

# TRANZIȚIA STRUCTURALĂ PEIERLS LA CONCENTRAȚII REDUSE A ELECTRONILOR

Silvia ANDRONIC, Ion BALMUȘ, Anatolie CASIAN, Viorel DUȘCIAC

Universitatea Tehnică

**Abstract:** Este cercetată tranziția structurală Peierls în cristale organice cvasi-unidimensionale de tipul TTF-TCNQ pentru cazul, când concentrația electronilor de conducție este redusă și banda de conducție este plină până la un sfert din zona Brillouin. În modelul fizic al cristalului s-a ținut cont de două interacțiuni electron-fononice mai importante. Funcția Green a fononilor a fost calculată în aproximația fazelor aleatorii. Energia renormată a fononilor a fost determinată ca polul funcției Green. A fost obținută ecuația de dispersie a fononilor renormați, care a fost rezolvată în mod numeric la calculator. Au fost construite dependențele frecvenței fononilor de proiecția cvasi impulsului pe direcția firelor conductive pentru diferite temperaturi. A fost determinată temperatura critică Peierls.

**Cuvinte cheie:** Tranziția Peierls, cristal organic, cristal cvasi-unidimensional, funcția Green a fononilor, ecuația de dispersie, frecvența fononilor, temperatura critică Peierls.

## 1. Introducere

În ultimii ani se observă o creștere tot mai intensă a cercetărilor materialelor organice pentru aplicări în dispozitive electronice. Aceasta se explică prin faptul, că materialele organice au proprietăți mult mai diverse și chiar deseori neobișnuite în comparație cu materialele ordinare. În același timp, se așteaptă că aceste materiale vor fi și mai ieftene, decât cele anorganice cunoscute. Pe noi ne interesează aplicarea materialelor organice cvasi-unidimensionale în dispozitive termoelectrice, destinate pentru a transforma direct energia termică în energie electrică, sau energia electrică în răcire. A fost demonstrat ( vezi [1] și referințele de acolo), că fiind optimizați parametrii acestor cristale, ele pot avea proprietăți termoelectrice mult mai bune decât materialele termoelectrice cunoscute. De acea interesul față de cercetările proprietăților fizice ale acestor cristale a crescut considerabil în ultimii ani.

Printre cristalele organice cvasi-unidimensionale cele mai bine studiate în mod teoretic și experimental sunt cele de TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane). Însă nu toți parametrii acestor cristale sunt bine determinați. De acea este important de a lărgi numărul de experimente, din care prin compararea rezultatelor teoretice cu cele obținute experimental, s-ar putea de concretizat valorile unor parametri ai acestor cristale. În lucrarea de față se propune de a utiliza în acest scop fenomenul tranziției structurale Peierls [2]. Este de menționat, că fenomenul tranziției Peierls este actualmente studiat în multe lucrări (vezi [3] și referințele de acolo).

În lucrările precedente [4-5] a fost studiată tranziția Peierls în lanțurile conductive de TCNQ pentru cazul, când banda de conducție este plină până la jumătate. Am calculat valoarea temperaturii critice a tranziției, care corespunde valorii experimentale. În lucrarea prezentă cercetările precedente sunt extinse pentru cazul, când banda de conducție este plină până la un sfert din zona Brillouin, ceea ce înseamnă, că proiecția cvasi impulsului Fermi pe direcția firelor conductive de TCNQ este  $k_F = \pi/4b$ , unde  $b$  este constanta rețelei cristaline în direcția firelor.

## 2. Analiza rezultatelor

Cristalele TTF-TCNQ reprezintă cristale organice cvasiunidimensionale, formate din lanțuri liniare segregate de TCNQ și TTF. Însă conductivitatea lanțurilor de TTF este cu mult mai mică decât a lanțurilor de TCNQ și în prima aproximație poate fi neglijată. Vom neglija și interacțiunea între lanțurile de TCNQ, deoarece conductivitatea electrică în direcția transversală lanțurilor este aproape de trei ordine de mărime mai mică, decât în lungul lanțurilor. Astfel, electronii de conducție se mișcă într-o bandă de energie unidimensională.

Se ține cont de două interacțiuni electron-fononice mai importante. O interacțiune este de tipul potențialului de deformație. Cea de a doua este de tipul polaronului, numai că se are în vedere polarizația indusă a moleculelor, care înconjoară electronul de conducție. Raportul amplitudinilor acestor două interacțiuni caracterizează parametrul  $\gamma$ . Când  $\gamma = 0$ , rămâne numai primul mecanism de interacțiune.

A fost calculată frecvența renormată  $\Omega(q)$  a fononilor acustici longitudinali ca funcție de proiecția  $q$  a cvasi impulsului fononului pe direcția firelor de TCNQ. În Fig. 1 este prezentat cazul, când  $\gamma = 0$ , considerat anterior în [3]. Se observă, că maximumul lui  $\Omega(q)$  s-a micșorat în comparație cu frecvența  $\omega(q)$  a fononilor în absența interacțiunii electron-fononice (fononii liberi, graficul din liniuțe). La micșorarea temperaturii în dependențele  $\Omega(q)$  apar minime, care devin mai pronunțate la temperaturi mai joase, se spune că frecvențele devin mai moi în sensul că mai slabe. Iar la  $T \sim 8.8$  K frecvența  $\Omega(q)$  devine egală cu zero pentru  $qb = \pi/2$  și  $qb = 3\pi/2$ . Aceasta înseamnă, că la temperatura dată, care se numește temperatura critică Peierls  $T_p$ , are loc tranziția structurală Peierls. Rețeaua cristalină trece de la starea inițială cu constanta rețelei  $b$  la o stare cristalină nouă cu constanta rețelei  $4b$ . Are loc mărirea bruscă a constantei rețelei de patru ori. Dar aceasta înseamnă, că exact deasupra nivelului Fermi apare o bandă energetică interzisă. Cristalul, care până la

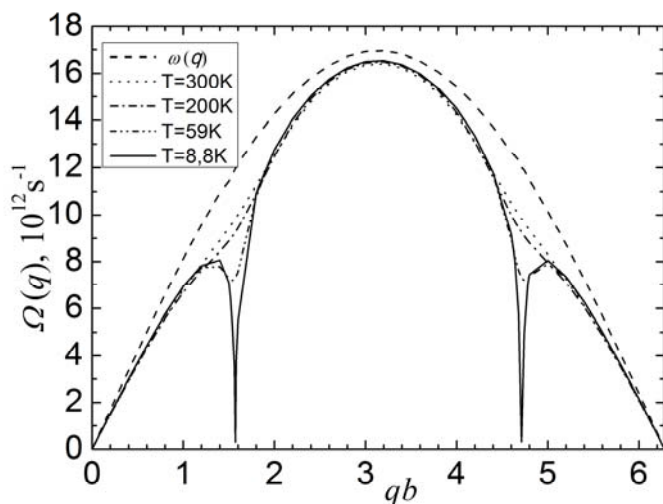


Fig. 1. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma = 0$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe reprezintă spectrul fononilor liberi.

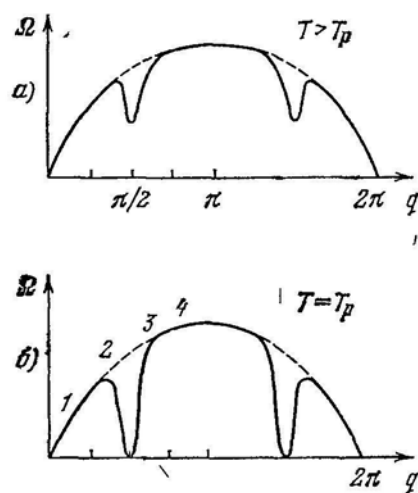


Fig. 2. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  din [2] pentru  $\gamma = 0$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe reprezintă spectrul fononilor liberi.

tranziție era metal, a devenit după tranziție dielectric. Când banda de conducție era plină pe jumătate,  $T_p$  era de  $\sim 59$  K. Acum  $T_p$  a scăzut din cauza, că a scăzut reducerea energiei subsistemului de electroni în comparație cu creșterea energiei elastice a rețelei la deformarea ei.

În Fig.2 sunt prezentate dependențele  $\Omega(q)$ , luate din [2] și efectuate pentru aceleași model fizic și valori a parametrilor cristalului. Prin  $q$  în Fig.2 este notată mărimea adimensională  $qb$ . După cum se poate de observat din comparația graficelor din Fig. 1 și Fig. 2, calculele prezente mai detaliate sunt și mai precise, decât cele din [2]. Mai întâi, frecvența renormată  $\Omega(q)$  s-a micșorat practic în tot intervalul  $0 \leq qb \leq 2\pi$ . S-a schimbat puțin și înclinarea curbelor la valori mici  $qb$ . Aceasta înseamnă, că s-a micșorat puțin viteza sunetului în lungul lanțurilor. Din cauza interacțiunii electron-fononice s-a micșorat coeficientul de elasticitate efectiv al rețelei cristaline. Minimele de pe curba  $\Omega(q)$  au devenit mult mai pronunțate.

Autorii aduc mulțumiri pentru suportul din cadrul proiectului instituțional 104 b/s.

### Bibliografie

1. Casian A. I., Gorelov B. M., Dubrovin I. V. State of art and prospects of thermoelectricity on organic materials, J. of Thermoelectricity, Nr 3, 7-16, 2012.
2. Булаевский Л. Н. Структурный (Пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах, УФН, т. 115, 2636, 1975.
3. Hohenadler M., Fehske H. and F.F. Assaad F.F. Dynamic charge correlations near the Peierls transition, Phys. Rev. B, 83, 115105, 2011.
4. Casian A., Andronic S. Fononii în apropierea tranziției de fază Peierls în cristale organice cvasiunidimensionale, Proc. 4th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., ICTEI 2012, Chisinau, 2012, V. 1, p. 258-261.
5. Casian A., Dușciac V., Andronic S. Effect of Peierls transition on the phonon spectrum in quasi-one-dimensional organic crystals. Abstr. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Phys. and Adv. Mater., ICPAM-9, 20-23 September, 2012, Iasi, Romania, p. 95-96.