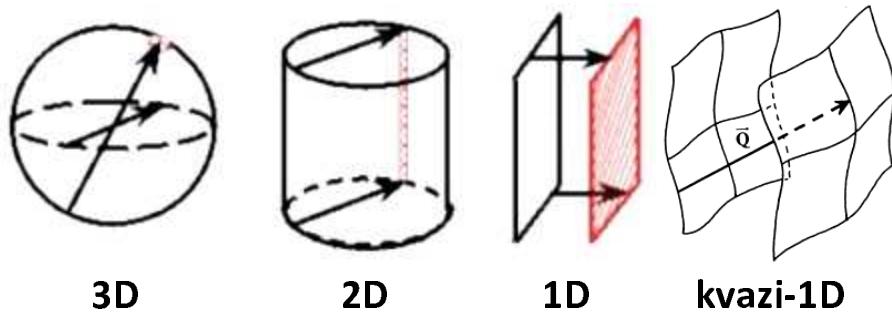


Slika 2.3: Prilagodba teorijske ovisnosti Hallovog koeficijenta o temperaturi (krivulje **a** sa slike 2.2) iz ref. [85] (crvena linija) na eksperimentalne rezultate iz ref. [33] (plave točke), objavljeno u ref. [88].

dobro prati eksperimentalne rezultate čak i u području nižih temperatura gdje su promjene R_H puno drastičnije, ali ipak treba naglasiti neke moguće nedostatke modela. Učestalost raspršenja $1/\tau$ izračunata je za umklapp raspršenje duž lanaca, što je relevantno za σ_{xx} , ali nije sasvim jasno je li ono relevantno za σ_{xy} i σ_{yy} . No može se reći da izloženi model kvalitativno zadovoljavajuće opisuje promjenu Hallovog koeficijenta s temperaturom za $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

2.2 Strogo 1D slučaj – Luttingerova tekućina

U prethodnim odjeljcima smo razmatrali magnetotransportna svojstva u poluklasičnom modelu unutar slike Fermijeve tekućine (FT). Ta slika kaže da se svojstva čestice (energija, masa, i sl.) mijenjaju ukoliko postoji interakcija u sistemu, no i dalje postoji jednoznačna veza između čestice u sistemu s interakcijom i u sistemu bez interakcije. Teorijska razmatranja pokazuju [89] da se strogo 1D intereagirajući elektronski plin ne može tretirati unutar teorije Fermijeve tekućine, već je potrebno primjeniti teoriju Luttingerove tekućine (LT) u kojoj nema jednočestičnih pobuđenja, nego samo kolektivnih pobuđenja naboja i spina.



Slika 2.4: Svojstvo ugnježđenja Fermijeve plohe za 3D, 2D, 1D i kvazi-1D slučaj.

Utjecaj dimenzionalnosti na elektronski plin može se jednostavno shvatiti proučavanjem ponašanja statičke odzivne funkcije (Hartree-Fock susceptibilnosti) elektronskog plina [20, 21]:

$$\chi(\mathbf{q}) \sim \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \quad (2.56)$$

Za vrijednosti \mathbf{k} i \mathbf{q} koje zadovoljavaju $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$, javljat će se singulariteti u pojednanim članovima sume. Svojstvo da postoji valni vektor koji konačne dijelove Fermijeve plohe preslikava na drugi dio Fermijeve plohe naziva se ugnježđenje. Kao što se vidi na slici 2.4, za više dimenzije taj uvjet zadovoljava samo mali dio točaka, pa će se singulariteti izgladiti u integraciji i odzivna funkcija neće divergirati, ali će njena derivacija divergirati u $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$. Za 1D slučaj valni vektor $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$, preslikava cijelu lijevu granu Fermijeve plohe na desnu i odzivna funkcija će divergirati za $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$. Kod kvazi-1D materijala Fermijeva ploha nije potpuno ravna, već ima ispuštenja zbog postojanja konačne vrijednosti t_\perp , pa ugnježđenje nije savršeno kao u strogo 1D slučaju (slika 2.4).

Problem se može riješiti bozonizacijom. Disperzijska relacija se linearizira (u ovom odjeljku radi konzistentnosti s literaturom privremeno uvodimo konvenciju $\hbar = 1$):

$$\mathcal{E}_\pm = \pm v_F(k_x \mp k_F) \quad (2.57)$$

Oznaka '+' se odnosi na elektrone s desne grane Fermijeve plohe, a oznaka '-' na elektrone s lijeve grane Fermijeve plohe. Fermionski operator se konstruira kao dvokomponentni vektor od fermionskih operatora 'lijevih' i 'desnih' elektrona:

$$\psi(x) = \begin{pmatrix} \psi_+(x) \\ \psi_-(x) \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

Pomoću fermionskih operatora zapisujemo hamiltonijan 1D interagirajućeg sustava [90]:

$$H = \int \left[v_F \psi^\dagger \tau_3 (-i\partial_x) \psi + g \psi_+^\dagger \psi_+ \psi_-^\dagger \psi_- \right] dx \quad (2.59)$$

gdje je τ_3 Paulijeva matrica, a g konstanta vezanja procesa raspršenja.

U jednodimenzionalnom sistemu fermionski operatori se mogu izraziti preko bozonskih operatora. Procesom bozonizacije dolazi se do hamiltonijana koji je suma dva dijela. Prvi dio sadrži samo nabojna pobuđenja, a drugi dio sadrži samo spinska pobuđenja [89]:

$$H = H_\rho + H_\sigma \quad (2.60)$$

gdje H_ν ($\nu = \rho, \sigma$) ima oblik:

$$H_\nu = \frac{1}{2\pi} \int \left[u_\nu K_\nu (\pi \Pi_\nu(x))^2 + \frac{u_\nu}{K_\nu} (\nabla \phi_\nu(x))^2 \right] dx \quad (2.61)$$

Polja $\phi_\rho(x)$ i $\phi_\sigma(x)$ su povezana s gustoćama naboja $\rho(x)$ i spina $\sigma(x)$:

$$\rho(x), \sigma(x) = -\frac{\sqrt{2}}{\pi} \partial_x \phi_{\rho,\sigma}(x) \quad (2.62)$$

$$\rho(x) = \frac{\rho_\uparrow(x) + \rho_\downarrow(x)}{\sqrt{2}} \quad (2.63)$$

$$\sigma(x) = \frac{\rho_\uparrow(x) - \rho_\downarrow(x)}{\sqrt{2}} \quad (2.64)$$

$\Pi_\nu(x)$ je impuls konjugiran polju $\phi_\nu(x)$. u_ρ i u_σ su brzine nabojsnih i spinskih pobuđenja – *holona* i *spinona*, a K_ρ i K_σ bezdimenzionalni parametri koji ovise o interakcijama. Ovisno o tipu interakcije, K_ρ poprima slijedeće vrijednosti:

$K_\rho < 1$ za odbojnu interakciju

$K_\rho > 1$ za privlačnu interakciju

$K_\rho = 1$ bez interakcije

Nabojni i spinski dio Hamiltonijana su potpuno separirani i elementarna pubuđenja holoni i spinoni nisu vezani pa se mogu kretati različitim brzinama. Ovaj opis se naziva Luttingerovom tekućinom, jer podsjeća na Fermijevu tekućinu u tome što se dobija novo osnovno stanje bez interakcije, a efekti među-elektronskih interakcija se nalaze u parametrima koji opisuju osnovno stanje. No u Luttingerovojoj tekućini elementarna pobuđenja nisu jednočestična elektronska stanja, nego kolektivna pobuđenja naboja i spina.

2.2.1 Električna vodljivost

Najlakši način da se iz Hamiltonijana (2.60) izračuna gustoća struje je preko računanja ukupne gustoće i korištenja jednadžbe kontinuiteta ($\partial_t \rho + \partial_x j = 0$), čime se dobije [91]:

$$j = \sqrt{2}(u_\rho K_\rho)\Pi_\rho \quad (2.65)$$

No gore promatrani 1D sustav elektrona ne uključuje rešetku, već samo čisti elektronski plin u kojem će električna otpornost iščezavati, jer je u elektron-elektron interakcijama impuls sačuvan. Ukoliko postoji rešetka ona

može uzeti dio impulsa u umklapp procesima, što će dovesti do konačne otpornosti. U standardnoj FT teoriji elektron–elektron interakcije dovode to kvadratne ovisnosti otpornosti o temperaturi: $\rho(T) \sim T^2$. Umklapp procesi također se mogu izraziti preko bozonskih operatora. Postoji i ograničenje koje na umklapp procese stavlja jednodimenzionalnost. Zbog toga što ne postoji mogućnost mijenjanja kuta, ne postoji veliki broj različitih vrijednosti impulsa koji mogu imati elektroni, a da zbrojeni daju vektor recipročne rešetke. To je zadovoljeno za polupopunjenu vrpcu i za popunjena više komenzurabilnosti, samo što je njihova konstanta vezanja puno manja, jer su to višečestični procesi.

Dodatak koji Hamiltoniju (2.60) dolazi od umklapp procesa je [35]:

$$H_{1/2n} = g_{1/2n} \int \cos(n\sqrt{8}\phi_\rho(x) + \delta x) dx \quad (2.66)$$

gdje je n red komenzurabilnosti ($n = 1$ za polupopunjene, $n = 2$ za četvrt-popunjene, itd ...) $g_{1/2n}$ je konstanta vezanja odgovarajućeg umklapp procesa, a δ odstupanje od komenzurabilnog popunjena. U Hubbardovom modelu za vrijednosti konstanti vezanja se dobije:

$$g_{1/2} \sim U \quad (2.67)$$

$$g_{1/4} \sim U \left(\frac{U}{\mathcal{E}_F} \right)^3 \quad (2.68)$$

gdje je U Coulmobova interakcija iz Hubbardovog modela ($H_U = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$).

$U (\text{TM})_2 X$ spojevima vrpcu je četvrtpopunjena, ali zbog pojave dimerizacije na polovici vrpce otvara se dimerizacijski energetski procjep Δ_d , što je prikazano na slici 1.6. Zbog toga se vodljiva vrpcu efektivno cijepa na dvije od kojih je gornja prazna, a donja polupopunjena. No omjer Δ_d/\mathcal{E}_F je relativno mali (veći je za TMTTF nego za TMTSF spojeve) i konstanta vezanja za $1/2$ umklapp proces je [92]:

$$g_{1/2} \sim U \frac{\Delta_d}{\mathcal{E}_F} \quad (2.69)$$

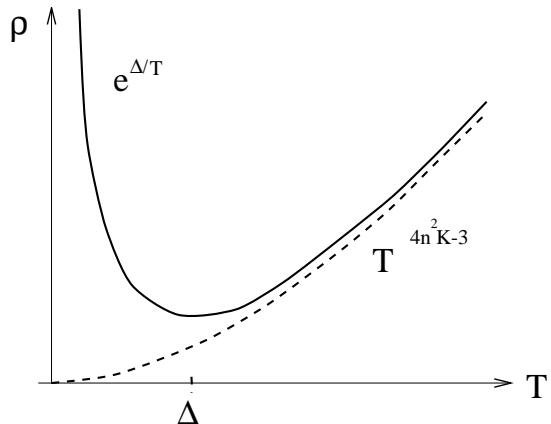
dok efekt od $1/4$ umklapp procesa ostaje (2.68). $g_{1/4}$ može postati i veći od $g_{1/2}$ ovisno o međusobnim omjerima veličina U , Δ_d i \mathcal{E}_F .

Giamarchi [35, 91] je pokazao da je ovisnost otpornosti o temperaturi u LT slici s ukupnim Hamiltonijanom ($H_\rho + H_{1/2n}$) dana s:

$$\rho(T) \sim g_{1/2n}^2 T^{4n^2 K_\rho - 3} \quad (2.70)$$

Naime, za temperature veće od Mottovog procjepa Δ , druge interakcije maskiraju umklapp procese i tada vrijedi neuniverzalni (tj. ovisan o interakcijama) potencijski zakon.

Relacija (2.70) pokazuje da se mjeranjem ovisnosti otpornosti o temperaturi može odrediti parametar K_ρ , koji određuje i ponašanje drugih fizikalnih veličina u LT slici. Tako se mogu uspoređivati vrijednosti K_ρ dobivene različitim eksperimentima, čime se provjerava valjanost LT slike.



Slika 2.5: Teorijska ovisnost otpornosti o temperaturi u slici LT. Puna linija je za rezim Mottovog izolatora, a isprekidana za metalni rezim. Preuzeto iz [35].

Na slici 2.5 je prikazana teorijska ovisnost otpornosti o temperaturi iz ref. [35]. Ukoliko je sistem točno na nekom komenzurabilnom popunjenu ($\delta = 0$) tada dolazi do formiranja Mottovog izolatora (ako je međuelektronska interakcija dovoljno jaka) i otpornost ovisi o temperaturi eksponencijalno za $T < T_\rho \sim \Delta$ što je prikazano punom linijom na slici 2.5. Ukoliko postoji devijacija od komenzurabilne popunjenoštvi, sistem neće prelaziti u izolatorsko stanje, a u oba slučaja će na visokim temperaturama slijediti zakon (2.70).

U $(\text{TM})_2X$ spojevima zbog dimerizacije otpornost može biti kombinacija dva doprinosova i o veličini dimerizacijskog procjepa Δ_d ovisi koji će biti važniji. Jedna od pretpostavki [35] je da su za vodljivost $(\text{TM})_2X$ spojeva dominantni umklapp procesi povezani s $1/4$ popunjjenjem, dok se ne približimo Mottovom procjepu:

$$\rho(T) \sim g_{1/2}^2 T^{4K_\rho - 3} + g_{1/4}^2 T^{16K_\rho - 3} \sim g_{1/4}^2 T^{16K_\rho - 3} \quad (2.71)$$

$(TM)_2X$ spojevi su kvazi-1D materijali, jer postoji konačna vrijednost okomitog transfer integrala t_{\perp} . Za t_{\perp} se uzima t_b , a t_c se zanemaruje jer je $t_a \gg t_b \gg t_c$. Omjer $t_{||}/t_{\perp}$ nije isti za različite spojeve i veći je za $(TMTTF)_2X$ seriju ($t_a/t_b \approx 19$) nego za $(TMTSF)_2X$ seriju ($t_a/t_b \approx 14$) [22]. U okviru slike Luttingerove tekućine, $(TM)_2X$ spojevi se mogu modelirati kao slabo povezani 1D vodljivi lanci (u skladu sa slikom 2.1). U takvom modelu se može definirati smjer okomite vodljivosti σ_{\perp} .

Pitanje okomitog smjera je važno i stoga što se zbog njega u kvazi-1D spojevima očekuje prijelaz iz 2D (FT) režima u 1D (LT) režim s promjenom temperature ili frekvencije [35, 93]. Na nižim energijama $E(T, \omega) < t_{\perp}$ transport duž lanaca i okomito na njih je koherentan te će sistem pokazivati 2D svojstva. Na višim energijama $E(T, \omega) > t_{\perp}$ koherencija u okomitom smjeru se gubi i sistem prelazi u 1D režim. Valja napomenuti da je u $(TMTSF)_2X$ seriji $t_b \approx 250$ K, a u $(TMTTF)_2X$ seriji $t_b \approx 130$ K.

Okomiti smjer u kvazi-1D vodičima ima još jednu ulogu. Zbog postojanja konačnog t_{\perp} Fermijeva ploha ne sastoji se od dvije savršene ravnine, već je malo zaobljena, kao što je prikazano na slici 2.4. Zbog toga ugnježđenje neće biti savršeno kao za strogo 1D sistem. Komenzurabilno punjenje ne mora nužno voditi do stvaranja Mottovog izolatora, čak ni pri dovoljno jakoj odbojnoj interakciji, jer će mogućnost preskakanja između lanaca djelovati kao efektivno dopiranje koje pomiče sistem iz komenzurabilnog punjenja.

Preskakanje između lanaca se u modelu slabo vezanih 1D lanaca može tretirati perturbativno na višim energijama, što vodi do slijedeće ovisnosti okomite otpornosti o temperaturi [93]:

$$\rho_{\perp}(T) \sim T^{1-2\alpha} \quad (2.72)$$

gdje je:

$$\alpha = \frac{1}{4} \left(K_{\rho} + \frac{1}{K_{\rho}} \right) - \frac{1}{2} \quad (2.73)$$

Treba imati na umu da je u izvođenju jednadžbe (2.72) zanemarena disipacija duž lanaca, odnosno umklapp procesi.

2.2.2 Hallov efekt

Kada modelu slabo vezanih 1D LT lanaca, u kojem je razmatrana vodljivost u okomitom smjeru, dodamo i magnetsko polje okomito na ravninu

lanaca (slika 2.1) moguće je izračunati i Hallovu otpornost [90].

Linearizirana disperzija (2.57) neće dati konačnu vrijednost Hallove otpornosti pa je potrebno u razvoju dodati i kvadratni član:

$$\mathcal{E} = \pm v_F(k_x \mp k_F) + \eta(k_x \mp k_F)^2 \quad (2.74)$$

Hamiltonijan problema je [90]:

$$\begin{aligned} H = & \int \left[\sum_i v_F \psi_i^\dagger \tau_3 (-i\partial_x) \psi_i - \eta \sum_i \psi_i^\dagger \partial_x^2 \psi_i \right. \\ & \left. + g \sum_i \psi_{i+}^\dagger \psi_{i+} \psi_{i-}^\dagger \psi_{i-} - t_\perp \sum_{<i,j>} \psi_i^\dagger \psi_j e^{-ieA_{i,j}} \right] dx \end{aligned} \quad (2.75)$$

gdje indeks označava lanac, a $A_{i,j}$ je definirano kao:

$$A_{i,j} = \int_i^j \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \quad (2.76)$$

uz korištenje Landauovog baždarenja takvog da je $A_{i,i+1} = Hx b$, a b je udaljenost između lanaca.

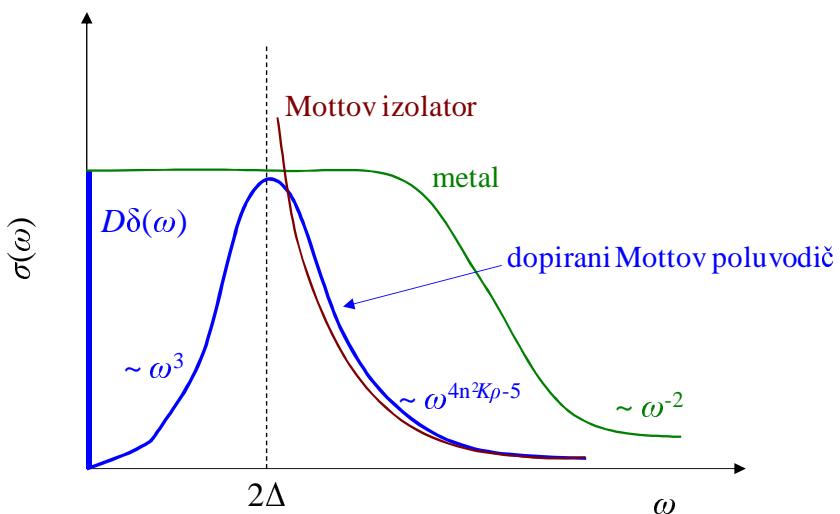
Hamiltonijan (2.75) u odnosu na hamitonijan (2.59) ima dodatna dva člana. U modelu Lopatin *et al.* [90], nelinearni član (η) i preskakanje između lanaca (t_\perp) se tretiraju perturbativno. Kao i pri izvodu vodljivosti u okomitol smjeru, zanemarena je disipacija duž lanaca. Bez ulaženja u tehničke detalje izvoda, navodimo zanimljiv rezultat do kojeg su došli autori ref. [90]. U ovom modelu dobije se isti izraz za Hallov koeficijent kao i u proračunu za kvazi-1D Fermijevu plohu u slici Fermijeve tekućine (2.54):

$$R_H = R_{H0} = \frac{1}{ne} \frac{k_F a / 2}{\operatorname{tg}(k_F a / 2)}$$

Model slabo vezanih 1D Luttingerovih lanaca bez disipacije je dao istu vrijednost Hallovog koeficijenta kao i model slabo vezanih 1D lanaca u sklopu FT slike i nije predvidio temperaturnu ovisnost R_H . U FT slici ovisnost R_H o temperaturi Yakovenko i Zheleznyak [85, 87] su dobili u modelu u kojem su računali distribuciju $1/\tau$ na Fermijevoj plohi, u slučaju da je raspršenje posljedica umklapp procesa. U članku Leon *et al.* [94] u LT modelu uračunat je utjecaj umklapp procesa duž lanaca na Hallov koeficijent za polupotpunjenu vrpcu:

$$R_H(T) = R_{H0} \left[1 + A \left(\frac{g_{1/2}}{\pi v_F} \right)^2 \left(\frac{T}{4t_a} \right)^{3K_\rho - 3} \right] \quad (2.77)$$

gdje je R_{H0} temperaturno neovisni Hallov koeficijent odnosno rezultat (2.54). Vrijednost bezdimenzionalnog predfaktora A nije teorijski određena, ali se može odrediti eksperimentalno prilagodbom na izmjerene rezultate. Relacija (2.77) dobivena je za $1/2$ popunjenu vrpcu. Prema [35, 94] za longitudinalni transport, doprinos $1/4$ popunjenoosti je dominantan. Za Hallov efekt, gruba procjena [94] za doprinos $1/4$ popunjenoosti daje blagu ovisnost o temperaturi, a time i slične efekte kao i relacija (2.77), posebno na visokim temperaturama gdje se $R_H(T)$ približava vrijednosti koja odgovara R_{H0} (2.54). Važno je napomenuti da ćemo se u analizi naših rezultata ograničiti na područje visokih temperatura ($T \gtrsim 200$ K) gdje se $R_H(T)$ gotovo ne mijenja s temperaturom, te možemo koristiti model slabo vezanih 1D LT lanaca bez disipacije [90].



Slika 2.6: Shematski prikaz ovisnosti optičke vodljivosti o frekvenciji za Mottov izolator, dopirani Mottov poluvodič i metal Drudeovog tipa; iz [95].

U sklopu diskusije o Hallovom efektu u $(\text{TM})_2X$ spojevima treba dodatno razmotriti pitanje koja je vrijednost od n koja ulazi u jednadžbu (2.54), odnosno koji broj nosioca naboja doprinosi transportu. Poznavanje stehiometrijskih odnosa i veličine jedinične ćelije omogućuje izračunavanje koncentracije šupljina, no pitanje je sudjeluju li sve šupljine, predvidene stehiometrijskim razmatranjem, u istosmjernom transportu.

$(\text{TM})_2X$ spojevi bi zbog komenzurabilnog punjenja i umklapp procesa trebali biti izolatori i u LT modelu 1D dopiranih Hubbardovih lanaca [35],

očekuje se da je vodljivost metalnog tipa u $(\text{TMTSF})_2X$ obitelji posljedica vrlo uskog Drudeovog maksimuma (na $\omega = 0$) u optičkoj vodljivosti [95, 96] koji sadrži samo oko 1% spektralne težine od ukupne vodljivosti, dok je ostatak spektralne težine na višim frekvencijama, koje odgovaraju energijama većim od Mottovog procjepa (slika 2.6). Takva vrsta spektra karakteristična je za dopirani Mottov poluvodič, što je u slučaju $(\text{TMTSF})_2X$ spojeva posljedica mogućnosti preskakanja između lanaca, zbog čega Fermijeva ploha ima bočna ispuštanja (slika 1.4). To djeluje kao efektivno dopiranje i pomiče sistem iz strogog komezurabilnog popunjena [35]. Ukoliko smanjeni broj nosioca naboja sudjeluje u istosmernom električnom transportu, zanimljivo je iskoristiti tehniku Hallovog efekta da se efektivni broj nosioca naboja n_{eff} , dobiven iz izmjerene vrijednosti R_H uvrštenih u jednadžbu (2.54), usporedi s koncentracijom nosioca naboja koja se dobije iz stehiometrijskih razmatra-nja. Na taj način se može provjeriti da li se redukcija broja nosioca naboja, predviđena strogo 1D teorijskim modelom, opaža u Hallovom efektu. Tako se pomoću magnetotransportnih mjeranja mogu dobiti informacije o dimen-zionalnosti ispitivanog sistema.

2.3 Specifična magnetotransportna svojstva HTC supravodiča

Visokotemperaturni supravodljivi kuprati (HTC) pokazuju specifičnu temperaturnu ovisnost otpornosti i Hallovog koeficijenta o temperaturi u normalnom stanju [97, 98]:

$$\rho_{ab}(T) \sim T \quad (2.78)$$

(**a** i **b** su smjerovi u CuO_2 ravnini)

$$R_H(T) \sim 1/T \quad (2.79)$$

što je potaknulo brojna istraživanja [7, 99]. Ovisnost (2.78) nije uobičajena ovisnost otpornosti o temperaturi, kakva se opaža kod metala (uzrokovana raspršenjem nosioca naboja na fononima), jer vrijedi u vrlo širokom tem-pe-raturnom području od T_c pa sve do visokih temperatura iznad sobne tem-perature, a Debyeve temperature HTC-a su dosta visoke.

Ponašanje opisano jednadžbama (2.78) i (2.79) karakteristično je za po-dručje optimalnog dopiranja šupljinama, dok u poddopiranom i predopira-

nom području dolazi do odstupanja od takvog ponašanja [100, 101]. Ponašanje $\rho(T)$ i $R_H(T)$ se može zajedno promatrati kroz ovisnost inverznog Hallovog kuta $\text{ctg } \theta_H$ [102]:

$$\text{ctg } \theta_H(T) = \frac{\rho(T)}{R_H(T)B} \quad (2.80)$$

o temperaturi. $\text{ctg } \theta_H$ u HTC kupratima pokazuje kvadratnu ovisnost o temperaturi za poddopirano i optimalno dopirano područje, dok se kvadratna ovisnost polako gubi za predopirano područje [100, 101]. Kvadratna ovisnost $\text{ctg } \theta_H$ o T u kupratima vrlo je robusna i dok $\rho_{ab}(T)$ polako prelazi iz kvadratne u linearnu ovisnost, a $R_H(T)$ počinje pokazivati ovisnost o temperaturi, kako prelazimo iz poddopiranog u optimalno dopirano područje, $\text{ctg } \theta_H$ slijedi T^2 u tom čitavom rasponu dopiranja te u širokom temperaturnom području [103].

Ovo nekonvencionalno ponašanje dovelo je do razvoja niza teoretskih modela koji su pokušali objasniti ovaj fenomen. Model s dva vremena relaksacije [104] baziran je na slici dvodimenzionalne Luttingerove tekućine. U tom modelu elementarna pobuđenja nisu kvazičestice, već odvojena nabojsna i spinska pobuđenja – spinoni i holoni (odjeljak 2.2). Zbog toga vrijeme relaksacije τ_{tr} , koje se pojavljuje u električnom otporu, pokazuje anomalno ponašanje, jer se ne radi o uobičajenim procesima raspršenja elektrona. S druge strane u okomitom smjeru se pojavljuje relaksacijsko vrijeme pravih elektronskih procesa raspršenja τ_{\perp} . Iz jednadžbi (2.18), (2.15), (2.16), i (2.80) slijedi:

$$\rho_{ab} \sim \frac{1}{\tau_{\text{tr}}} ; R_H \sim \frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\text{tr}}} ; \text{ctg } \theta_H \sim \frac{1}{\tau_{\perp}} \quad (2.81)$$

Model [104] nadalje kaže da za anomalno vrijeme relaksacije vrijedi $1/\tau_{\text{tr}} \sim T$, dok za τ_{\perp} vrijedi uobičajen FT zakon $1/\tau_{\perp} \sim T^2$, što uvršteno u (2.81) daje opaženo ponašanje otpornosti (2.78) i Hallovog koeficijenta (2.79), te kvadratnu ovisnost $\text{ctg } \theta_H$ o temperaturi.

Model marginalne Fermijeve tekućine (MFT) [105] prepostavlja da je sistem u blizini kvantne kritične točke te da kvazičestice nisu dobro definirane na Fermijevoj plohi i postoje pobuđenja gustoće naboja i spina takva da je apsorpcijski dio polarizabilnosti proporcionalan ω/T na niskim frekvencijama.

Također postoji serija modela koji se baziraju na specifičnom, anizotropnom mehanizmu raspršenja unutar bazalne ravnine, koje je posljedica

elektron-elektron raspršenja [106] ili vezivanja na singularne bozonske modeve: spinske [107], nabojne [108] ili supravodljive fluktuacije [109]. Model [106] polazi od pretpostavke da dominantni proces raspršenja ima $1/\tau \sim T^2$ ovisnost o temperaturi svugdje na Fermijevoj površini te da procesi raspršenja na elektronima i na nečistoćama imaju značajnu anizotropiju u bazalnoj ravnini, koja se može izraziti na slijedeći način [106]:

$$\frac{1}{\tau(\phi)} = \tilde{\alpha} (1 + c \cos^2 2\phi) + \tilde{\beta} (1 + d \cos^4 2\phi) T^2 \quad (2.82)$$

gdje je ϕ kut između Fermijevog valnog vektora u CuO_2 ravnini i vektora $(k_x, 0)$; c i d su faktori anizotropije; a $\tilde{\alpha}$ i $\tilde{\beta}$ su koeficijenti. Druga važna značajka modela [106] je primjena Mott-Ioffe-Regel kriterija: zbog anizotropije u mehanizmu raspršenja postoji i anizotropija u srednjem slobodnom putu, pa različiti dijelovi Fermijeve površine postaju nekoherentni na različitim temperaturama. Tada se u analogiji sa sistemom paralelnih otpornika može definirati efektivno vrijeme relaksacije:

$$\tau_{\text{eff}}(\phi) = \tau(\phi) + \tau_{\min}(\phi) ; \quad \tau_{\min}(\phi) \sim \frac{a}{v_F(\phi)} \quad (2.83)$$

gdje je a parametar kristalne rešetke, a v_F Fermijeva brzina. Tako definirano efektivno vrijeme raspršenja uvrštava se u izraze (2.15) i (2.16) te se vrši integracija po odgovarajućoj 2D Fermijevoj plohi. Uz dobar izbor parametara model [106], u kojem je bitan utjecaj anizotropnog raspršenja, dobro predviđa transportna svojstva normalnog stanja optimalno dopiranih HTC-a, kao i promjene koje se događaju pri prijelazu u predopirano područje.

Specifična magnetootransportna svojstva HTC supravodiča, kao i spomenuti modeli koji ih opisuju uglavnom se pripisuju 2D CuO_2 ravninama. Kod analize rezultata kvazi-1D kuprata, usporedbom s rezultatima HTC supravodiča, pokušat ćemo ustanoviti kako anizotropija u sistemu utječe na magnetotransportna fizikalna svojstva.

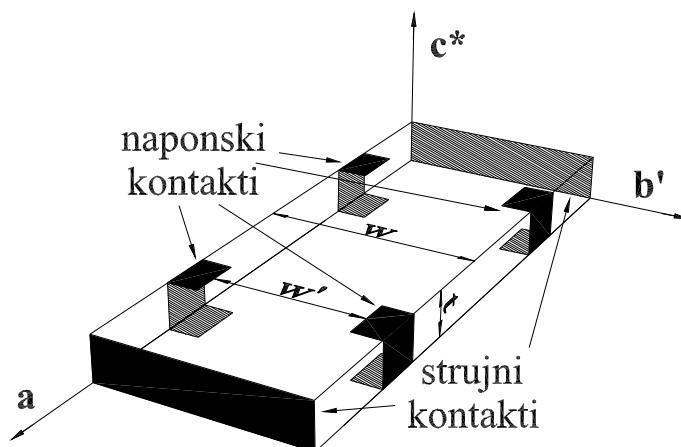
Poglavlje 3

Eksperimentalne tehnike

3.1 Priprema i geometrija uzoraka

3.1.1 Organski vodiči

Uzorci organskih vodiča na kojima su vršena mjerena su bili monokristali $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ [110]. Dimenzije uzorka su bile otprilike $4 \times 0.5 \times 0.05 \text{ mm}^3$.



Slika 3.1: Geometrija uzorka za mjerjenje Hallovog napona i otpora u a smjeru.

Raspored kontakata na uzorcima na kojima je mjerен Hallov efekt i otpor u **a** smjeru prikazan je na slici 3.1. Na uzorku su bili napareni zlatni kontakti, na koje su zatim srebrnom pastom pričvršćene zlatne žice [11]. Naparavanjem zlatnih kontaktata smanjuje se kontaktni otpor. Električni otpor se mjeri pomoću četiri kontakta – dva strujna i dva naponska u smjeru toka struje (slika 3.1), kako bi se eliminirali kontaktni otpori.

Magnetootpor se definira kao promjena električnog otpora uzorka uzrokovana magnetskim poljem B , a obično se izražava kao normalizirani magnetootpor:

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \quad (3.1)$$

gdje je $R(0)$ električni otpor u odsustvu magnetskog polja. Ako su struja i magnetsko polje međusobno okomiti, tada mjerimo trasverzalni magnetootpor, a ako su struja i magnetsko polje paralelni, mjerimo longitudinalni magnetootpor.

Veličina koja se mjeri koristeći tehniku Hallovog efekta je Hallov napon (V_H) – napon na paru kontaktata okomito na tok struje i magnetsko polje (slika 3.1, magnetsko polje je u **c*** smjeru). Hallov napon ovisi o magnetskom polju, struji i Hallovom koeficijentu R_H :

$$V_H = \frac{IBR_H}{t} \quad (3.2)$$

gdje je t debljina uzorka u smjeru magnetskog polja. Hallov otpor je dakle:

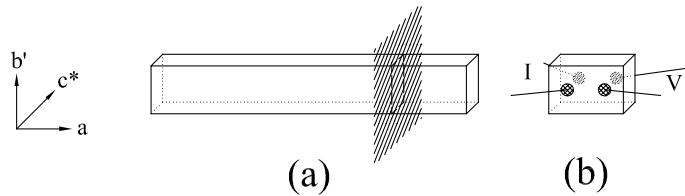
$$R_{xy} = \frac{V_H}{I} = \frac{BR_H}{t} \quad (3.3)$$

Hallove kontakte nije moguće nikad postaviti savršeno jedan nasuprot drugom, pa uvijek u Hallovom otporu imamo i malu komponentu magnetootpora. Budući da je magnetootpor parna, a Hallov otpor neparna funkcija magnetskog polja, magnetootpor eliminiramo tako što mjerimo u pozitivnom i negativnom magnetskom polju, pa usrednjavanjem određujemo Hallov otpor:

$$R_{xy} = \frac{V_H(B) - V_H(-B)}{I} \quad (3.4)$$

Ukoliko širina uzorka w i razmak Hallovih kontaktata w' nisu isti (slika 3.1), potrebno je napraviti korekciju jednadžbe (3.3):

$$R_H = \frac{V_H}{I} \frac{t}{B} \frac{w}{w'} \quad (3.5)$$



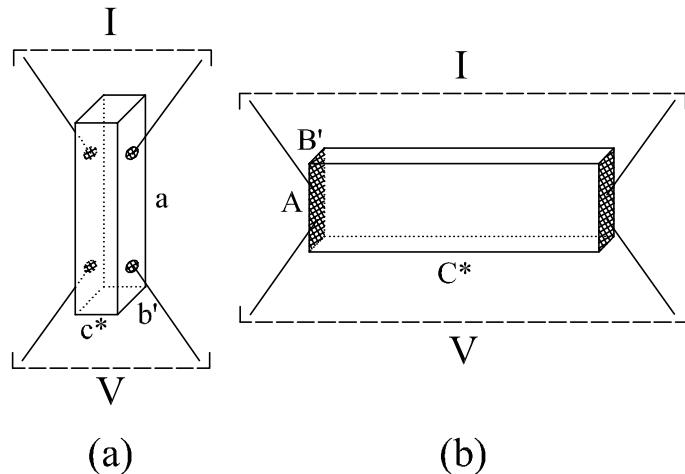
Slika 3.2: (a): Od dužeg uzorka se odreže dio (b): Taj dio se koristi za mjerjenje otpora i magnetootpora u c^* smjeru.

S rasporedom kontakata prikazanim na slici 3.1, moguće je istovremeno mjeriti dva Hallova napona ili dva magnetootpora.

Za potrebe mjerjenja otpora i magnetootpora u c^* smjeru koriste se uzorci dobiveni rezanjem od jednog dužeg monokristala (slika 3.2). Da bi se mogao lakše predočiti tok struje kroz anizotropan uzorak, konstruira se njegov izotropni ekvivalent [112, 113]. Dimenzije ekvivalentnog izotropnog uzorka računaju se iz jednadžbe:

$$L_i = l_i \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_i}} \quad \sigma = \sqrt[3]{\sigma_a \sigma_{b'} \sigma_{c^*}} \quad (3.6)$$

gdje je $i = \mathbf{a}, \mathbf{b}', \mathbf{c}^*$; l_i je dimenzija stvarnog uzorka, a L_i njegovog izotropnog ekvivalenta. Kao što se vidi na slici 3.3 geometrija anizotropnog ekvivalentnog uzorka omogućuje to više homogen tok struje u \mathbf{c}^* , što je



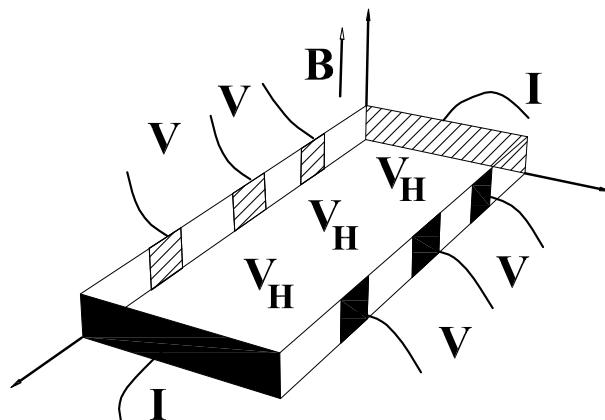
Slika 3.3: (a): geometrija uzorka za mjerjenje otpora u c^* smjeru. (b): ekvivalentni izotropni uzorak.

uzorak u \mathbf{a} smjeru kraći. Zlatne žice (promjera $30 \mu\text{m}$) su na uzorak bile pričvršćene srebrnom pastom [111].

3.1.2 Kvazi-1D kuprati

Uzorci $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ su monokristali rekristalizirani iz kalciniranih, sinteriranih polikristala zonskim pretaljivanjem u infracrvenoj peći [114]. Iz velikih komada monokristala ispljeni su uzorci duljine 3-5 mm i presjeka $0.2\text{-}0.4 \text{ mm}^2$.

Kontakti su na uzorce postavljeni [111] na način kako je nacrtano na slici 3.4. Kroz $\mathbf{I+}$ i $\mathbf{I-}$ kontakte se pušta struja, a drugi kontakti služe za mjerjenje pada napona duž uzorka ili za mjerjenje Hallovog napona okomito na struju. Dobri kontakti se postižu pečenjem uzorka premazanog srebrnom



Slika 3.4: Raspored postavljanja kontakata na $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ uzorke.

pastom DuPont6838 na 450°C tokom 1 sata u atmosferi kisika. U slučaju neuspješne pripreme kontakata mogu se javiti slijedeći problemi: previsoka otpornost na sobnoj temperaturi, previsoke aktivacijske energije, jaki nelinearni efekti i dr. Na pripremljene kontaktne površine se lijepe zlatne žice promjera $30 \mu\text{m}$.

Hallov efekt je mjerjen za sve sastave ($x = 0, 3, 9$ i 11.5) u geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$, a za $x = 0$ i $x = 11.5$ i u geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$ (kristalografska struktura prikazana je na slici 1.11). Ta geometrija bila bi prvi izbor, no za neke uzorce koji su nam bili na raspolaganju ta geometrija nije bila moguć izbor za dovoljno precizna mjerena Hallovog otpora, zbog nedovoljno

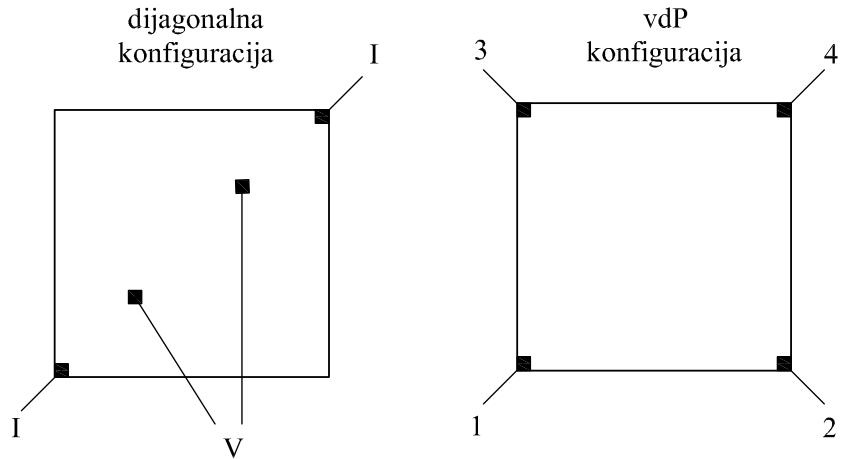
homogenog toka struje. Homogenost toka struje kroz uzorak može se provjeriti mjerjenjem tzv. "neugniježđenih" naponi. Npr. u geometriji kao na slici 3.4 struja se pusti kroz jedan strujni kontakt i jedan od njemu najbližih naponskih kontakata, a napon se mjeri između drugog strujnog kontakta i jednog od njemu najbližih naponskih kontakata. Tako izmjereni napon bi trebao biti puno manji od napona izmjerena duž uzorka na standardan način, no u slučaju nehomogenog toka struje "neugniježđeni" naponi mogu narasti, što jako smeta pri mjerenu Hallovog napona. Obično se uzima kriterij da "neugniježđeni" naponi ne smiju biti veći od 20% napona dobivenog na naponskim kontaktima prilikom mjerjenja otpora, da bi se na njemu mogao mjeriti Hallov efekt. Nehomogeni tok struje se često javlja na površini pa ga se donekle može smanjiti mehaničkim odstranjivanjem površinskog sloja brusnim papirom, što je bilo učinjeno kod uzorka kod kojih je to bilo moguće. Svi rezultati koji su ovdje predstavljeni napravljeni su na uzorcima koji su zadovoljili kriterij homogenog toka struje.

3.1.3 LaAlO₃/SrTiO₃ heterostukture

Uzorci LaAlO₃/SrTiO₃ (LAO/STO) heterostuktura su tanki filmovi proizvedeni metodom rasta pulsnim laserom (PLD – *eng* Pulsed Laser Deposition) [115]. Tanki filmovi LAO (6 – 20 nm) su rasli na monokristaliničnom STO supstratu koji završava TiO₂ ravninom [116]. Debljina STO bila je 0.5 - 1 mm, a površina $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Prilikom depozicije u komori je bio pozadinski tlak kisika od $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ mbar}$, a supstrat je bio na temperaturi od 750°C. Isti pozadinski tlak održavan je u komori i za vrijeme hlađenja uzorka nakon depozicije. Dobiveni uzorci su karakterizirani elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti, te je nađeno da je LAO/STO spoj gotovo atomski oštar, te bez dislokacija.

Kontakti na uzorcima su napravljeni sljedećim postupkom: najprije je LAO film izjetkan brzim argonskim ionima do samog spoja sa STO podlogom, a nakon toga su u dobivena udubljenja napareni aluminij/zlato (Al/Au) kontakti veličine $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. Na te kontakte su pomoću srebrne paste pričvršćene platske žice [117].

Dvije korištene konfiguracije rasporeda kontakata prikazane su na slici 3.5. Dijagonalna konfiguracija je korištena za mjerjenje longitudinalnog i transverzalnog magnetootpora, dok se van der Pauw (vdP) konfiguracija



Slika 3.5: Geometrija uzorka i raspored kontakata kod LAO/STO heterostruktura u dvije konfiguracije: dijagonalnoj i van der Pauw konfiguraciji. Slovom "I" su označeni strujni kontakti, a slovom "V" naponski kontakti. U van der Pauw konfiguraciji isti kontakti se u različitim kombinacijama koriste za puštanje struje i mjerjenje napona, pa su označeni brojevima 1-4.

koristila za mjerjenje otpora, Hallovog otpora i transverzalnog magnetootpora.

U vdP konfiguraciji, otpornost je određena vdP jednadžbom [118]:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{13,24}}{2} f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{13,24}}\right) \quad (3.7)$$

gdje je $R_{ab,cd}$ otpor izmјeren na način da su za puštanje struje korišteni kontakti a i b , a za mjerjenje napona kontakti c i d (slika 3.5). $f(R_{12,34}/R_{13,24})$ je implicitno zadana funkcija čija vrijednost je $f \approx 1$ za $R_{12,34} \approx R_{13,24}$. t je debljina uzorka. VdP konfiguracija se također može koristiti i za mjerjenje Hallovog koeficijenta koji je određen jednadžbom [118]:

$$R_H = \frac{\Delta R_{14,23}}{\Delta B} t \quad (3.8)$$

gdje je $\Delta R_{14,23}$ promjena otpora na kontaktima 2 i 3, koja se dogodi uslijed promjene magnetskog polja ΔB . Treba biti svjestan da van der Pauw metoda pretpostavlja točkaste kontakte koji se nalaze na rubu uzorka. Veličina kontaktata, kao i njihova udaljenost od ruba uzorka unose pogreške u vrijednosti otpornosti i Hallovog koeficijenta određene vdP metodom [118]. To je uzeto u obzir prilikom obrade eksperimentalnih rezultata, te su izvršene potrebne korekcije.

Hallova pokretljivost je definirana jednadžbom (2.35) kao omjer Hallovog koeficijenta i otpornosti. Bez obzira na geometriju i konfiguraciju kontakata μ_H ne ovisi o debljini t :

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} = \frac{\frac{|R_{xy}|}{B} t}{R \times g \times t} \quad (3.9)$$

gdje je g geometrijski faktor. Zbog toga je pokretljivost moguće odrediti iz rezultata mjerjenja otpora i Hallovog otpora bez poznavanja debljine vodljivog sloja.

3.2 Eksperimentalni uređaj

Uzorci su za vrijeme mjerjenja bili smješteni na nosaču uzorka u kriosatu sa supravodljivim magnetom (16 T i 9 T na Fizičkom odsjeku PMF-a i 5 T na Institutu za fiziku), radi postizanja niskih temperatura i jakih magnetskih polja. Obuhvaćeno je temperaturno područje od 1.5 K do 300 K i magnetska polja od -16 T do 16 T.

Za mjerjenje temperature uzorka korišteni su platinski, ugljeni (na nekim nosačima *Cernox*) i kapacitivni termometri koji se nalaze u blizini uzorka, na bakrenoj pločici koja čini dno nosača uzorka. Ta pločica se nakon montiranja kontakata na uzorak zatvara bakrenom posudicom cilindričnog oblika na koju je namotana otporna žica od konstantana koja služi kao grijač. Pločica i posudica osiguravaju da čitav uzorak i termometri budu na istoj temperaturi. Korištenjem kontrolora temperature *LakeShore DRC-91CA* i navedenih termometara te grijača, obavlja se mjerjenje i kontrola temperature. Uzorci organskih vodiča su vrlo krhki pa posebnu pažnju treba posvetiti načinu na koji se hlađe. Srebrna pasta kojom su zlatne žice priljepljene na uzorak uzrokuje relativno velika naprezanja u njemu, s obzirom na njihov različiti koeficijent stezanja. Usljed prebrzog hlađenja, može doći do tzv. mikropucanja uzorka koja se odražavaju u ireverzibilnim skokovima u otporu, te uzorak može postati neupotrebljiv za daljnja mjerjenja. U eksperimentu je brzina kojom smo hladili uzorce organskih vodiča bila 2 – 4 kelvina po satu. Pri mjerenima ovisnosti Hallovog otpora i magnetootpora o magnetskom polju na fiksnoj temperaturi, posebna je pažnja posvećena stabilizaciji temperature. U temperaturnom području u blizini sobne temperature, koje je bilo najvažnije u ovim eksperimentima, korišten je platinski termometar

koji u tom području ima jako mali magnetootpor. U nekim mjerjenjima je korišten i kapacitivni termometar čiji kapacitet ne ovisi o magnetskom polju, ali mu je nedostatak što se njime ne može mjeriti apsolutni iznos temperature, već samo njena relativna promjena. Mjerjenja su rađena pri podizanju i spuštanju magnetskog polja, pa se provjeravanjem reproducibilnosti može provjeriti je li došlo do promjene temperature tijekom mjerjenja.

3.3 Mjerjenje električnog otpora, Hallovog otpora i magnetootpora

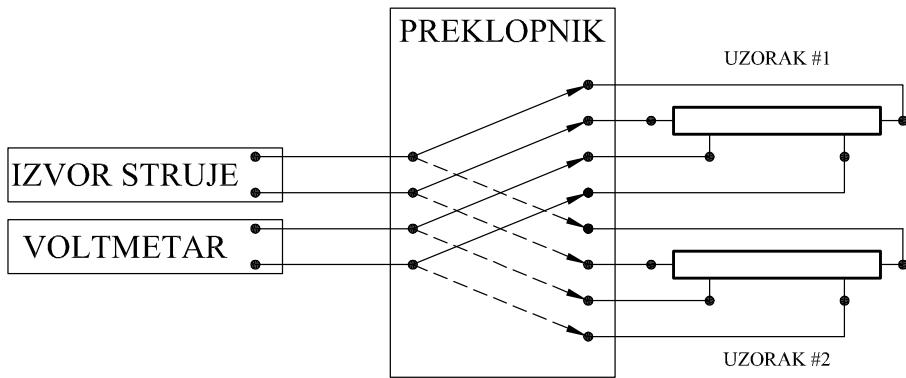
U istraživanom području temperatura mjereni otpori su iznosili od $\sim 1 \text{ m}\Omega$ do $\sim 100 \text{ M}\Omega$. Zbog toga je bilo potrebno koristiti istosmjernu (DC) i izmjeničnu (AC) tehniku za mjerjenje električnog otpora.

Standardna istosmjerna DC tehnika mjerjenja električnog otpora prikazana je na slici 3.6. Iz izvora struje (*Keithley 224*) pušta se struja kroz uzorak ($1 \mu\text{A} - 100 \mu\text{A}$), dok se digitalnim voltmetrom (*Keithley 196*) mjeri napon na uzorku. Ako se žele vršiti preciznija mjerjenja napona koristi se nanovoltmetar (*Keithley 181*), koji može mjeriti manje napone ($\geq 1 \text{ nV}$). To omogućuje puštanje manjih struja kroz uzorak, što osigurava da ne dođe do grijanja uzorka te da se ne oštete kontakti i uzorci, koji su često kod ovih materijala mali i osjetljivi. Ukoliko uzorci imaju veliki otpor, tada se za mjerjenje napona, koristi elektrometar (*Keithley 617*), koji ima jako velik ulazni otpor ($> 200 \text{ T}\Omega$). *Keithley 617* radi kao izvor konstantnog napona, a mjeri se struja koja prolazi kroz uzorak. Na taj način se otpor mjeri dvo-kontaktno, no kod tako velikih otpora uzorka kontaktni otpori se mogu zanemariti. Preklopnik (*Keithley 199*) omogućuje automatsko mjerjenje više uzorka, tako što se po naredbi računala kontakti sa željenog uzorka spajaju na mjerne uređaje.

Zbog pojave termoelektričnih napona $I - V$ karakteristika često nije savršeno simetrična s obzirom na ishodište ($V(I) \neq -V(-I)$), pa se računa srednja vrijednost napona izmijerenog pri pozitivnoj i negativnoj struji:

$$V_{sr} = \frac{V(I) - V(-I)}{2} \quad (3.10)$$

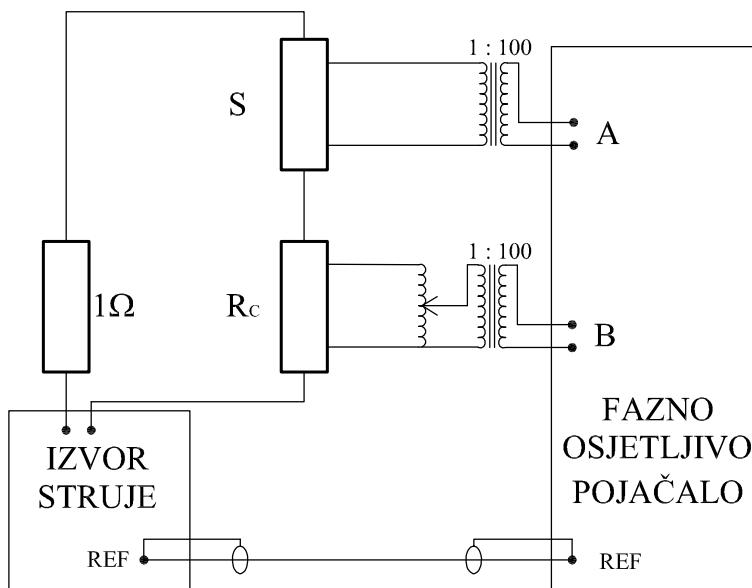
Prednost DC tehnike je mogućnost mjerjenja u širokom rasponu otpora (koristenjem nanovoltmetra za male otpore te elektrometra za jako velike



Slika 3.6: Shematski prikaz DC tehnike mjerena.

otpore) te mogućnost mjerenja više uzoraka istovremeno pomoću preklopnika. Nedostaci su manja preciznost kod mjerenja malih otpora i ograničenje brzine mjerenja zbog potrebe reversiranja smjera struje. DC tehnika je najbolji izbor za mjerenje ovisnosti otpornosti o temperaturi kod poluvodičkih uzoraka, zbog toga što se vrijednost otpora promjeni za više redova veličine tijekom mjerenja, a brzina hlađenja je mala.

Na slici 3.7 je prikazana AC tehnika mjerenja otpora s kompenzacijom, koja omogućuje vrlo precizno mjerenje malih promjena napona. Izmjenična struja ($1 \mu\text{A} - 10 \text{ mA}$, frekvencije 22 Hz) pušta se kroz strujni krug iz izvora (*Keithley 6221* ili *HP 3245A*). Napon s uzorka se vodi na transformator koji ga pojačava 100 puta. Transformator također galvanski izolira ulazni i izlazni krug. Pojačani napon se dovodi na "A" ulaz fazno osjetljivog pojačala (*Princeton Applied Research 5210*), kojim očitavamo napon. Precizni otpornik od 1Ω služi za provjeravanje faze u strujnom krugu i namještanje referentne faze na fazno osjetljivom pojačalu prije početka mjerena. Dodatna prednost AC tehnike je mogućnost korištenja metode kompenzacije. Na "B" ulaz fazno osjetljivog pojačala dovodi se dio napona s kompenzacijskog otpornika (R_c) preko autotransformatora. Mijenjanjem iznosa tog napona (korištenjem autotransformatora) kompenzira se napon s uzorka, a fazno osjetljivo pojačalo postavimo u diferencijalni ("A-B") način rada. Na taj se način može koristiti osjetljivije mjerno područje pojačala i mjeriti male promjene napona uzorka uzrokovane npr. promjenom magnetskog polja ili temperature. Umjesto transformatora (slika 3.7) mogu se koristiti diferencijalna pojačala (*Signal Recovery 5113* i *Signal Recovery 5186*), koja također



Slika 3.7: Shematski prikaz AC tehnike mjerjenja. S = uzorak.

pojačavaju signal s uzorka i galvanski izoliraju ulazni i izlazni krug. Prednost diferencijalnih pojačala pred transformatorima je veća ulazna impedancija ($\sim 100 \text{ M}\Omega$) te mogućnost promjene pojačanja i frekventnog pojasa.

Uz konfiguraciju kontakata priказанu na slici 3.4 moguće je kompenzaciju Hallovog otpora vršiti pomoću magnetootpora uzorka. Na "B" ulaz fazno osjetljivog pojačala se dovede napon s para naponskih kontakata duž uzorka, a ne s kompenzacijskog otpornika R_c (slika 3.7). Kompenzacija vlastitim magnetootporom je korisna kada je magnetootpor toliko velik da i mala komponenta magnetootpora prisutna u mjerenjima Hallovog otpora, zbog nesavršenosti kontakata može zasjeniti Hallov efekt. Ova metoda je također korisna i kada se otpor jako mijenja s temperaturom (aktivacijsko ponašanje), jer se tada mogu efikasno kompenzirati promjene otpora koje nastaju zbog malih promjena temperature tijekom mijenjanja magnetskog polja. Konfiguracija sa više parova Hallovih kontakata također omućava da se mjerena Hallovog otpora za istu temperaturu naprave na više parova kontakata, čime se provjerava konzistentnost mjerjenja.

Prednost AC tehnike je preciznost (kod malih otpora) i brzina, jer nije potrebno mijenjati smjer struje. Zbog toga je moguće uzimati točke kontinuirano dok se magnetsko polje mijenja. U DC tehnici je potrebno stati

na svakom željenom polju i čekati dok se izvrši mjerenje pri pozitivnoj i negativnoj struji. Nedostatak AC tehnike je osjetljivost na postojanje parazitskih kapaciteta, koji mogu nastati između srebrne paste i uzorka, te nemogućnost mjerenja vrlo velikih otpora. AC tehnika je najbolji izbor za mjerenje malih otpora i malih promjena otpora (magnetootpora ili Hallovog otpora), koji nastaju zbog primjene vanjskog magnetskog polja.

Svi mjerni uređaji povezani su pomoću *IEEE 488* sučelja s računalom, pa se sva mjerenja vrše automatizirano pomoću računala.

Poglavlje 4

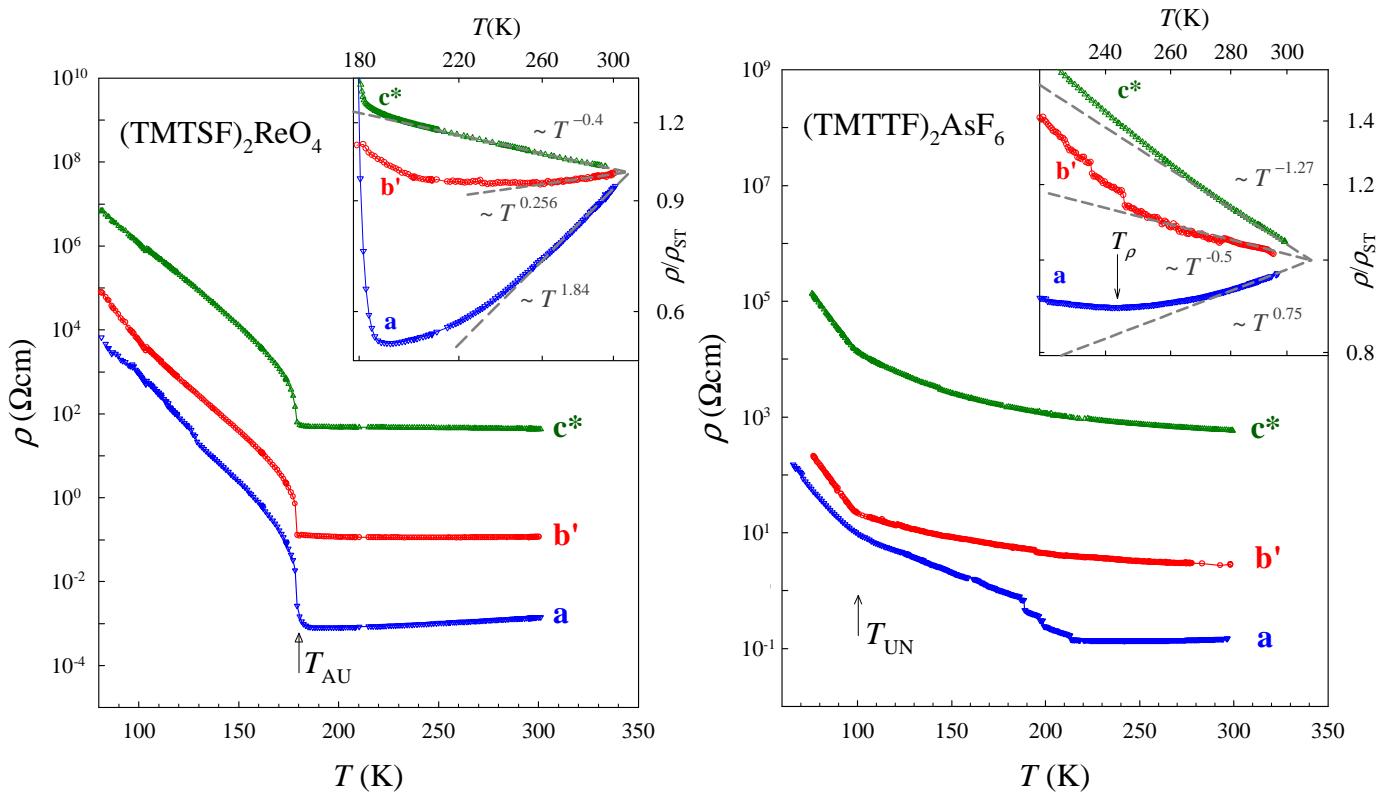
Rezultati istraživanja organskih vodiča – (TM)₂X

4.1 Eksperimentalni rezultati

4.1.1 Električna otpornost

Na slici 4.1 prikazana je ovisnost otpornosti o temperaturi za sva tri kristalografska smjera **a**, **b'** i **c***, za organske vodiče (TMTSF)₂ReO₄ i (TMTTF)₂AsF₆ u temperaturnom području (70 K < T < 300 K). Vrijednosti otpornosti na sobnoj temperaturi za (TMTSF)₂ReO₄ su: $\rho_a(\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}) = 1.45 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, $\rho_{b'}(\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}') = 0.117 \Omega \text{ cm}$, $\rho_{c^*}(\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*) = 44 \Omega \text{ cm}$. Vrijednosti otpornosti za (TMTTF)₂AsF₆ na sobnoj temperaturi iznose redom: $\rho_a = 6.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, $\rho_{b'} = 3.3 \Omega \text{ cm}$, $\rho_{c^*} = 666.6 \Omega \text{ cm}$. Izmjerene ovisnosti $\rho_a(T)$ za (TMTSF)₂ReO₄ i (TMTTF)₂AsF₆ u dobrom su slaganju s ranije objavljenim rezultatima [25, 34, 43], dok su ovisnosti $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$ prvi put izmjerene.

Kod (TMTSF)₂ReO₄ se opaža oštar porast otpornosti ispod 180 K koji je posljedica otvaranja energetskog procjepa na Fermijevoj plohi uslijed uređenja aniona, o čemu će biti više riječi u odjeljku 4.2.3. Ispod temperature anionskog uređenja (T_{AU}), otpornost slijedi aktivacijsko ponašanje karakteristično za poluvodiče $\rho \propto \exp[\Delta/T]$, s vrijednošću $\Delta = (1000 \pm 100) \text{ K}$ za sva tri kristalografska smjera. Kod (TMTTF)₂AsF₆ opažamo fazni prijelaz uređenja nabroja na $T_{UN} = 100 \text{ K}$, koji je izolator-izolator prijelaz i ma-



Slika 4.1: Ovisnost otpornosti o temperaturi za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (lijeva slika) i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ (desna slika) za sva tri kristalografska smjera **a**, **b'** i **c***. Na lijevoj slici je označena temperatura anionskog uređenja (T_{AU}), a na desnoj slici temperatura uređenja naboja (T_{UN}). Umetci: ovisnost normalizirane otpornosti (u odnosu na vrijednost otpornosti na sobnoj temperaturi) o temperaturi u log-log prikazu. Sive crtkane linije predstavljaju odgovarajuće potencijske zakone. Na desnoj slici označena je temperatura na kojoj otpornost u **a** smjeru ima minimalnu vrijednost (T_ρ)

nifestira se kao anomalija u otpornosti (promjena nagiba otporne krivulje). Vrijednosti aktivacijskih energija Δ iznad T_{UN} iznose $\Delta \approx 400 \text{ K}$ za sva tri kristalografska smjera, dok je ispod T_{UN} , $\Delta_a \approx 480 \text{ K}$, a $\Delta_b \approx \Delta_{c^*} \approx 600 \text{ K}$, što će biti detaljnije diskutirano u odjeljku 4.2.3.

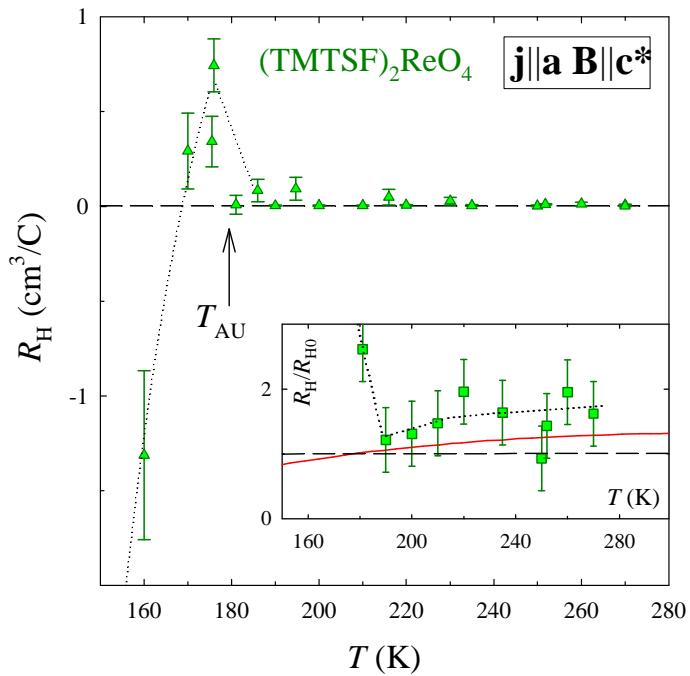
Temperaturna ovisnost otpornosti $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ na visokim temperaturama bolje se vidi na umetcima 4.1, gdje je ovisnost normalizirane otpornosti (u odnosu na vrijednost otpornosti na sobnoj temperaturi) o temperaturi prikazana u log-log prikazu. Sivim crtkanim linijama

predstavljeni su odgovarajući potencijski zakoni. Otpornost u smjeru najbolje vodljivosti (**a**) kod $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ pokazuje metalno ponašanje za $T > T_{AU}$, a za $T \gtrsim 240\text{ K}$ slijedi potencijski zakon $\rho_a(T) \sim T^{1.84}$. Odstupanje od tog zakona u temperaturnom području $T_{AU} < T < 240\text{ K}$ je vjerojatno uzrokovano blizinom faznog prijelaza. Otpornost u smjeru srednje vodljivosti (**b'**) kod $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ također pokazuje metalno ponašanje, ali samo za temperature iznad minimuma otpornosti $\sim 257\text{ K}$, te slijedi potencijski zakon $\rho_{b'}(T) \sim T^{0.256}$. Ispod minimuma otpornost $\rho_{b'}$ raste s padom temperature. Otpornost u smjeru najlošije vodljivosti (**c***) u čitavom temperaturnom području pada s porastom temperature, te za $T > 190\text{ K}$ slijedi potencijski zakon $\rho_{c^*}(T) \sim T^{-0.4}$. Spomenimo radi usporedbi da otpornost $\rho_{b'}(T)$ kod $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ slijedi zakon $\rho_{b'}(T) \sim T$ [119, 120]; $\rho_{c^*}(T)$ pokazuje na visokim temperaturama slično ponašanje kao i naš rezultat za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. No, $\rho_{c^*}(T)$ za $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ima maksimum otpornosti na $\sim 80\text{ K}$, ispod kojeg pokazuje metalnu ovisnost otpornosti o temperaturi [113, 119, 121]. Za relaksirani $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, $\rho_{c^*}(T)$ pokazuje metalno ponašanje u čitavom području od sobne temperature do temperature supravodljivog prijelaza na 1.2 K [31, 121]. Opažene ovisnosti $\rho_a(T)$, $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$ u skladu su s činjenicom da je anizotropija u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ veća nego u $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ i $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Ovisnosti $\rho_a(T)$, $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$ za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, u području visokih temperatura prikazani su na desnom umetku slike 4.1. Metalni tip vodljivosti opažen je samo u **a** smjeru iznad minimuma na $T_\rho \approx 240\text{ K}$ i otpornost slijedi potencijski zakon $\rho_a(T) \sim T^{0.75}$. Ispod T_ρ dolazi do postepene lokализacije naboja i otpornost raste s dalnjnjim snižavanjem temperature. U **b'** i **c*** smjeru otpornost raste s padom temperature u čitavom temperaturnom području, ne opažaju se nikakve promjene u blizini T_ρ , a na visokim temperaturama slijedi potencijske zakone $\rho_{b'}(T) \sim T^{-0.5}$ i $\rho_{c^*}(T) \sim T^{-1.27}$. Prema našim saznanjima, ovo su jedini rezultati za $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$ u $(\text{TMTTF})_2-X$ seriji i jedini rezultat unutar $(\text{TM})_2X$ spojeva koji pokazuje metalno ponašanje samo u smjeru najbolje vodljivosti.

4.1.2 Hallov efekt

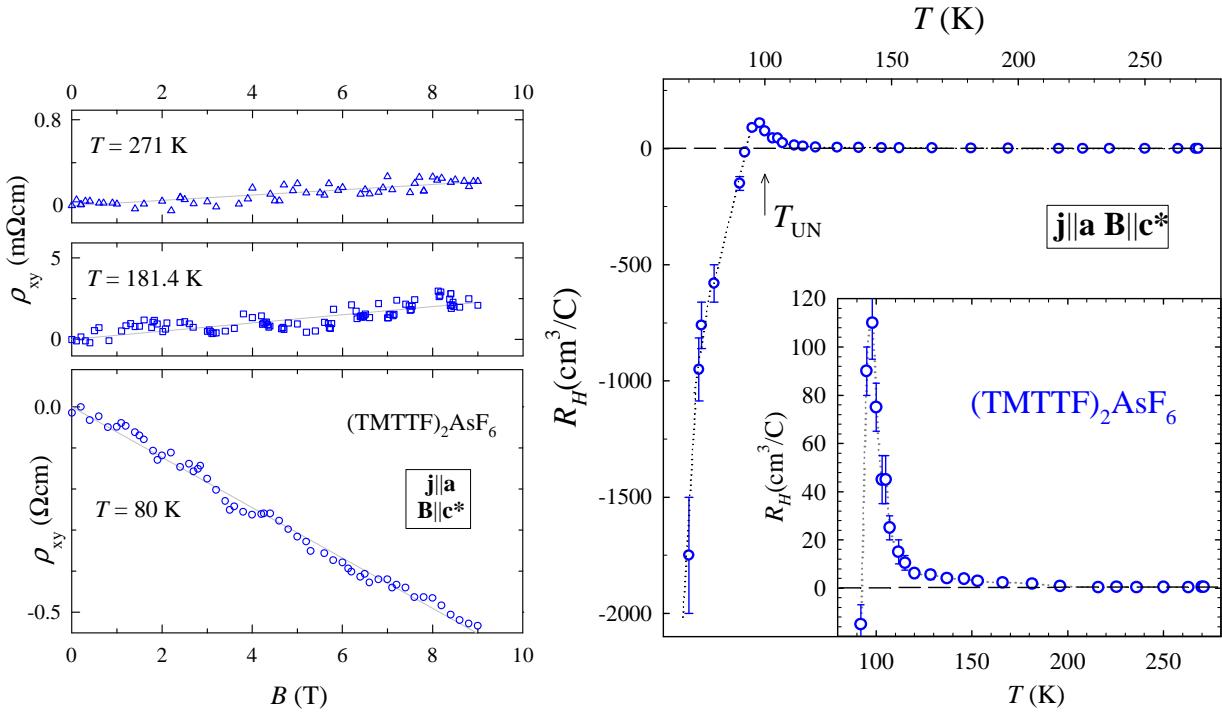
Na slici 4.2 prikazana je ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. Iznad prijelaza anionskog uređenja, R_H je pozitivan



Slika 4.2: Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$. Umetak: ovisnost normaliziranog Hallovog koeficijenta o temperaturi; vrijednost R_{H0} je određena jednadžbom (2.54). Crvena linija predstavlja teorijsku krivulju za $R_H(T)$ u FT modelu za kvazi-1D vodiče s anizotropnim τ (odjeljak 2.1.2), što će biti detaljnije objašnjeno u odjeljku 4.2.2.

(šupljinskog tipa) i slabo ovisan o temperaturi. Ispod T_{AU} , $\rho_a(T)$ mijenja predznak i postaje aktivacijski ovisan o temperaturi u skladu s poluvodičkim ponašanjem otpornosti. Na umetku slike 4.2 detaljnije je prikazano područje iznad T_{AU} . Izmjerena vrijednost R_H je u blizini vrijednosti R_{H0} koja je određena jednadžbom (2.54) u FT modelu za kvazi-1D vodiče, što će biti detaljnije analizirano u odjeljku 4.2.2. Treba napomenuti da je na svim temperaturama ovisnost Hallovog otpora o magnetskom polju bila linearna.

Na lijevoj slici 4.3 prikazane su krivulje ovisnosti Hallove otpornosti ρ_{xy} o magnetskom polju na temperaturama $T = 80\text{ K}$, $T = 181.4\text{ K}$ i $T = 271\text{ K}$ izmjerene za $(TMTTF)_2\text{AsF}_6$. To su tipične krivulje kakve se opažaju na svim temperaturama. Iz linearnih ovisnosti ρ_{xy} o B su određene vrijednosti Hallovog koeficijenta koje su prikazane na desnoj slici 4.3 u ovisnosti o temperaturi u području $70\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Ovo su prema našim saznanjima prvi rezultati mjerjenja R_H na $(TMTTF)_2X$ spojevima. Na umetku slike

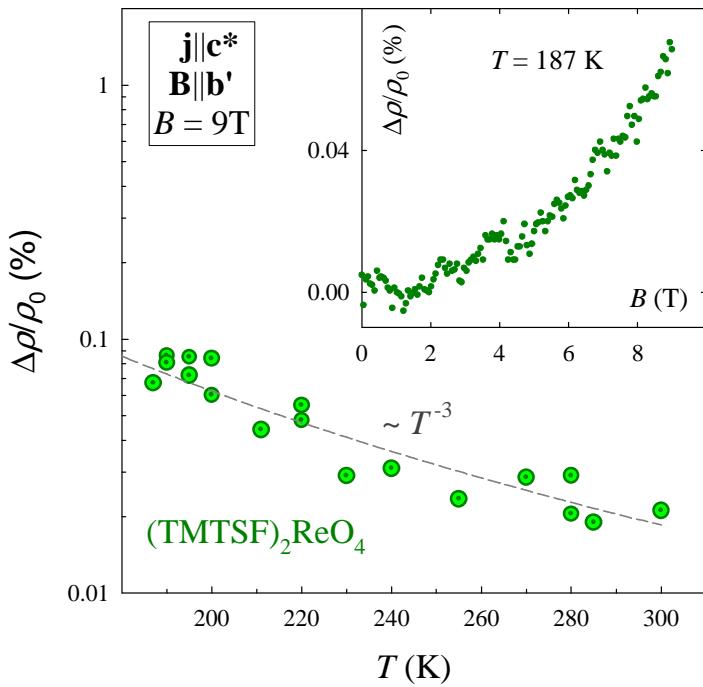


Slika 4.3: *Ljeva slika:* Ovisnost Hallove otpornosti ρ_{xy} o magnetskom polju za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$: na temperaturama $T = 80 \text{ K}$, $T = 181.4 \text{ K}$ i $T = 271 \text{ K}$. *Desna slika:* Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. Umetak: detaljniji prikaz ovisnosti R_H vs. T oko i iznad T_{UN} .

4.3 detaljnije su prikazani isti rezultati u blizini i iznad T_{UN} . Za $T > T_{UN}$, $R_H(T)$ je pozitivan i temperaturno ovisan za $T \lesssim 200 \text{ K}$ u skladu s temperaturnim ponašanjem $\rho_a(T)$, zbog lokalizacije naboja. Iznad $\sim 200 \text{ K}$, $R_H(T)$ gotovo ne ovisi o temperaturi. U blizini T_{UN} na $\sim 95 \text{ K}$, $R_H(T)$ mijenja predznak i s dalnjim snižavanjem temperature postaje jako ovisan o temperaturi, što je u skladu s povećanjem aktivacijske energije Δ , koje je opaženo u mjeranjima otpornosti.

4.1.3 Magnetootpor

Na slici 4.4 prikazana je ovisnost normaliziranog magnetootpora o temperaturi za $T > T_{AU}$ u geometriji sa strujom u smjeru najlosije vodljivosti ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$) i magnetskim poljem u smjeru srednje vodljivosti ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$). Magne-



Slika 4.4: Ovisnost normaliziranog magnetootpora $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho_{c^*}(B) - \rho_{c^*}(0)]/\rho_{c^*}(0)$ o temperaturi, mjerene u geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$, u magnetskom polju od 9 T. Crtkanom linijom predstavljena je T^{-3} ovisnost o temperaturi. Umetak: Ovisnost normaliziranog magnetootpora o magnetskom polju na temperaturi $T = 187$ K.

tootpor je pozitivan, temperaturno ovisan i vrlo malen: na 190 K iznosi oko 0.1%, a na 300 K oko 0.02% i magnetootpor slijedi zakon $\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*} \sim T^{-3}$ što će biti analizirano u u odjeljku 4.2.1. Geometrija ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$) je izabrana, jer je magnetootpor u geometriji ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}^*$) bio znatno manji i nije ga bilo moguće mjeriti (promjena otpornosti u magnetskom polju je bila ispod rezolucije mjernog uređaja). Na slici 4.4 nema podataka za $T < T_{AU}$, jer u tom temperaturnom području nije bilo moguće precizno mjeriti magnetootpor, budući da su, zbog eksponencijalne ovisnosti otpornosti o temperaturi, čak i male temperaturne varijacije izazivale veće promjene otpora on onih koje je izazvala primjena magnetskog polja.

Na umetku 4.4 prikazana je krivulja ovisnosti normaliziranog magnetootpora o magnetskom polju na temperaturi $T = 187$ K. To je tipična krivulja i na svim drugim temperaturama opaženo je slično ponašanje karakterizirano

kvadratnom ovisnošću magnetootpora o magnetskom polju.

4.2 Diskusija rezultata

4.2.1 Ovisnost otpornosti o temperaturi – usporedba s predviđanjima FT i LT teorija

Ovisnost otpornosti o temperaturi u **a** smjeru za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ sa slike 4.1 ima velike sličnosti s teorijskom krivuljom iz modela slabo vezanih 1D lanaca u okviru slike Luttingerove tekućine [35, 91] (slika 2.5). Iznad T_ρ , $\rho_a(T)$ slijedi potencijski zakon, a ispod $T_\rho \sim \Delta_\rho$ dolazi do Mottove lokalizacije uslijed umklapp procesa, gdje je Δ_ρ iznos Mottovog energetskog procjepa. Krivulja $\rho_a(T)$ za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (slika 4.1) ne pokazuje takvo ponašanje – metalni tip ponašanja zadržava se sve do temperature prijelaza anionskog uređenja. Napomenimo da uređenje aniona nije predviđeno ni FT ni LT modelima iz poglavlja 2, jer se u njima razmatra samo stanje elektronskog plina u uvjetima smanjene dimenzionalnosti, a ne i dinamika aniona. Moguće objašnjenje razlike u ponašanju otpornosti za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ polazi od činjenice da veličina dimerizacijskog procjepa određuje jačinu konstante vezanja umklapp procesa (jednadžba 2.69), a time i veličinu Mottovog procjepa [36, 92]. Omjer Δ_d/\mathcal{E}_F je veći za $(\text{TMTTF})_2X$ seriju, pa konstanta vezanja 1/2-umklapp procesa postaje dovoljno velika i dolazi do Mottove lokalizacije. Druga teorijska razmatranja [35] smatraju umklapp procese vezane uz četvrt-popunjeno odgovornim za stvaranje Mottovog procjepa, no oni ne ovise o dimerizaciji. U toj slici razlog zbog kojeg $(\text{TMTSF})_2X$ spojevi nisu izolatori leži u činjenici da imaju veću vjerojatnost preskakanja u okomitom smjeru (t_\perp) od $(\text{TMTTF})_2X$ spojeva, odnosno manje su anizotropni, što djeluje kao efektivno dopiranje i pomiče sistem iz strogog komenzurabilnog popunjena, čime se onemogućuju umklapp procesi.

Važno je primjetiti da su rezultati mjerena izloženi na slici 4.1 dobiveni pri konstantnom atmosferskom tlaku. Zbog termalne ekspanzije dolazi do promjena konstanti rešetke, koje su za većinu organskih vodiča značajne i imaju velik utjecaj na ovisnost otpornosti o temperaturi. Zbog toga podaci izmjereni pri konstantnom tlaku imaju drugačiju ovisnost o temperaturi od podataka izmjerena pri konstantnom volumenu. Da bi se rezultati mjere-

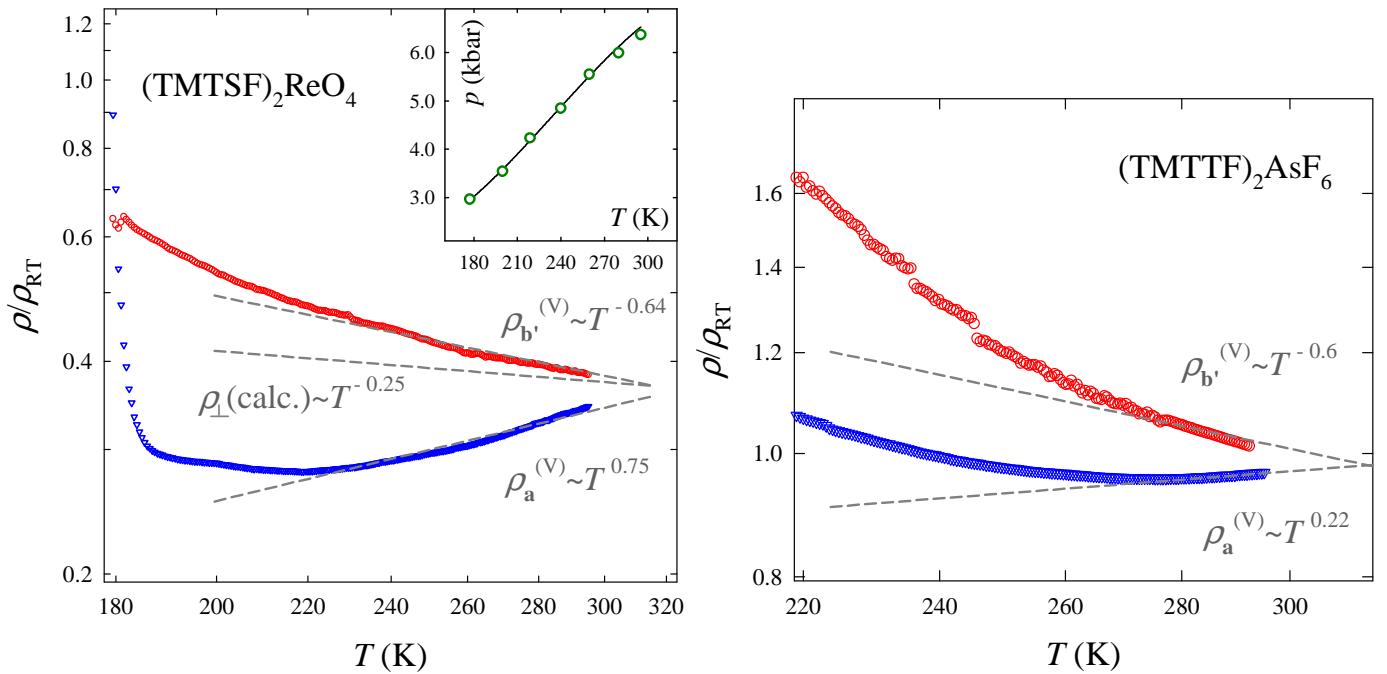
nja iz odjeljka 4.1.1 mogli kvantitativno usporediti s teorijskim modelima iz poglavlja 2 potrebno je podatke izmjerene pri konstantnom tlaku pretvoriti u podatke pri konstantnom volumenu. Na taj način se iz eksperimentalnih podataka eliminira dio uzrokovanih promjenom volumena jedinične ćelije uslijed termičke ekspanzije.

Procedura pretvorbe podataka iz uvjeta konstantnog tlaka u uvjete konsantnog volumena je slijedeća. Za referentni volumen V_r izabere se volumen jednične ćelije pri nekoj niskoj temperaturi T_r . Iz eksperimentalnih podataka o termičkoj ekspanziji i kompresibilnosti odredi se vanjski tlak $p(T)$ koji je potrebno primjeniti na nekoj temperaturi $T > T_r$ da bi volumen jednične ćelije ostao jednak referentnom volumenu $V(T) = V_r$. Na temperaturi T , u uvjetima konstantnog volumena, otpornost $\rho^{(V)}(T)$ je manja od otpornosti pri uvjetima konstantnog tlaka $\rho^{(p)}(T)$, jer primjenjeni tlak $p(T)$ kompenzira termičku ekspanziju [120, 122, 123]:

$$\rho^{(V)}(T) = \frac{\rho^{(p)}(T)}{1 + (\delta \ln \sigma / \delta p)p(T)} \quad (4.1)$$

gdje se $\delta \ln \sigma / \delta p$ određuje iz eksperimentalnih podataka ovisnosti vodljivosti o tlaku. Nažalost u literaturi ne postoje podaci $p(T)$ i $\rho(p)$ za (TMTSF)₂-ReO₄ i (TMTTF)₂AsF₆, nego samo za (TMTSF)₂PF₆ [120, 122, 123], koji su korišteni za pretvorbu podataka i u nekim drugim (TMTSF)₂X spojevima [122, 124]. Zbog toga smo i mi koristili podatke izmjerene na (TMTSF)₂PF₆ i jednadžbu (4.1) da bi pretvorili izmjerene ovisnosti $\rho^{(p)}(T)$ za (TMTSF)₂-ReO₄ i (TMTTF)₂AsF₆ (slika 4.1) u podatke koji vrijede u uvjetima konsantnog volumena, što je prikazano na slici 4.5. Za (TMTSF)₂ReO₄ pretvoreni podaci slijede $\rho_a^{(V)}(T) \sim T^{0.75}$ i $\rho_b^{(V)}(T) \sim T^{-0.64}$, a za (TMTTF)₂AsF₆: $\rho_a^{(V)}(T) \sim T^{0.22}$ i $\rho_b^{(V)}(T) \sim T^{-0.6}$. Dobivene ovisnosti $\rho^{(V)}(T)$ treba uzeti s određenom zadrškom, jer zamjena aniona ili zamjena TMTSF u TMTTF molekulu, može imati određenog utjecaja na termičku ekspanziju i kompresibilnost. Na umetku lijeve slike 4.5 su prikazani podaci ovisnosti tlaka, kojeg treba primjeniti, o temperaturi [$p(T)$], izračunati iz podataka u literaturi [120, 122, 123] i korišteni u jednadžbi (4.1). Pretvorba nije izvršena za smjer najlošije vodljivosti, jer $\rho_{c^*}(T)$ kod (TMTSF)₂PF₆ ima specifičnu ovisnost o temperaturi i tlaku, pa je procedura pretvorbe drugačija od gore iznesene i nije je bilo moguće primjeniti na naše podatke.

U slici Fermijeve tekućine u slučaju izotropne Fermijeve plohe (odjeljak 2.1.1), otpornost u svim smjerovima je jednaka, što se vidi iz jednadžbe



Slika 4.5: Normalizirana ovisnost otpornosti pretvorene u uvjete konstantnog volumena o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$ (lijeva slika) i $(TMTTF)_2AsF_6$ (desna slika) u log-log prikazu. Sive crtkane linije predstavljaju odgovarajuće potencijske zakone, a $\rho_{\perp}(\text{calc.})$ označava ovisnost otpora o temperaturi izračunatu u LL modelu (detaljnije u tekstu). Umetak lijeve slike: vanjski tlak koji je potrebno primjeniti na danoj temperaturi da bi volumen jednične ćelije ostao jednak referentnom volumenu, izračunato iz podataka u [120, 122, 123].

(2.23). Anizotropija Fermijeve plohe može se izraziti preko različitih efektivnih masa u različitim smjerovima ($m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^*$). To može objasniti anizotropiju u iznosu vodljivosti, ali ne i različitu ovisnost otpornosti o temperaturi za različite kristalografske smjerove, jer $\sigma(T)$ ovisi o temperaturi isključivo preko ovisnosti vremena relaksacije $\tau(T)$. U modelu s anizotropnim τ [85, 87], o kojem je bilo riječi u odjeljku 2.1.2, autori su izračunali teorijsku ovisnost otpornosti duž lanaca $\rho_{\parallel}(T)$ i usporedili je s eksperimentalnim rezultatima za $\rho_a(T)$, izmjerenim na $(TMTSF)_2PF_6$ [33, 88]. No, nažalost u tom modelu nije izračunata otpornost okomito na lance $\rho_{\perp}(T)$ koja bi se mogla usporediti s eksperimentalno dobivenim ovisnostima $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$. Eksperimentalni rezultati $\rho_a(T)$, $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$, izmjereni na

$(TMTSF)_2ReO_4$ i $(TMTTF)_2AsF_6$, pružaju dokaze protiv primjene standardne slike Fermijeve tekućine s izotropnim vremenom relaksacije, a u FT modelu s anizotropnim τ treba izračunati ovisnost $\rho_{\perp}(T)$ koja bi se mogla usporediti s eksperimentalnim rezultatima.

U modelu slabo vezanih 1D lanaca u okviru slike Luttingerove tekućine [35, 91], o kojem je bilo riječi u odjeljku 2.2.1, $\rho_{\parallel}(T)$ i $\rho_{\perp}(T)$ o temperaturi ovise prema potencijskim zakonima (2.70) i (2.72), koji ovise o kritičnom eksponentu LT teorije K_{ρ} . Izmjerene ovisnosti $\rho_a^{(V)}(T)$ i $\rho_{b'}^{(V)}(T)$, pretvorene u uvjete konstantnog volumena, usporedit ćemo s teorijskim zakonostima $\rho_{\parallel}(T)$ i $\rho_{\perp}(T)$ danim jednadžbama (2.70) i (2.72), gdje ćemo u skladu s literaturom [1, 35] $(TM)_2X$ spojeve, na visokim temperaturama, smatrati četvrtipopunjениm sistemom.

Za $(TMTSF)_2ReO_4$ se iz $\rho_a^{(V)}(T) \sim T^{0.75}$ dobije $K_{\rho} = 0.234$, što je u dobrom slaganju s vrijednošću $K_{\rho} = 0.23$, koja je dobivena iz $\rho_a(T)$ za $(TMTSF)_2PF_6$ [33, 90], te iz optičkih mjerjenja za $(TMTSF)_2PF_6$, $(TMTSF)_2AsF_6$ i $(TMTSF)_2ClO_4$ [26, 27]. S druge strane koristeći vrijednost K_{ρ} dobivenu iz $\rho_a^{(V)}(T)$ i jednadžbu (2.73) dobije se vrijednost parametra $\alpha = 0.627$ što prema jednadžbi (2.72) za otpornost u okomitom smjeru daje $\rho_{\perp}(T) \sim T^{-0.25}$. Ta ovisnost je također prikazana kao siva crtkana linija na lijevoj slici 4.5, što je u očitom neslaganju s eksperimentalno dobivenom krivuljom $\rho_{b'}^{(V)}(T) \sim T^{-0.64}$. Bez obzira što postoji određena nepouzdarnost u eksperimentalnim podacima zbog pretvaranja u uvjete konstantnog volumena, eksperimentalno dobiveni eksponent je više od dva puta veći od očekivanog, pa zaključujemo da LT model ne daje zadovoljavajući opis za $\rho_{b'}(T)$ u $(TMTSF)_2ReO_4$. Kod analize otpornosti $(TMTSF)_2PF_6$ [33], otpornost u smjeru najmanje vodljivosti $\rho_{c^*}(T)$ je uspoređena s teorijskim predviđanjima za $\rho_{\perp}(T)$ iz LT modela. To, po nama, nije najbolji izbor, zbog toga što je smjer srednje vodljivosti (\mathbf{b}') značajniji okomiti smjer jer vrijedi $t_a \gg t_b \gg t_c$.

Za $(TMTTF)_2AsF_6$ iz eksperimentalnih rezultata pretvorenih u uvjete konstantnog volumena $\rho_a^{(V)}(T) \sim T^{0.22}$ dobije se $K_{\rho} = 0.20$, što je niže od vrijednosti $K_{\rho} = 0.23$ koja je dobivena za $(TMTSF)_2X$ spojeve. Niža vrijednost za K_{ρ} dobivena je i u mjerenjima visoko-rezolucijske fotoemisije [125] i NMR-a [126] za $(TMTTF)_2X$ spojeve. Niža vrijednost K_{ρ} znači jaču odbojnu interakciju, što je u skladu s pojavom Mottove lokalizacije

u $(\text{TMTTF})_2X$ spojevima. Uvrštavanjem $K_\rho = 0.20$ u jednadžbu (2.73) dobije se vrijednost parametra $\alpha = 0.8$ što prema jednadžbi (2.72) za otpornost u okomitom smjeru daje $\rho_\perp(T) \sim T^{-0.6}$, koja odgovara opaženoj ovisnosti $\rho_{b'}(T)$ za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ (slika 4.5). Ponašanje $\rho_a(T)$ i $\rho_{b'}(T)$ se za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, na visokim temperaturama, može opisati u skladu s predviđanjima ponašanja otpornosti duž lanaca i okomito na lance koje daje 1D model slabo vezanih LT lanaca.

Ovisnost normaliziranog magnetootpora za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ o temperaturi za $T > T_{AU}$ u posebno izabranoj geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$, prikazana na slici 4.4, slijedi temperaturnu ovisnost $\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*} \sim T^{-3}$. Ovaj izbor geometrije slijedi iz predviđanja FT modela s izotropnim vremenom relaksacije τ (odjeljak 2.1.1). To je gruba aproksimacija za $(\text{TM})_2X$ spojeve, ali u literaturi nema potrebnih proračuna u modelu s anizotropnim τ . Normalizirani magnetootpori za $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}^*$ i $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$ geometriju su dani jednadžbama [113, 127]:

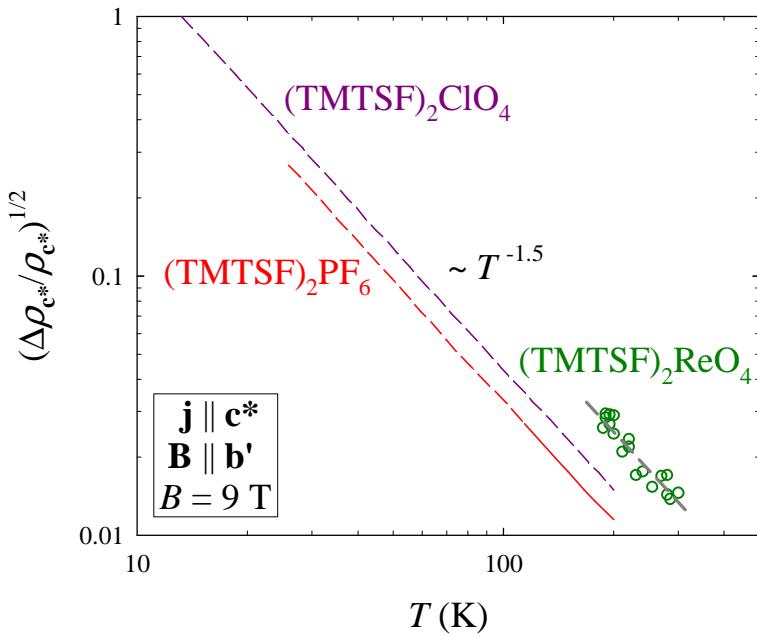
$$\frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} \sim (\omega_a\tau)^2, \quad \frac{\Delta\rho_{c^*}}{\rho_{c^*}} \sim (\omega_{c^*}\tau)^2 \quad (4.2)$$

gdje su ω_{c^*} i ω_a ciklotronske frekvencije elektrona u magnetskom polju za koje vrijedi:

$$\omega_{c^*} = \frac{eBv_{FC}}{\hbar}, \quad \omega_a = \omega_{c^*} \frac{t_b b}{t_a c} \quad (4.3)$$

a , b i c su parametri kristalne rešetke i pošto je $t_a > t_b$ i $c > b$, slijedi da je $\omega_{c^*} \gg \omega_a$. Zbog toga vjerojatno nismo mogli izmjeriti magnetootpor u uobičajenoj geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}^*$. Koristeći jednadžbu (4.3) može se iz vrijednosti magnetootpora $\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*}$ (slika 4.4) odrediti srednji slobodni put u \mathbf{a} smjeru. Na temperaturi 300 K, $\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*} \approx 0.02\%$, pa uz vrijednost parametra rešetke $c = 13.48 \text{ \AA}$ [43], slijedi $l_a = v_F\tau \approx 7.62 \text{ \AA}$. S obzirom da je udaljenost između molekula duž lanaca $a/2 = 3.64 \text{ \AA}$ [43], očito je $l_a > a$ i transport duž lanaca je koherentan. S druge strane ponašanje $\rho_{c^*}(T)$ i $\rho_{b'}(T)$ (ispod 257 K) sugerira nekoherentan transport okomito na lance. To se razlikuje od ponašanja $\rho_{c^*}(T)$ i $\rho_{b'}(T)$ u $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ i $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. No magnetootpor u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$ geometrijama slijedi isto ponašanje kao i za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$, $\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*} \sim T^{-3}$ [31], što je prikazano na slici 4.6.

Bez obzira na različito ponašanje $\rho_{c^*}(T)$ kod različitih pripadnika $(\text{TMTSF})_2X$ serije, $\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*}(T)$ pokazuje isto ponašanje, koje se kod $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ i pogotovo kod $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ proteže do vrlo niskih temperatura, daleko



Slika 4.6: Ovisnost $(\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*})^{1/2}$ o temperaturi u log-log prikazu. Također su prikazani ranije izmjereni rezultati naše grupe za $(TMTSF)_2PF_6$ iznad 110 K (puna crvena linija), te rezultati za $(TMTSF)_2PF_6$ i $(TMTSF)_2ClO_4$ preuzeti iz [31] (crtkane linije).

niže od ~ 100 K, gdje se u $(TMTSF)_2X$ spojevima, prema nekim teorijским pristupima [28], očekuje prijelaz iz 1D u 2D režim (odjeljak 2.2.1). Prema jednadžbi (4.2) iz ovisnosti $(\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*})^{1/2} \sim T^{-1.5}$ slijedi za vrijeme relaksacije (odnosno prosječno vrijeme između sudara) $\tau(T) \sim T^{-1.5}$, pa se može zaključiti da je mehanizam raspršenja sličan za različite $(TMTSF)_2X$ spojeve, te ostaje nepromijenjen preko čitavog temperaturnog područja. Također, jednadžbe (4.2) i (4.3) izvedene u jednostavnom FT modelu s izotropnim vremenom relaksacije daju adekvatan kvalitativan opis magnetootpora u $(TMTSF)_2X$ spojevima. No, najvažniji rezultat naših mjerena magnetootpora je da nismo detektirali promjene koje bi dolazile od 1D-2D dimenzionalnog prijelaza iz LT (na višim temperaturama) u FT (na nižim temperaturama) ponašanje u $(TMTSF)_2X$ spojevima.

4.2.2 Smanjenje efektivnog broja nosioca naboja u $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ u odnosu na $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$

U metalnom stanju (iznad T_{AU}) Hallov koeficijent $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (slika 4.2) je malen, pozitivan i slabo ovisan o temperaturi. U blizini T_{AU} dolazi do određenog povećanja R_H , no uslijed početka aktivacijskog ponašanja otpornosti i standardne devijacije izmjerениh podataka su veće. S dalnjim snižavanjem temperature, R_H postaje negativan i eksponencijalno ovisi o temperaturi u skladu s poluvodičkim ponašanjem otpornosti, što je predviđeno jednadžbama (2.25) i (2.37). Promjena predznaka R_H može se shvatiti kao indikator da na T_{AU} dolazi do značajnih promjena u obliku vrpce uslijed otvaranja energetskog procjepa na Fermijevom nivou. O tome će biti još riječi u odjeljku 4.2.3, a diskusiju rezultata mjerena Hallovog koeficijenta započinjemo u području metalnog ponašanja $T > T_{AU}$.

U FT teorijskom modelu za kvazi-1D vodiče (odjeljak 2.1.2), ostajući pri aproksimaciji izotropnog vremena relaksacije τ , za Hallov koeficijent se dobije jednadžba (2.54):

$$R_{H0} = \frac{1}{ne} \frac{k_F a/2}{\operatorname{tg}(k_F a/2)}$$

što je u skladu s poznatim rezultatom iz literature [86]. Koristeći volumen jedinične čelije (V) izračunat iz kristalografskih podataka [43], te stehiometrijska razmatranja koja predviđaju jednu šupljinu po jediničnoj čeliji, za koncentraciju nosioca naboja se dobije:

$$n = \frac{1}{V} = 1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \quad (4.4)$$

Uvrštavanjem te vrijednosti u jednadžbu (2.54) slijedi:

$$R_{H0} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C} \quad (4.5)$$

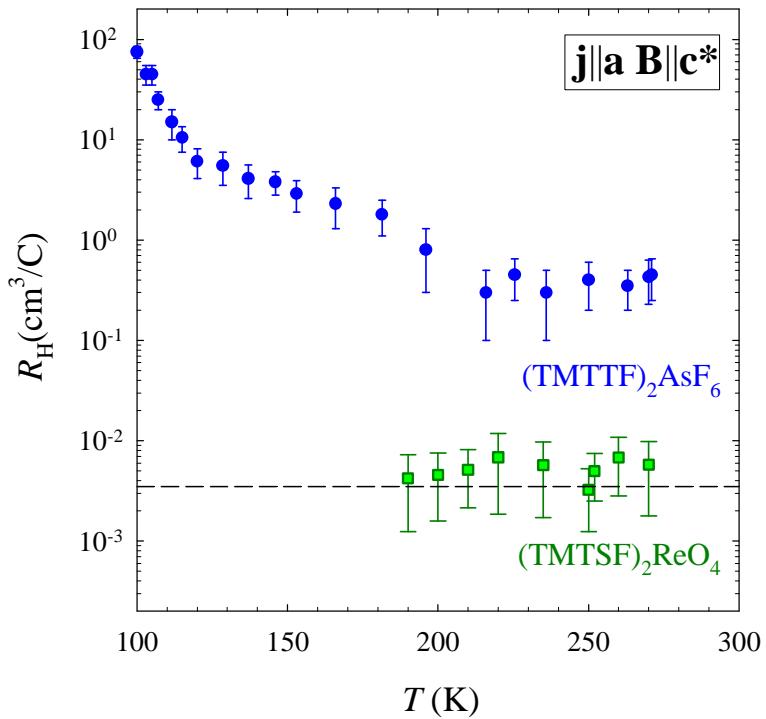
Na umetku slike 4.2 detaljnije je prikazano područje iznad T_{AU} , kao ovisnost normaliziranog Hallovog koeficijenta (R_H/R_{H0}) o temperaturi. Crtna linija označava vrijednost $R_H = R_{H0}$. Kao što se vidi na slici, izmjerena vrijednost R_H , oko 200 K, je u blizini vrijednosti R_{H0} iz (4.5), a na sobnoj temperaturi je veća za oko 30%. Kao što je rečeno u odjeljku 2.1.2, temperaturno neovisan rezultat (4.5), dobiven u FT modelu s izotropim τ , razlikuje se od rezultata za 3D metale zbog toga što je uzet u obzir kvazi-1D oblik

Fermijeve plohe. Yakovenko i Zheleznyak [85, 87] predlažu model u kojem τ ovisi o položaju na Fermijevoj plohi. Ovisnosti normaliziranog Hallovog koeficijenta o temperaturi za četiri skupa parametara, koje su predviđene tim modelom, prikazane su na slici 2.2, dok je na slici 2.3 prikazana prilagodba teorijske ovisnosti $R_H(T)$ na eksperimentalne rezultate za $(TMTSF)_2PF_6$ [33]. S obzirom da $(TMTSF)_2ReO_4$ metalno ponašanje pokazuje samo iznad T_{AU} , naše eksperimentalne rezultate možemo s teorijom usporediti samo u području temperatura $T_{AU} < T < 300\text{ K}$. U tu svrhu je na umetku slike 4.2 nacrtana crvena krivulja, koja odgovara krivulji a) sa slike 2.2. Iako se eksperimentale vrijednosti nalaze malo iznad teorijske krivulje, može se reći da dobro slijede temperaturnu ovisnost R_H iz modela [85]. U ovom dijelu možemo zaključiti da FT model za kvazi-1D Fermijevu plohu s izotropnim τ dobro predviđa vrijednost Hallovog koeficijenta opaženu za $T > T_{AU}$ kod $(TMTSF)_2ReO_4$, a FT model s anizotropnim τ uspijeva opisati i blagi porast $R_H(T)$ s porastom temperature.

U modelu slabo vezanih 1D LT lanaca [90], za iznos Hallovog koeficijenta se opet dobije jednadžba (2.54), kao što je rečeno u odjeljku 2.2.2, koju ćemo koristiti za analizu naših rezultata, kako je obrazloženo u tom odjeljku.

Kad se diskutira o iznosu Hallovog koeficijenta kojeg daje model slabo vezanih 1D LT lanaca, kao što je već rečeno u zadnjem paragrafu odjeljka 2.2.2, treba razmotriti iznos koncentracije nosioca naboja n koji ulazi u jednadžbu (2.54), odnosno pitanje sudjeluju li sve šupljine, predviđene stehiometrijskim razmatranjem, u istosmjernom transportu. Naime, $(TM)_2X$ spojevi bi zbog komenzurabilnog punjenja i umklapp procesa trebali biti izolatori i rezultati mjerjenja optičke vodljivosti [95, 96] pokazuju da je vodljivost metalnog tipa u $(TMTSF)_2X$ obitelji posljedica vrlo uskog Drudeovog maksimuma (na frekvenciji $\omega = 0$) u optičkoj vodljivosti, koji sadrži samo oko 1% spektralne težine od ukupne vodljivosti, dok je ostatak spektralne težine na višim frekvencijama, koje odgovaraju energijama većim od Motto-vog procjepa (slika 2.6). To se može shvatiti u slici u kojoj se $(TMTSF)_2X$ spojevi promatraju kao dopirani Mottovi poluvodiči, a postojanje konačnog transfer integrala u okomitom smjeru (t_\perp) se uzima kao efektivno dopiranje koje pomiče sistem iz strogog komenzurabilnog popunjena.

Na slici 4.7 zajedno je prikazana ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$ i $(TMTTF)_2AsF_6$, u području temperatura



Slika 4.7: Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$ i $(TMTTF)_2AsF_6$ u log-lin prikazu. Za $(TMTSF)_2ReO_4$ prikazani su samo podaci za $T > T_{AU}$. Crtkana linija označava vrijednost danu jednadžbom (4.5).

$100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Crtkanom linijom označena je vrijednost $R_{H0} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, dana jednadžbom (4.5), izračunata iz stehiometrijskih razmatranja za $(TMTSF)_2ReO_4$. Izmjereni rezultati za $(TMTSF)_2ReO_4$ se nalaze u blizini te vrijednosti, pa možemo prepostaviti da u $(TMTSF)_2ReO_4$ svi nosioci naboja predviđeni stehiometrijom sudjeluju u istosmernom transportu, kao i u običnom metalu u FT slici. $(TMTTF)_2AsF_6$ ima nešto drugačije vrijednosti parametara rešetke, pa jednadžba (4.5) za $(TMTTF)_2AsF_6$ daje $R_{H0} = 3.31 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$, što se malo razlikuje od vrijednosti za $(TMTSF)_2ReO_4$ i na slici 4.7 pada na gotovo istu vrijednost, prikazanu crtkanom linijom. Eksperimentalne podatke $R_H(T)$ za $(TMTTF)_2AsF_6$ ćemo za početak analizirati za visoke temperature $T \gtrsim 200 \text{ K}$. U tom području Hallov koeficijent gotovo ne ovisi o temperaturi te se saturira na vrijednosti $R_H \approx 0.38 \text{ cm}^3/\text{C}$, koja je oko 100 puta veća od izračunate vrijednosti R_{H0} . To indicira da efektivna koncentracija nosioca naboja koja se

dobije iz Hallovog koeficijenta za $(TMTTF)_2\text{AsF}_6$ iznad $\sim 200\text{ K}$, iznosi oko 1% vrijednosti izračunate iz stehiometrijskih razmatranja, što je u skladu sa LT modelom dopiranih 1D Hubbardovih lanaca, koji predviđa da u istosmjernom transportu u metalnom stanju sudjeluje značajno umanjen broj nosioca naboja, dok je većina i dalje lokalizirana Mottovim energetskim projekcijom. Možemo zaključiti da rezultati mjerjenja Hallovog koeficijenta, kao i druga transportna svojstva iznesena u ovom poglavlju, ukazuju da, na visokim temperaturama, prijelazom iz $(TMTSF)_2X$ serije u $(TMTTF)_2X$ seriju prelazimo iz 2D u 1D režim.

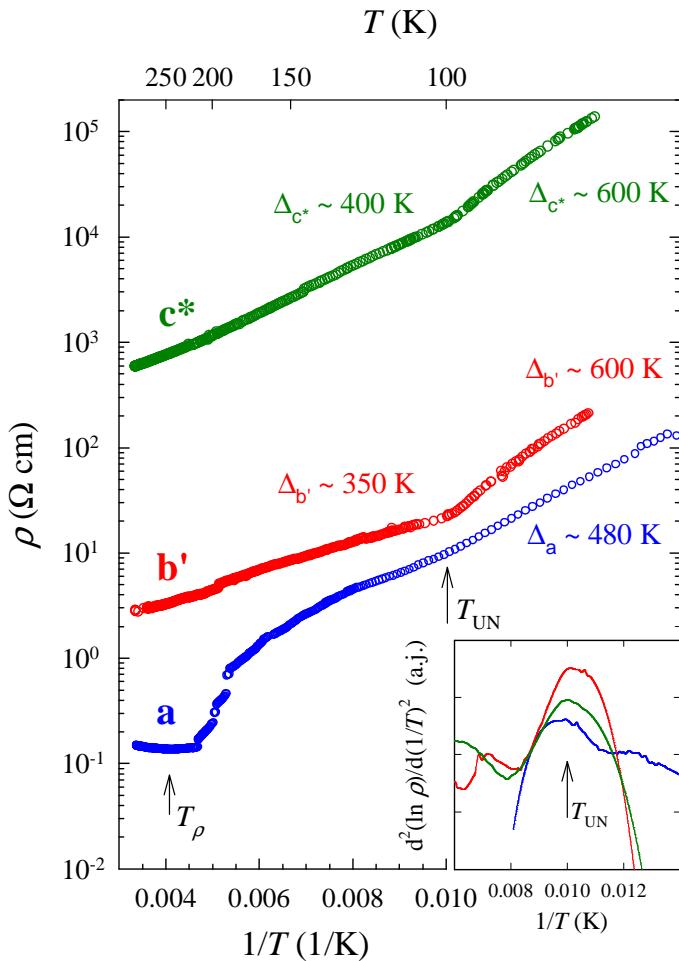
Sniženjem temperature ispod $\sim 200\text{ K}$, $R_H(T)$, za $(TMTTF)_2\text{AsF}_6$ (slika 4.7), počinje rasti i značajnije ovisiti o temperaturi, što je u skladu s postepenom lokalizacijom naboja, jer se broj pokretnih nosioca naboja smanjuje s padom temperature. Oštri porast $R_H(T)$ za temperature oko 100 K , te promjena predznaka za $T < 100\text{ K}$, indikacije su za fazni prijelaz uređenja naboja.

4.2.3 Uređenje naboja u $(TMTTF)_2\text{AsF}_6$ i anionsko uređenje u $(TMTSF)_2\text{ReO}_4$

Podaci ovisnosti otpornosti o temperaturi za sva tri kristalografska smjera izmjereni za $(TMTTF)_2\text{AsF}_6$ (slika 4.1) prikazani su na slici 4.8 u Arrheniusovom prikazu u temperaturnom području $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$. U ovakovom prikazu se bolje vidi različito ponašanje otpornosti u različitim smjerovima. Kao što je već rečeno, metalno ponašanje se opaža samo u smjeru najveće vodljivosti za temperature više od temperature minimuma u otporu T_ρ . Ispod T_ρ dolazi do postepene lokalizacije naboja i $\rho_a(T)$ počinje rasti s padom temperature. To se može opisati fenomenološkim zakonom za otpornost poluvodiča:

$$\rho_a(T) = \rho_{\min} e^{\Delta_a(T)/T} \quad (4.6)$$

gdje je $\rho_{\min} = \rho_a(T_\rho)$, a $\Delta_a(T)$ je energetski projekcijep koji ovisi o temperaturi i poprima vrijednosti od 0 na $T = T_\rho$, do maksimalno $\sim 400\text{ K}$ neposredno iznad T_{UN} , što je prikazano na slici 4.9 b). Na $T_{\text{UN}} \approx 100\text{ K}$ dolazi do uređenja naboja, što se manifestira kao anomalija u temperaturnoj ovisnosti otpornosti (promjena nagiba krivulje) uzrokovana povećanjem $\Delta(T)$ za $100\text{ K} - 250\text{ K}$ ovisno o smjeru. U \mathbf{b}' i \mathbf{c}^* smjeru otpornost raste s padom temperature u čitavom temperaturnom području, a promjena nagiba na T_{UN}



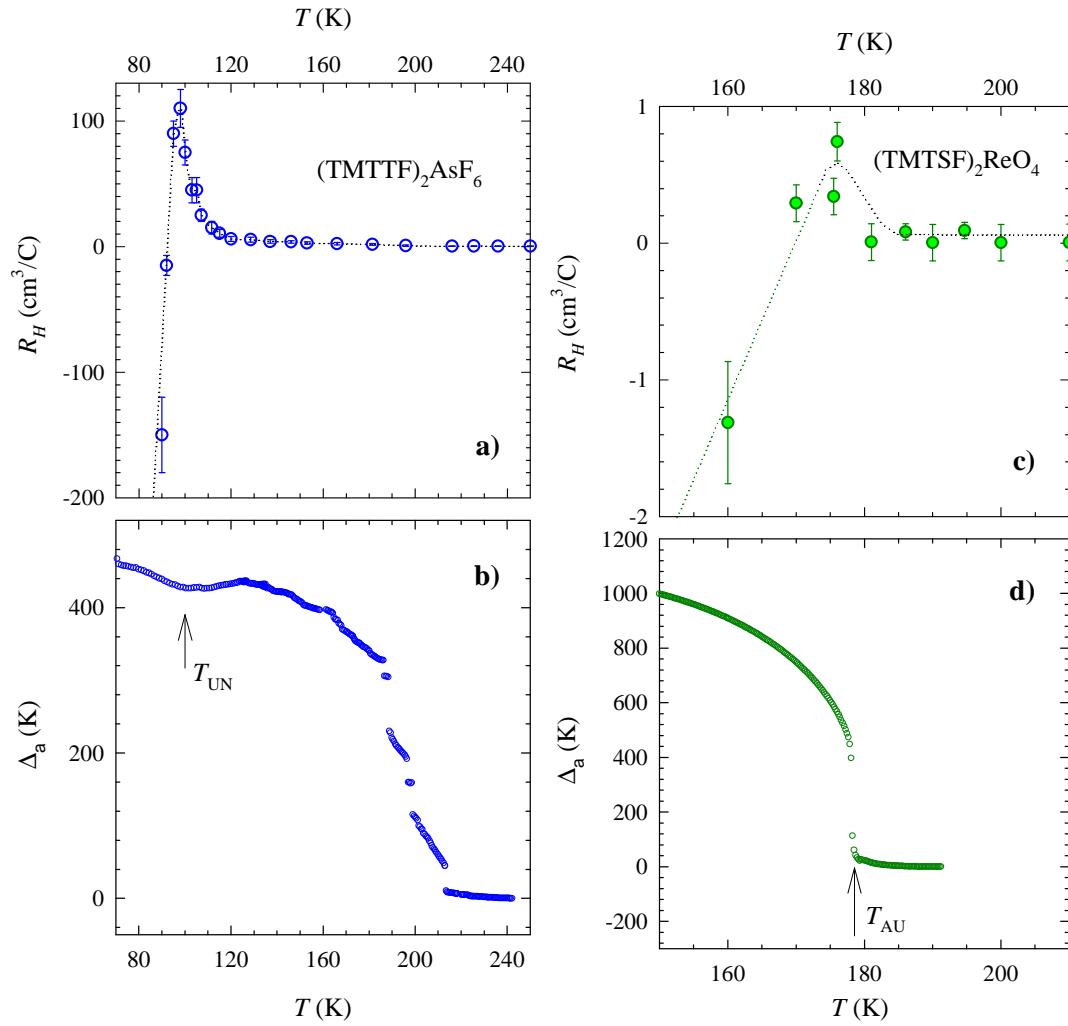
Slika 4.8: Ovisnost ρ vs. $1/T$ za a, b' i c* smjer ($\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. Umetak: ovisnost druge derivacije logaritma otpornosti o $1/T$. Kao i na glavnoj slici, plavom bojom je označen a smjer, crvenom bojom b' smjer, a zelenom bojom c* smjer.

je još izraženija nego u **a** smjeru. Na umetku slike 4.8 prikazana je ovisnost $d^2(\ln \rho)/d(1/T)^2$ o $1/T$, kod koje se jasno vidi temperatura prijelaza kao maksimum za sva tri smjera.

Kao što je rečeno u odjeljku 1.1.2, lokalizacija naboja u $(\text{TMTTF})_2X$ spojevima se može objasniti kao posljedica elektron-elektron interakcija u 1D sistemu s komenzurabilno popunjrenom vodljivom vrpcem. Dodatna indikacija da se radi o 1D sistemu je i činjenica da $\rho_{b'}(T)$ i $\rho_{c^*}(T)$ u čitavom temperaturnom području ne pokazuju metalno ponašanje. Anomalija koja

se na $T \sim 100\text{ K}$, osim u otpornosti opaža i u termo-naponu i mikrovalnoj dielektričnoj konstanti [37, 38], objašnjena je kao posljedica uređenja naboja. NMR mjerena su [39] pokazala da dolazi do redistribucije naboja između dvije TMTTF molekule. Time dolazi do dimerizacije mjesta (dvije TMTTF molekule u dimeru nemaju jednaku količinu naboja), uz već postojeću dimerizaciju veza (udaljenost između TMTTF molekula). Kao posljedica uređenja naboja, dimerizacijski procjep se dodatno poveća, što dovodi i do povećanja procjepa na Fermijevom nivou. Mjerena niskofrekventne dielektrične konstante [40] su pokazala su da na $T = T_{\text{UN}}$ dolazi i do prijelaza u feroelektrično (FE) stanje. Predloženo je [40] da je taj efekt uzrokovani makroskopskom FE polarizacijom koja nastaje zbog uniformnog pomaka aniona duž **a** smjera, te je višestruko pojačana uređenjem naboja. Činjenica da je Δ ispod T_{UN} veći za **b'** i **c*** smjer nego za **a** smjer (slika 4.8), može dodatno poduprijeti taj prijedlog.

Na slici 4.9 a), prikazana je ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ u blizini T_{UN} . Kao što se vidi na slici $R_H(T)$ pokazuje povećanje malo iznad $T_{\text{UN}} \approx 100\text{ K}$, dok za $T < T_{\text{UN}}$ dolazi do promjene predznaka Hallovog koeficijenta. Značajnija ovisnosnost $R_H(T)$ o temperaturi ispod T_p (slika 4.7) je očekivana zbog toga što dolazi do lokalizacije naboja, a time i smanjenja koncentracije pokretljivih nosioca naboja. No promjena predznaka R_H na T_{UN} je iznenadjujuća jer se događa kad je sistem već duboko u poluvodičkom stanju. U $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dolazi do promjene predznaka Hallovog koeficijenta na temperaturi prijelaza u stanje vala gustoće spina [32, 33], a u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ na temperaturi anionskog uređenja. Ta oba prijelaza su metal-izolator prijelazi. Zbog usporedbe s rezultatima za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, na slici 4.9 c) prikazana je ovisnost $R_H(T)$ o T za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ oko T_{AU} , a na slici 4.9 d) ovisnost aktivacijske energije Δ_a o T za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. U $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ na $T \sim 180\text{ K}$ dolazi do uređenja necentrosimetričnih aniona, što uzrokuje pojavu potencijala s periodičnošću $2k_F$ i otvaranje širokog ($\Delta \sim 1000\text{ K}$) energetskog procjepa točno na Fermijevom nivou. Promjena predznaka Hallovog koeficijenta pri takvom prijelazu se može kvalitativno objasniti kao posljedica promjene zakrivenosti vrpce $[\partial^2\mathcal{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}^2]$ uslijed otvaranja energetskog procjepa. U $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, kao što se vidi na slici 4.9 b), energetski procjep $\Delta(T)$ je iznad T_{UN} već otvoren, no ispod T_{UN} dolazi do dodatnog povećanja procjepa zbog toga što osim postojeće lokalizacije naboja dolazi i do uređenja naboja,



Slika 4.9: a) Ovisnost $R_H(T)$ o T za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ oko T_{UN} . b) Ovisnost aktivacijske energije Δ_a o temperaturi za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. c) Ovisnost $R_H(T)$ o T za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ oko T_{AU} . d) Ovisnost aktivacijske energije Δ_a o temperaturi za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$.

koje dodatno smanjuje broj pokretnih nosioca naboja. Uređenje naboja je vjerojatno onaj faktor koji izazivajući dodatno proširenje energetskog projekta, pri čemu je $\Delta > T$, izaziva i dodatnu promjenu oblika vrpce dovodeći tako do promjene predznaka Hallovog koeficijenta. Jača ovisnost R_H o temperaturi u okolini faznih prijelaza T_{AU} i T_{UN} [slika 4.9 a) i c)], pripisuje se predprijelaznom ponašanju. Naime, galvanomagnetski efekti pokazuju jaku ovisnost o temperaturi u području gdje je $R_H \approx 0$, a razlika koncentracija elektrona i šupljina ovisi o temperaturi.

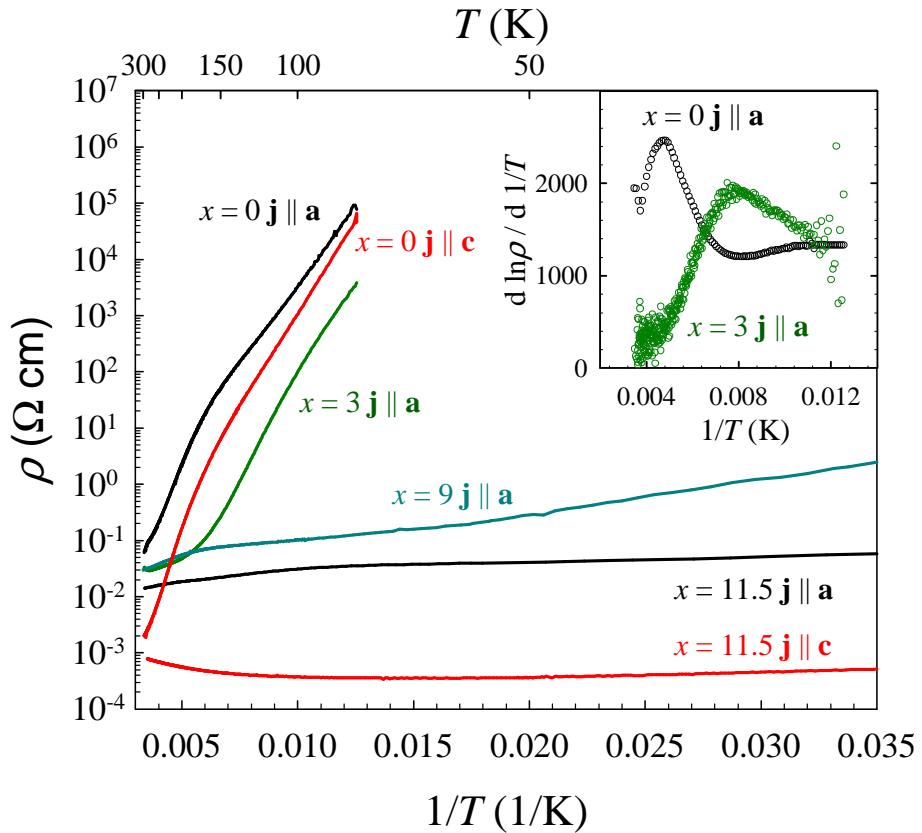
Poglavlje 5

Rezultati istraživanja kvazi-1D kuprata – $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

5.1 Eksperimentalni rezultati

5.1.1 Električna otpornost

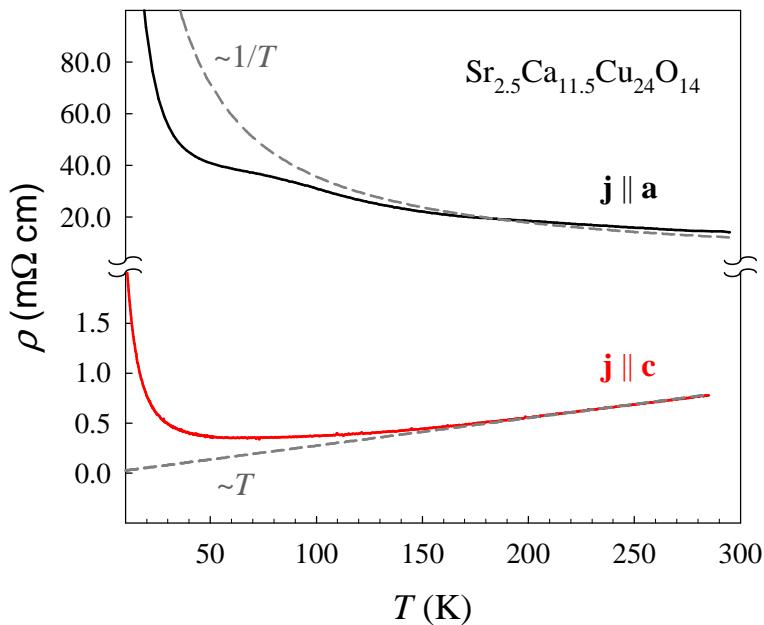
Slika 5.1 prikazuje ovisnost otpornosti o temperaturi u Arrheniusovom prikazu (ρ vs. $1/T$) u temperaturnom području $20\text{ K} < T < 300\text{ K}$, za različite $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ uzorke ($x = 0$, $x = 3$, $x = 9$ i $x = 11.5$) duž **a**-smjera ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$) i **c**-smjera ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$) (kristalografska struktura prikazana je na slici 1.11). Vrijednosti otpornosti na sobnoj temperaturi za **a**-smjer se kreću od $70\text{ m}\Omega\text{ cm}$ za $x = 0$ do $13\text{ m}\Omega\text{ cm}$ za $x = 11.5$, dok se vrijednosti u **c**-smjeru kreću od $10\text{ m}\Omega\text{ cm}$ za $x = 0$ do $1\text{ m}\Omega\text{ cm}$ za $x = 11.5$, što je u dobrom slaganju s vrijednostima prije objavljenima u literaturi [11, 48, 128, 129]. U sklopu istraživanja dielektričnih svojstava $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeva [11, 128, 129], na istim uzorcima (osim $x = 0$, $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$), su već ranije napravljena detaljna mjerena ovisnosti otpornosti o temperaturi (u temperaturnom rasponu od 2 K do 750 K) s kružnim naponskim kontaktima za koje se vjeruje da osiguravaju točnije mjerene napon na uzorcima kod kojih su moguća odstupanja od homogenog toka struje. Za potrebe naših mjerena uzorci su očišćeni i na njih su postavljeni novi kontakti, kao što je



Slika 5.1: Ovisnost otpornosti ρ o inverznoj temperaturi $1/T$ za različite $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve mjerene duž a -smjera ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$) i duž c -smjera ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$). Umetak: Ovisnost derivacije logaritma otpornosti $d \ln \rho_a / d 1/T$ o inverznoj temperaturi $1/T$ za sastave $x = 0$ i $x = 3$.

objašnjeno u odjeljku 3.1.2.

Ovisnost otpornosti o temperaturi za sastave $x \leq 9$ slijedi aktivacijsko ponašanje karakteristično za poluvodiče $\rho \propto \exp[\Delta/T]$. Iz naših mjerena se mogu odrediti i temperature prijelaza u stanje vala gustoće naboja (VGN) [53], što se u otpornim krivuljama manifestira kao promjena nagiba krivulje uslijed promjene aktivacijske energije Δ . No, valja napomenuti da ćemo se u ovom radu uglavnom ograničiti na visoko-temperaturnu fazu iznad VGN prijelaza. Temperature prijelaza su $T \sim 210\text{ K}$ za $x = 0$ i $T \sim 140\text{ K}$ za $x = 3$ što se najbolje vidi na umetku slike 5.1, gdje je prikazana ovisnost derivacije otpornosti o temperaturi. Vrijednosti aktivacijske energije iznad prijelaza su: $\Delta \sim 1000\text{ K}$ za $x = 0$, $\Delta \sim 500\text{ K}$ za $x = 3$ i $\Delta \sim 120\text{ K}$



Slika 5.2: Ovisnost otpornosti ρ o temperaturi T za $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ prikazana detaljnije za $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ i $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$. Isprekidane linije predstavljaju odgovarajuće potencijalne zakone.

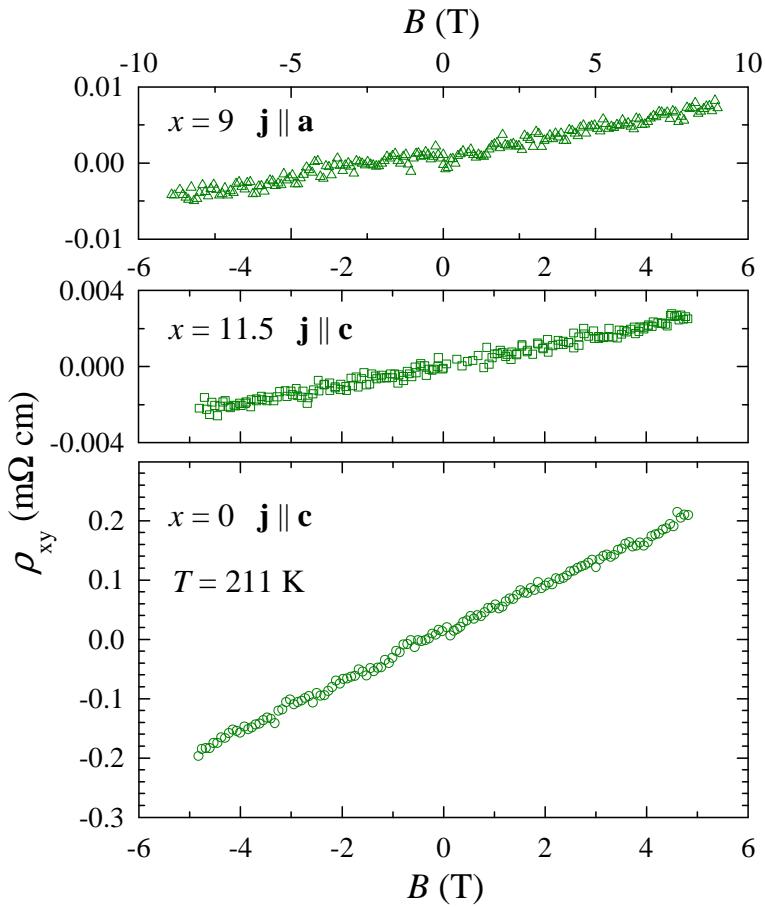
za $x = 9$. Za $x = 0$ i $x = 3$ možemo odrediti aktivacijsku energiju i u VGN stanju: $\Delta \sim 1400 \text{ K}$ za $x = 0$ i $\Delta \sim 1200 \text{ K}$ za $x = 3$. Sve dobivene vrijednosti odgovaraju ranije dobivenim rezultatima [11, 128, 129]. Razlika u iznosu aktivacijske energije za $x = 0$ u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ i $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ konfiguraciji, ispod VGN prijelaza, koja se vidi na slici 5.1 je vjerojatno posljedica činjenice što su za mjerena korištena dva različita uzorka. Manje razlike u absolutnim iznosima otpornosti i aktivacijske energije za različite uzorke su uobičajene [11].

Za razliku od sastava $x \leq 9$, sastav $x = 11.5$ pokazuje sasvim drugačiju ovisnost otpornosti o temperaturi, što je detaljnije prikazano na slici 5.2. Za temperature iznad $\sim 80 \text{ K}$ otpornost pokazuje metalno ponašanje ($d\rho_c/dT > 0$) i to samo u smjeru najveće vodljivosti ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$), dok u smjeru srednje vodljivosti ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$) otpornost ne pokazuje metalno ponašanje ($d\rho_a/dT < 0$) u čitavom temperaturnom području. U području temperatura $140 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, $\rho_a(T)$ gotovo slijedi $1/T$ ovisnost o temperaturi, a $\rho_c(T)$ o temperaturi ovisi linearno, kao što se vidi na slici 5.2, na kojoj su ispekidanim linijama označene proporcionalna i obrnuto proporcionalna ovisnost o tem-

peraturi. Na nižim temperaturama ($T < 50\text{ K}$) otpornost u oba smjera [$\rho_a(T)$ i $\rho_c(T)$] pokazuje poluvodičko ponašanje.

5.1.2 Hallov efekt

Na slici 5.3 prikazana je ovisnost Hallove otpornosti (ρ_{xy}) o magnetskom polju na fiksnoj temperaturi $T = 211\text{ K}$ za tri različita uzorka iz $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ obitelji ($x = 0, 9$ i 11.5). To su tri tipične krivulje i naša mjerena za sve temperature i uzorce pokazuju linearnu ovisnost ρ_{xy} o B , čiji pozitivni nagib odgovara šupljinskom tipu vodljivosti.



Slika 5.3: Ovisnost Hallove otpornosti ρ_{xy} o magnetskom polju B za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$: $x = 0, 9$ i 11.5 na temperaturi $T = 211\text{ K}$.

Prema našim saznanjima ovo su prva mjerena Hallovog efekta u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ obitelji na atmosferskom tlaku. Jedini objavljeni rezultati koje

smo mogli naći u literaturi su izmjereni za $x = 12$ pri tlaku od 0.3 i 1 GPa [64].

Na slici 5.4 prikazana je ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za različite $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeve u temperaturnom području $4.2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, mjerenoj u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ geometriji za sastave $x = 0$, $x = 3$, $x = 9$ i $x = 11.5$ i u geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ za sastave $x = 0$ i $x = 11.5$. Svaka vrijednost R_H prikazana na slici 5.4 određena je iz jednog ili više mjerjenja ovisnosti ρ_{xy} o B na fiksnoj temperaturi (nekoliko tipičnih primjera takvih mjerjenja prikazano je na slici 5.3). Sive linije na slici 5.4 predstavljaju krivulje otpornosti u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ geometriji, normalizirane na vrijednost R_H na sobnoj temperaturi za pojedini sastav. One pokazuju da za sastave $x \leq 9$ otpornost i Hallov koeficijent ovise eksponencijalno o temperaturi s istim aktivacijskim energijama. Na prijelazima u VGN stanje ne primjećuje se nikakva značajnija promjena u Hallovom koeficijentu – $R_H(T)$ i dalje slijedi isto aktivacijsko ponašanje kao i otpornost. Nadalje, u našim mjerenjima se ne opaža anizotropija u Hallovom koeficijentu. Vrijednosti $R_H(T)$ mjerene u dvije različite geometrije nalaze se unutar eksperimentalne pogreške.

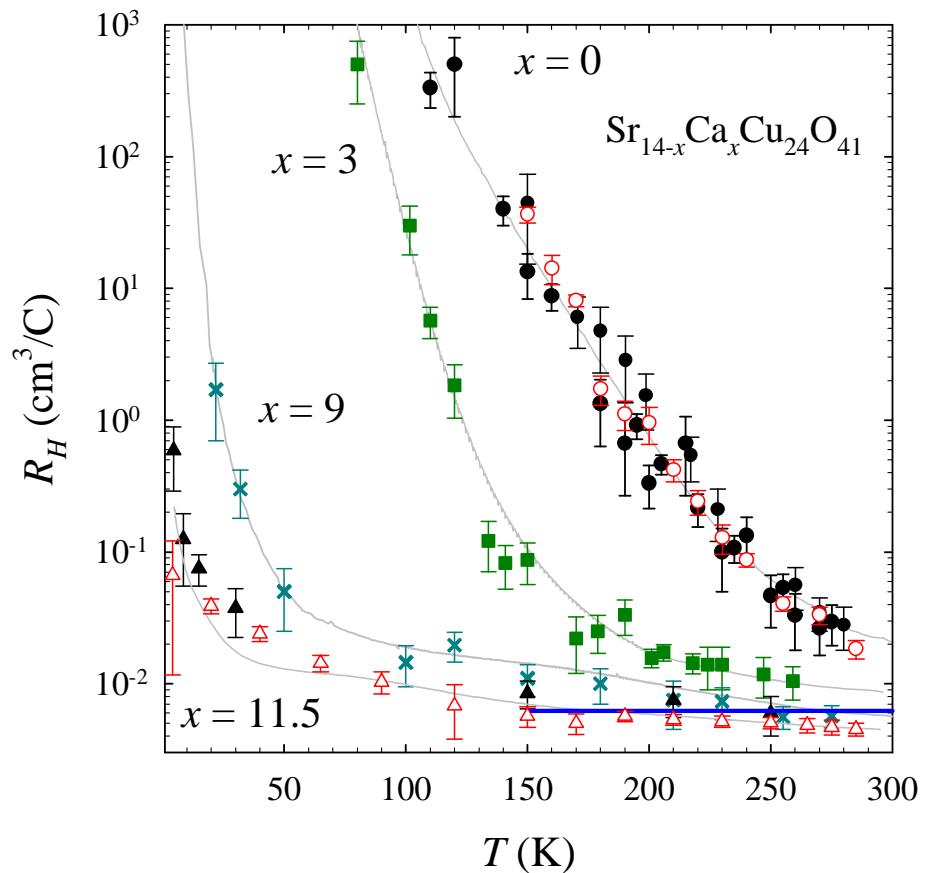
Plava linija na slici 5.4 predstavlja vrijednost Hallovog koeficijenta izračunatu uz pretpostavku da je jedna od šest samo-dopiranih šupljina na ljestvicama pa je delokalizirana i pokretna (što je u skladu s rezultatom NEXAFS mjerjenja [58]). Korištenjem volumena jedinične čelije ($V \approx 4 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$) iz literature [12, 13], za koncentraciju nosioca naboja se dobije (faktor 4 dolazi zbog činjenice da jedinična čelija obuhvaća četiri formulske jedinke):

$$n = \frac{4}{V} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}, \quad (5.1)$$

što za Hallov koeficijent u jednostavnom modelu daje

$$R_H = \frac{1}{ne} \approx 6.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C} \quad (5.2)$$

Kao što se vidi na slici 5.4 za sve uzorke osim za $x = 0$ vrijednost Hallovog koeficijenta na sobnoj temperaturi je u blizini te izračunate vrijednosti, o čemu će dodatno biti riječi u odjeljku 5.2.2.



Slika 5.4: Ovisnost Hallovog koeficijenta R_H o temperaturi T za različite $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve ($x = 0, 3, 9$ i 11.5). Punim simbolima označene su vrijednosti R_H izmjerene u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ geometriji, a praznim simbolima u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ geometriji. Sive linije predstavljaju krivulje otpornosti u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ geometriji, normalizirane na vrijednost R_H na sobnoj temperaturi za pojedini sastav. Plavom linijom označena je izračunata vrijednost Hallovog koeficijenta (dataljnije u tekstu).

5.2 Diskusija rezultata

5.2.1 Električna otpornost – od izolatora do kvazi-1D metala

Kao što je od ranije poznato [11, 48], otpornost $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ s povećanjem udjela kalcija (x) prelazi iz izolatorskog u kvazi-1D metalno ponašanje što su potvrdila i naša mjerena.

Svi uzorci sastava $x \leq 9$ pokazuju poluvodičku ovisnost otpornosti o temperaturi za obje geometrije ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ i $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$), s aktivacijskom energijom Δ koja se smanjuje s povećanjem udjela kalcija. S povećanjem x također se i temperatura prijelaza u VGN stanje potiskuje prema nižim vrijednostima, što je detaljno istraženo ranije [128, 129]. Iznos otpornosti u \mathbf{a} -smjeru je veći od iznosa otpornosti u \mathbf{c} -smjeru za otprilike jedan do dva reda veličine i anizotropija vodljivosti slabo ovisi o temperaturi i udjelu kalcija, jer su iznosi aktivacijske energije koja se opaža u $\rho_c(T)$ i $\rho_a(T)$ približno jednaki.

$\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ pokazuje posve drugačiju ovisnost otpora o temperaturi (slika 5.2) od ostalih sastava ($x \leq 9$). Iako na niskim temperaturama ispod $\sim 50\text{ K}$ otpornost u oba smjera (ρ_a i ρ_c) pokazuje porast s padom temperature ukazujući na pojavu lokalizacije naboja, iznad $\sim 80\text{ K}$, $\rho_c(T)$ počinje rasti s porastom temperature, dok $\rho_a(T)$ i dalje pada s porastom temperature. Zbog različitog ponašanja $\rho_c(T)$ i $\rho_a(T)$ anizotropija vodljivosti raste s padom temperature od $\rho_c/\rho_a \approx 19$ na sobnoj temperaturi do $\rho_c/\rho_a \approx 113$ na 50 K . Anomalno ponašanje $\rho_a(T)$ ($d\rho_a/dT < 0$ u temperaturnom području gdje je $d\rho_c/dT > 0$) ukazuje na nekoherentan transport duž \mathbf{a} osi (duž prečki ljestvica). Pod vanjskim tlakom od $\sim 4.0\text{ GPa}$ primjećen je izolator-supravodič prijelaz [52], koji je popraćen prijelazom iz nekoherentnog u koherentni tip transporta u \mathbf{a} smjeru. Naime za $p \geq 4.0\text{ GPa}$ u oba kristalografska smjera (\mathbf{a} i \mathbf{c}) se opaža metalni tip vodljivosti u normalnom stanju (za $T > T_c$), što ukazuje na sličnost mehanizama raspršenja u oba smjera.

U strogo 1D sistemu, uz prisustvo slabog nereda na temperaturi $T = 0$ sva elektronska stanja su lokalizirana. U kvazi-1D sistemima gdje postoji konačna vrijednost transfer integrala u okomitom smjeru t_\perp , situacija je nešto komplikiranija i bila je predmetom brojnih teorijskih radova [5]. Prigodin i Fristov [130] predviđaju da ako je učestalost sudara na nečistoćama veća od transfer integrala u okomitom smjeru: $\hbar/\tau_0 > t_\perp$, tada će sistem biti

efektivno jednodimenzionalan i podložan pojavi lokalizacije na niskoj temperaturi. Nedavno je utjecaj uvedenog nereda na vodljivost kvazi-1D kuprata $PrBa_2Cu_4O_8$ proučavan u okviru tog modela [131], te su autori zaključili da u ovom kvazi-1D metalu dolazi do pojave lokalizacije zbog uvođenja vrlo male količine nereda putem zračenja. Vjerujemo da u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ opažamo kvalitativno slično ponašanje. Sistem je kvazi-1D karaktera, a postoji i intinsičan nered zbog nekomenzurabilnosti između lanaca i ljestvica, uslijed čega dolazi do izobličenja u kristalnoj rešetci. Uz to supstitucija stroncija kalcijem stvara dodatni nered. S druge strane, primjena vanjskog tlaka ($p \geq 4.0 \text{ GPa}$) [52], koja dovodi do pojave supravodljivosti na niskim temperaturama (a time i do nestanka lokalizacije naboja), dovodi i do promjene ponašanja otpornosti u okomitom smjeru, jer za $T > T_c$, $\rho_a(T)$ pokazuje metalnu ovisnost o temperaturi. To ukazuje da, uslijed primjene vanjskog tlaka, dolazi do povećanja okomitog vezanja među ljestvicama. Dovoljno velik tlak dovodi do prijelaza iz jednodimenzionalnog u dvodimenzionalni režim u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevima s većim udjelom kalcija, što bi moglo biti nužno za pojavu supravodljivosti u ovim materijalima [52, 62].

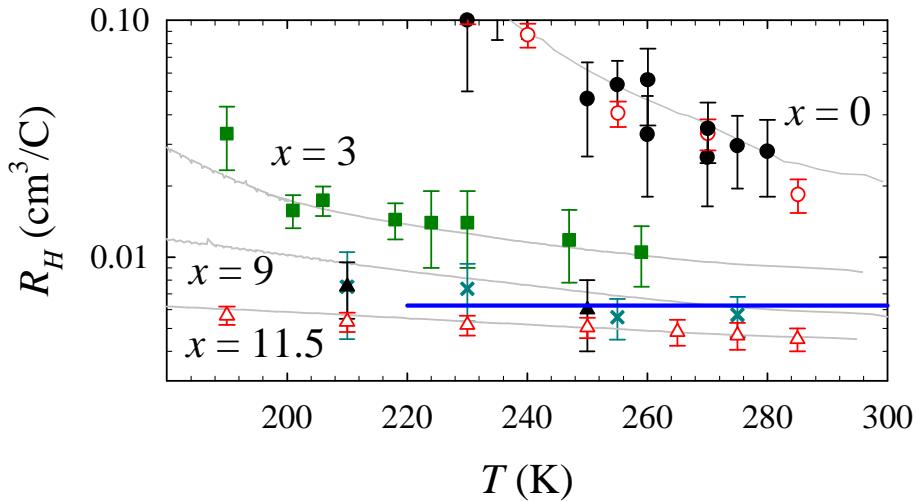
5.2.2 Određivanje efektivnog broja nosioca naboja

U konvencionalnom p -tipu poluvodiča, na niskoj temperaturi, u kojem sve akceptorske primjese nisu ionizirane, otpornost i Hallov koeficijent eksponencijalno ovise o temperaturi $\rho(T) \sim R_H(T) \sim \exp(\Delta/T)$ [83]. S povišenjem temperature sve više primjesa se ionizira, što povećava broj dopiranih pokretnih šupljina u valentnoj vrpci. Zbog toga otpornost i broj nosioca naboja eksponencijalno ovise o temperaturi. Aktivacijska energija Δ je određena udaljenošću akceptorskog nivoa i valentne vrpce, a ne širinom čitavog poluvodičkog procjepa. Na dovoljno visokoj temperaturi sve akceptorske primjese postanu ionizirane, te dolazi do saturacije u temperaturnoj ovisnosti Hallovog koeficijenta i efektivnog broja nosioca naboja: $n_{\text{eff}} \sim 1/eR_H$. U konvencionalnom p -tipu poluvodiča u tom režimu, efektivni broj nosioca naboja je jednak broju dopiranih šupljina. Na još višim temperaturama n_{eff} počinje opet ovisiti o temperaturi, jer se nosioci aktiviraju preko čitavog poluvodičkog procjepa.

Slično ponašanje opaženo je i u visokotemperaturnom poluvodiču $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [103]. U temperaturnom području $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, za lagano

dopiranje ($0.01 \leq x \leq 0.05$), $R_H(T)$ slabo ovisi o temperaturi i efektivni broj nosioca naboja odgovara broju dopiranih šupljina $n_{\text{eff}} = V/eR_H = n$ (V je volumen po f.j., a n je broj dopiranih šupljina po f.j.). Supstitucija lantana stroncijem nije izoelektronska, već daje jednu šupljinu po f.j., pa vrijedi $n = x$. Na višim temperaturama ($400 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$) u $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ je opaženo aktivacijsko ponašanje Hallovog koeficijenta, koje su autori [103] pripisali početku aktivacije nosioca preko čitavog energetskog procjepa prijenosa naboja ($\Delta_{\text{PN}} = 10328 \text{ K}$).

Pogledajmo sada naša mjerena ovisnosti otpornosti i Hallovog koeficijenta o temperaturi za $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (slike 5.1 i 5.4). Uzorci sastava $x \leq 9$ pokazuju poluvodičko ponašanje: $\rho(T) \sim R_H(T) \sim \exp[\Delta/T]$. Kao što je već rečeno vrijednosti aktivacijske energije iznad VGN prijelaza su: $\Delta \sim 1000 \text{ K}$ za $x = 0$, $\Delta \sim 500 \text{ K}$ za $x = 3$ i $\Delta \sim 120 \text{ K}$ za $x = 9$. S druge strane, širina čitavog MH ili PN energetskog procjepa dobivena iz optičkih mjeranja [51] iznosi $2\Delta \approx 20000 \text{ K}$. Iz toga zaključujemo da se nosioci naboja ne pobuđuju preko čitavog MH ili PN energetskog procjepa, već je opaženo aktivacijsko ponašanje posljedica aktivacije dopiranih šupljina preko puno užeg energetskog procjepa, čija širina se smanjuje s povećanjem udjela kalcija.



Slika 5.5: Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ sa slike 5.4 detaljnije prikazana u blizini sobne temperature.

Na slici 5.5 detaljnije je prikazana ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ sa slike 5.4 u temperaturnom području $180 \text{ K} <$

$T < 300$ K. Iz izmjerena vrijednosti Δ , te promatrajući sliku 5.5, može se zaključiti da za sastav $x = 0$ Hallov koeficijent nije saturiran na sobnoj temperaturi jer je $\Delta \gg T$. Za $x = 3$, $\Delta \gtrsim T$ i $R_H(T)$ je gotovo saturiran, a za $x = 9$, $\Delta \ll T$ i Hallov koeficijent je potpuno saturiran na sobnoj temperaturi. Za $x = 11.5$, $R_H(T)$ ne slijedi aktivacijsko ponašanje, već blažu ovisnost o temperaturi i promjene $R_H(T)$ su male u temperaturnom području $200\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Iz navedenog se može očekivati da su za sastave $x = 11.5, 9$ (u većoj mjeri i za 3), sve samo-dopirane šupljine na ljestvicama pokretne na sobnoj temperaturi. S obzirom da su šupljine na lancima lokalizirane [11, 51], a ARPES istraživanja pokazuju da energetska vrpca najbliža Fermijevom nivou potječe od ljestvica [49, 50], pokretne šupljine na ljestvicama bi trebale dati najveći doprinos Hallovom efektu.

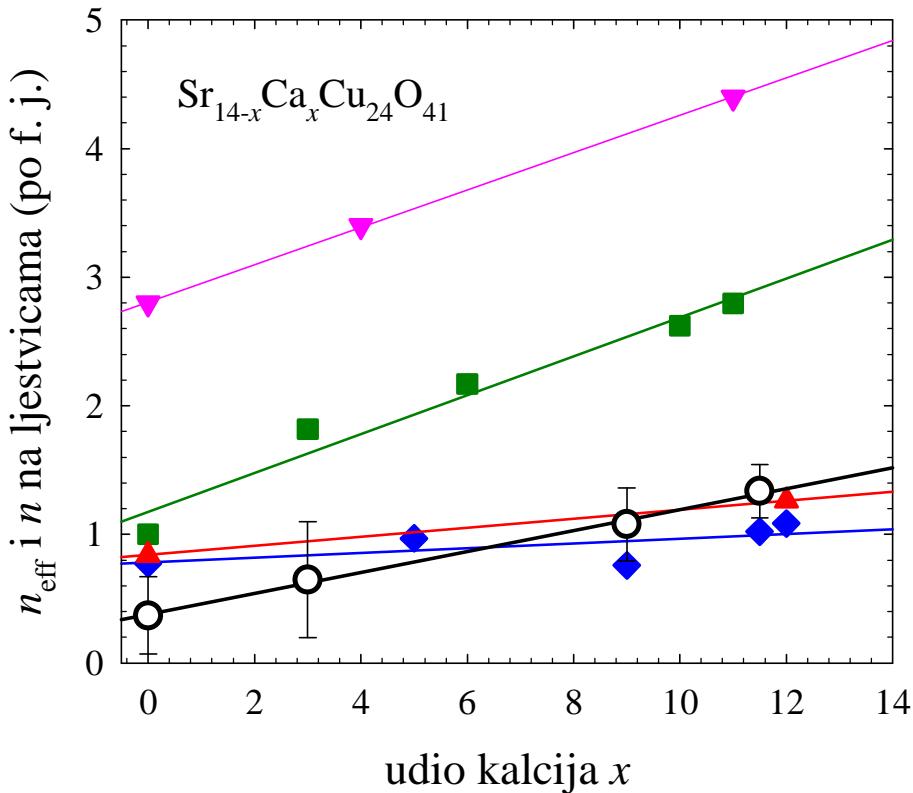
Iz izmjerena vrijednosti Hallovog koeficijenta, u blizini sobne temperature, izračunali smo efektivni broj nosioca naboja po f.j. prema formuli:

$$n_{\text{eff}} = V/(4eR_H) \quad (5.3)$$

gdje je V volumen jedinične ćelije, a faktor 4 dolazi zbog činjenice da jedinična ćelija obuhvaća četiri formulске jedinke. V se blago mijenja s dodavanjem kalcija (od $V = 4.25 \times 10^{-21}\text{ cm}^{-3}$ za $x = 0$ do $V = 3.85 \times 10^{-21}\text{ cm}^{-3}$ za $x = 11.5$) [12, 13, 132], što smo uzeli u obzir prilikom računanja.

Na slici 5.6 prikazan je efektivni broj nosioca naboja (n_{eff}) izračunat pomoću jednadžbe (5.3) na sobnoj temperaturi, zajedno s brojem šupljina u ljestvicama (n) određenim drugim eksperimentalnim tehnikama [51, 58, 62, 63] (slika 1.16), u ovisnosti o udjelu kalcija. Kao što se vidi na slici 5.6, naše vrijednosti n_{eff} su u dobrom slaganju s vrijednostima n izmjerenim tehnikama NEXAFS [58] i NMR [62], dok mjerena optičke vodljivosti [51] i XAS [63] daju znatno veće vrijednosti n i znatno veću promjenu n s povećanjem udjela kalcija. Treba napomenuti da je za $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, $\Delta \gg T$ pa ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi nije saturirana, te je realna vrijednost n_{eff} vjerojatno veća od naše vrijednosti na slici 5.6. Zbog toga je realna relativna promjena efektivnog broja nosioca naboja vjerojatno manja od $n_{\text{eff}}(x = 11.5) - n_{\text{eff}}(x = 0) = 0.96$, koliko se dobije iz naših mjerena, što je u dobrom slaganju s razlikom n iz NEXAFS i NMR mjerena [58, 62].

Ranije objavljeni rezultati mjerena Hallovog efekta na $Sr_2Ca_{12}Cu_{24}O_{41}$ pri tlaku od 0.3 i 1 GPa [64] daju, u blizini sobne temperature, rezultat $R_H \approx 2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-3}/\text{C}$, dok naša mjerena za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ pri at-



Slika 5.6: Efektivni broj nosioca naboja $n_{\text{eff}} = V/(4eR_H)$ (\circ naši podaci) te broj samo-dopiranih šupljina n po formulskoj jedinki u ljestvicama u ovisnosti o udjelu kalcija x , određen drugim eksperimentalnim tehnikama: optička vodljivost [51] (■), NEXAFS [58] (♦), NMR [62] (▲), XAS [63] (▼).

mosferskom tlaku daju rezultat $R_H \approx 4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}/\text{C}$. Smanjenje Hallovog koeficijenta pod tlakom u skladu je s povećanjem broja samo-dopiranih šupljina pod tlakom, što su pokazala mjerena NMR tehnikom [62]. Osim toga, NMR mjerena su pokazala da, s padom temperature, dolazi do smanjenja broja šupljina, što je pripisano povratku dijela šupljina s ljestvica na lance. No o tome ne možemo špekulirati na osnovu naših mjerena Hallovog koeficijenta, jer $R_H(T)$ nije saturiran na nižim temperaturama.

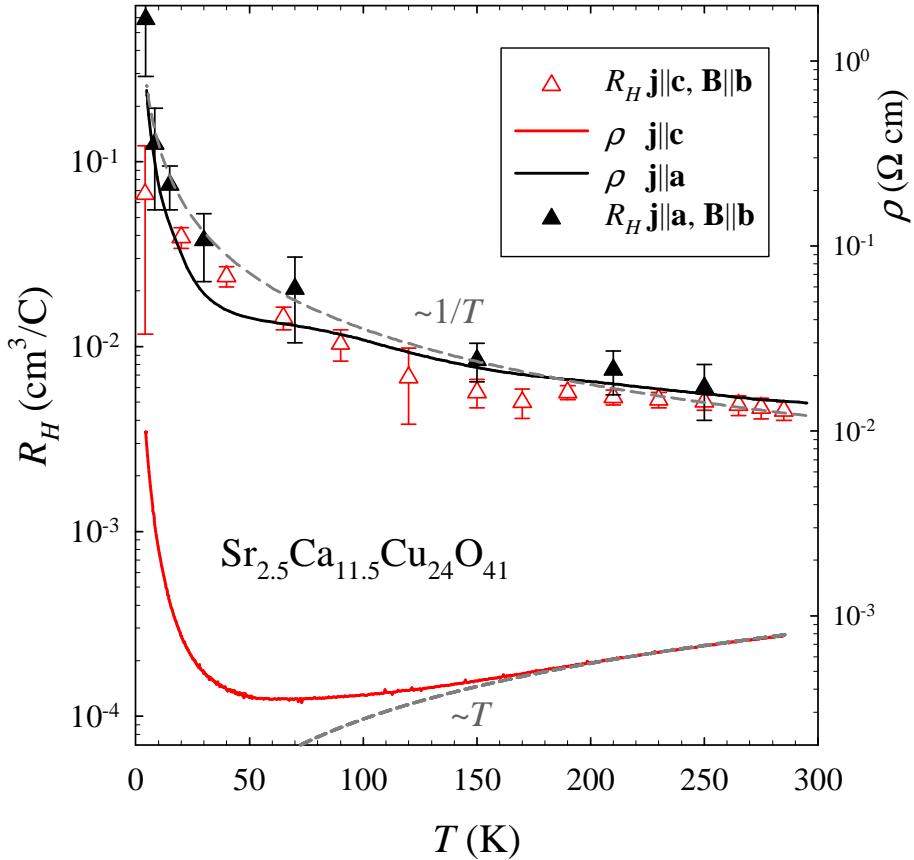
Na kraju ovog odjeljka možemo zaključiti da efektivni broj nosioca naboja n_{eff} izračunat iz vrijednosti Hallovog koeficijenta na sobnoj temperaturi odgovara broju šupljina u ljestvicama određenom iz NEXAFS i NMR mjerena [58, 62]. Bez ulaženja u špekulacije o porijeklu razlike broja šupljina na ljestvicama određenom različitim eksperimentalnim tehnikama, iz naših

mjerena možemo ustvrditi da je u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mala promjena u broju nosioca naboja s povećanjem udjela kalcija $n_{\text{eff}}(x = 11.5) - n_{\text{eff}}(x = 0) = 0.96$ (realna vrijednost je vjerojatno i manja zbog podcijenjene vrijednosti n_{eff} za $x = 0$), odgovorna za značajnu promjenu u otpornosti od izolatorskog do metalnog ponašanja.

5.2.3 Specifično ponašanje $\rho_c(T)$, $\rho_a(T)$ i $R_H(T)$ za $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Kao što je već spomenuto, ponašanje $\rho_c(T)$, $\rho_a(T)$ i $R_H(T)$ za $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ je značajno drugačije u odnosu na druge sastave ($x \leq 9$). Na slici 5.7 zajedno je prikazana ovisnost Hallovog koeficijenta (u dvije geometrije $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ i $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$) te otpornosti u oba smjera (ρ_a i ρ_c) o temperaturi. Vrijednosti $R_H(T)$ ne razlikuju se za dvije geometrije (unutar eksperimentalne pogreške) te slijede temperaturno ponašanje $\rho_a(T)$, koje se značajno razlikuje od temperaturnog ponašanja $\rho_c(T)$ iznad 80 K. U temperaturnom području $140 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$, $\rho_a(T)$ i $R_H(T)$ gotovo slijede $1/T$ ovisnost o temperaturi, a $\rho_c(T)$ o temperaturi ovisi linearno, kao što se vidi na slici 5.7, na kojoj su ispekidanim linijama označene proporcionalna i obrnuto proporcionalna ovisnost o temperaturi. Takvo ponašanje nije u skladu sa standardnom slikom Fermijeve tekućine prema kojoj bi otpornost u oba smjera trebala kvadratno ovisiti o temperaturi, a Hallov koeficijent bi bio temperaturno neovisan.

U poglavlju 4.1.1 smo iz transportnih svojstava kvazi-1D organskog vodiča $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ našli dokaze za ponašanje u skladu sa slikom Luttingerove tekućine u visoko-temperaturnom režimu, što ukazuje da su $(\text{TMTTF})_2X$ spojevi bliže strogom 1D režimu od $(\text{TMTSF})_2X$ spojeva. Taj zaključak je bio baziran na metalnom ponašanju otpornosti samo u smjeru najbolje vodljivosti i dobrom slaganju ovisnosti otpornosti ρ_{\parallel} i ρ_{\perp} o temperaturi s LT modelom baziranim na modelu slabo vezanih LT lanaca [35, 91, 93] (poglavlje 2.2.1), te značajno većim Hallovim koeficijentom od vrijednosti očekivane iz stehiometrijskih razmatranja. To povećanje Hallovog koeficijenta pokazuje da samo mali broj nosioca naboja sudjeluje u istosmjernom transportu, što je u skladu sa slikom u kojoj se $(\text{TM})_2X$ spojevi promatraju kao dopirani Mottovi poluvodiči, a postojanje konačnog transfer integrala u okomitom smjeru (t_{\perp}) djeluje kao efektivno dopiranje koje pomiče sistem iz



Slika 5.7: Ovisnost Hallovog koeficijenta R_H i otpornosti ρ_a i ρ_c o temperaturi T za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$. Isprekidane linije predstavljaju odgovarajuće potencijske zakone.

strogog komenzurabilnog popunjena [35].

Usporedit ćemo za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ ovisnost otpornosti o temperaturi s potencijskim zakonima iz LT slike [35, 91, 93]. Iz ovisnosti $\rho_c(T) \sim T$ jednadžba (2.70) uz $n = 1$ za polupopunjenu vrpcu dobije se $K_\rho = 1$. Kako su $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevi visoko korelirani sistemi [11], ovo nije prihvatljiv rezultat. Nadalje ako se vrijednost $K_\rho = 1$ uvrsti u (2.73) i (2.72), za ovisnost otpornosti o temperaturi u okomitom smjeru se dobije $\rho_\perp \sim T$, što je u neskladu s eksperimentalno opaženim ponašanjem $\rho_a(T) \sim 1/T$. Očito je da temperaturna ovisnost otpornosti $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ nije u skladu s modelom slabo vezanih LT lanaca [35, 91, 93].

Što se Hallovog koeficijenta tiče, na kvazi-1D $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve

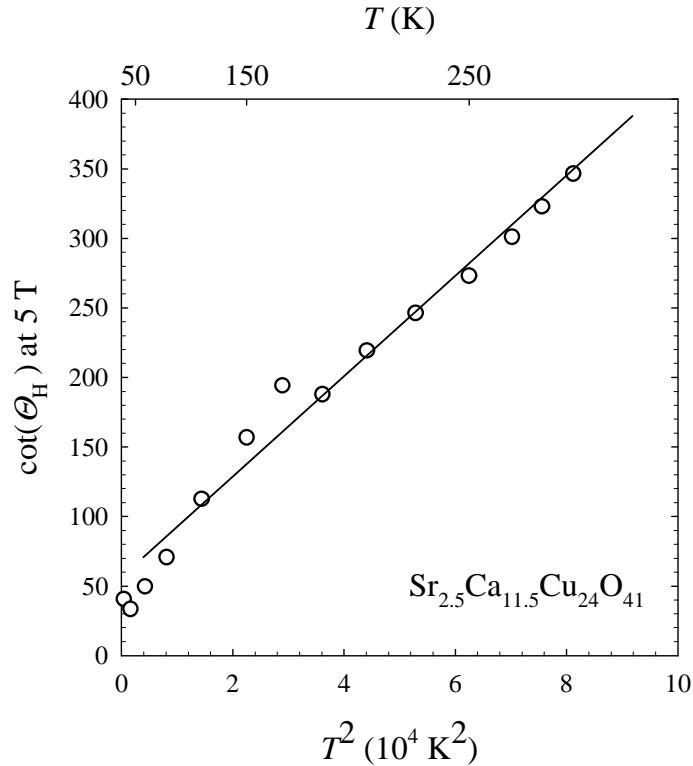
se ne može primjeniti slika koju smo primjenili na $(TM)_2X$ spojeve. $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevi su kao i HTC kuprati karakterizirani polupopunjrenom hibridiziranom energetskom vrpcem s jakim korelacijama, pa dolazi do otvaranja vrlo širokog ($2\Delta \approx 20000$ K) Mott-Hubbardovog (ili PN) energetskog procjepa, tako da su i nedopirani HTC kuprati izolatori, bez obzira na 2D karakter. Ukoliko ih se dopira šupljinama, pokazuju metalno ponašanje iznad T_c , a koncentracija nosioca naboja dobivena iz Hallovog koeficijenta odgovara koncentraciji dopiranih šupljina [103]. $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojevi su intrinsično dopirani, a efektivni broj nosioca naboja dobiven iz naših mjerjenja Hallovog koeficijenta na sobnoj temperaturi ukazuje da gotovo sve samodopirane šupljine na ljestvicama doprinose vodljivosti.

Temperaturna ovisnost otpornosti i Hallovog koeficijenta $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ ($\rho \sim T$, $R_H \sim 1/T$), koja odstupa od konvencionalnog ponašanja u skladu sa slikom Fermijeve tekućine, tipična je za optimalno dopirane visokotemperaturne supravodljive kuprate iznad temperature supravodljivog prijelaza, kao što je objašnjeno u odjelu 2.3. Ponašanje $\rho(T)$ i $R_H(T)$ se može zajedno promatrati kroz ovisnost inverznog Hallovog kuta $\text{ctg } \theta_H$ (2.80) o temperaturi, koji pokazuje kvadratnu ovisnost o temperaturi u širokom temperaturnom području za raspon od poddopiranih do gotovo predopiranih HTC supravodiča. Na slici 5.8 prikazana je ovisnosnost $\text{ctg } \theta_H = \rho_c/R_H B$ o kvadratu temperature za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$, te se može uočiti da za temperature iznad ~ 140 K $\text{ctg } \theta_H$ slijedi kvadratnu ovisnost o temperaturi. Kao što je već rečeno, anizotropija otpornosti $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ raste s padom temperature od $\rho_a/\rho_c \approx 19$ na sobnoj temperaturi do $\rho_a/\rho_c \approx 113$ na $T = 50$ K, dok je otpornost u CuO_2 ravnini HTC supravodiča gotovo izotropna. S obzirom da za $T < 140$ K u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ dolazi do odstupanja od $\text{ctg } \theta_H(T) \sim T^2$ zakona, moguće je da za $T < 140$ K anizotropija postaje prevelika da bi u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ opstalo poznato ponašanje HTC supravodiča.

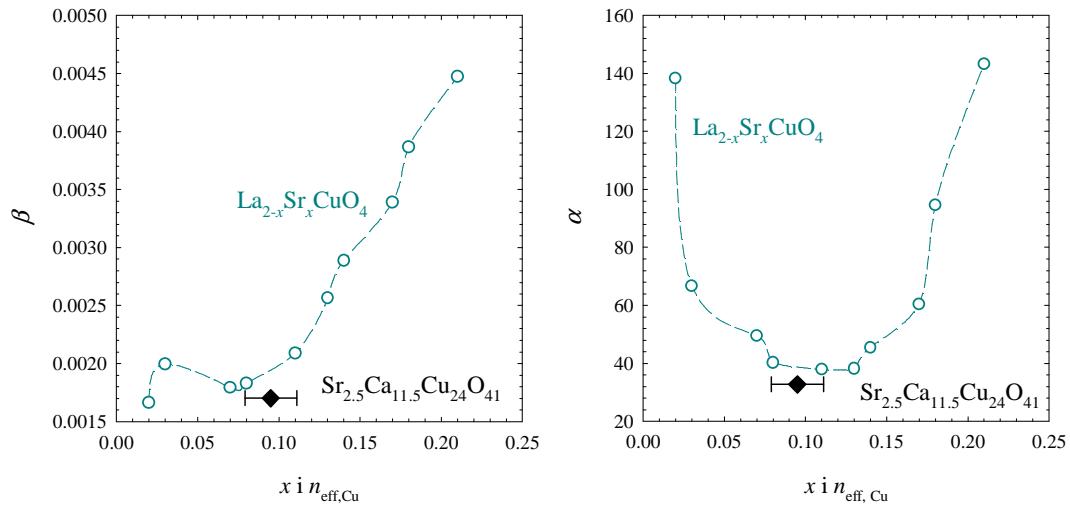
Ovisnost $\text{ctg } \theta_H$ o temperaturi se može parametrizirati na slijedeći način [106, 133]:

$$\text{ctg } \theta_H(T) = \alpha + \beta T^2 \quad (5.4)$$

Ukoliko prihvativamo sliku u kojoj je relaksacijsko vrijeme dobiveno iz $\text{ctg } \theta_H$ ($\text{ctg } \theta_H \sim 1/\tau$) relaksacijsko vrijeme pravih elektronskih procesa raspršenja (odjeljak 2.3), tada je parametar α povezan s temperaturno neovisnim dijelom raspršenja (raspršenje nosioca naboja na nečistoćama), dok je parame-



Slika 5.8: Ovisnost $\cot(\theta_H)$ na 5 T o kvadratu temperature u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$

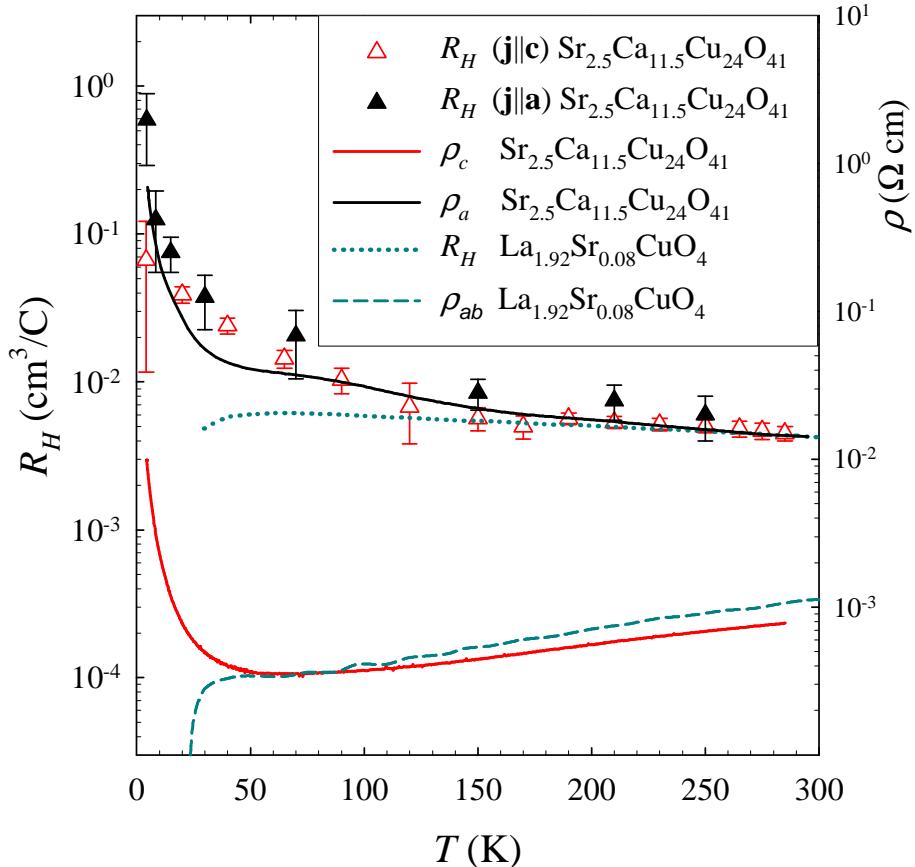


Slika 5.9: Ovisnost parametara β i α iz jdn. (5.4) o x za $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (○), iz [101]. Također su prikazane vrijednosti za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ (♦), određene iz naših mjeranja, u ovisnosti o $n_{\text{eff}, \text{Cu}}$.

tar β povezan s tipom raspršenja za kojeg vrijedi $1/\tau \sim T^2$ (raspršenje nosioca na nosiocima) [106]. Na slici 5.9 prikazana je ovisnost parametara α i β o dopiranju za $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ iz literature [101], a također su prikazane vrijednosti za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ dobivene iz naših mjerena (slika 5.8). Mjesto na apscisi za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ podatke određeno je vrijednošću efektivnog broja nosioca naboja po atomu bakra u ljestvicama određenom iz naših mjerena. Sličnost parametara α i β za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ i $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, ukazuje na moguću sličnost mehanizama raspršenja u ta dva sustava. Istovremeno ovaj rezultat ukazuje i na činjenicu da $\text{ctg } \theta_H(T) \sim T^2$ ponašanje nije usko vezano za CuO_2 ravnine u HTC kupratima.

Da bi usporedili ovisnosti otpornosti i Hallovog koeficijenta o temperaturi za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ i HTC kuprate, te tako istakli sličnosti, ali i razlike između tih spojeva, na slici 5.10 zajedno su prikazana naša mjerena $\rho_a(T)$, $\rho_c(T)$ i $R_H(T)$ za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$, kao i podaci iz literature $R_H(T)$ [101] i $\rho_{ab}(T)$ [100] za gotovo optimalno dopirani $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$. Taj spoj smo odabrali jer je u njemu broj supljina po atomu bakra u CuO_2 ravninama ($n_{\text{Cu}} = 0.08$) blizak efektivnom broju nosioca naboja po atomu bakra u ljestvicama u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ ($n_{\text{eff,Cu}} = 0.09$) određenom iz naših mjerena. Slična ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za oba spoja, te sličnost ponašanja otpornosti duž lanaca i ljestvica za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ s otpornošću u CuO_2 ravnini za $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ je očita u području $140\text{ K} < T < 300\text{ K}$. No postoje bitne razlike u ponašanju ovih spojeva. U HTC supravodičima oba smjera u CuO_2 ravnini (**a** i **b** smjer) pokazuju metalni tip otpornosti, dok u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ samo smjer najbolje vodljivosti (**c**) pokazuje metalnu ovisnost o temperaturi. Do značajnih razlika u ponašanju dolazi na niskim temperaturama: dok za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ u oba smjera (ρ_c i ρ_a) dolazi do pojave lokalizacije, $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ postaje supravodljiv.

Poznato svojstvo normalnog stanja HTC kuprata ($\text{ctg } \theta_H(T) \sim T^2$) opaža se u spoju $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$, koji je supravodljiv tek pod tlakom i u kojem postoji anizotropija unutar ravnina ljestvica. To nas dovodi do zanimljivog zaključka: poznata kvadratna ovisnost $\text{ctg } \theta_H$ o temperaturi u normalnom stanju HTC-a, koja se opaža u širokom rasponu dopiranja i za koju se pretpostavlja da je bitna za pojavu supravodljivosti na nižim temperaturama, nije izgubljena ni u slučaju povećane anizotropije u ravninama ljestvica. Daljnja istraživanja ovisnosti $\rho_c(T)$, $\rho_a(T)$ i $R_H(T)$ za različite sas-



Slika 5.10: Ovisnost Hallovog koeficijenta R_H i otpornosti ρ_a i ρ_c o temperaturi T za $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Također je prikazana ovisnost $R_H(T)$ [101] i $\rho_{ab}(T)$ [100] za $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$.

tave x i različite tlakove – sve do tlaka potrebnog za pojavu supravodljivosti, mogu dati više informacija o prirodi normalnog stanja u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, a time pridonjeti i shvaćanju mehanizma supravodljivosti u visokotemperaturnim supravodljivim kupratima.

Poglavlje 6

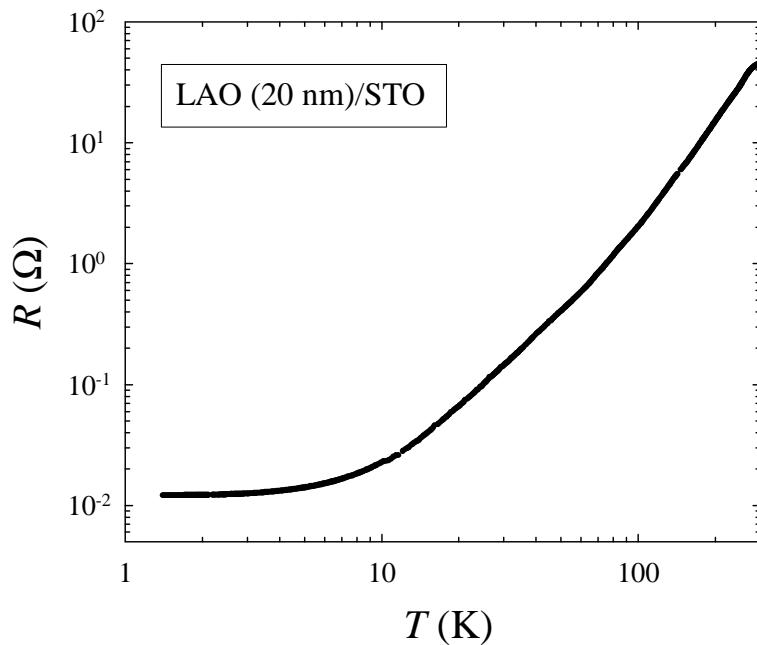
Rezultati istraživanja $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostruktura

6.1 Rezultati mjerjenja otpora, Hallovog otpora i magnetootpora

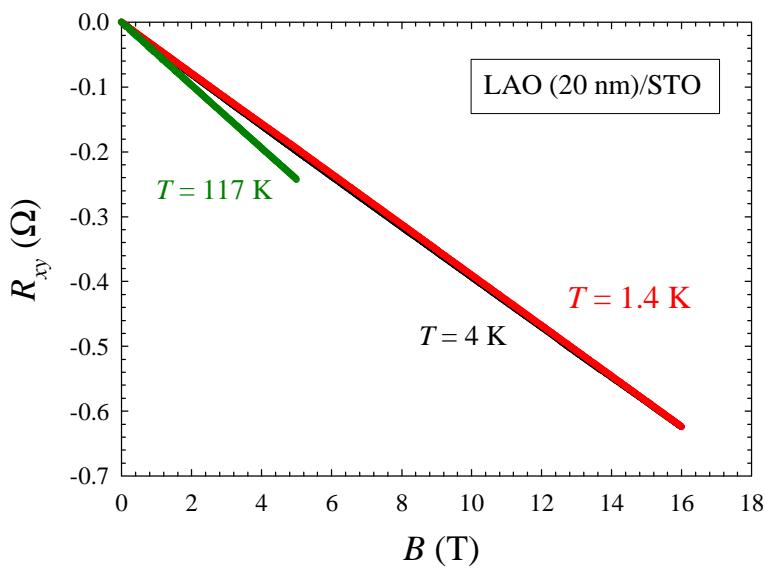
Većina rezultata koja će biti prezentirana u ovom odjeljku odnosi se na $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) heterostrukturu, koja se sastoji od tankog filma LAO debljine 20 nm, koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar.

Na slici 6.1 prikazana je ovisnost otpora o temperaturi. Kao što se vidi, otpor pokazuje metalnu ovisnost o temperaturi i na niskim temperaturama postaje gotovo konstantan, te poprima vrijednost od $R \approx 10 \text{ m}\Omega$. Omjer iznosa otpora na sobnoj temperaturi i na niskim temperaturama iznosi oko 3000.

Na slici 6.2 prikazane se krivulje ovisnosti Hallovog otpora o magnetskom polju na nekim tipičnim temperaturama ($T = 1.4 \text{ K}, 4 \text{ K}, 117 \text{ K}$). U korištenoj konfiguraciji kontakata, negativan predznak dR_{xy}/dB pokazuje da su nosioci naboja elektroni. Ovisnost Hallovog otpora o magnetskom polju je linearna, a nagib $R_{xy}(B)$ pravaca slabo ovisi o temperaturi. Iz najosnovnije ovisnosti Hallovog koeficijenta o koncentraciji nosioca naboja (2.25)

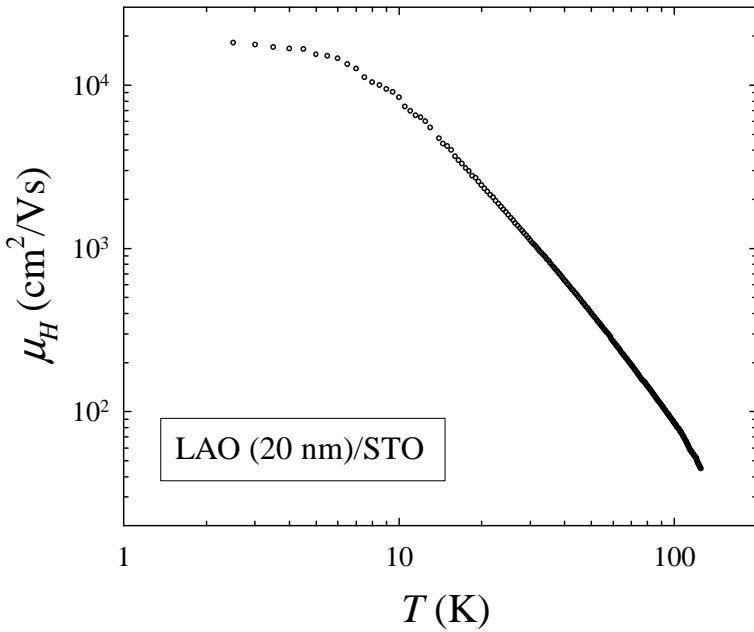


Slika 6.1: Ovisnost otpora o temperaturi za tanki film LAO debljine 20 nm , koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ mbar}$.



Slika 6.2: Ovisnost Hallovog otpora o magnetskom polju na $T = 1.4 \text{ K}$, 4 K , 117 K za tanki film LAO debljine 20 nm , koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ mbar}$.

možemo zaključiti da se koncentracija nosioca naboja gotovo ne mijenja s temperaturom, pa je velika promjena otpora s temperaturom uzokovana velikom promjenom pokretljivosti nosioca naboja.



Slika 6.3: Ovisnost Hallove pokretljivosti o temperaturi za tanki film LAO debljine 20 nm, koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar.

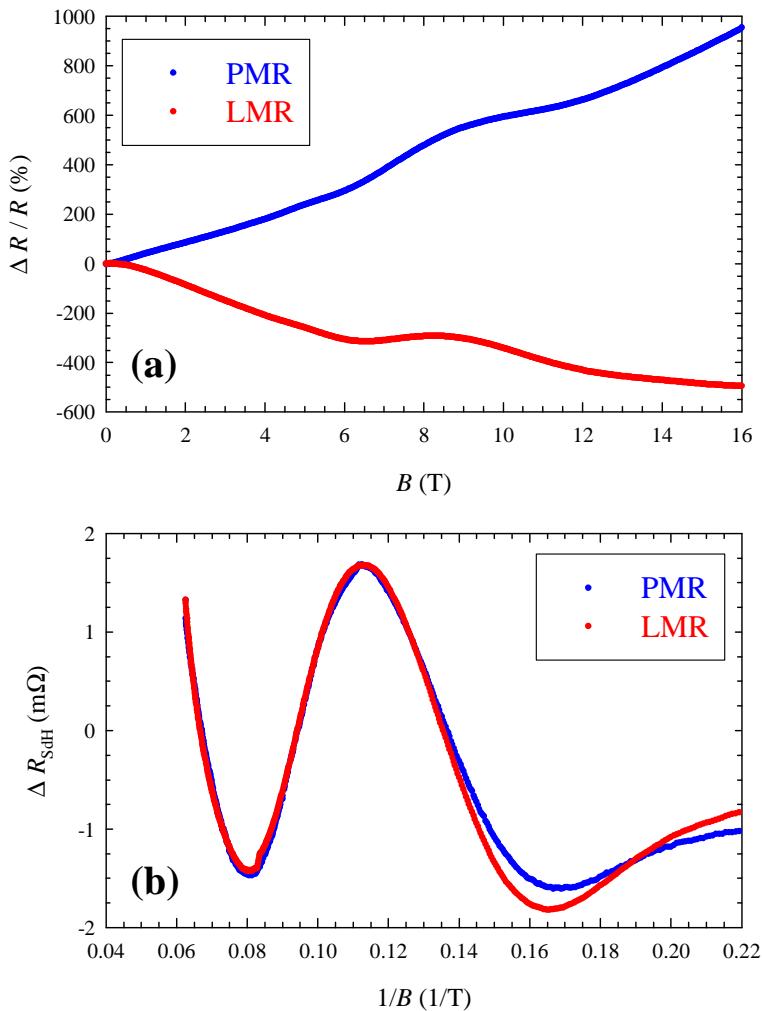
Zbog toga smo iz izmjerениh vrijednosti otpora i Hallovog otpora pomoću jednadžbe (3.9) izračunali Hallovu pokretljivost, koja je na slici 6.3 prikazana u ovisnosti o temperaturi. Kao što se vidi, pokretljivost značajno raste s padom temperature i na temperaturama $T < 2\text{ K}$ poprima vrijednost od $\mu_H \approx 20000\text{ cm}^2/\text{Vs}$.

S obzirom da scenarij polarne katastrofe predviđa da vrlo pokretljivi elektronski plin u LAO/STO heterostrukturama ima 2D karakter, iz naših rezultata mjerjenja Hallovog efekta izračunat ćemo efektivnu plošnu koncentraciju nosioca naboja, koristeći kombinaciju jednadžbi (2.25) i (3.8):

$$n_p = n \times t = -\frac{1}{e} \frac{\Delta B}{\Delta R_{xy}} \quad (6.1)$$

Iz izmjerениh vrijednosti $\Delta R_{xy}/\Delta B$ slijedi $n_p \approx 1.6 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, dok dopiranje prve STO ravnine s pola elektrona po j.c. daje vrijednost $n_p \approx$

$3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [80]. Izmjerena vrijednost plošne koncentracije nosioca naboga je značajno veća od one koju predviđa scenarij polarne katastrofe, pa se nameće pitanje postoji li neki drugi donor elektrona u ovim heterostrukturom.



Slika 6.4: (a) Ovisnost normaliziranog magnetootpora o magnetskom polju na $T = 1.5 \text{ K}$, izmjereno na uzorku koji je rastao pri $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ mbar}$: PMR (○), LMR (●). (b) Oscilatorni dio magnetootpora ΔR_{SdH} u ovisnosti o $1/B$ na $T = 1.5 \text{ K}$.

Daljnje značajne informacije o ovom uzorku smo dobili proširenjem istraživanja na mjereno transverzalnog i longitudinalnog magnetootpora. Normalizirani magnetootpor definiran jednadžbom (3.1) prikazan je na slici

6.4(a) u ovisnosti o magnetskom polju na $T = 1.5\text{ K}$. Transverzalni magnetootpor je mјeren u konfiguraciji u kojoj je magnetsko polje okomito na struju i ravninu uzorka – PMR konfiguracija, a longitudinalni magnetootpor u konfiguraciji u kojoj je magnetsko polje paralelno sa strujom i ravninom uzorka – LMR konfiguracija. Kao što se vidi na slici 6.4(a), u obje konfiguracije se primjećuju Shubnikov-de Haas (SdH) oscilacije magnetootpora [20] za $B \geq 6\text{ T}$. SdH oscilacije nastaju zbog Landauove kvantizacije elektronskih stanja u magnetskom polju i mogu se opaziti ako je zadovoljen uvjet $\hbar\omega_c > k_B T$ ($\omega_c = eB/m$ je ciklotronska frekvencija). Osim toga da bi se opazile SdH oscilacije potrebno je da elektron više puta obide svoju ciklotronsку orbitu prije nego se rasprši, što smo u poglavljiju 2 definirali kao granicu jakog magnetskog polja. Ona je određena uvjetom $\omega_c\tau \gg 1$ ili ekvivalentno $\mu B \gg 1$. S obzirom da je na niskim temperaturama pokretljivost elektrona jako velika, za $B \geq 6\text{ T}$, zadovoljen je uvjet jakog magnetskog polja. Uz to vrijedi i $\hbar\omega_c > k_B T$, pa se opažaju SdH oscilacije.

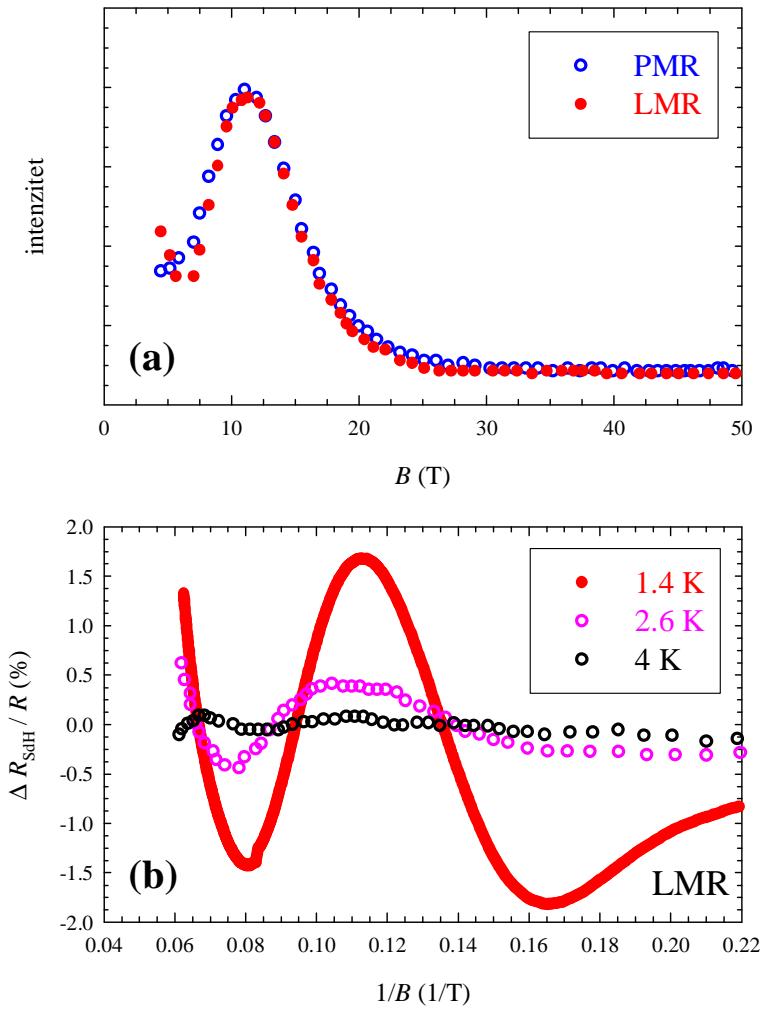
Usljed Landauove kvantizacije se gustoća stanja na Fermijevom nivou periodički mijenja s $1/B$ i frekvencija SdH oscilacija je određena jednadžbom [20]:

$$F_{\text{SdH}} = \frac{\hbar}{2\pi e} A \quad (6.2)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka Fermijeve plohe, okomitog na magnetsko polje, koji omeđuje ekstremalna putanja elektrona na Fermijevoj plohi.

Radi lakše analize SdH oscilacija na slici 6.4(b) je prikazan oscilatorni dio magnetootpora ΔR_{SdH} (u PMR i LMR konfiguraciji) u ovisnosti o $1/B$, koji se dobije oduzimanjem pozadinskog dijela magnetootpora. Tako dobivene oscilacije se mogu analizirati FFT (eng. *Fast Fourier Transform*) metodom i na slici 6.5(a) je prikazana ovisnost intenziteta o frekvenciji dobivena na taj način. Kao što se jasno vidi na slikama 6.4(b) i 6.5(a) frekvencije SdH oscilacija su jednake u obje konfiguracije, pa Fermijeva ploha mora biti simetrična s obzirom na rotaciju za 90° . To dokazuje da vrlo pokretljivi elektronski plin ima 3D karakter, što je u suprotnosti sa scenarijem polarne katastrofe. Na slici 6.5(b) prikazane su SdH oscilacije u LMR konfiguraciji za nekoliko temperatura (1.5 K, 2.6 K i 4 K) i, kao što se i očekuje, amplituda oscilacija brzo trne s porastom temperature.

Iz frekvencije SdH oscilacija se može izračunati koncentracija nosioca naboja ako je poznat oblik Fermijeve plohe. U najgrubljoj aproksimaciji



Slika 6.5: (a) Ovisnost intenziteta o frekvenciji iz FFT analize $\Delta R_{\text{SdH}}(B)$.
(b) Oscilatorični dio LMR magnetootpora ΔR_{SdH} u ovisnosti o $1/B$ na različitim temperaturama.

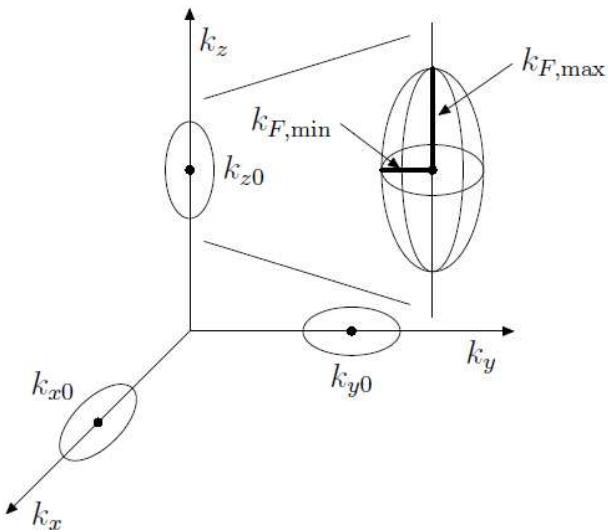
može se pretpostaviti sferični oblik Fermijeve plohe, kada vrijedi [20]:

$$A = k_F^2 \pi, \quad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (6.3)$$

Frekvencija SdH oscilacija iznosi $F_{\text{SdH}} \approx 11.1$ T (slika 6.5(a)), pa se kombinacijom jednadžbi (6.2) i (6.3) dobije vrijednost koncentracije nosioca naboja $n \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Iz jednadžbe (6.1) slijedi:

$$t = \frac{n_p}{n} \quad (6.4)$$

pa debljinu sloja s velikom pokretljivošću elektrona možemo odrediti koristeći vrijednost plošne koncentracije nosioca naboja dobivene iz Hallovog efekta i koncentracije nosioca naboja dobivene iz SdH oscilacija. Za debljinu vodljivog sloja se dobije $t \approx 800 \mu\text{m}$, što je čak deblje od čitavog STO supstrata. Očito je aproksimacija sferične Fermijeve plohe pregruba, no ovaj rezultat sigurno pokazuje da visoko pokretljivi elektronski plin nije ograničen u području LAO/STO spoja, već se proteže duboko u STO supstrat.



Slika 6.6: Shematski prikaz Fermijeve plohe STO. Preuzeto iz [134].

Točnija analiza se može napraviti ukoliko se uzme u obzir realističniji oblik Fermijeve plohe, koja se sastoji od tri elipsoida (slika 6.6). Velike osi elipsoida su duljine $k_{F,\max}$, a male osi duljine $k_{F,\min}$ [135, 136]. Omjer longitudinalne i trasverzalne efektivne mase određen eksperimentalno iznosi $m_l^*/m_t^* \approx 4$. S obzirom da je $1/m^* \sim \partial^2\mathcal{E}(k)/\partial k^2$ slijedi da je omjer velike i male osi elipsoida koji čine Fermijevu plohu:

$$\frac{k_{F,\max}}{k_{F,\min}} \approx 4 \quad (6.5)$$

U slučaju da je magnetsko polje u smjeru z osi (zbog simetrije isto vrijedi i za druge dvije osi) ekstremalne elektronske putanje su elipse po elipsoidima izduženima u smjeru x i y osi i kružnica po elipsoidu izduženom u smjeru z osi. Površine koju omeđuju elipsa (A_e) i kružnica (A_k) su:

$$A_e = \pi k_{F,\min} k_{F,\max}, \quad A_k = \pi k_{F,\min}^2 \quad (6.6)$$

pa je zbog (6.5) vrijedi $A_e \approx 4A_k$. To znači da bi se u magnetootporu u PMR i LMR konfiguraciji trebale vidjeti SdH oscilacije veće i manje frekvencije F_e i F_k . Da bi se opazile oscilacije manje frekvencije, odnosno većeg perioda potrebno je jače magnetsko polje. S obzirom da opažamo samo jednu frekvenciju SdH oscilacija, ona dolazi od veće površine A_e . Koncentracija nosioca naboja se može izračunati kao omjer broja nosioca naboja po jediničnoj čeliji i volumena jedinične čelije V :

$$n = \frac{2 \frac{4\pi k_{F,\min}^2 k_{F,\max}}{8\pi^3/V}}{V} = \frac{k_{F,\min}^2 k_{F,\max}}{\pi^2} \quad (6.7)$$

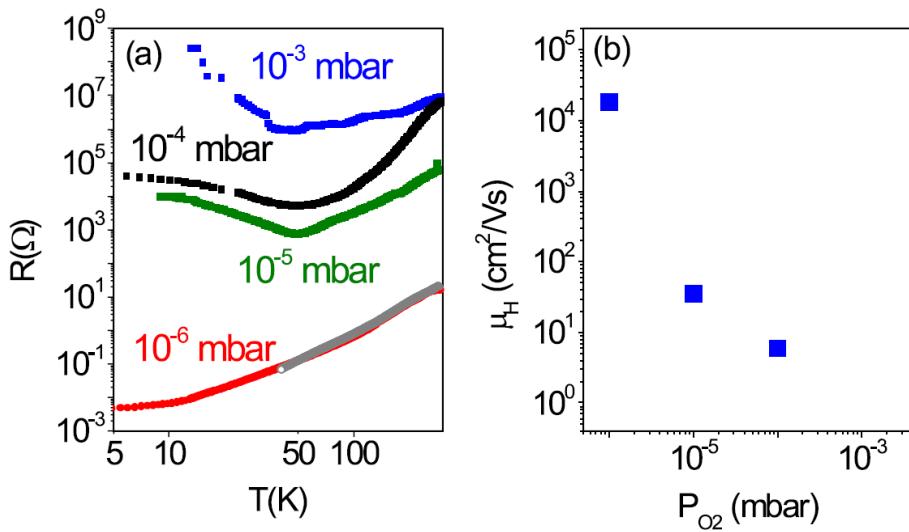
Iz izmjerene vrijednosti frekvencije SdH oscilacija $F_{\text{SdH}} \approx 11.1 \text{ T}$, ovom analizom se dobiju vrijednosti $k_{F,\min} \approx 0.9 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ i $n \approx 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Uvrštavanjem ove vrijednosti koncentracije nosioca u (6.4) za debljinu vodljivog sloja se dobije $t \approx 530 \mu\text{m}$, što je jako blizu debljini supstrata.

Naši rezultati mjerena Hallovog efekta pokazuju da je broj vrlo pokretljivih elektrona u LAO/STO uzorku, koji je rastao pri pozadinskom tlaku kisika od $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ mbar}$, puno veći od broja koji može nastati u scenariju polarne katastrofe. S obzirom da je STO poluvodič sa širokim energetskim procjepom, prilikom depozicije tankog filma mora doći do nekog procesa u STO supstratu koji dovodi do pojave tog broja vrlo pokretljivih elektrona. Osim toga, kombinacija rezultata mjerena Hallovog efekta i magnetootpora nedvosmisleno dokazuje da opažena metalna vodljivost ne dolazi od tankog filma LAO ni od LAO/STO spoja, već od područja s velikom pokretljivošću nosioca naboja koje se proteže nekoliko stotina μm u STO supstrat.

6.2 Porijeklo elektrona s velikom pokretljivošću

Sve LAO/STO heterostrukture, kod kojih je nađena velika pokretljivost [76, 137, 138, 139] proizvedene su pri malom pozadinskom tlaku kisika ($P_{\text{O}_2} \leq 10^{-4} \text{ mbar}$). Ukoliko je scenarij polarne katastrofe [80] odgovoran za veliku pokretljivost kod LAO/STO heterostrukture, otpor i pokretljivost nebi trebali ovisiti o pozadinskom tlaku kisika. Zbog toga smo napravili mjerena za LAO/STO uzorke proizvedene pri različitim tlakovima kisika.

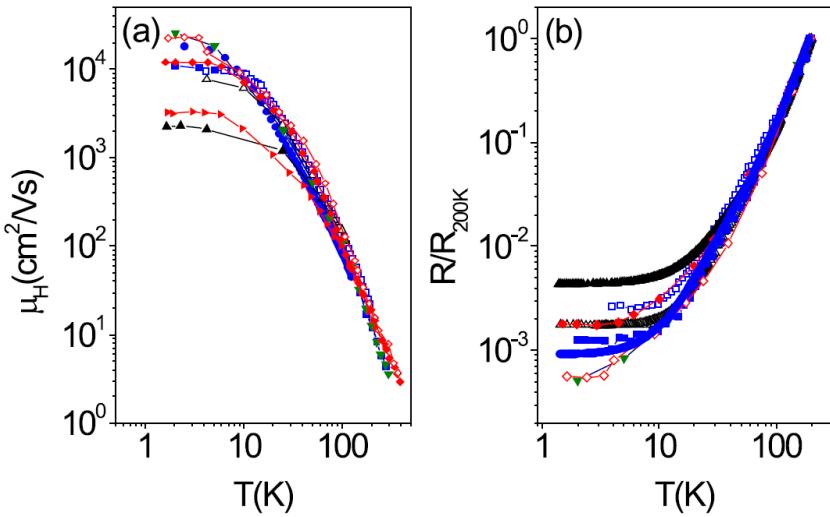
Na slici 6.7(a) prikazani su rezultati mjerena ovisnosti otpora o temperaturu za LAO/STO heterostrukturu proizvedene pri različitim pozadinskim



Slika 6.7: (a) Ovisnost otpora ρ o temperaturi T za uzorke LAO/STO dobivene pri različitim pozadinskim tlakovima kisika. Siva linija predstavlja otpor uzorka koji je rastao na $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar, nakon što mu je mehaničkim poliranjem odstranjen LAO film. (b) Ovisnost pokretljivosti μ_H na 4 K o pozadinskom tlaku kisika P_{O_2} .

tlakovima kisika, s debljinom LAO filma od 20 nm . Za iste uzorke su napravljena i mjerena Hallovog otpora, koji, kao i za uzorak proizveden pri $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar (slika 6.2), pokazuje linearnu ovisnost o magnetskom polju. Iz izmjerenih vrijednosti otpora i Hallovog otpora pomoću jednadžbe (3.9) je izračunata Hallova pokretljivosti, koja je prikazana na slici 6.7(b) u ovisnosti o pozadinskom tlaku kisika, na $T = 4\text{ K}$. Naši rezultati ovisnosti otpora o temperaturi kao i vrijednosti pokretljivosti za uzorke koji su rasli pri malom pozadinskom tlaku kisika ($P_{\text{O}_2} < 10^{-5}$ mbar) su slični rezultatima koji se mogu naći u literaturi [76, 137, 138, 139]. S druge strane, uzorci koji su rasli pri višem pozadinskom tlaku $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-5}$ mbar na nižim temperaturama prestaju pokazivati metalnu ovisnost otpora o temperaturi i njihov otpor raste s porastom pozadinskog tlaka. Osim toga, kao što se vidi na slici 6.7(b), pokretljivost na $T = 4\text{ K}$ drastično pada s rastom P_{O_2} . Još jednom ni ovo ponašanje otpora i pokretljivosti nije u skladu sa scenarijem polarne katastrofe.

Ovisnost otpora o temperaturi izmjerena na uzorku koji je rastao pri $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ mbar, nakon što mu je mehaničkim poliranjem odstranjen LAO

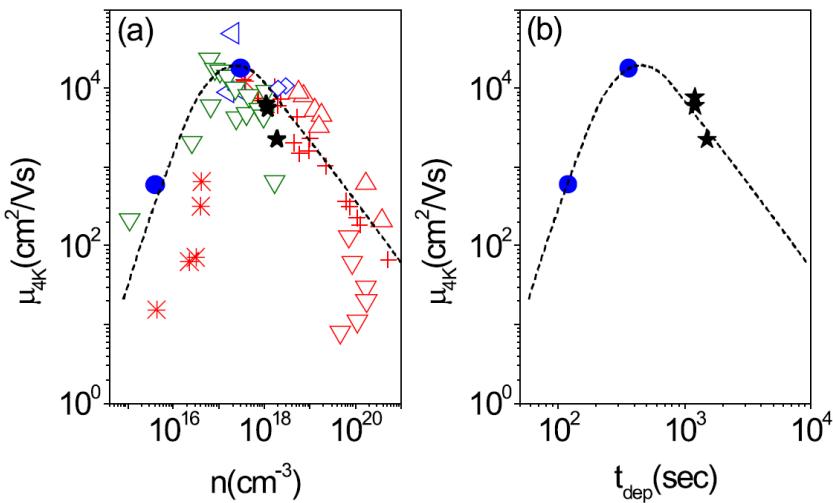


Slika 6.8: (a) Ovisnost Hallove pokretljivosti o temperaturi i (b) ovisnost otpora normaliziranog na 200 K o temperaturi za: LAO/STO heterostrukture – naša mjerena (●), [19] (■) i [137] (□); dopirane STO monokristale [140]: STO-Nb (◆) i (◇), STO (▲); Co-LSTO/STO heterostrukture (naša mjerena) [75] (▲) i (△); $\text{STO}_{3-\delta}/\text{STO}$ homoepitaksijalne filmove [141] (▼).

film i oko $15\text{ }\mu\text{m}$ STO supstrata se nije promjenila (slika 6.7(a)), što pokazuje da je za transportna svojstva ovog uzorka odgovoran isključivo STO supstrat.

Za uzorke koji su rasli pri pozadinskim tlakovima $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-5}\text{ mbar}$ pokretljivost na niskim temperaturama je premala (slika 6.7(b)), pa SdH oscilacije nisu opažene u mjerenjima magnetootpora.

Pitanje na koje nismo do sada odgovorili je porijeklo vrlo pokretljivog 3D plina. U tu svrhu je na slici 6.8 prikazana ovisnost pokretljivosti (6.8(a)) i normaliziranog otpora (6.8(b)) o temperaturi za LAO tanke filmove koji su rasli na STO supstratu pri tlakovima $P_{\text{O}_2} < 10^{-4}\text{ mbar}$ (naša mjerena i [19, 137]), STO monokristale (dopirane ili tretirane u reducirajućim atmosferama) [140], $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_3$ tanke filmove dopirane kobaltom koji su rasli na STO supstratu (Co-LSTO/STO) pri niskim tlakovima P_{O_2} (također naša mjerena) [75] i $\text{STO}_{3-\delta}/\text{STO}$ homoepitaksijalne filmove [141]. Kao što smo rekli, jednadžbe (2.35), (3.7) i (3.8) pokazuju da se μ_H može izračunati iz mjerena Hallovog efekta i otpora bez poznavanja debljine vodljivog sloja, pa je moguće napraviti ovakvu usporedbu podataka iz različitih izvora. Slika



Slika 6.9: (a) Ovisnost Hallove pokretljivosti na 4 K o koncentraciji nosioca naboja za: LAO/STO heterostrukture: naša mjerena (●), [19] (○), [137] (△); Co-LSTO/STO heterostrukture [75] (naša mjerena) (★); STO monokristale [78] dopirane kisikovim vakancijama (+) ili Nb (Δ); lagano reducirane STO monokristale [142] (*) ili La [143] (▽); STO_{3-δ}/STO homoepitaksijalne filmove [141] (▽). (b) Naša mjerena ovisnosti Hallove mobilnosti na 4 K o vremenu depozicije za: LAO/STO heterostrukture (●) i Co-LSTO/STO heterostrukture [75] (★).

6.8 pokazuje značajnu sličnost ovisnosti pokretljivosti i otpora o temperaturi za različite tanke filmove koji su rasli na STO supstratu pri niskom pozadinskom tlaku kisika s STO monokristalima koji su dopirani niobijem ili kisikovim vakancijama [78, 135, 140, 142, 143].

Kisikove vakancije, odnosno mjesta na kojima u kristalnoj rešetci nedostaje atom kisika, ostavljaju nesparene veze s okolnim atomima. Elektroni iz tih nesparenih veza nisu jako vezani i mogu vrlo lako postati vodljivi pa se kisikove vakancije ponašaju kao donori elektrona. Atomi niobija i lantana u STO također djeluju kao donori.

Na slici 6.9(a) je prikazana ovisnost Hallove pokretljivosti na 4 K o koncentraciji nosioca naboja za LAO/STO heterostrukture iz naših mjerena i literature [19, 137], Co-LSTO/STO heterostrukture [75] (naša mjerena), STO monokristale dopirane kisikovim vakancijama ili niobijem [78], lagano reducirane STO monokristale [142], STO tanke filmove dopirane lantanom

[143] i $\text{STO}_{3-\delta}/\text{STO}$ homoepitaksijalne filmove [141]. Kao što se vidi na slici 6.9(a), najveća pokretljivost se opaža za koncentraciju nosioca naboja $n_{\max} \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Sličnost transportnih svojstava LAO/STO uzoraka koji pokazuju veliku pokretljivost s reduciranim STO monokristalima, sugerira da bi veliku pokretljivost opaženu kod LAO/STO heterostuktura, moglo uzrokovati dopiranje STO supstrata kisikovim vakancijama. Taj zaključak također podupiru rezultati istraživanja katodne luminiscencije i fotoluminiscencije [144], kao i fotoemisijska spektroskopija u ultraljubičastom području [137].

Kisikove vakancije nastaju na nekoliko načina u STO. Jedan od načina je da se STO zagrije na visoku temperaturu ($\sim 1000^\circ\text{C}$), nakon čega se polagano hlađe u vakuumu u prisutstvu titana ili vodika. Drugi način je da se deponira tanki film STO pri smanjenom tlaku kisika, zbog čega nastaje tanki film reducirane STO ($\text{STO}_{3-\delta}$) na STO-u. Treći način je bombardiranje ionima argona.

Svi LAO/STO i Co-LSTO/STO uzorci koji pokazuju veliku pokretljivost imaju jednu sličnost. Pri depoziciji su bili podvrgnuti niskom tlaku kisika ($P_{\text{O}_2} < 10^{-5} \text{ mbar}$) i visokoj temperaturi ($T \sim 750^\circ\text{C}$). Depozicija tankog filma LAO na STO značajno olakšava gubitak atoma kisika iz STO, pa nastaju vakancije. Na slici 6.9(b) prikazana je ovisnost Hallove pokretljivosti na 4 K o vremenu depozicije t_{dep} za LAO i Co-LSTO filmove koji su rasli na STO pri tlaku $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-6} \text{ mbar}$. Sličnost te slike sa slikom 6.9(b) na kojoj je prikazana ovisnost μ_H o n , pokazuje da povećanje t_{dep} dovodi do povećanja koncentracije nosioca naboja u STO supstratu. To znači da čitavo vrijeme tijekom procesa depozicije nastaju kisikove vakancije.

U ovakovom scenariju kisikove vakancije nastaju na LAO/STO spoju, pa treba objasniti kako to da opažamo vrlo pokretljivi elektronski plin 3D karaktera, koji se proteže kroz čitav STO supstrat. Činjenica da je supstrat zagrijan na visoku temperaturu prilikom depozicije omogućuje difuziju kisikovim vakancijama, koje su nastale na površini, dublje u supstrat. Koeficijent difuzije kisikovih vakancija D_V je mjerен različitim metodama [145] pri raznim tlakovima P_{O_2} i različitim temperaturama. Za $T \approx 750^\circ\text{C}$ i pri tlakovima od $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-2} \text{ mbar}$, izmjerene vrijednosti za D_V se kreću od $10^{-4}\text{-}10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Za vrijeme vremenskog intervala t vakancije mogu prijeći

put od

$$l \approx \sqrt{D_v t} \quad (6.8)$$

Tipično vrijeme depozicije za najtanje filmove je $t_{\text{dep}} \sim 10 \text{ s}$, što uvršteno u (6.8) daje $l \sim 100\text{-}300 \mu\text{m}$. Ta vrijednost pokazuje da kisikove vakancije prilikom depozicije mogu difundirati preko nekoliko stotina μm , što je u skladu s našom analizom SdH oscilacija i Hallovog efekta.

Analizom rezultata mjerena otpora, Hallovog otpora i magnetootpora kod LAO/STO heterostruktura smo odredili debljinu sloja s velikom pokretljivošću elektrona, dokazali da je taj sloj trodimenzionalan i objasnili porijeklo vrlo pokretljivih elektrona. Rezultati mjerena Hallovog efekta su pokazali da je broj nosioca naboja puno veći od broja kojeg predviđa scenarij polarne katastrofe, pa je nužno tražiti drugi uzrok pojave vrlo pokretljivih elektrona. Rezultati mjerena magnetootpora u kojem se opažaju SdH oscilacije su dokazali da vrlo pokretljivi elektronski plin ima 3D karakter, što također nije u skladu sa scenarijem polarne katastrofe. Kombiniranjem koncentracije nosioca naboja dobivene iz SdH oscilacija i rezultata mjerena Hallovog efekta smo pokazali da područje velike pokretljivosti ima debljinu od nekoliko stotina μm , pa je nužno da velika pokretljivost dolazi od STO supstrata. Ovisnost otpora i pokretljivosti o pozadinskom tlaku kisika pri kojem su rasli tanki LAO filmovi ukazala je da bi nastanak kisikovih vakancija mogao biti ključan za objašnjenje porijekla vrlo pokretljivih elektrona. Na kraju smo ponudili scenario za objašnjenje opaženih eksperimentalnih rezultata: depozicija tankog filma LAO na STO, pri niskom pozadinskom tlaku kisika ($P_{\text{O}_2} < 10^{-5} \text{ mbar}$) i visokoj temperaturi ($T \sim 750^\circ\text{C}$), značajno olakšava gubitak atoma kisika iz STO, pa nastaju kisikove vakancije, koje u STO djeluju kao donor vrlo pokretljivih elektrona. Zbog zagrijavanja STO na visoku temperaturu dolazi do difuzije nastalih kisikovih vakancija te one prodiru u veliki dio STO supstrata za svega nekoliko sekundi i tako nastaje sloj s velikom pokretljivošću elektrona, debljine nekoliko stotina μm , koji ima 3D karakter.

Poglavlje 7

Zaključak

U ovoj disertaciji su izneseni rezultati mjerjenja magnetotransportnih svojstava organskih vodiča $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, kvazi-1D kuprata $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($0 \leq x \leq 11.5$) i heterostruktura $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$. Kod sve tri skupine materijala značajno je pitanje dimenzionalnosti sistema i utjecaja promjene dimenzionalnosti na elektronska svojstva, što smo istraživali magnetotransportnim mjerjenjima. Kod organskih vodiča $(\text{TM})_2X$, jedno od bitnih pitanja je u kojoj su mjeri međulančane korelacije odgovorne za njihova fizikalna svojstva na visokim temperaturama. U području gdje termička energija postaje veća od transverzalnog vezanja, očekuje se da će doći do gubitka transverzalne koherencije i do $2\text{D} \rightarrow 1\text{D}$ prijelaza. Pri tome se očekuju drastične promjene u fizikalnim svojstvima koje se ne mogu opisati u okviru standardne teorije Fermijeve tekućine, već u okviru teorije Luttingerove tekućine, koja vrijedi za 1D interagirajući elektronski plin. Kod $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeva otvoreno je pitanje dinamike naboja i distribucije šupljina između lanaca i ljestvica, o čemu u literaturi postoje kontradiktorni eksperimentalni rezultati. Distribucija šupljina između podsistema lanaca i ljestvica jedno je od ključnih pitanja za razumijevanje fizikalnih svojstava ovih sistema budući da samo šupljine na ljestvicama sudjeluju u istosmjernom električnom transportu dok su šupljine na lancima lokalizirane. Osim toga, budući da postoji anizotropija u ravninama ljestvica $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeva, dok je anizotropija u CuO_2 ravninama visokotemperaturnih supravodljivih kuprata praktički zanemariva, bitno je pitanje kako povećanje anizotropije utječe na neka poznata magnetotransportna svojstava HTC-a. Kod LAO/STO heterostruktura bitno je pitanje

koju dimenzionalnost ima vrlo pokretljivi elektronski sloj, te koje je porijeklo vrlo pokretljivih elektrona. Pitanje dimenzionalnosti vrlo pokretljivog plina kod heterostruktura baziranih na STO supstratu bitno je, međuostalim, i zbog mogućnosti primjene u spintroničkim uređajima. Naime, kod Datta-Das spinskog FET-a je nužno da vrlo pokretljivi elektronski plin bude 2D karaktera. U ovoj disertaciji su, u skladu s navedenim pitanjima, analizirani rezultati mjerena magnetotransportnih svojstava.

Rezultate transportnih mjerena za organske vodiče $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ smo analizirali u okviru teorija Fermijeve i Luttingerove tekućine. Ovisnost otpornosti o temperaturi za smjer najbolje vodljivosti (**a**) u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ može se objasniti u okviru obje teorije. Otpornost u okomitom smjeru (**b'**) se ne slaže s predviđanjima LT slike, dok nas nedostatak FT transportnog modela s anizotropnim vremenom raspršenja sprečava da zaključimo mogu li se rezultati za okomiti smjer objasniti u okviru FT teorije. Rezultati mjerena Hallovog koeficijenta u metalnom stanju mogu se uspješno objasniti okviru FT teorije s anizotropnim vremenom raspršenja. Opažena ovisnost magnetootpora o temperaturi (koja se može objasniti okviru FT teorije) ne pruža dokaze o postojanju različitih režima u normalnom stanju $(\text{TMTSF})_2X$ spojeva, koji bi mogli biti povezani s prijelazom iz FT ponašanja na niskim temperaturama u LT ponašanje na visokim temperaturama. Ovisnosti otpornosti o temperaturi za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ u **a** i **b'** smjeru se slažu s potencijskim zakonima koje predviđa LT teorija za $T > 200$ K. U istom temperaturnom području, vrijednost Hallovog koeficijenta pokazuje značajno smanjenje broja nosioca naboja koji sudjeluju u istosmjernom transportu, što je u skladu sa LT modelom dopiranih 1D Hubbardovih lanaca, koji predviđa da u istosmjernom transportu u metalnom stanju sudjeluje značajno umanjen broj nosioca naboja, dok je većina i dalje lokalizirana Mottovim energetskim procjepom. Možemo zaključiti da rezultati mjerena Hallovog koeficijenta i otpornosti ukazuju da, na visokom temperaturama, prijelazom iz $(\text{TMTSF})_2X$ serije u $(\text{TMTTF})_2X$ seriju prelazimo iz 2D u 1D režim. Osim toga smo iz rezultata mjerena otpornosti i Hallovog koeficijenta dobili dodatne informacije o prijelazu uređenja naboja u $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ i prijelazu anionskog uređenja u $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$. Opazili smo da, kod $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$, ispod prijelaza anionskog uređenja (koji se manifestira kao metal-izolator prijelaz) dolazi do promjene predznaka Hallovog koeficijenta, što se može kvalitativno objasniti kao posljedica promjene zakriviljenosti

vrpce uslijed otvaranja procjepa. Kod $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ispod širokog minimuma u otpornosti dolazi do postepene lokalizacije naboja, a duboko u poluvodičkom stanju dolazi do prijelaza uređenja naboja, koji se manifestira kao promjena nagiba u ovisnosti otpornosti o temperaturi. Mi smo opazili da je promjena nagiba jače izražena u smjeru srednje i najlošije vodljivosti (**b'** i **c***), nego u smjeru najbolje vodljivosti (**a**), što može biti posljedica uniformnog pomaka aniona u **a** smjeru, koji je predložen za objašnjenje drugih eksperimenata. Uz to smo opazili da ispod prijelaza uređenja naboja dolazi do promjene predznaka Hallovog koeficijenta. U ovom slučaju energetski procjep postoji i iznad prijelaza, ali se on dodatno proširuje kao posljedica uređenja naboja, što izaziva dodatnu promjenu oblika vrpce i to može biti faktor koji dovodi do promjene predznaka Hallovog koeficijenta.

Za $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojeve smo iz rezultata mjerena Hallovog koeficijenta odredili efektivni broj nosioca naboja i usporedili ga s brojem šupljina u ljestvicama, koji je određen drugim eksperimentalnim tehnikama. Tako određen efektivni broj nosioca na sobnoj temperaturi odgovara broju šupljina u ljestvicama određenom iz NEXAFS i NMR mjerena [58, 62]. U skladu s tim, naša mjerena pokazuju da je u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ spojevima mala promjena u broju nosioca naboja s povećanjem udjela kalcija (manja od 0.96 šupljina po f.j. za promjenu od $x = 0$ do $x = 11.5$) odgovorna za značajnu promjenu u otpornosti od izolatorskog do metalnog ponašanja. Za razliku od ostalih sastava ($x \leq 9$), $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ pokazuje linearnu ovisnost otpora o temperaturi, dok je Hallov koeficijent obrnuto proporcionalan temperaturi. Takva ovisnost tipična je za optimalno dopirane visokotemperurne supravodljive kuprate iznad temperature supravodljivog prijelaza. U tom slučaju inverzni Hallov kut $\text{ctg } \theta_H$ kvadratno ovisi o temperaturi, što je poznato svojstvo normalnog stanja HTC-a, a mi smo to opazili za $T > 140$ K kod spoja $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, koji je supravodljiv tek pod tlakom i u kojem postoji anizotropija unutar ravnina ljestvica. To nas dovodi do zanimljivog zaključka: poznata kvadratna ovisnost $\text{ctg } \theta_H$ o temperaturi u normalnom stanju HTC-a, koja se opaža u širokom rasponu dopiranja i za koju se pretpostavlja da je karakteristika CuO_2 ravnina, bitna za pojavu supravodljivosti na nižim temperaturama, prisutna je i u slučaju povećane anizotropije u ravninama ljestvica, sve do anizotropije iznosa $\rho_a/\rho_c \approx 50$ na $T = 140$ K. Daljnja istraživanja ovisnosti $\rho_c(T)$, $\rho_a(T)$ i $R_H(T)$ za različite sastave x i različite tlakove – sve do tlaka potrebnog za pojavu supravod-

ljivosti, mogu dati više informacija o prirodi normalnog stanja u $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, a time pridonjeti i shvaćanju mehanizma supravodljivosti u visokotemperaturnim supravodljivim kupratima.

Analizom rezultata mjerena otpora, Hallovog otpora i magnetootpora kod LAO/STO heterostruktura smo odredili debljinu sloja s velikom pokretljivošću elektrona, dokazali da je taj sloj trodimenzionalan i objasnili porijeklo vrlo pokretljivih elektrona. Rezultati mjerena Hallovog efekta su pokazali da je broj nosioca naboja puno veći od broja kojeg predviđa scenarij polarne katastrofe. Rezultati mjerena magnetootpora u kojem se opažaju SdH oscilacije su dokazali da vrlo pokretljivi elektronski plin ima 3D karakter. Kombiniranjem koncentracije nosioca naboja dobivene iz SdH oscilacija i rezultata mjerena Hallovog efekta pokazali smo da područje velike pokretljivosti ima debljinu od nekoliko stotina μm . Ovisnost otpora i pokretljivosti o pozadinskom tlaku kisika pri kojem su rasli tanki LAO filmovi ukazala je da bi nastanak kisikovih vakancija mogao biti ključan za objašnjenje porijekla vrlo pokretljivih elektrona. Na kraju smo zaključili da depozicija tankog filma LAO na STO, pri niskom pozadinskom tlaku kisika ($P_{\text{O}2} < 10^{-5}$ mbar) i visokoj temperaturi ($T \sim 750^\circ\text{C}$), značajno olakšava gubitak atoma kisika iz STO, pa nastaju kisikove vakancije, koje u STO djeluju kao donor vrlo pokretljivih elektrona. Zbog zagrijavanja STO na visoku temperaturu dolazi do difuzije nastalih kisikovih vakancija te one prodiru u veliki dio STO supstrata za svega nekoliko sekundi i tako nastaje sloj velike pokretljivosti, debljine nekoliko stotina μm , koji ima 3D karakter.

Bibliografija

- [1] D. Jérôme, Chemical Reviews **104**, 5565 (2004), i pripadne reference.
- [2] W. A. Little, Phys. Rev. **134A**, 1416 (1964).
- [3] J. Ferraris, D. Cowan, W. Walatka, J. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. **95**, 948 (1973).
- [4] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, Phys. Lett. **41**, L95 (1980).
- [5] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic superconductors*, 2 ed. (Springer, Berlin, 1998).
- [6] J. G. Bednorz i K. A. Müller, Z. Physik B **64**, 189 (1986).
- [7] E. Dagotto, Rev. Mod. Physics **66**, 763 (1994).
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- [9] G. F. Sun, K. W. Wong, B. R. Xu, Y. Xin, D. F. Lu, Phys. Lett. A **192**, 122 (1994).
- [10] E. Dagotto, Rep. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999).
- [11] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, T. Ivec, S. Tomić, B. Gorshunov, M. Dressel, J. Akimitsu, Phys. Rep. **428**, 169 (2006).
- [12] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. V. Waszczak, R. S. Roth, Mater. Res. Bull. **23**, 1429 (1988).
- [13] E. M. McCarron III, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, Mater. Res. Bull. **23**, 1355 (1988).

- [14] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri, K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2764 (1996).
- [15] E. Dagotto, J. Rieira, D. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5744 (1992).
- [16] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [17] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meserve, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- [18] I. Žutić, J. Fabian, S. D. Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- [19] A. Ohtomo i H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
- [20] N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt Brace College Publishers, London, 1976).
- [21] J. M. Ziman, *Principles of Theory of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1965).
- [22] P. M. Grant, J. Phys. (Paris) **44**, C3 847 (1983).
- [23] S. Barišić, u *Recent Developments in Low Dimensional Charge Density Wave Conductors*, J. Dumas i K. Biljaković, ur. (Workshop, Skradin, 2006), prezentacija sa skupa.
- [24] D. Jérôme, Science **252**, 1509 (1991).
- [25] C. Bourbonnais i D. Jérôme, u *Twenty years of Progress in Science and Technology*, P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan, ur. (Elsevier, New York, 1999), str. 206.
- [26] M. Dressel, A. Schwartz, G. Grüner, L. Degiorgi, Phys. Rev. Lett. **77**, 398 (1996).
- [27] A. Schwartz, M. Dressel, G. Grüner, V. Vescoly, L. Degiorgi, T. Giamarachi, Phys. Rev. B **58**, 1261 (1998).
- [28] J. Moser, M. Gabay, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, K. Bechgaard, J. M. Fabre, Eur. Phys. J. B **1**, 39 (1998).

- [29] M. Dumm, A. Loidl, B. W. Fravel, K. P. Starkey, L. K. Montgomery, M. Dressel, Phys. Rev. B **61**, 511 (2000).
- [30] M. Miljak, J. R. Cooper, K. Bechgaard, Phys. Rev. B **37**, 4970 (1988).
- [31] J. R. Cooper, L. Forró, B. Korin-Hamzić, K. Bechgaard, A. Moradpour, Phys. Rev. B **33**, 6810 (1986).
- [32] G. Mihály, I. Kézsemárki, F. Zámborszky, L. Forró, Phys. Rev. Lett. **84**, 2670 (2000).
- [33] J. Moser, J. R. Cooper, D. Jérôme, B. Alavi, S. E. Brown, K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **84**, 2674 (2000).
- [34] R. Laversanne, C. Coulon, B. Gallois, J. P. Pouget, R. Moret, J. Phys. (France) Lett. **45**, 393 (1984).
- [35] T. Giamarchi, Physica B: Condensed Matter **230-232**, 975 (1997).
- [36] V. J. Emery, R. Bruinsma, S. Barišić, Phys. Rev. Lett. **48**, 1039 (1982).
- [37] C. Coulon, S. Parkin, R. Laversanne, Phys. Rev. B **31**, 3583 (1985).
- [38] H. Javadi, R. Laversanne, A. Epstein, Phys. Rev. B **37**, 4280 (1988).
- [39] D. S. Chow, F. Zamborszky, B. Alavi, D. Tantillo, A. Baur, C. Merlic, S. Brown, Phys. Rev. Lett. **85**, 1698 (2000).
- [40] P. Monceau, F. Y. Nad, S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. **86**, 4080 (2001).
- [41] J. P. Pouget i S. Ravy, J. Phys. I (France) **6**, 1501 (1996).
- [42] R. Bruinsma i V. J. Emery, J. Physique Coll. **44**, C3 1115 (1983).
- [43] C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, K. Mortensen, G. Rindorf, N. Thorup, J. B. Torrance, K. Bechgaard, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 2657 (1982).
- [44] M. Kato, K. Shiota, Y. Koike, Physica C **258**, 284 (1996).
- [45] S.-C. Zhang i T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, R3759 (1988).
- [46] M. Arai i H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **56**, R4305 (1997).

- [47] T. F. A. Müller, V. Anisimov, T. M. Rice, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, Phys. Rev. B **57**, R12655 (1998).
- [48] N. Motoyama, T. Osafune, T. Kakeshita, H. Eisaki, S. Uchida, Phys. Rev. B **55**, R3386 (1997).
- [49] T. Takahashi, T. Yokoya, A. Ashihara, O. Akaki, H. Fujisawa, A. Chainani, M. Uhera, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **56**, 7870 (1997).
- [50] T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, J. Phys. Chem Solids **59**, 1912 (1998).
- [51] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **78**, 1980 (1997).
- [52] T. Nagata, M. Uehara, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, H. Takahashi, T. Nakanishi, N. Môri, Phys. Rev. Lett. **81**, 1090 (1998).
- [53] B. Gorshunov, P. Haas, T. Rõõm, M. Dressel, T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, J. Akimitsu, T. Nagata, Phys. Rev. B **66**, 060508(R) (2002).
- [54] S. Ohsugi, K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, T. Nagata, J. Akimitsu, Phys. Rev. Lett. **82**, 4715 (1999).
- [55] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 937 (1997).
- [56] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
- [57] M. Matsuda, K. Katsumata, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, S. M. Shapiro, G. Shirane, Phys. Rev. B **54**, 12199 (1996).
- [58] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl, A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **62**, 14384 (2000).

- [59] Y. Gotoh, I. Yamaguchi, Y. Takahashi, J. Akimoto, M. Goto, M. Onoda, H. Fujino, T. Nagata, J. Akimitsu, Phys. Rev. B **68**, 224108 (2003).
- [60] K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, Phys. Rev. B **57**, 11533 (1998).
- [61] K. R. Thurber, K. M. Shen, A. W. Hunt, T. Imai, F. C. Chou, Phys. Rev. B **67**, 094512 (2003).
- [62] Y. Piskunov, D. Jérôme, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky, Phys. Rev. B **72**, 064512 (2005).
- [63] A. Rusydi, M. Berciu, P. Abbamonte, S. Smadici, H. Eisaki, Y. Fujimaki, S. Uchida, M. Rübbhausen, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **75**, 104510 (2007).
- [64] T. Nakanishi, N. Môri, C. Murayama, H. Takahashi, T. Nagata, M. Uehara, J. Akimitsu, K. Kinoshita, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2408 (1998).
- [65] D. Datta i B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [66] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, Phys. Rev. B **62**, R4790 (2000).
- [67] A. Fert i H. Jaffrè, Phys. Rev. B **64**, 184420 (2001).
- [68] D. K. Young, E. Johnston-Halperin, D. D. Awschalom, Y. Ohno, H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **80**, 1598 (2002).
- [69] A. H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, Nat. Mater. **4**, 195 (2005).
- [70] Y. Matsumoto, M. Murukami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Science **192**, 854 (2001).
- [71] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, Nat. Mater. **4**, 173 (2005).
- [72] Y. G. Zhao, S. R. Shinde, S. Ogale, J. Higgins, R. J. Choudhary, V. N. Kulkarni, R. Greene, T. Venkatesan, S. E. Lofland, C. Lanci,

- J. P. Buban, N. D. Browning, S. Sarma, A. J. Millis, Appl. Phys. Lett. **83**, 2199 (2003).
- [73] R. Ranchal, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, S. Guyard, E. Jacquet, J.-P. Contour, C. Pascanut, P. Berthet, N. Dragoe, J. Appl. Phys. **98**, 013514 (2005).
- [74] G. Herranz, R. Ranchal, M. Bibes, H. Jaffrès, E. Jacquet, J.-L. Maurice, K. Bouzehouane, F. Wyczisk, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, C. Colliex, J.-P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert, Phys. Rev. Lett. **96**, 027207 (2006).
- [75] G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, R. Ranchal, A. Hamzić, E. Tafra, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J. P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert, Phys. Rev. B **73**, 064403 (2006).
- [76] H. Y. Hwang, A. Ohtomo, N. Nakagawa, D. A. Muller, J. L. Grazulb, Physica E **22**, 712 (2004).
- [77] J. A. Noland, Phys. Rev. **94**, 724 (1954).
- [78] H. P. R. Frederikse i W. R. Hosler, Phys. Rev. **161**, 822 (1967).
- [79] J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **12**, 474 (1964).
- [80] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, D. A. Muller, Nat. Mater. **5**, 204 (2006).
- [81] H. Jones i C. Zener, Proc. R. Soc. A **145**, 268 (1934), revijalni pregled u [82].
- [82] C. M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys* (Plenum Press, New York, 1972).
- [83] R. A. Smith, *Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1968).
- [84] B. Korin-Hamzić, L. Forró, J. R. Cooper, Phys. Rev. B **41**, 11646 (1990).
- [85] V. M. Yakovenko i A. T. Zheleznyak, Synth. Metals **103**, 2202 (1999).
- [86] J. R. Cooper, M. Miljak, G. Delpanque, D. Jérôme, M. Wagner, J. M. Fabre, L. Giral, J. Phys. (Paris) **38**, 1097 (1977).

- [87] A. T. Zheleznyak i V. M. Yakovenko, Eur. Phys. J. B **11**, 385 (1999).
- [88] V. M. Yakovenko i A. T. Zheleznyak, Synth. Metals **120**, 1083 (2001).
- [89] T. Giamarchi, *Quantum Physics in One Dimension* (Clarendon Press, Oxford, 2003).
- [90] A. Lopatin, A. Georges, T. Giamarchi, Phys. Rev. B **63**, 075109 (2001).
- [91] T. Giamarchi, Phys. Rev. B **44**, 2905 (1991).
- [92] S. Barišić i S. Brazovskii, u *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, J. T. Devreese, ur. (Plenum Press, New York, 1981), Vol. 1, str. 327.
- [93] A. Georges, T. Giamarchi, N. Sandler, Phys. Rev. B **61**, 16393 (2000).
- [94] G. León, C. Berthod, T. Giamarchi, Phys. Rev. B **75**, 195123 (2007).
- [95] L. Degiorgi, V. Vescoli, W. Henderson, G. Grüner, L. K. Montgomery, J. Phys. IV France **10**, 103 (2000).
- [96] V. Vescoli, L. Degiorgi, W. Henderson, G. Grüner, K. P. Starkey, L. K. Montgomery, Science **281**, 1155 (1998).
- [97] M. Gurvitch i A. T. Fiory, Phys. Rev. Lett. **59**, 1337 (1987).
- [98] S. W. Cheong, S. E. Brown, Z. Fisk, R. S. Kwok, J. D. Thompson, E. Zirngiebl, , G. Gruner, D. E. Peterson, G. L. Wells, R. B. Schwarz, J. R. Cooper, Phys. Rev. B **36**, 3913 (1987).
- [99] N. E. Hussey, J. Phys: Condens. Matter **20**, 123201 (2008).
- [100] Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiya, S. Ono, K. Segawa, Phys. Rev. Lett. **92**, 197001 (2004).
- [101] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, Y. Kurita, Phys. Rev. Lett. **93**, 267001 (2004).
- [102] T. R. Chien, Z. Z. Wang, N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991).
- [103] S. Ono, S. Komiya, Y. Ando, Phys. Rev. B **75**, 024515 (2007).
- [104] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **67**, 2092 (1991).

- [105] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, A. E. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989).
- [106] N. E. Hussey, Eur. Phys. J. B **31**, 495 (2003).
- [107] A. Carrington, A. P. Mackenzie, C. T. Lin, J. R. Cooper, Phys. Rev. Lett. **69**, 2855 (1992).
- [108] C. Castellani, C. Di Castro, M. Grilli, Phys. Rev. Lett. **75**, 4650 (1995).
- [109] L. B. Ioffe i A. J. Millis, Phys. Rev. B **58**, 11631 (1998).
- [110] Organske uzorke su sintetizirali G. Untereiner, L.-K. Montgomery i M. Dressel, 1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-70550 Stuttgart, Njemačka.
- [111] Montažu i naparavanje kontakta na uzorke je radila dr. sc. B. Hamzić na čemu joj svesrdno zahvalujem.
- [112] J. R. Montgomery, J. Appl. Phys. **42**, 2471 (1971).
- [113] J. R. Cooper, L. Forró, B. Korin-Hamzić, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 121 (1985).
- [114] Uzorke $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ su sintetizirali J. Akimitsu, T. Sasaki i T. Nagata sa Department of Physics, Aoyama-Gakuin University, Kanagawa, Japan.
- [115] D. B. Chrisey i G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1994).
- [116] Monokristalni STO supstrati su kupljeni od Crystec GmbH, a tanke LAO filmove su deponirali K. Bouzehouane i G. Herranz s Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, Palaiseau, Francuska.
- [117] Montažu kontakta na uzorke je radio doc. dr. sc. M. Basletić na čemu mu svesrdno zahvalujem.
- [118] L. van der Pauw, Philips Res. Repts **13**, 1 (1958).
- [119] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, Solid State Commun. **33**, 1119 (1980).

- [120] J. Moser, *Disertacija* (Université Paris-Sud 11, Orsay, 1999).
- [121] B. Korin-Hamzić, L. Forró, J. R. Cooper, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 135 (1985).
- [122] D. Jérôme, u *Organic conductors*, J. Farges, ur. (Marcel Dekker, New York, 1994), str. 405.
- [123] P. Auban-Senzier, D. Jérôme, J. Moser, u *Physical Phenomena at High Magnetic Fields III*, Z. Fisk, L. Gor'kov, R. Schrieffer, ur. (World Scientific, Singapore, 1999), str. 211.
- [124] M. Dressel, K. Petukhov, B. Salameh, P. Zornoza, T. Giamarchi, Phys. Rev. B **71**, 075104 (2005).
- [125] B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer, J. Voit, D. Jérôme, Europhys. Lett. **24**, 687 (1993).
- [126] P. Wzietek, F. Creuzet, D. Jérôme, K. Bechgaard, P. Batail, J. Phys. I **3**, 171 (1993).
- [127] E. Tafra, *Diplomski rad* (Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2001).
- [128] T. Vuletić, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, T. Rööm, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, T. Nagata, Phys. Rev. Lett. **90**, 257002 (2003).
- [129] T. Vuletić, T. Ivec, B. Korin-Hamzić, S. Tomić, B. Gorshunov, P. Haas, M. Dressel, J. Akimitsu, T. Sasaki, T. Nagata, Phys. Rev. B **71**, 012508 (2005).
- [130] V. N. Prigodin i Y. A. Firsov, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **38**, 241 (1983), [JETP Lett. **38**, 284 (1983)].
- [131] A. Enayati-Rad, A. Narduzzo, F. Rullier-Albenque, S. Horii, N. E. Hussey, Phys. Rev. Lett. **99**, 136402 (2007).
- [132] M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, H. Hayakawa, Phys. Rev. B **57**, 613 (1998).

- [133] I. Kokanović, J. R. Cooper, S. H. Naqib, R. S. Islam, R. A. Chakalov, Phys. Rev. B **73**, 184509 (2006).
- [134] S. Katalinić, *Diplomski rad* (Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006).
- [135] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, W. R. Hosler, Phys. Rev. **134**, A442 (1964).
- [136] A. H. Khan i A. J. Leyendecker, Phys. Rev. **135**, A1321 (1964).
- [137] W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. Blank, M. R. Beasley, Phys. Rev. Lett. **98**, 196802 (2007).
- [138] M. Huijben, G. Rijnders, D. Blank, S. Bals, S. V. Aert, J. Verbeeck, G. V. Tendeloo, A. Brinkman, H. Hilgenkamp, Nat. Mater. **5**, 556 (2006).
- [139] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart, Science **313**, 1942 (2006).
- [140] O. N. Tufte i P. W. Chapman, Phys. Rev. **155**, 796 (1967).
- [141] A. Ohtomo i H. Y. Hwang, J. Appl. Phys. **102**, 083704 (2007).
- [142] C. Lee, J. Yahia, J. L. Brebner, Phys. Rev. B **3**, 2525 (1971).
- [143] D. Olaya, F. Pan, C. T. Rogers, J. C. Price, Appl. Phys. Lett. **80**, 2928 (2002).
- [144] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, D. Winkler, Phys. Rev. B **75**, 121404(R) (2007).
- [145] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, J. Solid State Chem. **73**, 179 (1988).

Popis slika

1.1	<i>Struktturna formula TMTSF molekule</i>	12
1.2	<i>Kristalna struktura $(TM)_2X$ spojeva; gore: u ravnini okomitoj na os slaganja u lance; dolje: duž osi slaganja u lance</i>	13
1.3	<i>Triklinska struktura $(TM)_2X$ spojeva.</i>	13
1.4	<i>Shematski prikaz Fermijeve plohe.</i>	14
1.5	<i>Dimerizacija u $(TM)_2X$ spojevima: lijeva slika prikazuje stanje bez dimerizacije, srednja pokazuje pomak aniona, a desna pomak TM molekula. Polupopunjeni krugovi označavaju pola elektrona (šupljine) po jednoj TM molekuli. Preuzeto iz [23].</i>	15
1.6	<i>Struktura vrpce u $(TM)_2X$ spojevima s dimerizacijom.</i>	15
1.7	<i>Unificirani fazni dijagram $(TM)_2X$ spojeva. L označava lokализaciju naboja, UN uređenja naboja, SP spin-Peierls stanje, AFM antiferomagnetizam, VGS val gustoće spina, SV supravodljivost, preuzeto iz [24]. $(TMTSF)_2ReO_4$ samo po stupnju anizotropije zauzima označenu poziciju.</i>	16
1.8	<i>Ovisnost otpornosti o temperaturi za neke $(TM)_2X$ spojeve u a smjeru. Preuzeto iz [25].</i>	18
1.9	<i>Lijeva slika: ^{13}C NMR spektar u $(TMTTF)_2AsF_6$ na različitim temperaturama. Puna strelica označava kut pod kojim je spektar snimljen. Preuzeto iz [39]. Desna slika: Dimerizacija veza i mjesta u $(TMTTF)_2X$ spojevima u slučaju uređenja naboja i uniformnog pomaka aniona. Puni krugovi označavaju TMTTF molekulu s jednom šupljinom, a prazni krugovi TM-TTF molekulu bez šupljine. Preuzeto iz [23].</i>	20

1.10 Shematski prikaz anionskog uređenja u $(TMTSF)_2ReO_4$. Linije predstavljaju TMTSF molekule, a strelice određuju poziciju aniona. Strelica koja pokazuje prema TMTSF molekuli označava kraću Se–O udaljenost. Preuzeto iz [42].	21
1.11 Prikaz jedinične čelije $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. Preuzeto iz [11].	23
1.12 Sloj lanaca i ljestvica u $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ u a–c ravnini. Istaknute su i antiferomagnetske ravne i feromagnetske pravokutne Cu–O–Cu veze. Preuzeto iz [11].	24
1.13 Raspored spinova i šupljina u formulskoj jedinici $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ u slučaju kad se sve samo-dopirane šupljine nalaze na lancima. Šupljine u $2p$ orbitalama kisika prikazane su žutim kvadratima. Preuzeto iz [11].	24
1.14 Ljeva slika: Kvalitativni prikaz faznog dijagrama za podsistem ljestvica pri atmosferskom tlaku. Crvenom bojom označena su stanja u sektoru naboja, a plavom bojom stanja u sektoru spina. VGN označava val gustoće naboja, a AFM antiferomagnetsko uređenje, detaljnije u tekstu. Preuzeto iz [11]. Desna slika: 3D prikaz faznog dijagrama za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve. SV označava supravodljivost i označava ovisnost T_c o udjelu kalcija i vanjskom tlaku. Preuzeto iz [11].	26
1.15 Optička vodljivost u ovisnosti o energiji za spoj $Y_3Sr_{11}Cu_{24}O_{41}$ i neke $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve. Preuzeto iz [51].	28
1.16 Broj samo-dopiranih šupljina (n) po formulskoj jedinku u ljestvicama u ovisnosti o udjelu kalcija x : podaci dobiveni različitim eksperimentalnim tehnikama: optička vodljivost [51] (■), NEXAFS [58] (♦), NMR [62] (▲), XAS [63] (▼).	31
1.17 Jedinična čelija STO – perovskitna kubična čelija.	33

1.18 Scenarij polarne katastrofe u LAO/STO heterostrukturi: (a) Heterostruktura se sastoji od neutralnih ravnina u STO i ravnina u LAO koje imaju naizmjenično pozitivan i negativan naboј ρ . To uzrokuje pojavu električnog polja $E \geq 0$, što stvara električni potencijal V koji divergira s debljinom LAO sloja. (b) Ako se prvoj TiO_2 ravnini u STO doda pola naboja elektrona po j.č., električno polje će oscilirati oko nule i potencijal će ostati konačan bez obzira na debljinu sloja. Preuzeto iz [80].	33
2.1 Geometrija modela: 2D sloj vodljivih lanaca s okomitim magnetskim poljem.	43
2.2 Teorijske krivulje ovisnosti Hallovog koeficijenta o temperaturi iz ref. [85]. Krivulja a odgovara slučaju: $\varphi = \varphi' = 0$, b : $\varphi = \varphi'/2 = \pi/8$, c : $\varphi = \varphi'/2 = \pi/4$, i d : $\varphi = \pi/12$ i $\varphi' = 0$	47
2.3 Prilagodba teorijske ovisnosti Hallovog koeficijenta o temperaturi (krivulje a sa slike 2.2) iz ref. [85] (crvena linija) na eksperimentalne rezultate iz ref. [33] (plave točke), objavljeno u ref. [88].	47
2.4 Svojstvo ugnježđenja Fermijeve plohe za 3D, 2D, 1D i kvazi-1D slučaj.	48
2.5 Teorijska ovisnost otpornosti o temperaturi u slici LT. Puna linija je za režim Mottovog izolatora, a isprekidana za metalni režim. Preuzeto iz [35].	52
2.6 Shematski prikaz ovisnosti optičke vodljivosti o frekvenciji za Mottov izolator, dopirani Mottov poluvodič i metal Drudeovog tipa; iz [95].	55
3.1 Geometrija uzorka za mjerjenje Hallovog napona i otpora u a smjeru.	59
3.2 (a): Od dužeg uzorka se odreže dio (b): Taj dio se koristi za mjerjenje otpora i magnetootpora u c* smjeru.	61
3.3 (a): geometrija uzorka za mjerjenje otpora u c* smjeru. (b): ekvivalentni izotropni uzorak.	61

3.4	<i>Raspored postavljanja kontakata na $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ uzorke.</i>	62
3.5	<i>Geometrija uzoraka i raspored kontakata kod LAO/STO heterostruktura u dvije konfiguracije: dijagonalnoj i van der Pauw konfiguraciji. Slovom "I" su označeni strujni kontakti, a slovom "V" naponski kontakti. U van der Pauw konfiguraciji isti kontakti se u različitim kombinacijama koriste za puštanje struje i mjerjenje napona, pa su označeni brojevima 1-4.</i>	64
3.6	<i>Shematski prikaz DC tehnike mjerjenja.</i>	67
3.7	<i>Shematski prikaz AC tehnike mjerjenja. \mathbf{S} = uzorak.</i>	68
4.1	<i>Ovisnost otpornosti o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$ (lijeva slika) i $(TMTTF)_2AsF_6$ (desna slika) za sva tri kristalografska smjera \mathbf{a}, \mathbf{b}' i \mathbf{c}^*. Na lijevoj slici je označena temperatura anionskog uređenja (T_{AU}), a na desnoj slici temperatura uređenja naboja (T_{UN}). Umetci: ovisnost normalizirane otpornosti (u odnosu na vrijednost otpornosti na sobnoj temperaturi) o temperaturi u log-log prikazu. Sive crtkane linije predstavljaju odgovarajuće potencijalne zakone. Na desnoj slici označena je temperatura na kojoj otpornost u \mathbf{a} smjeru ima minimalnu vrijednost (T_ρ)</i>	72
4.2	<i>Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(TMTSF)_2ReO_4$. Umetak: ovisnost normaliziranog Hallovog koeficijenta o temperaturi; vrijednost R_{H0} je određena jednadžbom (2.54). Crvena linija predstavlja teorijsku krivulju za $R_H(T)$ u FT modelu za kvazi-1D vodiče s anizotropnim τ (odjeljak 2.1.2), što će biti detaljnije objašnjeno u odjeljku 4.2.2.</i>	74
4.3	Lijeva slika: Ovisnost Hallove otpornosti ρ_{xy} o magnetskom polju za $(TMTTF)_2AsF_6$: na temperaturama $T = 80\text{ K}$, $T = 181.4\text{ K}$ i $T = 271\text{ K}$. Desna slika: Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(TMTTF)_2AsF_6$. Umetak: detaljniji prikaz ovisnosti R_H vs. T oko i iznad T_{UN} .	75

4.4	Ovisnost normaliziranog magnetootpora $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho_{c^*}(B) - \rho_{c^*}(0)]/\rho_{c^*}(0)$ o temperaturi, mjerene u geometriji $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}^*$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}'$, u magnetskom polju od 9 T. Crtkanom linijom predstavljena je T^{-3} ovisnost o temperaturi. Umetak: Ovisnost normaliziranog magnetootpora o magnetskom polju na temperaturi $T = 187\text{ K}$	76
4.5	Normalizirana ovisnost otpornosti pretvorene u uvjete konstantnog volumena o temperaturi za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (lijeva slika) i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ (desna slika) u log-log prikazu. Sive crtkane linije predstavljaju odgovarajuće potencijske zakone, a $\rho_{\perp}(\text{calc.})$ označava ovisnost otpora o temperaturi izračunatu u LL modelu (detaljnije u tekstu). Umetak lijeve slike: vanjski tlak koji je potrebno primjeniti na danoj temperaturi da bi volumen jednične celije ostao jednak referentnom volumenu, izračunato iz podataka u [120, 122, 123].	79
4.6	Ovisnost $(\Delta\rho_{c^*}/\rho_{c^*})^{1/2}$ o temperaturi u log-log prikazu. Također su prikazani ranije izmjereni rezultati naše grupe za $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ iznad 110 K (puna crvena linija), te rezultati za $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ i $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ preuzeti iz [31] (crtkane linije).	82
4.7	Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ u log-lin prikazu. Za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ prikazani su samo podaci za $T > T_{\text{AU}}$. Crtkana linija označava vrijednost danu jednadžbom (4.5).	85
4.8	Ovisnost ρ vs. $1/T$ za \mathbf{a} , \mathbf{b}' i \mathbf{c}^* smjer $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. Umetak: ovisnost druge derivacije logaritma otpornosti o $1/T$. Kao i na glavnoj slici, plavom bojom je označen \mathbf{a} smjer, crvenom bojom \mathbf{b}' smjer, a zelenom bojom \mathbf{c}^* smjer.	87
4.9	a) Ovisnost $R_H(T)$ o T za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ oko T_{UN} . b) Ovisnost aktivacijske energije Δ_a o temperaturi za $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. c) Ovisnost $R_H(T)$ o T za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ oko T_{AU} . d) Ovisnost aktivacijske energije Δ_a o temperaturi za $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$	89

5.1	<i>Ovisnost otpornosti ρ o inverznoj temperaturi $1/T$ za različite $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve mjerene duž \mathbf{a}-smjera ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$) i duž \mathbf{c}-smjera ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$). Umetak: Ovisnost derivacije logaritma otpornosti $d \ln \rho_a / d1/T$ o inverznoj temperaturi $1/T$ za sastave $x = 0$ i $x = 3$.</i>	92
5.2	<i>Ovisnost otpornosti ρ o temperaturi T za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ prikazana detaljnije za $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ i $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$. Isprekidane linije predstavljaju odgovarajuće potencijalne zakone.</i>	93
5.3	<i>Ovisnost Hallove otpornosti ρ_{xy} o magnetskom polju B za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$: $x = 0, 9$ i 11.5 na temperaturi $T = 211 K$.</i>	94
5.4	<i>Ovisnost Hallovog koeficijenta R_H o temperaturi T za različite $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ spojeve ($x = 0, 3, 9$ i 11.5). Punim simbolima označene su vrijednosti R_H izmjerene u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ geometriji, a praznim simbolima u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ geometriji. Sive linije predstavljaju krivulje otpornosti u $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ geometriji, normalizirane na vrijednost R_H na sobnoj temperaturi za pojedini sastav. Plavom linijom označena je izračunata vrijednost Hallovog koeficijenta (detaljnije u tekstu).</i>	96
5.5	<i>Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi za $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ sa slike 5.4 detaljnije prikazana u blizini sobne temperature.</i>	99
5.6	<i>Efektivni broj nosioca naboja $n_{\text{eff}} = V/(4eR_H)$ (○ naši podaci) te broj samo-dopiranih šupljina n po formulskoj jedinku u ljestvicama u ovisnosti o udjelu kalcija x, određen drugim eksperimentalnim tehnikama: optička vodljivost [51] (■), NEXAFS [58] (♦), NMR [62] (▲), XAS [63] (▼).</i>	101
5.7	<i>Ovisnost Hallovog koeficijenta R_H i otpornosti ρ_a i ρ_c o temperaturi T za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$. Isprekidane linije predstavljaju odgovarajuće potencijalne zakone.</i>	103
5.8	<i>Ovisnost $\text{ctg } \theta_H$ na $5 T$ o kvadratu temperature u $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$</i>	105
5.9	<i>Ovisnost parametara β i α iz jdn. (5.4) o x za $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (○), iz [101]. Također su prikazane vrijednosti za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$ (♦), odredene iz naših mjeranja, u ovisnosti o $n_{\text{eff,Cu}}$.</i>	105

5.10	<i>Ovisnost Hallovog koeficijenta R_H i otpornosti ρ_a i ρ_c o temperaturi T za $Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu_{24}O_{41}$. Također je prikazana ovisnost $R_H(T)$ [101] i $\rho_{ab}(T)$ [100] za $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$.</i>	107
6.1	<i>Ovisnost otpora o temperaturi za tanki film LAO debljine 20 nm, koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{O_2} = 10^{-6}$ mbar.</i>	110
6.2	<i>Ovisnost Hallovog otpora o magnetskom polju na $T = 1.4 K, 4 K, 117 K$ za tanki film LAO debljine 20 nm, koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{O_2} = 10^{-6}$ mbar.</i>	110
6.3	<i>Ovisnost Hallove pokretljivosti o temperaturi za tanki film LAO debljine 20 nm, koji je rastao na STO supstratu pri rezidualnom tlaku kisika od $P_{O_2} = 10^{-6}$ mbar.</i>	111
6.4	<i>(a) Ovisnost normaliziranog magnetootpora o magnetskom polju na $T = 1.5 K$, izmjerena na uzorku koji je rastao pri $P_{O_2} = 10^{-6}$ mbar: PMR (\circ), LMR (\bullet). (b) Oscilatorni dio magnetootpora ΔR_{SdH} u ovisnosti o $1/B$ na $T = 1.5 K$.</i>	112
6.5	<i>(a) Ovisnost intenziteta o frekvenciji iz FFT analize $\Delta R_{SdH}(B)$. (b) Oscilatorni dio LMR magnetootpora ΔR_{SdH} u ovisnosti o $1/B$ na različitim temperaturama.</i>	114
6.6	<i>Shematski prikaz Fermijeve plohe STO. Preuzeto iz [134].</i>	115
6.7	<i>(a) Ovisnost otpora ρ o temperaturi T za uzorke LAO/STO dobivene pri različitim pozadinskim tlakovima kisika. Siva linija predstavlja otpor uzorka koji je rastao na $P_{O_2} = 10^{-6}$ mbar, nakon što mu je mehaničkim poliranjem odstranjen LAO film. (b) Ovisnost pokretljivosti μ_H na $4 K$ o pozadinskom tlaku kisika P_{O_2}.</i>	117
6.8	<i>(a) Ovisnost Hallove pokretljivosti o temperaturi i (b) ovisnost otpora normaliziranog na $200 K$ o temperaturi za: LAO/STO heterostrukture – naša mjerena (\bullet), [19] (\blacksquare) i [137] (\square); dopirane STO monokristale [140]: STO-Nb (\blacklozenge) i (\lozenge), STO (\blacktriangleright); Co-LSTO/STO heterostrukture (naša mjerena) [75] (\blacktriangle) i (\triangle); STO_{3-δ}/STO homoepitaksijalne filmove [141] (\blacktriangledown).</i>	118

- 6.9 (a) Ovisnost Hallove pokretljivosti na 4 K o koncentraciji nosioca naboja za: LAO/STO heterostukture: naša mjerena (•), [19] (\diamond), [137] (\triangleleft); Co-LSTO/STO heterostrukture [75] (naša mjerena) (\star); STO monokristale [78] dopirane kisikovim vakancijama (+) ili Nb (Δ); lagano reducirane STO monokristale [142] (*); STO tanke filmove dopirane La [143] (∇); $STO_{3-\delta}/STO$ homoepitaksijalne filmove [141] (\triangledown). (b) Naša mjerena ovisnosti Hallove mobilnosti na 4 K o vremenu depozicije za: LAO/STO heterostukture (•) i Co-LSTO/STO heterostrukture [75] (\star) 119

Popis tablica

1.1 Vrijednosti transfer integrala nekih $(TM)_2 X$ spojeva. Preuzeto iz [22].	17
--	----

Životopis

Emil Tafra je rođen 26. travnja 1977. godine u Splitu, gdje je pohađao osnovnu školu i III gimnaziju. 1995. godine upisao je studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 20. prosinca 2001. godine pod vodstvom dr. sc. B. Hamzić i prof. dr. sc. A. Hamzić s radom *Magnetootpor i Hallov efekt organskog vodiča ($TMTSF_2ReO_4$)*. Od 2002. godine zaposlen je kao znanstveni novak na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, na znanstvenim projektima: *Kolektivne pojave u novim materijalima* (gl. istraživač prof. dr. sc. A. Hamzić, 2002.), *Kolektivna svojstva kondenzata smanjene dimenzionalnosti* (gl. istraživač prof. dr. sc. A. Hamzić, 2002. - 2006.), te *Sustavi s prostornim i dimenzijskim ograničenjima: korelacije i spinski efekti* (gl. istraživač prof. dr. sc. A. Hamzić, 2007. -). 2002. godine je upisao i poslijediplomski studij prirodnih znanosti, polje fizika, smjer fizika čvrstog stanja pri istoj instituciji.

Sudjelovao u izradi 14 znanstvenih radova objavljenih u CC časopisima, jednog kongresnog priopćenja u CC časopisu i 20 sažetaka u zbornicima skupova, na kojima sam 3 puta sudjelovao s posterom i dva puta s usmenim priopćenjem.

Emil Tafra je sudjelovao je u nastavi kao asistent u sklopu kolegija *Mikroelektronika, Praktikum elektroničke instrumentacije, Napredni fizički praktikum 2, Praktikum iz osnova elektronike, Računalni praktikum I i Računalni praktikum II.*

Popis radova

Znanstveni radovi u CC časopisima

1. M. Požek, A. Dulčić, D. Paar, A. Hamzić, M. Basletić, E. Tafra, G. V. M. Williams, S. Krämer, *Decoupled CuO₂ and RuO₂ layers in superconducting and magnetically ordered RuSr₂GdCu₂O₈*, Phys. Rev. B **65**, 174514 (2002).
2. B. Korin-Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, G. Untereiner, M. Dressel, *Conduction anisotropy, Hall effect, and magnetoresistance of (TMTSF)₂ReO₄ at high temperatures*, Phys. Rev. B **67**, 014513 (2003).
3. B. Korin-Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, G. Untereiner, M. Dressel, *Conduction anisotropy, Hall effect and magnetoresistance of (TMTSF)₂ReO₄ at high temperatures*, Synthetic Metals **137**, 1323 (2003).
4. G. Herranz, R. Ranchoral, M. Bibes, H. Jaffrè, E. Jacquet, J.-L. Maurice, K. Bouzehouane, F. Wyczisk, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, C. Colliex, J.-P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert, *Co-Doped (La,Sr)Ti_{3-δ}: A High Curie Temperature Diluted Magnetic System with Large Spin Polarization*, Phys. Rev. Lett. **96**, 027207 (2006).
5. G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, R. Ranchoral, A. Hamzić, E. Tafra, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J. P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert, *Full oxide heterostructure combining a high-T_C diluted ferromagnet with a high-mobility conductor*, Phys. Rev. B **73**, 064403 (2006).
6. B. Korin-Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, M. Dressel, *Conduction anisotropy and Hall effect in the organic conductor (TMTTF)₂-*

AsF₆: Evidence for Luttinger liquid behavior and charge ordering, Phys. Rev. B **73**, 115102 (2006).

7. G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, R. Ranchal, A. Hamzić, H. Jaffrè, E. Tafra, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert, *High-spin polarized Co-doped (La,Sr)TiO₃ thin films on high-mobility SrTiO₃ substrates*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, 2111, (2007).
8. G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, C. Carretero, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzić, J. M. Broto, A. Barthélémy, A. Fert, *Three Dimensional Character of the High Mobility Electron Gas of LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures*, Phys. Rev. Lett. **98** 216803 (2007).
9. M. Požek, A. Dulčić, A. Hamzić, M. Basletić, E. Tafra, G. V. M. Williams, S. Kramer, *Magnetotransport of lanthanum doped RuSr₂Gd-Cu₂O₈ - the role of gadolinium*, Eur. Phys. J. B **57** 1 (2007).
10. M. Požek, I. Kupčić, A. Dulčić, A. Hamzić, D. Paar, M. Basletić, E. Tafra, G.V.M. Williams, *Microwave and magnetotransport properties of RuSr₂RCu₂O₈ (R=Eu, Gd) doped with Sn*, Phys. Rev. B **77**, 214514 (2008).
11. E. Tafra, M. Basletić, R. Ristić, E. Babić, A. Hamzić, *Enhanced superconductivity in Hf-base metallic glasses*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 425215 (2008).
12. E. Tafra, B. Korin-Hamzić, M. Basletić, A. Hamzić, M. Dressel, J. Akimitsu, *Influence of doping on the Hall coefficient in Sr_{14-x}Ca_x-Cu₂₄O₄₁*, Phys. Rev. B **78**, 155122 (2008).
13. G. Herranz, M. Basletić, O. Copie, M. Bibes, A. N. Khodan, C. Carrétéra, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Hamzić, A. Barthélémy, *Controlling high-mobility conduction in SrTiO₃ by oxide thin film deposition*, Appl. Phys. Lett. **94**, 012113 (2009).
14. E. Tafra, B. Korin-Hamzić, M. Basletić, A. Hamzić, M. Dressel, J. Akimitsu, *Hall effect in Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁*, Physica B **404**, 385 (2009).

Kongresno priopćenje u CC časopisu

1. B. Korin-Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, L.-K. Montgomery, M. Dressel, *Hall effect in the normal phase of the organic conductors: $(TMTSF)_2ReO_4$ vs. $(TMTTF)_2AsF_6$* , Journal de Physique IV. **114**, 73 (2004).

Sažeci u zbornicima skupova

1. E. Tafra, B. Korin-Hamzić, M. Basletić, A. Hamzić, G. Untereiner, M. Dressel, *Anizotropija vodljivosti, Hall efekt i magnetootpor organ-skog vodiča $(TMTSF)_2ReO_4$ u metalnoj fazi*, Treći znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Zagreb, Hrvatsko fizikalno društvo, 130 (2001).
2. D. Paar, A. Dulčić, M. Požek, A. Hamzić, M. Basletić, E. Tafra, *Ko-egzistencija supravodljivosti i magnetizma u rutenokupratima*, Treći znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Zagreb, Hrvatsko fizikalno društvo, 2 (2001).
3. R. Mattana, J.-M. George, H. Jaffrès, F. N'Guyen Van Dau, A. Fert, B. Lepine, A. Guivarch, G. Jezequel, A. Hamzić, M. Basletić, E. Tafra, *Magnétorésistance tunnel des jonctions tunnel à base du semi-conducteur ferromagnétique $Ga_{(1-x)}Mn_xAs$* , VIII. Journées de la Matière Condensée SFP. Marseille, Francuska, (2002).
4. R. Mattana, J.-M. George, H. Jaffrès, F. N'Guyen Van Dau, A. Fert, B. Lepine, A. Guivarch, G. Jezequel, A. Hamzić, M. Basletić, E. Tafra, *Magnetoresistance tunnel de simple et double junctions tunnel à base de semiconducteurs ferromagnétiques*, Colloque Louis Neel 2002 - Couches Minces et Nanostructures Magnétiques. (2002).
5. R. Mattana, J.-M. George, H. Jaffrès, F. N'Guyen Van Dau, A. Fert, B. Lepine, A. Guivarch, G. Jezequel, A. Hamzić, M. Basletić, E. Tafra, *Spin-dependent transport in single and double barrier tunnel junctions based on ferromagnetic semiconductors $GaMnAs$* , 47th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials MMM'02. Tampa, SAD, (2002).

6. R. Mattana, J.-M. George, H. Jaffrès, F. N'Guyen Van Dau, A. Fert, B. Lepine, A. Guivarch, G. Jezequel, A. Hamzi  , M. Basleti  , E. Tafra, *Diluted Magnetic Semiconductors $Ga_{(1-x)}Mn_xAs$: From Thin Films to Magnetic Tunnel Junctions*, The Physics Congress 2002 Handbook and Programme; E. P. O'Reilly, P. Littlewood, (ur.). Brighton, Institute of Physics, (2002).
7. E. Tafra, B. Korin-Hamzi  , M. Basleti  , A. Hamzi  , M. Dressel, *Hallov efekt u normalnoj fazi organskih vodi  a $(TMTSF)_2ReO_4$ i $(TMTTF)_2AsF_6$* ,   etvrti znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog dru  tva, Zagreb, Hrvatsko fizikalno dru  tvo, 136 (2003).
8. J.-M. George, R. Mattana, H. Jaffrès, F. N'Guyen Van Dau, A. Fert, B. Lepine, A. Guivarch, G. Jezequel, A. Hamzi  , M. Basleti  , E. Tafra, *Electrical detection of spin accumulation in p-type GaAs quantum well*, MRS 2003 Spring Meeting Proceedings - Symposium V, San Francisco, SAD, (2003).
9. G. Herranz, R. Ranchal, E. Tafra, M. Basleti  , K. Bouzehouane, M. Bibes, S. Guyard, A. Hamzi  , C. Pascanut, P. Berthet, N. Dragoe, E. Jacquet, J.-L. Maurice, A. Barthelemy, A. Fert, *Observation of Spin Polarization in a Diluted System: Co-doped $La_{0.55}Sr_{0.5}TiO_3$* , 2005 MRS Fall Meeting Boston, SAD, (2005).
10. G. Herranz, R. Ranchal, E. Tafra, M. Basleti  , K. Bouzehouane, M. Bibes, S. Guyard, A. Hamzi  , C. Pascanut, P. Berthet, N. Dragoe, E. Jacquet, J.-L. Maurice, A. Barth  l  emy, J.-P. Contour, A. Fert, *Observation of Spin Polarisation in a Diluted System: Co-doped $La_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Magnetic Oxide*, 50th Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, San José, SAD, 2005.
11. G. Herranz, R. Ranchal, E. Tafra, M. Basleti  , K. Bouzehouane, M. Bibes, S. Guyard, A. Hamzi  , C. Pascanut, P. Berthet, N. Dragoe, E. Jacquet, J.-L. Maurice, A. Barth  l  emy, J.-P. Contour, A. Fert, *Co-doped $(La, Sr)TiO_{3-\delta}$: a high-Curie temperature diluted magnetic system with large spin-polarization*, 3rd THIOX workshop: Workshop on Oxides at the Nanoscale. Zaragoza,   panjolska, (2005).
12. E. Tafra, B. Korin-Hamzi  , M. Basleti  , A. Hamzi  , M. Dressel, *Detailed characterization of CO transition in $(TMTTF)_2AsF_6$ from trans-*

- port measurements*, Recent Developments in Low Dimensional Charge Density Wave, Skradin, Hrvatska, (2006).
13. G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, R. Ranchal, H. Jaffrès, A. Hamzić, E. Tafra, J.-L. Maurice, C. Colliex, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, A. Barthélémy, A. Fert, *Co-Doped (La, Sr)TiO₃: A High T_C Diluted Ferromagnet with Large Spin Polarization*, The IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG 2006), San Diego, SAD, (2006).
 14. G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, J.-L. Maurice, O. Copie, C. Carretero, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, D. Cyrile, A. Hamzić, A. Barthélémy, A. Fert, *Origin of high mobility in LaAlO₃/SrTiO₃ structures*, E-MRS 2007 Spring Meeting – Nanoscale tailoring of defect structures for optimized functional and multifunctional oxide films, Strasbourg, (2007).
 15. G. Herranz, M. Basletić, O. Copie, M. Bibes, C. Carrétéró, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, F. Fortuna, C. Deranlot, A. Hamzić, A. Barthélémy, A. Fert, *Engineering high-mobility in SrTiO₃-based structures*, The 14th International Workshop on Oxide Electronics. Jeju Island, Korea, (2007).
 16. E. Tafra, B. Korin-Hamzić, M. Basletić, A. Hamzić, M. Dressel, *Hallov efekt kvazi-jednodimenzionalnih kuprata*, Peti znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Primošten, Hrvatsko fizikalno društvo, 34, (2007).
 17. M. Basletić, E. Tafra, A. Hamzić, G. Herranz, A. Khodan, M. Bibes, C. Carretero, E. Jacquet, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, *Prijevlo velike pokretljivosti u LAO/STO višeslojnim strukturama*, Peti znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Primošten, Hrvatsko fizikalno društvo, 35 (2007).
 18. M. Požek, I. Kupčić, A. Dulčić, A. Hamzić, D. Paar, M. Basletić, E. Tafra, G. V. M. Williams, *Kolosalni magnetootpor čak i u supravodljivim rutenat-kupratima*, Peti znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Primošten, Hrvatsko fizikalno društvo, 25 (2007).

19. E. Tafra, B. Korin-Hamzić, M. Basletić, A. Hamzić, M. Dressel, J. Akimitsu, *Hall Effect in $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$* , 5th International Workshop on Electronic Crystals, ECRYS-2008., Cargèse, Francuska, (2008).
20. O. Copie, G. Herranz, M. Bibes, R. Mattana, F. Petroff, K. Bouzehouane, H. Jaffrès, E. Jacquet, J.-L. Maurice, V. Cros, M. Basletić, E. Tafra, A. Hamzić, A. Barthélémy, P. Bencok, *Study of the origin of the spin polarization in the Co-doped $(La, Sr)TiO_3$ diluted magnetic oxide*, IEEE International Magnetics Conference - Intermag Europe 2008, Madrid, Španjolska, (2008).