

VITEZA SUNETULUI ÎN CRISTALELE ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE DE TTF-TCNQ

Silvia ANDRONIC, Anatolie CASIAN*, Viorel DUȘCIAC*
**Universitatea Tehnică a Moldovei*

Materialele organice cvasiunidimensionale (Q1D) prezintă un interes deosebit în fizica stării solide. Acestea sunt aplicate pe larg în dispozitivele electronice. A fost demonstrat teoretic că aceste materiale au proprietăți termoelectrice mult mai bune în comparație cu materialele anorganice studiate până acum (vezi [1] și referințele de acolo). În plus, aceste materiale sunt mai puțin costisitoare și au un proces tehnologic relativ ieftin. Pentru a dezvolta studiul asupra cristalelor organice cvasiunidimensionale, este nevoie de a lărgi numărul de cercetări teoretice și experimentale.

Printre cristalele organice cele mai bine studiate sunt cele de TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane) și TTT_2I_3 (iodură de tetratietracenă). Scopul acestei lucrări este de a determina viteza sunetului în cristalele organice de TTF-TCNQ din studiul tranziției Peierls asupra aceluiași cristal.

Fenomenul tranziției Peierls în sisteme electronice cvasiunidimensionale a fost studiat în multe lucrări (vezi [2-4] și referințele de acolo). În lucrările [3, 4] a fost studiată tranziția structurală Peierls în cristalele organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ în modelul 1D al cristalului. Tranziția Peierls a fost studiată în două cazuri: 1) când banda de conducție este plină pe jumătate și impulsul Fermi adimensional $k_F = \pi/2$ și 2), când banda de conducție este plină până la un sfert din zona Brillouin și $k_F = \pi/4$. A fost calculat spectrul renormat al fononilor pentru diferite temperaturi.

Cristalul de TTF-TCNQ este format din lanțuri segregate de molecule de TCNQ și TTF. Moleculele TCNQ sunt acceptori puternici, iar cele TTF sunt donori. Rata de transfer a electronilor de la o moleculă de TTF la cea de TCNQ este de 0,59, astfel că cristalul este de valență mixtă. Conductivitatea electronică în lanțurile TCNQ este cu mult mai mare decât conductivitatea de goluri în lanțurile TTF, și în prima aproximație aceasta din urmă poate fi neglijată. Conductivitatea în lungul lanțurilor de TCNQ se efectuează prin mecanismul de bandă, iar în direcțiile transversale prin mecanismul de salturi. Acesta din urmă la fel poate fi neglijat în prima aproximație, fiindcă conductivitatea electrică în direcțiile transversale este aproape de trei ordine de valoare mai mică decât conductivitatea în lungul lanțurilor. Astfel, în aproximația dată cristalul este format din lanțuri strict unidimensionale de TCNQ, împachetate în o structură cristalină tridimensională. Constantele rețelei cristaline sunt $a = 12,3 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 18,47 \text{ \AA}$, b este direcția lanțurilor.

Vom aplica modelul cristalului organic cvasiunidimensional descris în [5]. Sunt luate în considerație două mecanisme de interacțiune a electronilor cu vibrațiile rețelei cristaline. Primul mecanism este similar cu cel al polaronului, numai că se are în vedere polarizarea indusă a moleculelor, care înconjoară electronul de conducție. Constanta de interacțiune a electronilor cu fononii acustici este proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei α_0 . Al doilea mecanism este asemănător cu cel al potențialului de deformare. Raportul amplitudinilor acestor două interacțiuni este determinat de parametrul γ . Împrăștierea electronilor de către impurități se neglijează.

Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green a fononilor vom suma diagramele care conțin 0, 1, 2, ... ∞ lațuri închise de 2 funcții Green a electronilor și aduc contribuția cea mai importantă. Aceasta este aproximația de polarizare sau a fazelor aleatorii. Vom nota funcția Green a fononilor în această aproximație prin $D(x - x', t - t')$, iar a fononilor liberi prin $D_0(x - x', t - t')$, unde x și x' sunt coordonate spațiale, iar t și t' – coordonate de timp. Pentru funcția $D(x - x', t - t')$ se obține o ecuație integrală. Efectuând transformarea Fourier după coordonatele spațiale și de timp, obținem pentru componenta Fourier a funcției Green $D(q, \Omega)$ următoarea expresie:

$$D(q, \Omega) = D_0(q, \Omega) - D_0(q, \Omega) \Pi(q, \Omega) D(q, \Omega), \quad (1)$$

unde $\Pi(q, \Omega)$ este operatorul de polarizare fononic, q – proiecția vectorului de undă al fononilor acustici longitudinali în direcția firelor și Ω – frecvența fononilor renormați.

Temperatura critică a tranziției Peierls este determinată din condiția:

$$1 - \text{Re} \bar{\Pi}(q, \Omega) = 0, \quad (2)$$

unde $\bar{\Pi}(q, \Omega)$ este operatorul de polarizare adimensional

$$\text{Re} \Pi(q, \Omega) = - \frac{4w'^2 b^2}{\pi M v_s^2} \int_{-\pi}^{\pi} dx \frac{[\cos(x + q/2) + \gamma \cos(q/2)]^2 (n_k - n_{k+q})}{4w \sin(q/2) \sin(x + q/2) + \hbar \Omega}. \quad (3)$$

Aici w este energia de transfer a electronului de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul lanțurilor, w' – derivata de la w în raport cu distanța între molecule, b și v_s – constanta rețelei și viteza sunetului în direcția firelor, M – masa unei molecule, n_k – funcția de distribuție Fermi.

Pentru banda de conducție plină pe jumătate, temperatura critică a tranziției Peierls este determinată din (2), când $\Omega = 0$ și $q = \pi$. Temperatura de tranziție nu depinde de valorile lui γ , deoarece în (3) pentru $q = \pi$ termenul respectiv devine egal cu zero. Temperatura de tranziție Peierls, în acest caz, depinde doar de viteza sunetului în cristal. Pentru cristalul de TTF-

TCNQ, T_p a fost estimată atât teoretic în lucrările [2-4], cât și experimental, aceasta având valoarea de 59 K. Cunoscând temperatura de tranziție, din Fig.1 putem determina pentru care valoare a vitezei sunetului corespunde

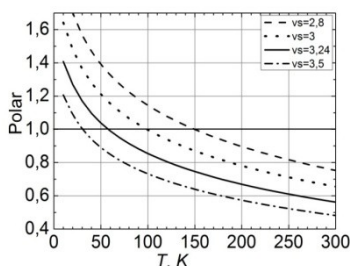


Fig.1. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale vitezei sunetului în unități $10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

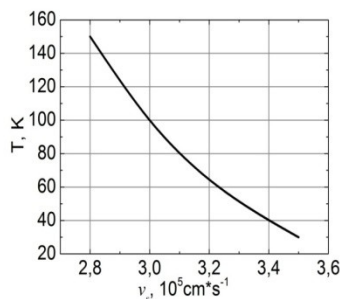


Fig. 2. Temperatura de tranziție Peierls ca funcție de viteza sunetului în cristal

această temperatură. În Figura 1 este prezentat operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale vitezei sunetului (operatorul de polarizare este numit Polar).

Din figura respectivă, se vede că pentru valoarea parametrului $v_s = 2,8; 3; 3,24; 3,5 \cdot 10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ temperatura critică T_c obține valorile 150, 100, 59 și 30 K, respectiv.

În Figura 2 este reprezentată dependența temperaturii de tranziție Peierls ca funcție de viteza sunetului în cristal. Din grafic se observă că cu creșterea vitezei sunetului, temperatura de tranziție se micșorează și pentru o anumită valoare, tranziția nu va avea loc.

În concluzie, menționăm că la $T_c = 59 \text{ K}$ viteza sunetului în cristalul de TTF-TCNQ este egală $3,5 \cdot 10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Referințe:

1. CASIAN, A.I., GORELOV, B.M., DUBROVIN, I.V. State of art and prospects of Thermoelectricity on organic materials. In: *J. of Thermoelectricity*. 2012, no.3, p.7-16.
2. БУЛАЕВСКИЙ, Л.Н. Структурный (Пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах. В: *УФН*. 1975, т.115, с.263.
3. ANDRONIC, S., CASIAN, A. Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals. In: *MJPS*. 2013, vol.12, no.3-4, p.192-198.
4. CASIAN, A., ANDRONIC, S. Influența tranziției de fază Peierls asupra spectrului fononilor în cristalul organic cvasiunidimensional TTF-TCNQ. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2013, nr.7(67).
5. CASIAN, A., DUȘCIAC, V., COROPCEANU, I.U. Huge carrier mobilities expected in quasi-one-dimensional organic crystals. In: *Phys. Rev.* 2002, B 66, 165404 1-6.