

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 536.764 : 539.21

**ANDRONIC SILVIA**

**STUDIUL TRANZIȚIEI METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE  
ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE**

**131.03 – FIZICA STATISTICĂ ȘI CINETICĂ**

**Teză de doctor în fizică**

Conducător științific:



Casian Anatolie,

dr. hab. în șt. fiz-mat., prof. univ., acad. al  
Academiei Internaționale de Termoelectricitate

Autorul:



Andronic Silvia

**CHIȘINĂU, 2017**

## MULȚUMIRI

*Prin finalizarea tezei de doctorat, se încheie o etapă importantă din pregătirea mea profesională. Rezultatele obținute nu reprezintă doar munca și efortul meu, ele se datorează și oamenilor care m-au ajutat și mi-au fost alături pe parcursul acestei perioade. Profită de ocazie pentru a aduce sincere mulțumiri tuturor celor care m-au susținut în elaborarea acestei lucrări și nu numai.*

*O deosebită recunoștință dătez conducătorului științific D-nul Casian Anatolie, pentru munca depusă, pentru răbdarea de care a dat dovadă în formarea mea profesională și pentru îndrumarea științifică de calitate, realizată cu profesionalism și exigență.*

*Aduc sincere mulțumiri conducerii Universității Tehnice a Moldovei, în special D-lui I. Balmuș, decan al facultății CIM, pentru suportul acordat în această perioadă.*

*Le mulțumesc tuturor profesorilor, atât din perioada studiilor liceale, a studiilor la facultate cât și a cursurilor de masterat, care mi-au dăruit cu dărnicie din cunoștințele D-lor și mi-au îndreptat pașii spre domeniul cercetării științifice.*

*Mulțumesc din suflet familiei mele, care dintotdeauna mi-a oferit susținere și încurajare...părinților mei dragi fiindu-le dedicată această reușită.*

**© Andronic Silvia, 2017**

## CUPRINS

<b>ADNOTARE</b> .....	5
<b>SUMMARY</b> .....	6
<b>АННОТАЦИЯ</b> .....	7
<b>LISTA ABREVIERILOR</b> .....	8
<b>INTRODUCERE</b> .....	9
<b>1. FENOMENUL TRANZIȚIEI PEIERLS ÎN MATERIALE ORGANICE ȘI ANORGANICE.</b> .....	15
1.1. Materiale organice de perspectivă pentru termoelectricitate.....	15
1.2. Tranziția Peierls în materiale anorganice. ....	25
1.3. Tranziția Peierls în materiale organice cvasiunidimensionale. Spectrul renormat al fononilor. ....	31
1.4. Concluzii la capitolul 1.....	37
<b>2. TRANZIȚIA METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE DE TTF-TCNQ (TETRATHIOFULVALINIUM-TETRACYANOQUINODIMETHANE) ȘI TTT(TCNQ)<sub>2</sub> (TETRATIOTETRACENE-TETRACYANOQUINODIMETAN).</b> .....	38
2.1. Modelul fizic al cristalului organic Q1D de TTF-TCNQ.....	38
2.2. Spectrul renormat al fononilor în aproximația 1D a cristalului de TTF-TCNQ.....	42
2.3. Modelări numerice în aproximațiile 2D și 3D a cristalului de TTF-TCNQ.....	47
2.4. Spectrul renormat al fononilor în aproximațiile 2D și 3D a cristalului de TTT(TCNQ) <sub>2</sub> . ....	63
2.5. Concluzii la capitolul 2.....	69
<b>3. TRANZIȚIA METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE DE TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (TETRATHIOTETRACENE IODIDE).</b> .....	71
3.1. Modelul fizic al cristalului organic Q1D de TTT <sub>2</sub> I <sub>3</sub> .....	71
3.2. Spectrul renormat al fononilor în modelul 2D și 3D al cristalului de TTT <sub>2</sub> I <sub>3,1</sub> .....	83
3.3. Concluzii la capitolul 3.....	91
<b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI</b> .....	93
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	94
<b>ANEXE</b> .....	109
Anexa 1. Programa de calcul a operatorului de polarizare pentru cristalul de TTF-TCNQ. Modelul 2D.....	109
Anexa 2. Programa de calcul a spectrului renormat al fononilor pentru cristalul de TTF-TCNQ. Modelul 2D.....	111
<b>Declarația privind asumarea răspunderii</b> .....	115
<b>Curriculum Vitae</b> .....	116
<b>LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE</b> .....	120

## ADNOTARE

la teza „*Studiul tranziției metal-dielectric în cristale organice cvasiunidimensionale*”, prezentată de Andronic Silvia pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice la specialitatea 131.03 „*Fizica statistică și cinetică*”.

**Structura tezei:** Teza a fost perfectată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, 2017, este scrisă în limba română și constă din introducere, 3 capitole, concluzii generale și recomandări, 201 titluri bibliografice, 123 pagini de text de bază, 99 figuri. Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 27 de lucrări științifice.

**Cuvinte cheie:** tranziția Peierls, cristale organice cvasiunidimensionale, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane, lanțuri moleculare, temperatura critică Peierls.

**Domeniul de studiu:** tranziția structurală Peierls în cristale organice cvasiunidimensionale.

**Scopul tezei:** Modelarea tranzițiilor structurale Peierls în cristale cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, în scopul determinării unor parametri fizici din comparația valorilor teoretice ale temperaturii critice Peierls cu cele experimentale.

**Obiectivele:** aplicarea unui model fizic mai complet al cristalelor organice cvasiunidimensionale de tipul TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în aceste materiale; modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și operatorului de polarizare; determinarea temperaturii critice Peierls.

**Noutatea și originalitatea științifică:** în premieră a fost aplicat un model fizic mai complet pentru studiul tranziției Peierls în cristale de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>; sunt prezentate modelări numerice ale spectrului renormat al fononilor în aproximația 2D și 3D; pentru prima dată a fost studiată tranziția Peierls în cristalele de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

**Problema științifică soluționată** constă în descrierea mai completă a tranziției metal-dielectric de tip Peierls în cristalele de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>; modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și determinarea anumitor parametri pentru materialele menționate.

**Semnificația teoretică și aplicativă:** în teză este prezentat un studiu nou, mai complet a tranziției metal-dielectric în cristalele Q1D de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, și s-a demonstrat, că tranziția este de tip Peierls. Sunt modelate spectrele renormate ale fononilor care vor fi utilizate ulterior la cercetarea proprietăților termoelectrice. Este determinată temperatura de tranziție Peierls. Sunt precizate valorile unor parametri ai cristalelor de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, care sunt implementate în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768.

## SUMMARY

of the thesis „*Study of metal-insulator transition in quasi-one-dimensional organic crystals*”, presented by Andronic Silvia to obtain the Doctor degree in Physics.

The thesis was performed at the Technical University of Moldova in 2017. It is written in Romanian and consists of Introduction, three Chapters, General conclusions and recommendations, 201 References, 123 Pages of basic text and 99 Figures. The results presented in thesis are published in 27 scientific works.

**Keywords:** Peierls transition, quasi-one-dimensional organic crystals, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane, molecular chains, Peierls critical temperature.

**Research field:** Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals.

**The main purpose consists in** modeling of Peierls structural transitions in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> in order to determine some physical parameters from the comparison of the theoretical values of the Peierls critical temperature with the experimental ones.

**The objectives:** the application of a more complete physical model of quasi-one-dimensional organic crystals of the TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> type to investigate the metal-insulator transition in these materials; numerical modeling of the renormalized phonon spectrum and polarization operator; determination of Peierls critical temperature.

**Scientific novelty and originality:** for the first time, a more complete physical model was applied to study the Peierls transition in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Numerical modeling of the renormalized phonon spectrum is presented in the 2D and 3D approximation. For the first time, the Peierls transition was studied in the TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> crystals.

**The scientific problem solved** consists in a more complete description of the metal-insulator transition of the Peierls type in the crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>; the numerical modeling of renormalized phonon spectrum and the determination of certain parameters for these materials.

**Theoretical and practical importance:** In the thesis it is presented a new, more complete study of the metal-insulator transition in Q1D organic crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, and it is shown that the transition is of Peierls type. The renormalized phonon spectrum, that will be used later in the thermoelectric properties research, is modeled. The Peierls transition temperature is determined. The values of some parameters of the TTT(TCNQ)<sub>2</sub> and TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> crystals are specified, which are implemented in the FP7 international project Nr. 308 768.

## АННОТАЦИЯ

диссертации «Исследование перехода металл-диэлектрик в квазиодномерных органических кристаллах», представленной на соискание ученой степени доктора физических наук Сильвией Андроник.

**Структура диссертации:** Работа выполнена в Техническом Университете Молдовы, г. Кишинев, 2017, написана на румынском языке, и состоит из введения, 3-х глав, выводов и рекомендаций, списка литературы из 201 публикаций, 123 страниц текста и 99 рисунков. Основные результаты опубликованы в 27 научных работах.

**Ключевые слова:** Пайерлский переход, квазиодномерные органические кристаллы, йодированный тетратиотетрацен, тетратиотетрацен-тетрацианоквинодиметан, молекулярные цепочки, критическая температура Пайерлса.

**Область исследований:** структурный Пайерлский переход в квазиодномерных (К1М) органических кристаллах.

**Цель диссертации:** моделирование структурного перехода Пайерлского типа в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, с целью уточнения некоторых физических параметров.

**Задачи работы:** применение более полной физической модели для исследования перехода металл-диэлектрик в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>; численное моделирование спектра фононов и оператора поляризации; расчет критической температуры Пайерлса.

**Научная новизна и оригинальность:** впервые была использована более полная физическая модель для исследования Пайерлского перехода в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Представлены результаты моделирования спектра фононов в двухмерном и трёхмерном приближениях. Для TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> эти расчёты проводились впервые.

**Решенная научная задача** состоит в более подробном описании перехода металл-диэлектрик Пайерлского типа в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>; численном моделировании спектра фононов и уточнении некоторых параметров для вышеупомянутых соединений.

**Теоретическая значимость и прикладная ценность работы:** представлено новое, более полное исследование перехода металл-диэлектрик в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, и показано, что это переходы Пайерлского типа. Проведено численное моделирование ренормированных спектров фононов, которые будут использованы в последующих расчетах термоэлектрических коэффициентов для данных кристаллов. Рассчитана температура Пайерлского перехода. Уточнены значения некоторых параметров для кристаллов TTT(TCNQ)<sub>2</sub> и TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Полученные результаты внедрены в рамках международного проекта FP7 №. 308768 при моделировании кристаллов TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

## LISTA ABREVIERILOR

- PA – poliacetilenă  
PANI – polianilină  
Ppy – polipirol  
PPV – poli-fenil-venilenă  
PEDOT – poli(3,4 - etilendioxitiofenă)  
CSA – acid camforsulfonic  
TOS – toluensulfonat  
PSS – polistiren sulfonat  
DMSO – dimetilsulfoxid  
EG – ethylene glycol  
SiC – carbură de siliciu  
CDW – fluctuații ale densității de sarcină  
CO – sarcină ordonată  
DM – izolator Dimer-Mott  
Pc – phthalocyanine  
TTF-TCNQ- tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane (cristal organic)  
TTT(TCNQ)<sub>2</sub> – tetratietetracene-tetracyanoquinodimetan (cristal organic)  
TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> – tetratietetracene iodide (cristal organic)  
TMTSF – tetramethylselenafulvalene (compus organic)  
Q1D – cvasiunidimensional  
1D – unidimensional  
2D – bidimensional  
3D – tridimensional  
 $T_p$  – temperatura de tranziție Peierls



## INTRODUCERE

### Actualitatea temei și importanța problemei abordate

Această lucrare este dedicată studiului tranziției metal-dielectric de tip Peierls în anumite cristale organice cvasiunidimensionale (Q1D). Alegerea temei de cercetare a fost determinată de interesul sporit al comunității științifice și ingineresti pentru aplicațiile termoelectrice ale materialelor organice. Compușii organici prezintă proprietăți mai diverse și deseori neobișnuite comparativ cu materialele anorganice, cunoscute până în prezent. A fost demonstrat teoretic, că printre aceste materiale sunt, care manifestă proprietăți termoelectrice de perspectivă. Printre cele mai studiate materiale organice cvasiunidimensionale se enumeră cele de TTF-TCNQ,  $TTT_2I_3$  și  $TTT(TCNQ)_2$ . Actualmente, multe laboratoare desfășoară cercetări intense în domeniul proprietăților termoelectrice ale diferitor compuși. Materialele termoelectrice eficiente ar permite elaborarea dispozitivelor de conversie a căldurii în energie electrică la un randament mai înalt. Unul dintre avantajele acestei tehnologii este că reutilizarea căldurii pierdute (nefolosite) în rezultatul activității umane ar putea nu numai de a refolosi o parte din această energie, dar și de a reduce volumul de căldură eliminată în mediul ambiant, contribuind la preântâmpinarea efectului de încălzire globală. Materialele organice sunt foarte promițătoare și pentru fabricarea sistemelor de răcire și refrigeratoarelor (fără a folosi compresoarele), la fel și a condiționerelor. Elaborarea de noi materiale termoelectrice eficiente este o perspectivă atât economică cât și ecologică.

La moment nu se cunosc toți parametrii fizici ai acestor cristale. Din acest considerent, este necesar de a lărgi numărul de cercetări atât teoretice cât și experimentale, și prin compararea rezultatelor, de a preciza valorile anumitor parametri.

### Scopul principal al lucrării

Scopul principal urmărit în această lucrare este de a modela tranzițiile structurale Peierls în cristalele organice Q1D de TTF-TCNQ,  $TTT(TCNQ)_2$  și  $TTT_2I_3$ , în scopul determinării unor parametri fizici din comparația valorilor teoretice ale temperaturii critice Peierls cu cele experimentale și de a determina spectrul renormat al fononilor acustici.

### Obiectivele principale

1. Analiza detaliată a cercetărilor experimentale și teoretice realizate până în prezent asupra tranziției Peierls.
2. Aplicarea unui model fizic mai complet al cristalelor organice Q1D de TTF-TCNQ,  $TTT(TCNQ)_2$  și  $TTT_2I_3$ , care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-

fononică, de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare, pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în aceste materiale.

3. Deducerea ecuației de dispersie și a operatorului de polarizare în aproximația fazelor aleatorii pentru cristalele organice Q1D de tip  $n$  și de tip  $p$  în modelul 2D și 3D al cristalului.
4. Modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și a operatorului de polarizare și determinarea temperaturii critice Peierls.
5. Analiza rezultatelor obținute în mod teoretic și elaborarea anumitor recomandări pentru realizarea experimentală.

### **Metodologia cercetării științifice**

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost implementate următoarele modele teoretice și metode de analiză:

1. A fost aplicată aproximația electronilor puternic legați pentru determinarea spectrului energetic al purtătorilor de sarcină.
2. A fost aplicat Hamiltonianul de interacțiune electron-fononică 2D și 3D, care ține cont de două mecanisme principale de interacțiune: de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
3. Au fost aplicate metodele diagramelor Feynman și funcțiilor Green pentru a deduce ecuația de dispersie pentru spectrul renormat al fononilor și expresia operatorului de polarizare.
4. A fost utilizat pachetul de calcul Wolfram Mathematica pentru analiza și modelarea numerică a ecuațiilor și expresiilor obținute analitic.

### **Noutatea științifică a lucrării**

1. Pentru prima dată a fost aplicat un model fizic mai complet, care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică, de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
2. Pentru prima dată a fost studiată tranziția Peierls în mod teoretic în cristalele organice de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ .
3. Pentru prima dată a fost considerată interacțiunea dinamică a golurilor de conducție cu defectele rețelei în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ .

**Problema științifică soluționată** constă în descrierea mai completă a tranziției metal-dielectric de tip Peierls în cristalele de  $\text{TTF-TCNQ}$ ,  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ , modelarea numerică a

spectrului renormat al fononilor acustici și precizarea anumitor parametri pentru materialele organice menționate.

### **Rezultate științifice principale înaintate spre susținere**

1. A fost explicată tranziția structurală Peierls în cristalele de TTF-TCNQ,  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ , fiind aplicat un model fizic al cristalului mai complet, care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
2. Au fost deduse expresiile analitice pentru ecuația de dispersie și pentru operatorul de polarizare în aproximația fazelor aleatorii prin metodele diagramelor Feynman și a funcțiilor Green.
3. Au fost efectuate modelări numerice ale spectrului renormat al fononilor în aproximațiile 1D, 2D și 3D a cristalului.
4. A fost determinată temperatura critică Peierls pentru cristalele menționate anterior.

### **Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării**

În teză este prezentat un studiu nou, mai complet al tranziției metal-dielectric în cristalele organice Q1D de TTF-TCNQ,  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  și s-a demonstrat, că tranziția este de tip Peierls. Sunt calculate spectrele renormate ale fononilor acustici în cristalele menționate, care vor fi utilizate ulterior la cercetarea proprietăților termoelectrice ale acestor cristale. Este determinată temperatura de tranziție Peierls. Sunt precizate valorile unor parametri ai cristalelor de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ , care sunt implementate în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768.

### **Aprobarea rezultatelor obținute**

Principalele rezultate științifice au fost prezentate la următoarele conferințe:

1. 9<sup>th</sup> International Conference on Phys. and Adv. Mater., „**ICPAM-9**”, *Iași, România, 20-23 September, 2012.*
2. Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., „**ICTEI 2012**”, *Chișinău, 2012.*
3. Intern. Conf. Mat. Scien. and Cond. Matter Phys., Abstract. – 2012. – ASM, *Chișinău, Moldova.*
4. Conferința Studenților și Masteranzilor USM „Științe naturale, exacte și ingineresti”, *Chișinău, 25-26 septembrie 2012, USM.*

5. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 8-10 decembrie 2011, UTM.*
6. Conf. Științifică “Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacități”, Științe naturale și exacte, *Chișinău 2011 – USM.*
7. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 15-17 noiembrie 2012, UTM.*
8. Conferința Studenților și Masteranzilor USM „Științe naturale, exacte și ingineresti”, *Chișinău, 26-28 septembrie 2013, USM.*
9. Conferința Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor și Colaboratorilor UTM, *Chișinău, 22 noiembrie 2013.*
10. Abstr. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Phys. and Adv. Mater., „**ICPAM-10**”, *Iași, România, 22-26 September 2014.*
11. The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, *Chișinău, 16–19 September 2014.*
12. The 8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science, *Chișinău, Moldova, 22-25 octombrie 2014.*
13. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 20 octombrie 2014, UTM.*
14. Conferința Studenților și Masteranzilor USM „Științe naturale, exacte și ingineresti”, *Chișinău, 10-11 noiembrie 2014, USM.*
15. The 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., „**ICTEI – 2015**”, *Chișinău, 20 – 23 mai 2015.*
16. Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME) – 2015, *Chișinău, 2015.*
17. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 27 noiembrie 2015, UTM.*
18. Conferința Științifică Internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Universitatea de Stat din Cahul “Bogdan Petriceicu Hașdeu”, *Cahul, 7 iunie 2016.*
19. The 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP-2016), *Chișinău, 11-14 Septembrie 2016.*
20. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, UTM, *Chișinău, 2016.*

## Publicații

În total pe subiectul tezei au fost realizate 27 publicații (9 articole în reviste de specialitate și 18 comunicări la conferințe). 3 articole și 1 rezumat sunt publicate fără coautori.

## Volumul și structura tezei

Teza constă din Introducere, trei capitole și concluzii generale. Bibliografia conține 201 referințe.

Volumul tezei este de 123 pagini. Teza conține 99 figuri.

## Cuvinte-cheie

Tranziția Peierls, cristale organice cvasiunidimensionale, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane, lanțuri moleculare, temperatura critică Peierls.

## Conținutul tezei

În Capitolul 1 sunt analizate cele mai recente cercetări teoretice și experimentale asupra tranziției Peierls în diferiți compuși chimici, menționând legătura lor cu posibile aplicații termoelectrice.

În Capitolul 2 sunt obținute ecuațiile de dispersie pentru spectrul renormat al fononilor și expresiile analitice pentru operatorul de polarizare în modelul fizic 2D și 3D al cristalelor organice Q1D de TTF-TCNQ și TTT(TCNQ)<sub>2</sub> de tip  $n$ . Pentru a deduce ecuația de dispersie a fononilor a fost aplicată metoda funcțiilor Green dependente de temperatură și metoda diagramelor Feynman. Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green fononică au fost sumate diagramele ce conțin 0, 1, 2 ... $\infty$  lanțuri închise de două funcții Green electronice, care aduc contribuția cea mai importantă. Pentru o descriere mai completă a modelului fizic al cristalului, au fost considerate două mecanisme mai importante de interacțiune electron-fononică. Una este de tipul potențialului de deformare, iar cea de-a doua este de tipul polaronului. Raportul amplitudinilor celor două interacțiuni în direcțiile  $x$ ,  $y$  și  $z$  este caracterizat de parametrii  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , și  $\gamma_3$ , respectiv. Iar raportul dintre energia de transfer în direcțiile transversale  $y$  și  $z$  a lanțurilor conductive la energia de transfer în lungul lanțurilor conductive, în direcția  $x$  este determinat de parametrii  $d_1$  și  $d_2$ . Temperatura de tranziție Peierls în modelul 1D al cristalului a fost determinată din spectrul renormat al fononilor. În aproximația 2D, operatorul de polarizare ca funcție de temperatură a fost calculat pentru diferite valori ale parametrului  $d_1$ . Pentru o descriere mai detaliată și mai realistă, a fost aplicat modelul fizic 3D al cristalelor organice de TTF-TCNQ și TTT(TCNQ)<sub>2</sub> de tip  $n$ . Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură a fost calculat în aproximația fazelor aleatorii

pentru diferite valori ale parametrilor  $d_1$  și  $d_2$ . A fost determinată temperatura de tranziție Peierls  $T_p$ . A fost demonstrat, că cu creșterea parametrilor  $d_1$  și  $d_2$  temperatura Peierls discrește și la anumite valori tranziția Peierls nu are loc. Astfel, tranziția Peierls are loc numai în cristale cu proprietăți cvasiunidimensionale pronunțate. De asemenea, a fost analizat comportamentul tranziției structurale Peierls când concentrația purtătorilor de sarcină variază. S-a stabilit că cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, valoarea lui  $T_p$  se micșorează și invers.

În Capitolul 3 este realizată modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și a operatorului de polarizare pentru cristalul organic cvasiunidimensional de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip  $p$ . Pentru a studia tranziția Peierls, este aplicată metoda funcțiilor Green retardate dependente de temperatură. Analizele mai detaliate au arătat, că Hamiltonianul din expresia utilizată anterior în modelările numerice pentru cristalele de tip  $n$ , nu poate explica scăderea bruscă a conductivității electrice pentru temperaturi mai joase de  $T_{max} = 35$  K, chiar și atunci când variem parametrii cristalului și luăm în considerație doar un singur mecanism de interacțiune. În acest caz, este necesar de a lua în considerație și interacțiunea dinamică a purtătorilor de sarcină cu defectele de structură a rețelei cristaline. Interacțiunea statică va da contribuție la spectrul renormat al golurilor. Defectele de structură în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  sunt create datorită coeficienților de dilatare diferiți ai lanțurilor de TTT și de iod. Din modelările numerice efectuate de noi, s-a stabilit că tranziția Peierls în acest cristal începe la  $T = 35$  K și se finisează la  $T = 19$  K, când ar trebui să apară o nouă superstructură. La momentul actual, astfel de experimente cu raze X, care ar scoate în evidență această suterstructură, încă nu au fost realizate. Ar fi interesant de verificat experimental concluziile noastre.

# 1. FENOMENUL TRANZIȚIEI PEIERLS ÎN MATERIALE ORGANICE ȘI ANORGANICE.

## 1.1. Materiale organice de perspectivă pentru termoelectricitate.

În ultimii ani se observă un interes sporit pentru cercetarea materialelor organice Q1D, acestea fiind materiale cu proprietăți mult mai diverse și adesea neobișnuite. De asemenea, ele se evidențiază ca materiale de perspectivă pentru aplicații în dispozitive electronice. A fost demonstrat teoretic (vezi [1 - 4] și referințele de acolo), că după optimizarea parametrilor, astfel de cristale pot avea proprietăți termoelectrice mult mai bune comparativ cu materialele anorganice cunoscute până în prezent. Costul lor scăzut, securitatea ecologică în utilizarea acestor tehnologii și procesul tehnologic relativ ieftin, sunt doar unele dintre avantajele în utilizarea acestor materiale. Din acest motiv, ele prezintă un interes deosebit pentru cercetare.

Compușii Q1D sunt caracterizați printr-o direcție prioritară de aranjare a moleculelor. Cel mai des, aceste materiale sunt compuse din molecule organice simetrice plate aranjate în coloane lineare (vezi Fig. 1.1).

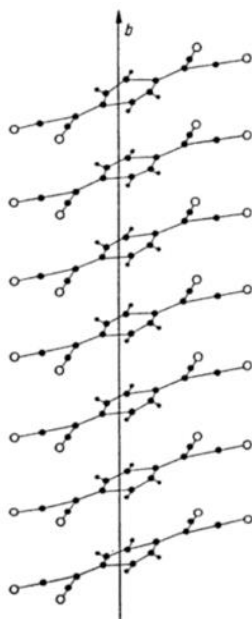


Fig. 1.1. Aranjarea lineară a moleculelor de tetracyanoquinodimethane (TCNQ) de-a lungul axei principale.

Aranjamentul linear, la fel ca distanța considerabilă dintre coloanele adiacente, conduc la aceea că prevalează interacțiunile în direcția axei coloanelor, în timp ce interacțiunile pe direcția perpendiculară pot fi neglijate în prima aproximație. Cea mai accentuată caracteristică a

compușilor Q1D este anizotropia puternică a proprietăților lor fizice (electrice, optice, mecanice și magnetice).

De asemenea, interesul sporit pentru anumite materiale organice Q1D se datorează conductivității electrice ridicate. Pentru o bună parte din compușii acestei categorii este caracteristic faptul că starea metalică se manifestă la temperaturi de ordinul  $T = 300$  K. O altă particularitate este existența tranziției de fază, care include o tranziție metal-dielectric la temperaturi joase, în general de ordinul a câtorva zeci de grade K. Alte efecte caracteristice sistemelor cvasiunidimensionale sunt distribuția periodică a densității de sarcină și de spin.

Cercetările asupra conductorilor organici au marcat o dezvoltare intensă începând cu anii 1960, atunci când s-au descoperit moleculele de TCNQ (tetracyanoquinodimethane) [5]. Apoi în 1970 au fost descoperite moleculele de TTF (tetrathiofulvalene) [6].

În anul 1973 a fost sintetizat primul metal organic cvasiunidimensional stabil la temperatura camerei, TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane) cu banda de conducție parțial plină [7, 8]. Se căuta de a realiza tranziția în starea supraconductoare la descreșterea temperaturii, dar s-a obținut tranziția în starea dielectrică. Aceasta a fost prima confirmare experimentală a tranziției Peierls, un fenomen răspândit pe larg în sistemele cvasiunidimensionale.

Cristalul de TTF-TCNQ este format din lanțuri segregate de molecule de TCNQ și TTF, orientate de-a lungul axei  $b$ , așa cum este arătat în figura 1.2.

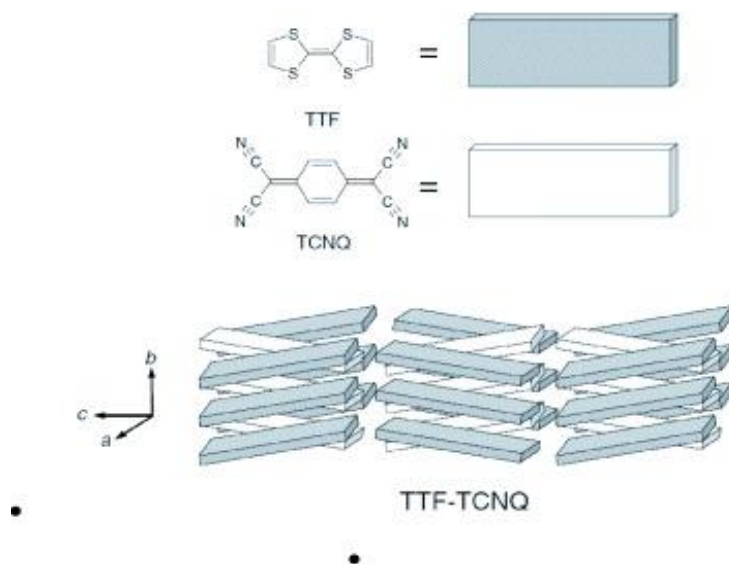


Fig. 1.2. Structura moleculelor de TTF și TCNQ și structura cristalului de TTF-TCNQ.

Constantele rețelei sunt  $a = 12.30$  Å,  $b = 3.82$  Å și  $c = 18.47$  Å, unde  $b$  este în direcția lanțurilor. Moleculele de TCNQ sunt acceptori puternici, iar cele de TTF sunt donori. Rata de transfer a



electronilor de la o moleculă de TTF la o moleculă de TCNQ este de 0.59, astfel că cristalul este de valență mixtă. Conductivitatea electronică în lanțurile de TCNQ este cu mult mai mare decât conductivitatea de goluri în lanțurile de 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. Deși conductivitatea electrică  $\sigma$  a compusului TTF-TCNQ în direcția lanțurilor este relativ mare, coeficientul Seebeck  $S$  este întotdeauna foarte mic. Pentru starea de monocristal au fost raportate  $\sigma \sim 300 - 500 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S \sim 28 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300 \text{ K}$  [9 – 11]. În cristalele TTF – TCNQ, conform datelor experimentale, conductivitatea termică  $\kappa$  la temperatura camerei constituie  $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [12]. Conform acestor parametri se obține pentru parametrul termoelectric de calitate  $ZT = (0.7 - 1.1) \cdot 10^{-2}$  la  $T = 300 \text{ K}$ .

Întrucât cristalele de TTF-TCNQ sunt foarte fragile, măsurătorile experimentale se efectuează cu o precizie destul de mică. Din acest considerent, măsurătorile experimentale au fost realizate în pulbere comprimată, fapt care a condus la obținerea unor valori destul de mici pentru  $\sigma$  și  $S$ . Astfel,  $\sigma \sim 6.62 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S \sim -18 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300 \text{ K}$  [13]. Aceste rezultate se datorează faptului că în pulbere este minimă probabilitatea formării căilor de percolare cu aranjarea cristalelor în direcție longitudinală. Majoritatea cristalitelor se aranjează în straturi paralele și se manifestă conductivitatea prin salturi în direcția transversală a lanțurilor moleculare. Acesta a fost primul cristal molecular folosit pentru a arăta un comportament metalic până la  $\sim 60 \text{ K}$ , sub care se prezintă o serie de tranziții de fază din stare cu conductivitate metalică în izolator [14, 15].

Un alt compus complex cu transfer de sarcină, de tip  $n$ , cu perspectivă pentru aplicații termoelectrice este  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ . Structura lui internă este pronunțat cvasiunidimensională, cu stive izolate din cationi TTT și anioni TCNQ (Fig. 1.3).

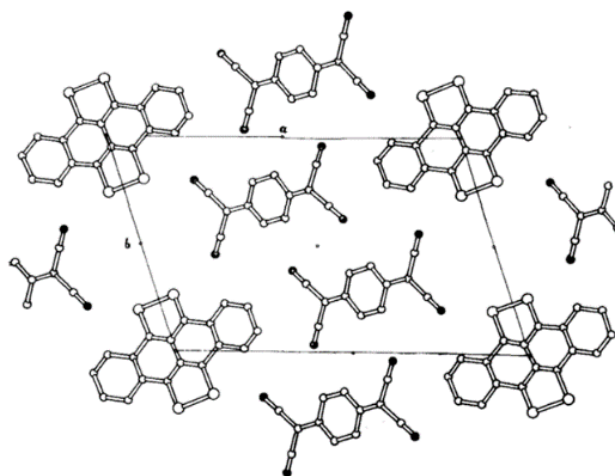


Fig. 1.3. Structura cristalină în proiecție pe direcția firelor moleculare (c) [16].

Constantele rețelei sunt:  $c = 3.75 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.97 \text{ \AA}$  și  $a = 19.15 \text{ \AA}$  pentru direcțiile  $x$ ,  $y$  și  $z$  [16]. Notăm că axa  $x$  este orientată paralel cu lanțurile de TCNQ, în direcția  $c$ . Transportul de sarcină este asigurat mai mult prin lanțurile de TCNQ. Energia de transfer a unui electron dintre cele mai apropiate molecule de TCNQ în direcția  $x$  este  $w_1 = 0.125 \text{ eV}$ . În direcțiile transversale,  $w_2$  și  $w_3$  sunt mici și transportul se efectuează prin mecanismul de salturi. Concentrația stoichiometrică a electronilor în cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  a fost estimată la  $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Distanțele interplanare TCNQ – TCNQ și TTT – TTT sunt de  $3.18 \text{ \AA}$  și respectiv de  $3.52 \text{ \AA}$ .

În cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  cu concentrație stoichiometrică, conductivitatea electrică variază în intervalul  $20 - 160 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [16], în dependență de puritatea cristalului. S-a demonstrat teoretic că există posibilitatea de optimizare a proprietăților termoelectrice prin creșterea concentrației electronilor și prin purificarea cristalului. În cristalele cu puritate ridicată și concentrația electronilor de două ori mai mare decât cea stoichiometrică  $\sigma \sim 6.5 \cdot 10^3 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $S \sim -160 \text{ \mu V/K}$  și  $\kappa \sim 6.6 \text{ W/mK}$ . În acest caz factorul termoelectric de putere este  $P \sim 16.8 \cdot 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ , adică, de patru ori mai mare decât în  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , iar  $ZT \sim 0.75$  la  $T = 300 \text{ K}$  [17].

În Fig. 1.4 [16], este prezentată conductivitatea electrică, măsurată prin metoda microundelor, fără contact, care, la frecvența  $10^{10} \text{ Hz}$  variază în intervalul: de la  $20 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  până la  $160 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  la temperatura camerei. Conductivitatea electrică măsurată prin contact în pulbere presată variază între  $0.5 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  –  $1 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [18]. Se observă o creștere a conductivității electrice odată cu scăderea temperaturii

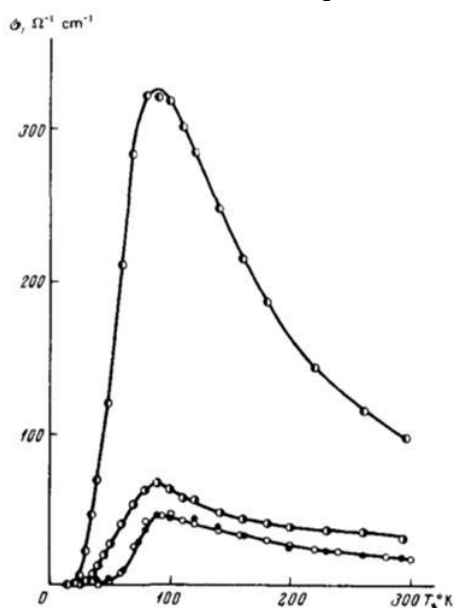


Fig. 1.4. Conductivitatea electrică măsurată prin metoda microundelor în patru mostre de cristale de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [16].

până la  $T \sim 90 \text{ K}$ , după care comportamentul metalic dispare și cristalul suferă o tranziție Peierls în starea de izolator la  $T \sim 35 \text{ K}$  în cristalele mai pure [19].

Printre materialele cu perspectivă pentru termoelectricitate se enumeră și cristalele organice Q1D de tetrathiotetracene - iodide,  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . Aceste materiale de tip  $p$  au structură internă ortorombică, care constă din lanțuri de molecule plane de tetrathiotetracena amplasate paralel la distanța de  $3.32 \text{ \AA}$  și din ioni de iod. Constantele rețelei cristaline sunt  $a = 18.40 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.96 \text{ \AA}$  și

$c = 18.32 \text{ \AA}$  (Fig. 1.5). Compusul dat are valență mixtă: două molecule de TTT donează un electron lanțului format de ionii de iod  $I_3^-$ . Numai lanțurile de TTT posedă conductivitate electrică, iar purtătorii de sarcină sunt golurile. Pe direcția firelor de TTT au fost obținute următoarele rezultate experimentale:  $\sigma = 800 - 10^4 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S \approx 36 - 40 \text{ \mu V/K}$  [20, 21] pentru cristalele sintetizate din fază gazoasă, cu grad sporit de puritate. În cazul cristalelor sintetizate din soluții, puritatea materialului este mai joasă și împrăștierea golurilor pe impurități duce la diminuarea conductivității electrice. Astfel, s-au obținut:  $\sigma = 1000 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  și  $S \approx 45 \text{ \mu V/K}$  la temperatura camerei [22].

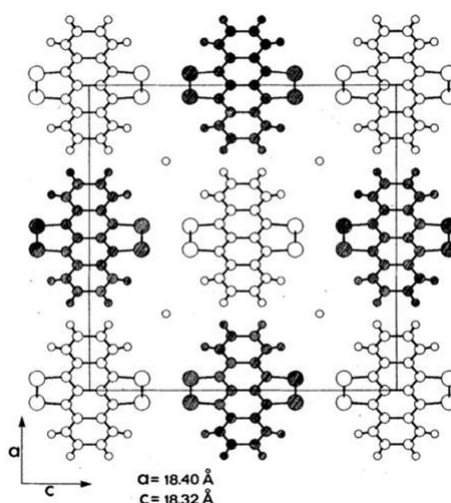


Fig.1.5. Structura internă a cristalului de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  în proiecție pe direcția (010) [20].

Alte materiale organice cu aplicații promițătoare pentru termoelectricitate sunt polimerii conductori. Dintre toate tipurile de polimeri conductori se evidențiază trei categorii care prezintă interes pentru aplicații termoelectrice: a) polimerii cu conductivitate înaltă, b) compușii polimerici semiconductori obținuți din soluții și c) structurile moleculare avansate obținute prin proceduri de derivare și design inovativ. Polimerii cu conductivitate înaltă sunt considerați ca fiind cele mai eficiente materiale termoelectrice. Proprietățile lor termoelectrice sunt determinate direct de condițiile de procesare și de metodele de sinteză. Compușii polimerici semiconductori obținuți din soluții prezintă interes pentru termoelectricitate întrucât proprietățile lor pot fi optimizate prin diferite tehnici de dopare.

Polimerii conjugați constituie o clasă specială de materiale organice a căror capacitate de a conduce sarcina electrică provine în mod unic de la conjugarea orbitalilor  $\pi$ . Aceste materiale sunt în general semiconductori și pot fi transformați în conductori sau chiar metale prin dopaj corespunzător. La finele anilor 1970 a fost descoperită conductivitatea electrică de tip metalic în

straturile subțiri de poliacetilenă dopată puternic [23, 24]. În caz general, polimerii conjugați posedă flexibilitate mecanică înaltă, reversibilitate de dopaj excepțională și o conductivitate electrică satisfăcătoare de-a lungul structurii principale. Însă, materialele polimerice sunt adeseori neomogene, din cauza coexistenței regiunilor non-cristaline și cristaline, stratificarea în stive este dificil de controlat iar distribuția în masa moleculelor este largă. Pentru a depăși aceste impedimente sunt elaborate diferite scheme de sinteză.

În cazul polimerilor conjugați, sunt recunoscute două mecanisme de bază ale dopajului chimic și electrochimic. Primul mecanism este bazat pe reacțiile redox, unde electronii sunt transferați între lanțurile polimerice și moleculele de dopaj (în dopaj chimic) sau între lanțurile polimerice și electrozi (în cazul dopajului electrochimic). Cel de-al doilea mecanism se bazează pe reacția bază-acid, care presupune adăugarea anionilor la coloanele polimerice fără variația numărului de electroni.

Transportul electric în polimerii conjugați este realizat de către polaroni și bipolaroni, cvasi-particule care apar în rezultatul interacțiunii electronilor (sau golurilor) cu vibrațiile moleculare. Printre tehnicile de detectare a polaronilor și bipolaronilor sunt: tehnicile rezonanței electronice de spin, spectroscopia în domeniile violet-vizibil și infraroșu apropiat, spectroscopia Raman. Transportul polaronilor și bipolaronilor în polimerii conjugați este realizat prin salturi cuantice între stările localizate, iar mecanismul de transport depinde de gradul de ordine (de cristalinitate), de morfologia materialului, de gradul de dopare și de modul de aranjare și împachetare a moleculelor. În această ordine de idei, mobilitatea purtătorilor de sarcină poate fi utilizată ca un indicator al gradului de delocalizare a polaronilor și bipolaronilor. În primul rând, structura electronică este determinată de aranjarea structurală a moleculelor. Atât conductivitatea electrică cât și coeficientul Seebeck sunt în dependență directă de mobilitatea purtătorilor de sarcină. Din acest punct de vedere, proprietățile termoelectrice sunt determinate nu doar de concentrația purtătorilor de sarcină și structura chimică a monomerilor, dar și de aranjamentul spațial al moleculelor din care este compus materialul.

La fel ca în cazul materialelor anorganice, transportul termic în polimerii conductori este realizat atât de către fononi cât și de către purtătorii de sarcină electrică. Totuși, în cazul polimerilor conjugați, legea Wiedemann – Franz este adeseori violată, din cauza prezenței cuplajului puternic dintre purtătorii de sarcină și rețeaua cristalină. Mai mult ca atât, din cauza conductivității electrice reduse a polimerilor, contribuția electronilor la transportul termic este cu mult mai mică decât contribuția fononică. În consecință, conductivitatea termică a polimerilor conjugați este predominant fononică. Ca exemplu, la variația conductivității electrice a mostrelor de PA (poliacetilenă), PANI (polianilină), și PPy (polipirol) cu trei ordine de mărime, conductivitatea

termică totală variază doar foarte puțin, între  $0.1 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  și  $1.0 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [25]. Cu toate că aceste rezultate sunt suficiente și satisfăcătoare pentru aplicații termoelectrice, sunt necesare investigații suplimentare în ce privește conductivitatea termică a polimerilor conjugați. Se presupune că acest parametru este sensibil la condițiile de sinteză și structura moleculară. Din investigațiile recente rezultă că conductivitatea termică a straturilor subțiri sau firelor de polimer este direct determinată de gradul de cristalinitate, de alinierea lanțurilor polimerice și de prezența interfețelor interne și externe [26, 27]. Datorită influenței puternice a conductivității termice asupra parametrului termoelectric de calitate al materialului,  $ZT$ , sunt necesare investigații suplimentare asupra transportului termic în polimerii conjugați.

În cazul materialelor termoelectrice anorganice, este bine cunoscut faptul că dopajul puternic al semiconductorilor (cu concentrația purtătorilor de sarcină între  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  și  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) asigură îmbunătățirea semnificativă a performanțelor termoelectrice. În polimerii conjugați, această situație rămâne a fi nedeterminată. Conform investigațiilor recente, îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale polimerilor conjugați poate fi realizată prin ajustarea concentrației purtătorilor de sarcină, aplicând dopajul corespunzător, fie cu impurități donoare, fie cu impurități acceptoare, în dependență de tipul materialului. Prin doparea diferitor compuși cum ar fi : poliacetilenă (PA), polipirol (PPy), PANI (polianilină), poli(3,4 – etilendioxitiofena) (PEDOT), politiofenă (PTh), poli-fenilen-venilenă (PPV), policarbazoli, poli(3-hexitiofenă-2,5-diol) și poli[2-metox-5-(2-ethylhexilox)-p-fenilen-venilenă], (Fig.1.6), au fost obținute rezultate semnificative. Spre exemplu, prin doparea straturilor subțiri de poliacetilenă cu  $\text{FeCl}_3$  s-a obținut o valoare maximă de  $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru conductivitatea electrică în direcție longitudinală la  $T = 220\text{K}$  [28] și o valoare de  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru conductivitatea electrică în direcție transversală. Prin doparea cu iod (concentrația iodului de 28 %) a PA se obține  $\sigma \sim 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [29] și  $S \sim 120 \mu\text{V/K}$  în cazul când concentrația iodului este de  $\sim 0.8 \%$  [30]. În [31] a fost determinată conductivitatea termică a straturilor subțiri, care s-a dovedit a fi destul de joasă,  $\kappa = 0.21 \text{ W/mK}$  în cazul izomerilor *cis* și  $\kappa = 0.38 \text{ W/mK}$  pentru izomerii *trans*.

Pentru polipirol dopat cu *p*-toluensulfonat de argint, s-au obținut următoarele rezultate:  $\sigma = 8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru concentrații scăzute ale dopantului și  $\sigma = 26 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pentru concentrații ridicate ale dopantului. Coeficientul Seebeck,  $S \sim 5 \mu\text{V/K}$  la  $T = 200 \text{ K}$ , și  $S \sim 7.2 \mu\text{V/K}$  la  $T = 300 \text{ K}$  în straturile subțiri dopate moderat [31].

În anul 1997 a fost raportată o valoare destul de înaltă a conductivității electrice în compusul de polianilină (PANI). Valoarea acesteia constituie  $\sigma = 268 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  la  $T = 135 \text{ K}$  în straturile subțiri dopate cu 60% de acid camforsulfonic (CSA) [32]. În cazul straturilor subțiri întinse sub tensiune mecanică, conductivitatea electrică,  $\sigma = 583 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  la  $T = 215 \text{ K}$ . Conductivitatea

termică a compusului PANI-CSA este de 0.67 W/m·K în direcție longitudinală planului subțire și 0.2 W/m·K în direcție perpendiculară. În urma acestor rezultate,  $ZT \sim 0.001$  [33].

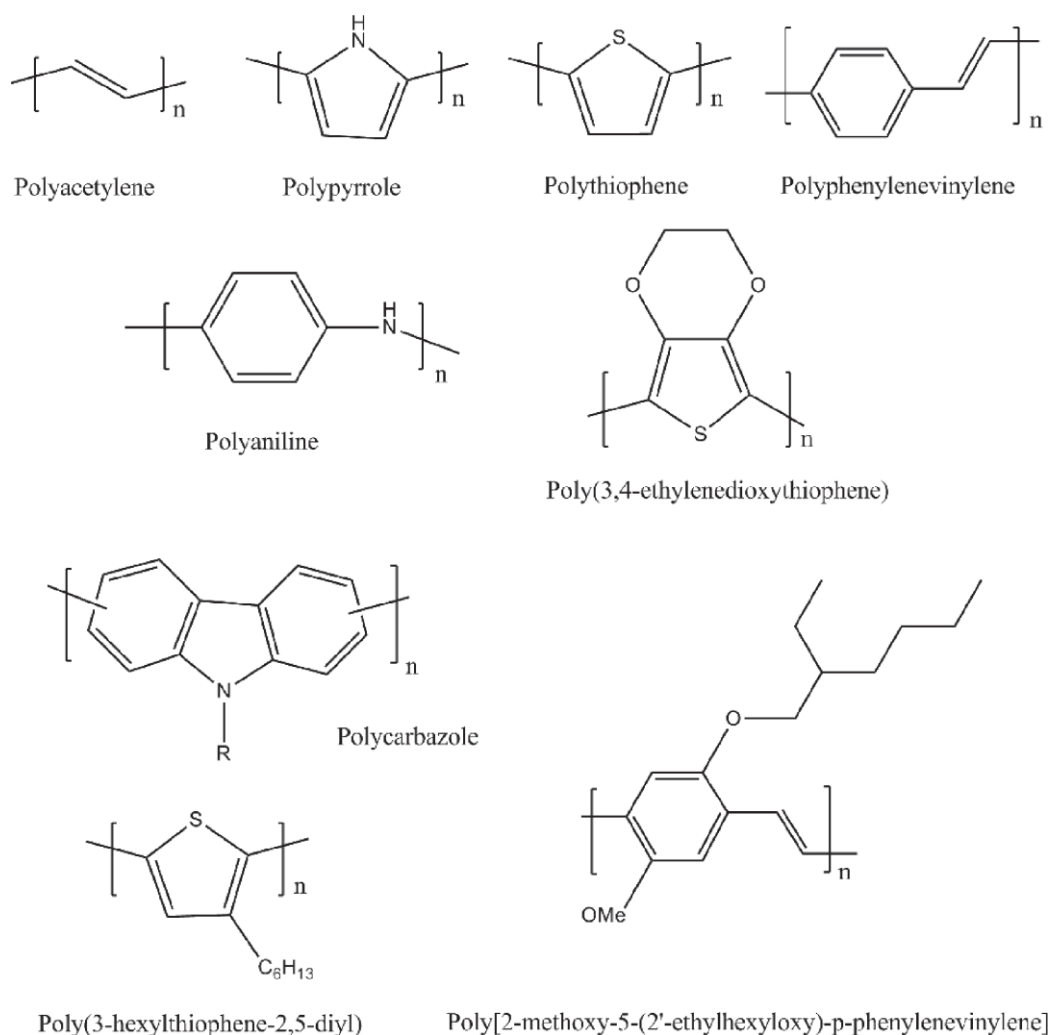


Fig. 1.6. Structura chimică a unor polimeri conjugați [51].

Poli(3,4 – etilendioxitiofena) emulsificată cu toluensulfonat (TOS) sau cu polistiren-sulfonat(PSS) prezintă conductivitate înaltă și stabilitate în mediu. Datorită proprietăților sale, PEDOT include o serie de domenii în care își are aplicativitatea, cum ar fi: fotovoltaica [34], senzorii [35], diode emițătoare de lumină [36], tranzistoare cu peliculă subțire [37] etc. Conductivitatea electrică a straturilor de PEDOT: PSS este anizotropică, însă poate fi îmbunătățită prin tratarea cu diferite soluții organice și anorganice, cât și prin doparea cu o serie de solvenți cum ar fi: DMSO (dimethyl sulfoxide) [38], EG (ethylene glycol) [39], tratamentul acid [40] cu HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Monstrele insolubile de PEDOT dopate cu tosilat (tosylate) [41], pregătite prin metode chimice de polymerizare posedă conductivitate electrică mult mai înaltă (până la 1000

$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) și spre deosebire de PEDOT: PSS sunt parțial cristaline. Straturile subțiri de PEDOT: PSS cu conductivitate electrică înaltă, tratate cu solvenți hidrofilici (etilen-glicol (EG) sau DMSO) au proprietăți termoelectrice semnificative, cu  $ZT \sim 0.42$  la  $T = 300$  K [42]. Factorul de putere în rezultatul dopării cu DMSO atinge valoarea  $P = 4.78 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  [43].

Există diferite metode de reducere a compusului PEDOT, cum ar fi: reducerea electrochimică în condiții de potențial constant [44, 45], reducerea prin anihilarea sarcinii electrice cu suprimare în tranzistorii electrochimici [46], eliminarea ionilor indusă de diferiți solvenți [47] și expunerea la agenți activi cum ar fi TDAE [48] și formiat de amoniu [49].

Concluzionăm că ajustarea concentrației purtătorilor de sarcină este o metodă eficientă pentru a îmbunătăți proprietățile termoelectrice a polimerilor conjugați.

Polimerii de coordonare la fel pot fi considerați ca polimeri în care periodicitatea se referă la complexe de coordonare. Încă din anul 1960, polimerii de coordonare au fost studiați pe larg în luminiscentă, optica nelineară, magnetism, conductivitatea electrică, aranjarea moleculară etc. Cu toate acestea, cercetările privind proprietățile termoelectrice sunt mult mai restrânse decât în polimerii conjugați tradiționali [50].

În anul 2012, un grup de cercetători (grupul Zhu) au prezentat rezultate foarte bune, prin care se arată că polimerii de coordonare pot fi materiale de perspectivă pentru aplicații în termoelectricitate [51]. În lucrarea prezentată de acest grup a fost arătat că proprietățile termoelectrice a poly[ $A_x(\text{M-ett})$ ] ce conțin  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$  sunt mult mai bune comparativ cu cele ale polimerilor de tetraalchilamoniu (tetraalkylammonium). Polimerii Poly[ $K_x(\text{Ni-ett})$ ] manifestă performanțe remarcabile, printre care: conductivitatea electrică a acestora este mai mare de  $63 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  la  $T = 440$  K, valoarea coeficientului Seebeck se găsește în intervalul de la  $-50 \mu\text{V/K}$  până la  $-200 \mu\text{V/K}$  și își mărește valoarea odată cu mărirea temperaturii, conductivitatea termică înregistrează o valoare mai mică de  $0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Ca rezultat, pentru parametrul termoelectric de calitate  $ZT$  au fost obținute valori între 0.1 în poly[ $\text{Na}_x(\text{Ni-ett})$ ] și 0.2 în poly[ $\text{K}_x(\text{Ni-ett})$ ] la temperatura de 400 K, demonstrând că ultimul material este cel mai eficient material organic de tip- $n$  cu aplicații pentru termoelectricitate. Recent, același grup de cercetători au fabricat cu succes un dispozitiv termoelectric flexibil prin imprimarea straturilor suport cu soluții compozite din pulbere de poly[ $A_x(\text{M-ett})$ ] [52].

Polimerii conductivi pot fi priviți ca un sistem complex cu structuri ierarhice, de la structurile chimice la nivel molecular, până la lanțuri polimerice cu diferite formațiuni la scară nano, și până la structuri ale materialelor la scară micro și mai sus. De asemenea, trebuie de menționat că proprietățile polimerilor conductori (spre exemplu: densitatea, capacitatea de căldură etc.) și structurile lor electronice pot fi modificate prin dopaj corespunzător.

În ultimii ani au fost înregistrate progrese semnificative în domeniul termoelectricității bazate pe polimerii conductivi, incluzând materiale, dispozitive și lucrări teoretice. [47, 53, 54, 55].

Pentru o eficiență mai mare a acestor materiale, ar trebui de combinat sinteza lor cu caracteristicile de structură și coerența măsurărilor.

De asemenea, proprietățile termoelectrice ale materialelor organice pot fi îmbunătățite semnificativ prin adăugarea unei faze organice secundare [56]. Se utilizează o metodă specifică de fabricare a nanocompozitelor polimerice prin încorporarea nanofirelor PEDOT în PEDOT –ul gazdă. Noul material a demonstrat o îmbunătățire a factorului de putere, care s-a dovedit a fi de 9 ori mai mare comparativ cu proba de control. Performanțele termoelectrice excepționale au rezultat din efectul sinergetic al percolării nanofirelor și schimbării concentrației purtătorilor de sarcină în polimerii gazdă. Valoarea  $ZT$  estimată în hibridii polimerici poate crește până la 0.44 la temperatura de 300 K. Dispozitivele termoelectrice au fost demonstrate la fel prin utilizarea nanofirelor PEDOT/ nanocompozitelor PEDOT ca ramuri de tip  $p$  și pelicule de grafen dopate cu azot ca ramuri de tip  $n$ . Puterea de ieșire este mai mare de  $\sim 0.5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$  la  $\Delta T = 10.1 \text{ K}$ . Aceste rezultate deschid un nou traseu în proiectarea și fabricarea materialelor organice și dispozitivelor termoelectrice de o eficiență înaltă.

Pe lângă materialele organice care prezintă un interes aparte pentru cercetare în ultimii ani, se înregistrează rezultate destul de bune și în rândul materialelor anorganice. În Ref. [57] a fost cercetat efectul nanoparticulelor de carbură de siliciu (SiC) asupra proprietăților termoelectrice de  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.676}\text{Ge}_{0.3}\text{Bi}_{0.024}$ . Creșterea concentrației nanoparticulelor de carbură de siliciu reduce sistematic conductivitatea electrică de la  $431 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pentru proba curată până la  $370 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pentru proba cu 1.5 wt.% SiC la 773 K, în timp ce coeficientul Seebeck crește de la  $-202 \mu\text{V K}^{-1}$  până la  $-215 \mu\text{V K}^{-1}$  la 773 K. Deși SiC are conductivitate termică ridicată, adăugările sale suplimentare ar putea scădea cu succes conductivitatea termică a rețelei de la  $3.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  până la  $2.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  la 323 K, probabil prin adăugarea mai multor interfețe. Într-un final, coeficientul termoelectric de calitate a atins valoarea maximă de 0.75 la 773 K pentru proba ce conține 0.5 wt.% de SiC.

În cercetările efectuate în [58] au fost investigate microstructura și proprietățile de transport a materialelor termoelectrice de tip  $p$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , ca funcție de timpul de măcinare. Aliajele de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  au fost fabricate prin aliere mecanică a bucăților elementare de bismut, antimoniu, și telur. Aceasta a fost urmată de sintetizarea cu plasmă scânteie la 673 K. Duritatea micro-Vickers (98.7 Hv) a fost îmbunătățită considerabil în proba de 90 de minute. Cea mai mică conductivitate termică a rețelei ( $0.63 \text{ W/mK}$ ) s-a obținut pentru proba de 90 de minute, o valoare puțin mai mică



decât minimumul total al conductivității termice ( $0.872 \pm 0.5$  W/mK la 300 K), datorită împrăștierii puternice a fononilor și a purtătorilor de sarcină, din cauza caracterului complet aleatoriu al distribuției structurii granulare fine în probele masive. Maximumul coeficientului termoelectric de calitate ( $ZT = 0.98 \pm 0.5$  la 300 K) a fost obținut pentru proba de 90 de minute datorită valorii superioare a factorului său de putere.

În special, în sistemele Q1D au fost găsite experimental diferite tipuri de tranziții de fază, care au declanșat numeroase lucrări teoretice [59, 60]. Printre exemplele tipice sunt familiile de  $TM_2X$  [61, 62] și  $DCNQI_2X$  [63], a căror structuri electronice sunt cvasiunidimensionale din cauza naturii de împachetare în lanț a moleculelor planare de TM/DCNQI și a formei anizotrope a moleculelor orbitale.

Referitor la compușii de DI- $DCNQI_2Ag$  [64, 65], care formal erau considerați ca fiind un sistem tipic, s-a presupus că faza ordonată mai jos de  $T < 220$  K ar putea fi o stare complexă mixtă de sarcină ordonată (CO) și izolator dimer-Mott (DM) [66, 67].

Un interes deosebit prezintă și compușii de  $TMTTF_2X$  [68 - 70], unde  $X$  este un ion anorganic, datorită structurii Q1D pronunțate.

În prezent, s-au sintetizat mulți compuși organici cvasiunidimensionali fără dimerizare, unde există o tranziție CO, cum ar fi (*o*-DMTTF) $_2Br$  [71] și (EDT-TTF-CONMe $_2$ ) $_2X$  [ $X = AsF_6$  și Br] [72, 73]. Pe de altă parte, materialele cunoscute până în prezent ca compuși ce prezintă o tranziție de spin Peierls, MEM-(TCNQ) $_2$  and (BCPTTF) $_2X$  ( $X = PF_6, AsF_6$ ) [74–76], ar putea fi revăzute cu noi încercări. În (EDO-TTF) $_2PF_6$  [77], se observă o tranziție de fază puternică de ordinul întâi care nu este explicată teoretic. Este necesar de a face comparații sistematice.

Cuplajul sarcină-spin apare mult mai direct în unele sisteme moleculare cvasiunidimensionale, unde moleculele conțin și spin localizat și purtători de sarcină. Un exemplu tipic este găsit în compușii de phthalocyanine (Pc) cum ar fi TPP[Fe(Pc)(CN) $_2$ ] $_2$  [78], unde observațiile unei magnet-rezistențe mari au atras foarte mult interesul cercetătorilor [79].

Un alt exemplu interesant poate fi (Per) $_2M(mnt)_2$  ( $M = Ni, Pd, Pt, Fe$ ) [80], unde spinii localizați pe  $M(mnt)_2$  și purtătorii de sarcină de pe lanțurile de perylene interacționează unele cu altele; de fapt, rezultatele indicate de susceptibilitatea magnetică sugerează un cuplaj puternic între stările de spin Peierls și fluctuațiile densității de sarcină [81].

Materialele Q1D prezintă interes deosebit și pentru cercetarea altor efecte [82].

## 1.2. Tranziția Peierls în materiale anorganice.

În anul 1955 savantul Rudolf Peierls a prezis în mod teoretic tranziția care astăzi îi poartă numele [83]. În conformitate cu aceasta, rețeaua cristalină strict unidimensională, formată din ioni

cu un electron de conducție pentru fiecare ion, este instabilă la temperaturi joase. Datorită interacțiunii electronilor de conducție cu oscilațiile rețelei cristaline (cu fononii acustici), este energetic mai convenabil ca rețeaua uniformă să se deformeze și constanta rețelei să se dubleze (are loc dimerizarea rețelei cristaline). La dimerizare energia mecanică a rețelei crește. Dar interacțiunea electron-fononică duce la renormarea spectrului electronic și micșorarea energiei sistemului de electroni. În anumite condiții, micșorarea energiei sistemului de electroni, poate să prevaleze creșterea energiei rețelei, și atunci pentru sistemul întreg este energetic favorabil să treacă în starea dimerizată cu energie totală mai mică. Însă, aceasta duce la apariția unei benzi interzise de energie exact deasupra energiei Fermi (Fig.1.7 b). Ca rezultat, cristalul care până la dimerizare era metal, după dimerizare devine izolator. Factorul care duce la dimerizare este

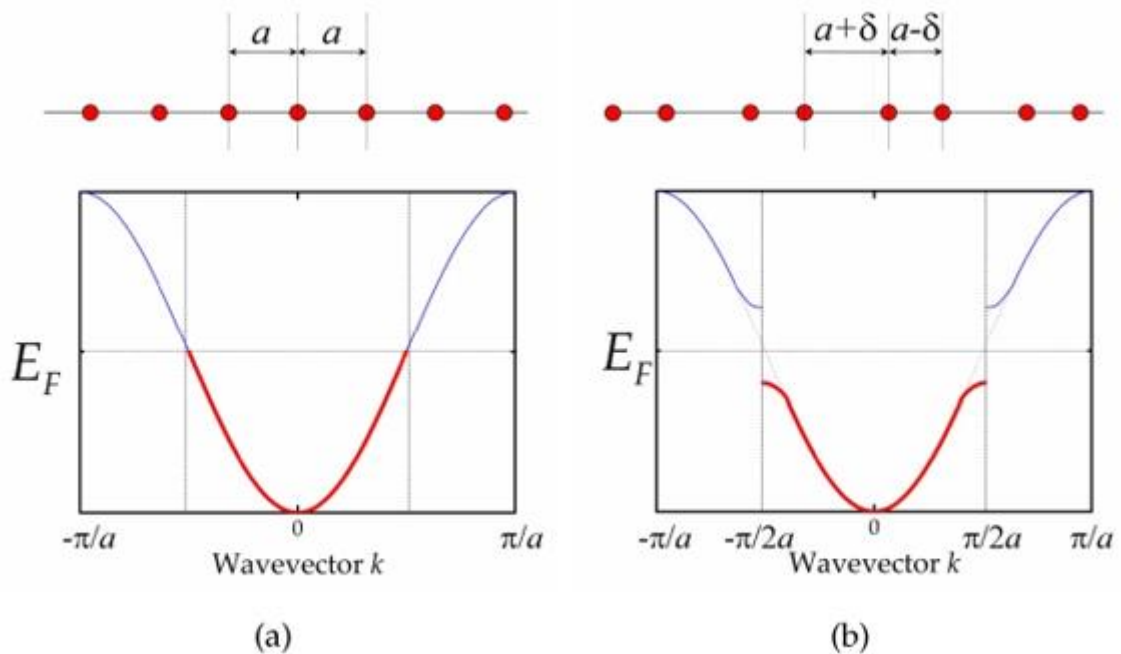


Fig.1.7. Distorsiunea Peierls a unui conductor unidimensional.

micșorarea temperaturii. Astfel, la o anumită temperatură cristalul unidimensional metalic trebuie să treacă în starea de izolator. Temperatura de tranziție se numește temperatura critică Peierls  $T_p$ .

Chiar dacă interacțiunea Coulombiană electron-electron este neglijată, starea ordonată Peierls este afectată de fluctuațiile cuantice și de fluctuațiile termice [84, 85].

Fenomenul tranziției Peierls în sisteme electronice cvasiunidimensionale, precum organice la fel și anorganice, a fost studiată în multe lucrări [ vezi 86 - 90 și referințele de acolo].

În anul 1977 Nai-Phuan Ong and Pierre Monceau au descoperit proprietăți de transport neobișnuite în materialele de  $NbSe_3$ , care au fost sintetizate mai înainte de către Alain Meerschaut și Jean Rouxel. Măsurătorile prin difracție cu raze X și măsurătorile cu rezonanță magnetică nucleară au confirmat că mișcarea purtătorilor de sarcină era însoțită de fluctuațiile densității de

sarcină (CDW). La fel, fluctuații ale densității de sarcină au fost observate în conductorii anorganici cum ar fi:  $\text{TaSe}_3$ ,  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ ,  $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{TaS}_3$  și  $\text{ZrTe}_3$ .

Materialele de tip  $\text{NbSe}_3$  se cristalizează în fâșii de-a lungul lanțurilor, în direcția axei  $b$ , fâșiile fiind paralele la planul  $(b, c)$ . Cristalele de  $\text{NbSe}_3$  au o lungime de câțiva mm (sau chiar cm), o grosime de-a lungul axei  $c$  de 10-50  $\mu\text{m}$  și grosimea de câțiva micrometri. Structura cristalului este monoclinică. Constantele rețelei cristaline la temperatura camerei sunt:  $a = 10.006 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.478 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.626 \text{ \AA}$  [91, 92]. În celula unitară se găsesc trei tipuri de lanțuri (vezi Fig. 1.8) [93]: lanțurile cu împerecheri puternice de Se-Se (cu distanța dintre Se-Se de 2.37  $\text{Å}$ ), se numesc lanțuri III; cele cu împerecheri intermediare (distanța dintre Se-Se de 2.49  $\text{Å}$ ), sunt lanțuri I; și cele cu legături mai slabe (distanța dintre Se-Se de 2.91  $\text{Å}$ , triunghiul lanțului fiind aproape echilateral) sunt lanțuri II.

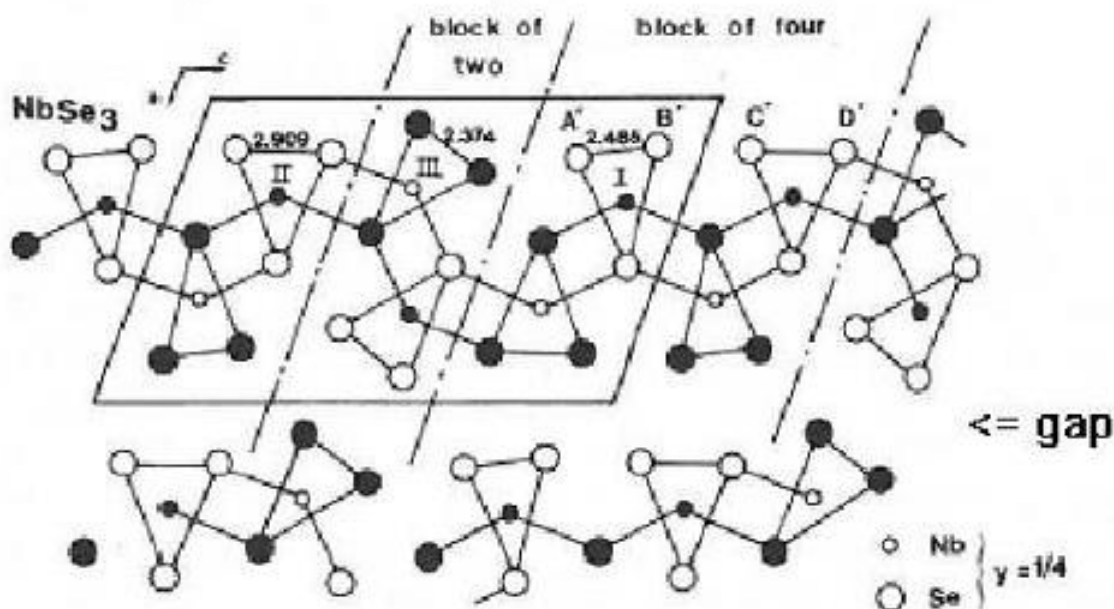


Fig. 1.8. Proiectarea structurii de  $\text{NbSe}_3$  de-a lungul axei  $b$  monoclinice, cu celula elementară monoclinică [93].

În cristalul  $\text{NbSe}_3$  au loc două tranziții succesive Peierls, la  $T_{P1} = 144 \text{ K}$  și  $T_{P2} = 59 \text{ K}$  [94] cu vectorii de undă  $Q_1 = (0, 0.241b^*, 0)$  și respectiv  $Q_2 = (0.5, 0.260b^*, 0.5)$  [95]. Multe experimente au arătat că fluctuațiile (unde) densității de sarcină  $Q_1$  afectează mai mult atomii de Nb ai lanțului III, iar CDW  $Q_2$  afectează aceiași atomi ai lanțului I.

Lanțurile prismatice trigonale de  $\text{NbSe}_6$ , cu cele mai puternice împerecheri de Se-Se (lanțuri de tipul III în  $\text{NbSe}_3$ ), de asemenea formează o parte din structura compusului de  $\text{FeNb}_3\text{Se}_{10}$  [96, 97]. Al doilea tip de lanțuri este un lanț dublu a marginii octaedrului comun de seleniu în jurul fierului și nobiului, distribuite aleatoriu în lanț. O tranziție metal-dielectric are loc la  $T_c \approx 140 \text{ K}$

cu un vector de undă ușor dependent de temperatură:  $Q = (0, 0.270, 0)$  lângă 140 K și cu  $Q = (0, 0.258, 0)$  lângă 6 K [98]. Fluctuațiile densității de sarcină (CDWs) în  $\text{FeNb}_3\text{Se}_{10}$  sunt asemănătoare cu fluctuațiile densității de sarcină superioare în  $\text{NbSe}_3$ , fapt care indică că CDWs sunt legate cu tipul de lanțuri III.

Un alt material anorganic cercetat este cel de  $\text{TaS}_3$ , a cărui sinteză se împarte în două tipuri: primul cu celula elementară monoclinică (m- $\text{TaS}_3$ ) și cel de-al doilea cu celula elementară ortorombică (o- $\text{TaS}_3$ ). Ca și în materialele anorganice de  $\text{NbSe}_3$ , în cristalul m- $\text{TaS}_3$  există trei tipuri de lanțuri, care pot fi identificate ca lanțurile I, II și III, două dintre ele având o distanță mică S-S, (de 2.068 Å și respectiv de 2.105 Å), iar cel de-al treilea având o distanță mult mai mare de 2.83 Å. Constantele rețelei cristaline sunt:  $a = 9.515$  Å,  $b = 3.3412$  Å,  $c = 14.912$  Å. În aceste materiale au loc două CDWs independente, cea mai înaltă la  $T_{P1} = 240$  K cu vectorul de undă  $Q_1 = (0, 0.253, 0)$  și cea mai joasă la  $T_{P2} = 160$  K cu vectorul de undă  $Q_2 = (0, 0.247, 0)$ . Starea de bază la temperaturi joase este starea de semiconductor.

Structura ortorombică, o- $\text{TaS}_3$ , este încă necunoscută. Constantele rețelei cristaline sunt foarte mari în direcțiile

perpendiculare comparativ cu dimensiunile acesteia în lungul lanțului-axa  $c$ , și anume:  $a = 36.804$  Å,  $b = 15.173$  Å,  $c = 3.34$  Å. Prin compararea celulelor elementare a ambelor tipuri de  $\text{TaS}_3$ , se observă că  $b_{\text{mono}} \approx c_{\text{orto}}$ . În figura 1.9 este reprezentată orientarea relativă a două celule elementare [99].

În o- $\text{TaS}_3$  are loc o singură tranziție de fază la  $T_0 = 215$  K [100], cu un vector de undă dependent

de temperatură; componentele sale mai jos de  $T_0$  sunt  $[0.5a^*, (0.125 - \varepsilon)b^*, 0.255c^*]$  [101].

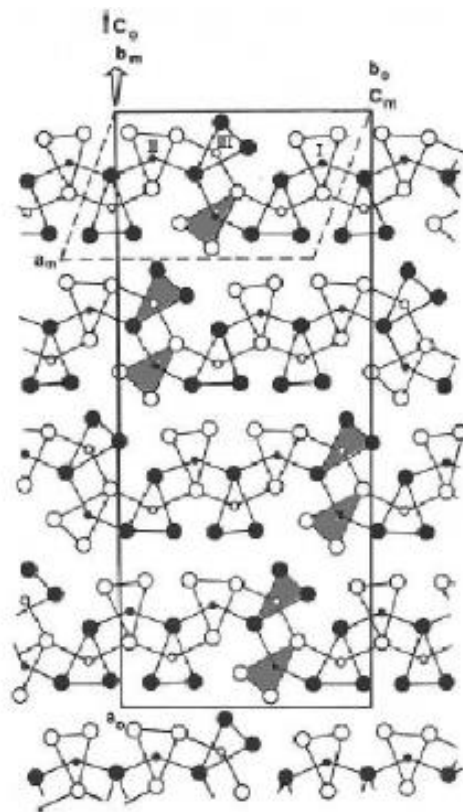


Fig. 1.9. Celulele elementare a cristalului ortorombic și monoclinic de  $\text{TaS}_3$ . Direcția lanțului  $b_m$  și  $c_o$  sunt perpendiculare pe figură [99].

Primul studiu sincrotron cu raze X asupra cristalului o-TaS<sub>3</sub> a arătat o divizare a vectorilor de undă a CDW între 130 K și 50 K, cu coexistența unei fluctuații a densității de sarcină incomensurabilă cu  $q_c = 0.252c^*$  și a unei fluctuații a densității de sarcină comensurabilă cu  $q_c = 0.250c^*$  [102].

Cristalul de NbS<sub>3</sub>, de asemenea există sub forma mai multor polytipuri. NbS<sub>3</sub> (tipul I) prezintă un tip de lanțuri în celula elementară cu o împerechere (S)<sup>2-</sup>. Simetria cristalului este triclinică [103] cu parametrii rețelei cristaline:  $a = 4.963 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.037 + 3.693 = 7.063 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.144 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.17^\circ$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ . Dimerizarea are loc de-a lungul lanțului, în lungul axei  $b$ , cu o alternanță dintre distanța mică între Nb-Nb (3.037 Å) și distanța mare dintre Nb-Nb (3.693 Å). Aceasta are ca rezultat o stare semiconductoare cu o energie de activare de 0.44 eV.

Al doilea polytip de NbS<sub>3</sub> (numit tipul II) a fost găsit în [104, 105] cu o celulă monoclinică cu parametrii :  $a' = 2a$ ,  $b' = b/2$ ,  $c' = 2c$ ,  $\beta' = \beta$ , opt lanțuri care formează celula elementară. Rezistivitatea la temperatura camerei, fără dimerizare în lungul lanțului, axa- $b$ , este de aproximativ  $8 \times 10^{-2} \text{ \Omega cm}$  (comparativ cu 80  $\text{\Omega cm}$  pentru NbS<sub>3</sub> de tipul I). În cristalul NbS<sub>3</sub> de tipul II, au fost observate două fluctuații ale densităților de sarcină pe diferite lanțuri, care au loc la temperaturi diferite, una la 340 K, cu vectorul de undă  $Q_1 = (0.5a^*, 0.298b^*, 0)$  și cea de-a doua la o temperatură mult mai înaltă, cu vectorul de undă  $Q_2 = (0.5a^*, 0.352b^*, 0)$  respectiv, însă care nu a fost posibil de măsurat din cauza descompunerii cristalului [105].

Cu toate acestea pot exista mai multe polytipuri ai cristalului de NbS<sub>3</sub>. În lucrarea [106] a fost raportată o fluctuație a densității de sarcină (recunoscută de proprietățile de transport nelineare) la temperatura  $T_P = 150 \text{ K}$ . Intercreșterea diferitor faze poate să apară și într-un singur fir; astfel două seturi de curbe nelineare au fost raportate în lucrarea [107], una la o temperatură mai joasă de 360 K și alta la o temperatură mai mică de 150 K.

În cristalul de tip ZrTe<sub>3</sub> este prezent un singur tip de lanț în celula elementară. ZrTe<sub>3</sub> se cristalizează într-o structură monoclinică cu lanțurile paralel axei  $b$ . Măsurătorile rezistivității arată o anomalie din cauza unei tranziții la o temperatură  $T_P = 63 \text{ K}$ , dar numai în lungul direcțiilor  $a$  și  $c$  [108].

Tranziția Peierls a fost observată și în alte cristale anorganice cum ar fi: (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I, (NbSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I și (NbSe<sub>4</sub>)<sub>10</sub>I<sub>3</sub>. Aceste materiale suferă o tranziție Peierls la  $T_P = 263 \text{ K}$  [109], la  $T_P = 210 \text{ K}$  [110] și  $T_P = 285 \text{ K}$  [111] respectiv, cu proprietăți de transport nelineare mai jos de  $T_P$ . Pe de altă parte (NbSe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>I prezintă o tranziție structurală ferodenaturată la  $T_C = 274 \text{ K}$  [112-114].

La fel o tranziție structurală a fost observată în cristalul de tip Nb<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>, la o temperatură de aproximativ 110 K [115].

Un exemplu prototip de sisteme cvasiunidimensionale (1D) reprezintă nanofirele de indiu (In) pe suprafața de Si(111) [116-118]. În acest compus s-au făcut încercări de a studia tranziția metal-dielectric [119]. Fiecare fir de In constă din două lanțuri zigzag ai atomilor de In (Fig. 1.10 [117].)

Mai jos de  $\sim 120$  K, acest sistem cvasi-1D este supus unei tranziții de fază reversibile, inițial de la o structură  $4 \times 1$  la una  $4 \times 2$ , mai apoi la o structură  $8 \times 2$  [116, 120], arătând o perioadă de dublare atât paralelă cât și perpendiculară pe firele de In. Această tranziție structurală de fază  $(4 \times 1) \rightarrow (8 \times 2)$  este însoțită de o tranziție metal-dielectric [116, 121, 122]. Pentru explicarea acestei tranziții metal-dielectric a fost propus mecanismul fluctuațiilor densității de sarcină cauzat de instabilitatea Peierls [116, 121 – 123, 124]. Se remarcă faptul că formarea fluctuațiilor densității de sarcină invocă un cuplaj puternic între vibrațiile rețelei cristaline și electroni lângă nivelul Fermi  $E_F$ , cu impulsul Fermi  $2k_F = \pi/a_x$  ( $a_x$ : constanta rețelei  $4 \times 1$  în lungul firelor de In) [116, 125]. Se credea că dimerizarea Peierls rezultantă apare pe fiecare lanț, și cele două lanțuri dimerizate interacționează între ele în continuare, ducând la un model de lanț Peierls cuplat dublu-dimerizat [126] (vezi Fig. 1.11).

În ceea ce privește tranziția de fază a sistemului In / Si (111) există încă unele probleme nerezolvate. Deși este bine stabilit că modelul structural al fazei  $8 \times 2$  este constituit de blocul construcției de bază al In "hexagon" [vezi partea dreaptă a Fig. 1.10], mecanismul microscopic de formare al hexagonului rămâne încă neclar. Nu se cunoaște sigur dacă acesta este condus de dimerizarea Peierls în două lanțuri [116 - 126] sau printr-o distorsiune de forfecare în care lanțurile vecine sunt deplasate în direcții opuse [127]. Recent, s-a raportat și faptul că atât interacțiunile

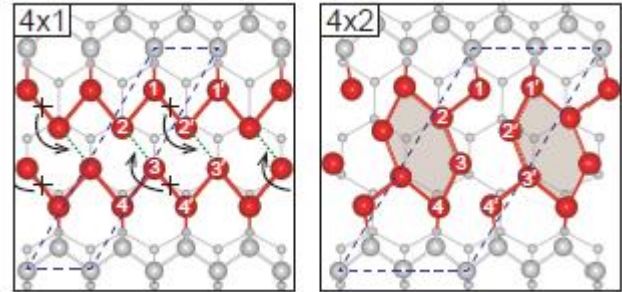


Fig. 1.10. Structurile optimizate  $4 \times 1$  (panoul din stânga) și  $4 \times 2$  (panoul din dreapta). Cercurile închise și gri reprezintă atomii de In și Si, respectiv. Pentru distincție, atomii de Si mai jos de lanțurile de In sunt desenați cu cercuri mici. Fiecare celulă elementară este indicată prin linie punctată [117].

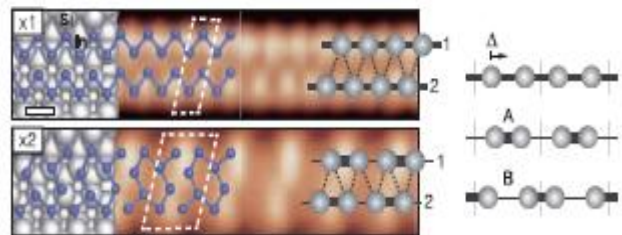


Fig. 1.11. Imaginile structurilor  $4 \times 1$  și  $4 \times 2$ , obținute prin scanarea cu microscopul de tunel împreună cu suprapunerea modelului de lanț Peierls cuplat dublu-dimerizat [126]: Schema a două faze dimerizate, A (cu o deplasare pozitivă  $\Delta$ ) și B (cu o deplasare negativă  $\Delta$ ) a unui singur lanț Peierls este de asemenea prezentată în partea dreaptă.

covalente cât și interacțiunile van der Waals (vdW) între cele două lanțuri joacă roluri importante în formarea hexagoanelor în In [128]. Mai mult decât atât, ordinul tranziției de fază a fost controversat, fie că aparține primului ordin [129-131] sau este tranziție de fază de ordinul doi [127, 132 - 134]. Conform teoriei câmpului molecular [125], fluctuațiile densității de sarcină pot fi clasificate ca tranziții de fază de ordinul doi. Cu toate acestea, experimentele microscopiei cu tunel de scanare existente au ajuns la concluzii conflictuale între tranzițiile de fază de ordinul întâi [129] și cele de ordinul doi [133, 134]. Toate aceste controverse denotă faptul că originea tranziției de fază în sistemul In/Si(111) nu este înțeleasă complet.

### 1.3. Tranziția Peierls în materiale organice cvasiunidimensionale. Spectrul renormat al fononilor.

Primul material organic cvasiunidimensional stabil la temperatura camerei, TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane) cu banda de conducție parțial plină, a fost realizat la începutul anilor 1970. Cristalele de TTF-TCNQ sunt cele mai studiate materiale organice Q1D cu conductibilitate electrică înaltă [135]. Structura acestui cristal este descrisă mai sus (vezi Fig. 1.2). În materiale de tip TTF-TCNQ au loc câteva tranziții de fază (tranziții Peierls) la  $T_H = 54$  K,  $T_M = 49$  K și  $T_L = 38$  K [14, 15].

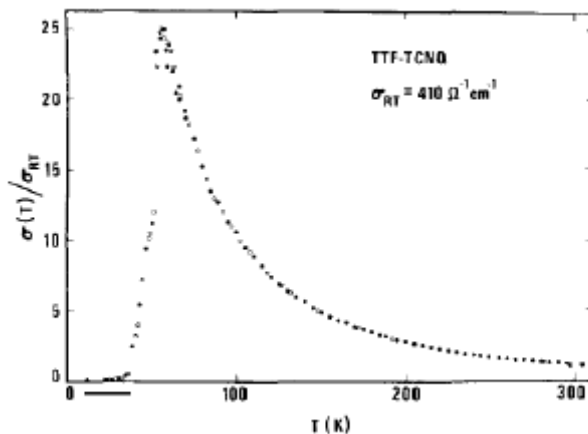


Fig. 1.12. Conductivitatea electrică în lungul lanțurilor de TTF-TCNQ [11].

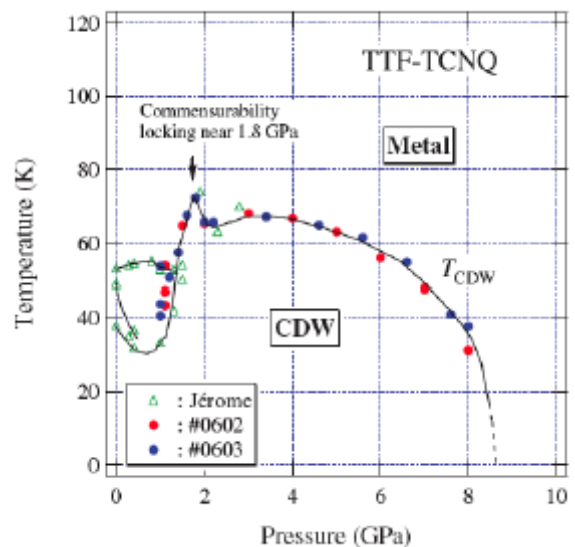


Fig. 1.13. Variația temperaturii critice Peierls ca funcție de presiune în TTF-TCNQ [136, 137].

Conductivitatea electrică în lanțurile de TTF-TCNQ atinge un maxim pronunțat la temperatura  $T_P = 59$  K, sub care sistemul (mai exact lanțurile de TCNQ) suferă o tranziție metal-dielectric [11] (Fig. 1.12).

Cristalele organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ au fost unii dintre compușii asupra cărora s-a aplicat un interval larg de presiune pentru a studia comportamentul tranziției structurale Peierls [136, 137] (Fig. 1.13).

De asemenea, au fost efectuate cercetări asupra peliculelor subțiri de TTF-TCNQ [138] crescute prin depunere fizică de vapori pe substraturile de SrLaGaO<sub>4</sub>(1 0 0), SrLaAlO<sub>4</sub>(1 0 0), MgF<sub>2</sub>(0 0 1), MgF<sub>2</sub>(1 0 0), MgO(1 0 0), Si(1 0 0)/SiO<sub>2</sub>, α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 1 2 0) și NaCl(1 0 0). Pentru a determina alinierea relativă a planurilor cristalografice de TTF-TCNQ cu respectarea substratului de suprafață, a fost efectuată difractometria cu raze X. Morfologia filmelor subțiri de TTF-TCNQ a fost studiată prin scanarea cu microscop electronic. Din măsurările conductivității electrice a fost determinată temperatura de tranziție Peierls a filmelor subțiri sub influența mai multor factori critici. În special, a fost demonstrat că grosimea filmului de TTF-TCNQ și a materialului de substrat nu provoacă schimbări semnificative ale temperaturii de tranziție Peierls, în timp ce densitatea defectelor în filmele subțiri, introduse în timpul procesului de evaporare, sunt factori care conduc la o schimbare notabilă a temperaturii critice Peierls.

La sfârșitul anilor 1970 au apărut primele descoperiri referitor la compusul TMTSF-DMTCNQ

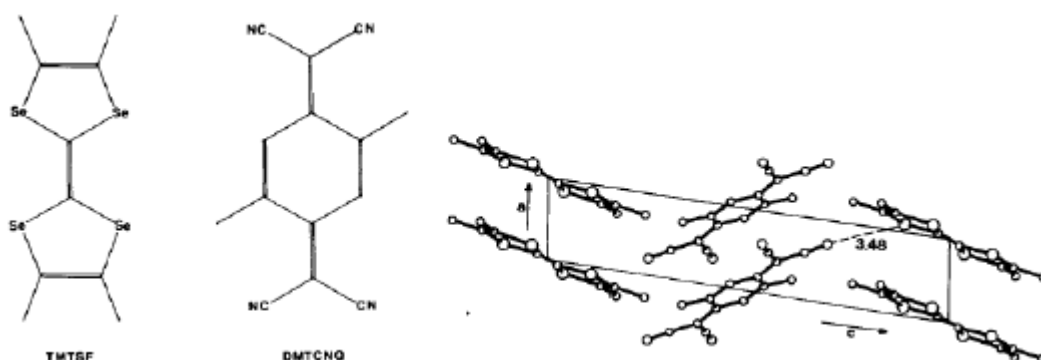


Fig. 1.14. Moleculele donoare (TMTSF) și moleculele acceptoare (DMTCNQ) (în partea stângă); structura cristalului de TMTSF-DMTCNQ (în partea dreaptă) [139].

[139, 140] bazat pe moleculele donoare de TMTSF (tetramethylselenafulvalene) [141]. Structura cristalului constă din stive plane de TMTSF și DMTCNQ (Fig. 1.14). Rata de transfer a electronilor de la o moleculă de TMTSF la o moleculă de DMTCNQ este  $\rho = 0.5$ , rezultat determinat din măsurătorile efectuate cu raze - X. Proprietățile electronice ale compusului de TMTSF-DMTCNQ sunt dominate de proprietățile stivelor de TMTSF. La temperatura camerei, conductivitatea electrică longitudinală are un caracter metalic pronunțat. Această stare se păstrează la scăderea temperaturii, până la aproximativ 40 K, când are loc o tranziție bruscă metal-dielectric.



Caracterul tranziției Peierls a fost confirmat prin experimente cu raze X (împrăștierea difuză cu raze X) [142].

Totuși, conform datelor raportate experimental [143], această stare de izolator este destul de sensibilă la presiune și, la presiuni mai mari de 13 kbar, este suprimată (Fig. 1.15). În consecință are loc stabilizarea unei stări cu conductivitate metalică înaltă chiar și la temperaturi joase. În aceste condiții, cristalul de TMTSF – DMTCNQ se poziționează ca fiind primul metal organic cu conductivitate electrică înaltă la temperaturi mai joase decât temperatura heliului lichid.

Un alt material organic este cel de  $TseT_2Cl$ . Structura acestui cristal este prezentată în Fig. 1.16 [144]. Din cauza simetriei tetragonale, sunt doar două tipuri de interacțiuni intermoleculare: interacțiunea longitudinală în direcția  $c$  și interacțiunea transversală în lungul axei  $a$ . Mulți autori, din cauza anomaliei susceptibilității magnetice și căldurii specifice [145, 146], au interpretat tranziția la temperatura  $T_P = 26$  K, ca fiind tranziție de tip Peierls, deși acest lucru nu se poate afirma cu certitudine. Delhaes și coautorii săi au interpretat proprietățile care se manifestă mai jos de temperatura de 26 K ca o stare semimetalică care rezultă din imperfecțiunea suprafeței Fermi cvasiunidimensională [147]. Cristalul de  $TseT_2Cl$  poate fi considerat ca un material, ce poate fi plasat la limita dintre un metal unidimensional și un metal tridimensional.

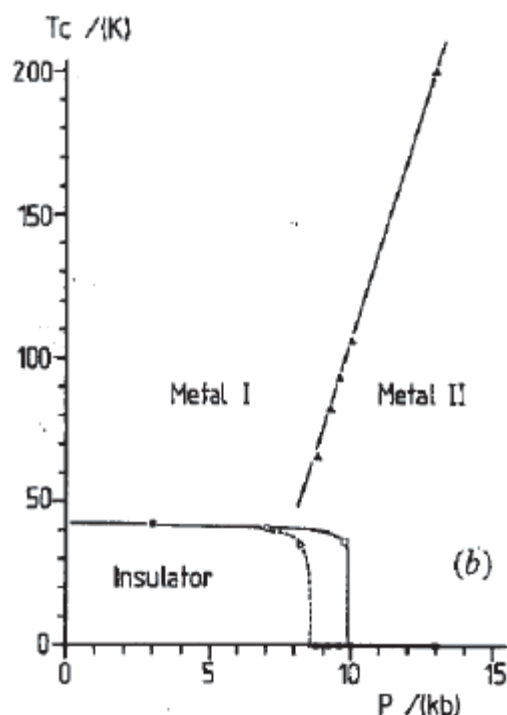


Fig. 1.15. Dependența temperaturii de presiune. Diagrama de fază; liniile metal I și metal II se referă la domeniile de temperaturi unde mișcarea electronilor între lanțuri devine coerentă [143].

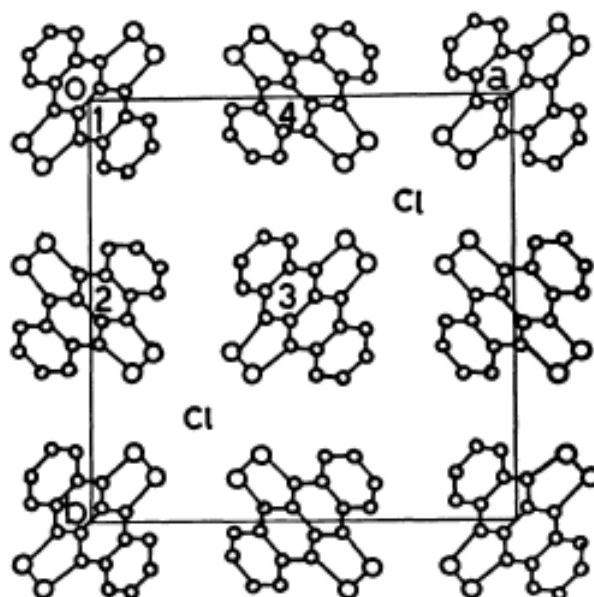


Fig. 1.16. Structura cristalină de  $TseT_2Cl$ , proiectia în lungul axei  $c$  [144].

Un interes deosebit prezintă și materialele organice cvasiunidimensionale de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . Structura acestui cristal este prezentată în Fig. 1.5. În aceste critale are loc o tranziție de fază metal-dielectric la diferite temperaturi între 90 K și 35 K în dependență de conținutul iodului. Micșorarea conductivității electrice, care începe la 35 K în compusul  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$  este foarte abruptă și sunt multe presupuneri, că această tranziție este de tip Peierls. În Capitolul 3 al tezei noi vom demonstra, că tranziția metal-dielectric în acest compus este de tip Peierls. La temperaturi mai joase de 50 K, susceptibilitatea magnetică este descrisă de o dependență exponențială cu un gap de 190 K (0.016 eV). [148, 20]. Căldura specifică manifestă o abatere în magnitudine, în acord cu modelul câmpului molecular pentru o tranziție de fază de tip Peierls cu corecții pentru fluctuații. Cu toate că proprietățile cristalului, ca conductivitatea electrică și coeficientul Seebeck, sunt puternic distorsionate de gradul înalt de dezordine al rețelei cristaline,  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  poate fi atribuit categoriei de metale cvasiunidimensionale. În acest cristal, banda de conducție și parametrul de anizotropie sunt de aproximativ același ordin ca și în omologul său, cristalul de  $\text{TTT}-(\text{TCNQ})_2$ .

Spectrul renormat al fononilor pentru cristalul organic de  $\text{TTF-TCNQ}$  a fost studiat în Ref. [149] și este prezentat în Fig. 1.17 și Fig. 1.18. În ambele cazuri  $\gamma = 0$ , adică se ține cont de un singur mecanism de interacțiune electron-fononică, mecanismul potențialului de deformație. În Fig. 1.17, sunt prezentate rezultatele din [149] pentru cazul când banda de conducție este plină pe jumătate din zona Brillouin și impulsul adimensional Fermi  $k_F = \pi/2$ . În cazul (a) temperatura  $T$  este mai mare decât temperatura de tranziție  $T_p$  și în cazul (b)  $T = T_p$ . Lângă  $q = 2k_F = \pi$  frecvența renormată  $\Omega(q)$  este mai mică decât frecvența inițială pentru aceleași valori ale vectorului de undă  $q$  adimensional. În cazul (b) frecvența renormată devine și mai mică și pentru o anumită valoare a temperaturii aceasta devine egală cu zero. În mijlocul intervalului  $0 < q < 2\pi$ , când  $q = \pi$ , apare o nouă zonă Brillouin, ceea ce înseamnă că constanta rețelei se dublează și are loc tranziția Peierls.

În Fig. 1.18 este prezentat același fenomen al tranziției Peierls doar că în cazul, când banda de conducție este plină până la un sfert din zona Brillouin și  $k_F = \pi/4$ . În acest caz frecvența renormată a fononilor pentru anumite valori ale lui  $q$  la fel este mai mică decât frecvența inițială și pentru o anumită valoare a temperaturii, care este egală cu temperatura Peierls (Fig. 1.18, (b)) aceasta devine egală cu zero pentru  $q = \pi/2$  și  $q = 3\pi/2$ , ceea ce înseamnă că are loc tranziția Peierls. Rețeaua cristalină se schimbă de la starea inițială cu constanta rețelei  $b$  la o stare cristalină nouă cu constanta rețelei  $4b$ , care este de patru ori mai mare.

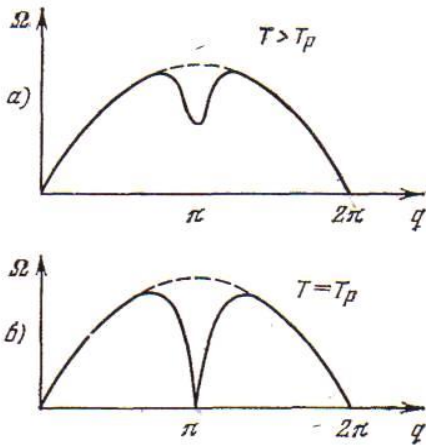


Fig. 1.17. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma = 0$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. [149].

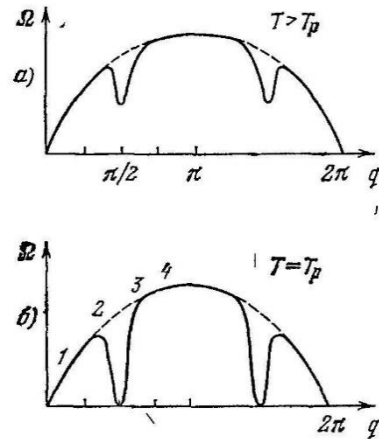


Fig. 1.18. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma = 0$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. [149].

În Ref. [150], a fost arătat că un metal unidimensional, care a fost supus distorsiunii Peierls, de asemenea, poate prezenta în dispersia fononică o anomalie gigantică Kohn. În cazul materialelor de  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ , ramurile acustice longitudinale se despică în trei și anomalia este reflectată acum de modurile optice. Forma spectrului acustic se păstrează atât pentru temperaturi mai joase decât  $T_p$ , cât și pentru temperaturi mai ridicate.

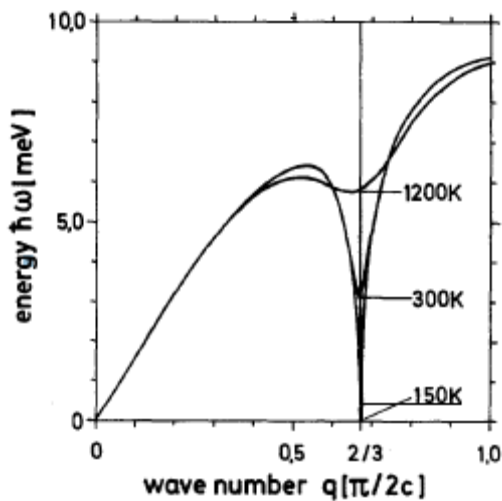


Fig. 1.19. Dispersia fononilor pentru ramurile acustice longitudinale pentru trei temperaturi  $T = 1200, 300$  și  $150$  K [150].

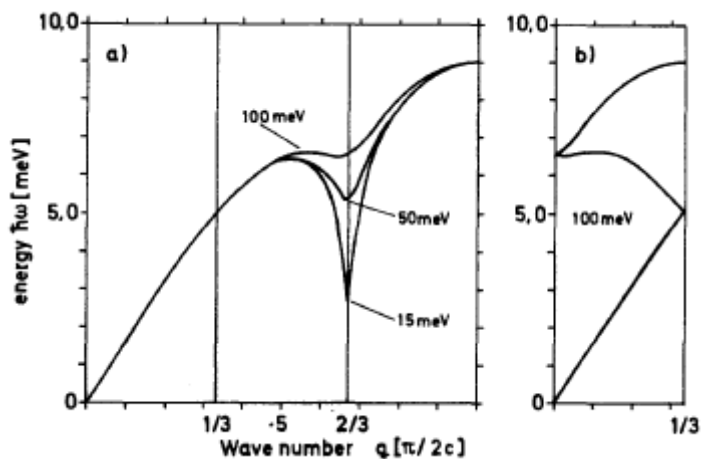


Fig. 1.20. (a) Dispersia fononilor pentru  $T < T_p$  și  $\Delta = 15, 50$  și  $100$  meV în schema zonală extinsă și (b) pentru  $\Delta = 100$  meV în cea redusă [150].

În Fig. 1.19 sunt reprezentate ramurile acustice longitudinale calculate pentru  $T = 1200, 300$  și  $150$  K. După cum se vede din grafic, adâncimea anomalia crește odată cu micșorarea lui  $T$ .

În Fig. 1.20 (a) este arătată dispersia fononilor pentru trei valori ale jumătății de gap energetic  $\Delta$ , unde a fost utilizată schema zonală extinsă. Deoarece gapul crește odată cu scăderea temperaturii, adâncimea anomaliei scade atunci când  $T$  este coborâtă. În Fig. 1.20 (b) este arătată dispersia fononilor pentru  $\Delta = 100$  meV în cadrul schemei zonale reduse, când anomalia Kohn este reflectată de două ramuri optice în punctul  $q = 0$ . S-ar părea, că se poate de verificat distorsiunea Peierls, măsurând ambele ramuri optice lângă  $q = 0$ . Însă pentru împrăștierea neelastică a neutronilor, totuși, factorii de structură corespunzători pot fi prea mici și atunci numai o intensitate mărită poate fi așteptată pentru numerele de undă în schema zonală extinsă.

De menționat că o anomalie gigantică Kohn a fononului poate fi găsită în orice semiconductor 1D, cu condiția că gapul din banda electronică să nu fie prea mare.

Spectrul fononilor poate fi modificat și de efectul cuantificării dimensionale. Acest efect a fost studiat în materiale anorganice [151, 152], când concentrația electronilor de conducție este relativ mică și influența lor poate fi neglijată. În acest caz tranziția structurală Peierls nu se manifestă. Ar fi interesant de studiat efectul cuantificării dimensionale a fononilor în cristale cu concentrația electronilor relativ mare, când fluctuațiile tranziției Peierls se manifestă și la temperaturi ridicate.

Analiza situației existente în domeniu atestă un număr relativ mic de lucrări teoretice și experimentale asupra fenomenului de tranziție Peierls. În general, determinarea parametrilor interni ai compușilor prezintă o problemă actuală pentru modelarea fizică a diferitor procese. În particular, pentru modelarea proprietăților termoelectrice în compușii organici cvasiunidimensionali. În acest scop, lucrarea de față își propune utilizarea unui model fizic al cristalelor organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pentru modelarea tranzițiilor structurale Peierls. Compararea rezultatelor obținute numeric, cu datele experimentale raportate în literatură, cât și comparația cu modelele fizice mai simplificate elaborate anterior [149], permite estimarea unor parametri interni ai acestor cristale. Astfel, au fost formulate o serie de obiective, dintre care: adaptarea modelului fizic al cristalului cvasiunidimensional, ținând cont de particularitățile de structură a fiecărui compus studiat, investigarea tranziției de fază metal-dielectric în aceste cristale, deducerea expresiei analitice pentru operatorul de polarizare și spectrul renormat al fononilor. Problema de cercetare constă în determinarea temperaturii de tranziție Peierls prin modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și operatorului de polarizare, ținând cont de prezența în structura cristalină a mecanismelor de interacțiune suplimentară. Direcțiile de soluționare constau din aplicarea unui model fizic mai complet al cristalelor organice Q1D de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică: de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformație. Deducerea ecuației de dispersie și a operatorului de polarizare în

aproximația fazelor aleatorii pentru cristalele organice Q1D de tip  $n$  și de tip  $p$  în modelul 2D și 3D al cristalului, care ține cont suplimentar și de interacțiunea între lanțurile moleculare adiacente.

#### 1.4. Concluzii la capitolul 1.

În capitolul 1 s-a făcut o analiză a celor mai importante rezultate obținute la cercetarea fenomenului tranziției Peierls în diferiți compuși, atât organici cât și anorganici. S-a atras o atenție deosebită asupra rezultatelor raportate în materialele organice cu perspectivă pentru aplicații termoelectrice. În particular, cristalele organice cvasiunidimensionale de tipul TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> prezintă proprietăți termoelectrice de perspectivă. S-a demonstrat teoretic, în baza modelărilor numerice, că există posibilitatea de optimizare a proprietăților termoelectrice prin ajustarea concentrației electronilor și prin purificarea cristalului. Întrucât nu toți parametrii, utilizați pentru modelare, sunt bine determinați în mod experimental, este necesar de a lărgi numărul de cercetări teoretice și experimentale și prin compararea rezultatelor de precizat o parte dintre acești parametri.

În concluzie, **scopul** tezei: modelarea tranzițiilor structurale Peierls în cristale cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, și determinarea unor parametri fizici din comparația valorilor teoretice ale temperaturii critice Peierls cu cele experimentale este justificat. De asemenea, și **obiectivele**: aplicarea unui model fizic mai complet al cristalelor organice cvasiunidimensionale de tipul TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)<sub>2</sub> și TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în aceste materiale; modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și operatorului de polarizare; determinarea temperaturii critice Peierls, sunt actuale.

## 2. TRANZIȚIA METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE DE TTF-TCNQ (TETRATHIOFULVALINIUM-TETRACYANOQUINODIMETHANE) ȘI TTT(TCNQ)<sub>2</sub> (TETRATIOTETRACENE-TETRACYANOQUINODIMETAN).

### 2.1. Modelul fizic al cristalului organic Q1D de TTF-TCNQ.

Cum s-a mai menționat mai sus, o caracteristică importantă a materialelor organice Q1D prezintă existența unei direcții prioritare de aranjare a moleculelor. Acest fapt permite de a simplifica descrierea modelului cristalului, utilizând anumite aproximații. Vom considera o structură cristalină moleculară de tipul TTF-TCNQ, constituită din lanțuri moleculare paralele, care interacționează slab între ele. Transportul purtătorilor de sarcină în lungul lanțurilor se realizează prin mecanismul de bandă, deoarece lărgimea benzii de conducție în această direcție este cu mult mai mare decât energia termică a purtătorilor. În direcțiile transversale, transportul, în principiu, se realizează prin salturi. Dar ținând cont că în cristalele Q1D energia de interacțiune a purtătorilor cu moleculele din lungul lanțurilor este cu mult mai mare decât energia de interacțiune cu moleculele din lanțurile adiacente și aceasta din urmă poate fi considerată ca o mică perturbație, vom descrie în prima aproximație transportul în direcțiile transversale la fel prin mecanismul de bandă. Vom considera două mecanisme mai importante de interacțiune electron-fofonică. Un mecanism este de tipul potențialului de deformație, iar celălalt este de tipul polaronului, numai că se are în vedere polarizarea indusă a moleculelor.

Hamiltonianul tridimensional (3D) al cristalului în aproximația electronilor puternic legați și a vecinilor celor mai apropiați are forma:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}), \quad (2.1)$$

unde  $\varepsilon(\mathbf{k})$  reprezintă energia electronului de conducție cu cvasi vectorul de undă 3D  $\mathbf{k}$  și proiecțiile  $(k_x, k_y, k_z)$ . În expresia (2.1)  $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ ,  $a_{\mathbf{k}}$  sunt operatorii de creare și anihilare a acestor electroni. Energia purtătorilor de sarcină  $\varepsilon(\mathbf{k})$  este măsurată de la fundul benzii de conducție.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 2w_1(1 - \cos k_x b) - 2w_2(1 - \cos k_y a) - 2w_3(1 - \cos k_z c), \quad (2.2)$$

unde  $w_1$ ,  $w_2$  și  $w_3$  reprezintă energiile de transfer a purtătorilor de sarcină de la o moleculă la alta în lungul lanțurilor, în direcția  $\mathbf{b}$  sau  $x$ , și în direcțiile perpendiculare  $y$  și  $z$ ,  $w_1 \gg w_2, w_3$ . În (2.1)  $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ ,  $b_{\mathbf{q}}$  sunt operatorii de creare și anihilare a fononului acustic cu vectorul de undă tridimensional  $\mathbf{q}$  și frecvența  $\omega_{\mathbf{q}}$ . Al doilea termen al ecuației (2.1) descrie energia fononilor acustici longitudinali, iar

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b/2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a/2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z c/2), \quad (2.3)$$

unde  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  și  $\omega_3$  sunt frecvențele limită a fononilor în direcțiile  $x$ ,  $y$  și  $z$  :

$$\omega_1 = \frac{2v_{s1}}{b}, \quad \omega_2 = \frac{2v_{s2}}{a}, \quad \omega_3 = \frac{2v_{s3}}{c}. \quad (2.4)$$

În (2.4)  $v_{s1}$ ,  $v_{s2}$  și  $v_{s3}$  reprezintă valorile vitezei sunetului în lungul lanțurilor (în direcția  $x$ ) și în direcțiile perpendiculare ( $y$  și  $z$ ).

Al treilea termen în expresia (2.1) descrie interacțiunea electron-fofonică. Aceasta conține două mecanisme mai importante de interacțiune. Primul mecanism este de tipul potențialului de deformație, care este determinat de fluctuațiile energiei de transfer a electronilor  $w_1$ ,  $w_2$  și  $w_3$ , datorită vibrațiilor intermoleculare (fononilor acustici). Constantele de cuplare sunt proporționale cu derivatele  $w'_1$ ,  $w'_2$  și  $w'_3$  a energiei de transfer a electronilor  $w_1$ ,  $w_2$ , and  $w_3$  în raport cu distanțele intermoleculare,  $w'_1 > 0$ ,  $w'_2 > 0$ ,  $w'_3 > 0$ . Al doilea mecanism de interacțiune este de tipul polaronului. Acest mecanism de interacțiune apare din cauza fluctuațiilor energiei de polarizare a moleculelor care înconjoară electronul de conducție. Constanta de cuplare a acestei interacțiuni este proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei  $\alpha_0$ . Din cauza că  $\alpha_0$  este aproximativ proporțională cu volumul moleculei, această interacțiune este importantă pentru cristalele compuse din molecule mari, așa cum este TCNQ.

Patratul modului elementului matricial de interacțiune electron-fofonică este prezentat în următoarea formă:

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar w_1'^2 / (NM\omega_q) \times \{ [\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + \quad (2.5)$$

$$+ d_1^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + d_2^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \}.$$

Aici  $M$  este masa moleculei,  $N$  reprezintă numărul de molecule în regiunea de bază a cristalului,  $d_1 = w_2/w_1 = w'_2/w'_1$ ,  $d_2 = w_3/w_1 = w'_3/w'_1$ , parametrii  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , și  $\gamma_3$  descriu raportul amplitudinilor celor două interacțiuni, de tipul polaronului și a potențialului de deformație în direcțiile  $x$ ,  $y$  și  $z$ :

$$\gamma_1 = 2e^2 \alpha_0 / b^5 w_1', \quad \gamma_2 = 2e^2 \alpha_0 / a^5 w_2', \quad \gamma_3 = 2e^2 \alpha_0 / c^5 w_3'. \quad (2.6)$$

Pentru a deduce frecvența renormată a fononilor vom aplica metoda funcțiilor Green dependente de temperatură. Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green fononică vom suma diagramele ce conțin  $0, 1, 2 \dots \infty$  lanțuri închise de două funcții Green electronice, care aduc contribuția cea mai importantă.



Vom nota funcția Green a fononilor renormați  $D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  în această aproximație prin , iar funcția  $D_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$  în aproximația zero prin , unde  $\mathbf{r}$  este coordonata spațială ( $\mathbf{r} = x, y, z$ ), iar  $t$  măsoară timpul. Dacă vom ține cont de regula că fiecare lanț închis de 2 funcții Green electronice introduce semnul (-), atunci avem de sumat seria de diagrame:

$$\begin{aligned} \text{~~~~~} &= \text{~~~~~} - \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} + \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} - \\ &- \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Obținem:

$$\begin{aligned} \text{~~~~~} &= \text{~~~~~} - \text{~~~~~} \text{~~~~~} \text{~~~~~} \\ D & \quad D_0 \quad D_0 \quad \Pi \quad D \end{aligned} \quad (2.8)$$

Aceasta este aproximația de polarizare sau a fazelor aleatorii:

$$D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = D_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') + \iint D_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \Pi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, t_1 - t_2) D(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}', t_2 - t') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 dt_1 dt_2 \quad (2.9)$$

Transformata Fourier,  $L = L_1 L_2 L_3$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{L} \sum_q e^{iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\Omega(t-t')} d\Omega D(\mathbf{q}, \Omega) &= \frac{1}{L} \sum_q e^{iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\Omega(t-t')} d\Omega D_0(\mathbf{q}, \Omega) + \\ \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 dt_1 \frac{1}{L} \sum_q e^{iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)} \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\Omega(t-t_1)} d\Omega D_0(\mathbf{q}, \Omega) \frac{1}{L} \sum_{q_1} e^{iq_1(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} & \\ \frac{1}{2\pi} \int d\Omega_1 e^{-i\Omega_1(t_1-t_2)} \Pi(\mathbf{q}_1, \Omega_1) \frac{1}{L} \sum_{q_2} e^{iq_2(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}')} \frac{1}{2\pi} \int d\Omega_2 e^{-i\Omega_2(t_2-t')} D(\mathbf{q}_2, \Omega_2) & \end{aligned} \quad (2.10)$$

Înmulțim la  $e^{-iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i\Omega(t-t')} d(t - t')$ , după integrare, ținând cont de relațiile

$$\begin{aligned} \int_{-L/2}^{L/2} d\mathbf{r}_1 e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1)\mathbf{r}_1} &= L\delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}}; \quad \int_{-L/2}^{L/2} d\mathbf{r}_2 e^{i(\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_1)\mathbf{r}_2} = L\delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} = L\delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}} \\ \int_{-L/2}^{L/2} dt_1 e^{i(\Omega-\Omega_1)t_1} &= 2\pi\delta(\Omega-\Omega_1); \quad \int_{-L/2}^{L/2} dt_2 e^{i(\Omega_1-\Omega_2)t_2} = 2\pi\delta(\Omega_1-\Omega_2) = 2\pi\delta(\Omega-\Omega_1); \\ \dots + \frac{1}{L} \sum_q \int e^{i(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(q-\mathbf{q}')} d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{2\pi} \int d\Omega \int e^{-i(t-t')(\Omega-\Omega')} d(t - t') & \end{aligned} \quad (2.11)$$

obținem pentru componenta Fourier a funcției Green fononică  $D(\mathbf{q}, \Omega)$  ecuația transcendentă:

$$D(\mathbf{q}, \Omega) = D_0(\mathbf{q}, \Omega) - D_0(\mathbf{q}, \Omega) \Pi(\mathbf{q}, \Omega) D(\mathbf{q}, \Omega). \quad (2.12)$$

unde

$$D_0(\mathbf{q}, \Omega) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\Omega - \omega_q + i\delta} - \frac{1}{\Omega + \omega_q - i\delta} \right) \text{ este funcția Green a fononilor liberi, } \delta \rightarrow 0^+.$$

În (2.12)  $\Pi(\mathbf{q}, \Omega)$  reprezintă operatorul de polarizare al fononilor,  $\mathbf{q}$  este vectorul de undă al fononilor acustici longitudinali și  $\Omega(\mathbf{q})$  este frecvența renormată a fononilor. Partea reală a operatorului de polarizare adimensional,  $\bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega)$  este prezentată în forma:

$$\text{Re } \bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega) = -\frac{\bar{N}}{2\pi^3 \hbar \omega_q} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \int_{-\pi}^{\pi} dk_z |A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})|^2 \times \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\Omega} \quad (2.13)$$



Aici, și în continuare  $\mathbf{k}$  și  $\mathbf{q}$  sunt vectori adimensionali,  $\bar{N}$  reprezintă numărul de celule elementare în regiunea de bază a cristalului, în (2.5)  $N = r\bar{N}$ , unde  $r$  este numărul de molecule în celula elementară,  $r = 2$ . În expresia (2.13)  $A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})$  este elemental matricial de interacțiune electron- fononică prezentat în (2.5),  $\varepsilon(\mathbf{k})$  este energia purtătorului de sarcină,  $\hbar$  este constanta Planck,  $n_{\mathbf{k}}$  este funcția de distribuție Fermi.

$$\begin{aligned} \text{Re } \bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega) = & \frac{w_1'^2}{8\pi^3 M w_1 r \omega_q^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \int_{-\pi}^{\pi} dk_z \times \\ & \times \left[ \frac{(\sin(k_x + q_x) - \sin(k_x) + \gamma_1 \sin(q_x))^2 + d_1^2 (\sin(k_y + q_y) - \sin(k_y) + \gamma_2 \sin(q_y))^2 +}{\cos(k_x) - \cos(k_x + q_x) + d_1 \cos(k_y) - d_1 \cos(k_y + q_y) +} \right. \\ & \left. + \frac{d_2^2 (\sin(k_z + q_z) - \sin(k_z) + \gamma_3 \sin(q_z))^2}{\cos(k_z) + d_2 \cos(k_z + q_z) - \frac{\hbar\Omega}{2w_1}} \right] \times (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$n_{\mathbf{k}} = \left[ \exp\left( \frac{-2w_1 \cos(k_x) - 2w_2 \cos(k_y) - 2w_3 \cos(k_z) + (2w_1 + 2w_2 + 2w_3) \cos(k_F)}{k_0 T} + 1 \right) \right]^{-1} \quad (2.15)$$

Operatorul de polarizare a fost calculat conform expresiei (2.14).

$\Omega(\mathbf{q})$  este determinat de polul funcției  $D(\mathbf{q}, \Omega)$  și se obține din ecuația de dispersie transcendentă

$$\Omega(\mathbf{q}) = \omega_{\mathbf{q}} [1 - \bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega)]^{1/2} \quad (2.16)$$

Această ecuație poate fi soluționată doar numeric.

Se poate trece ușor de la descrierea modelului fizic al cristalului în aproximația 3D la cazurile particulare 2D și 1D. Pentru aceasta este suficient de a considera în expresia (2.5) termenii  $d_2 = 0$ ,  $d_1 \neq 0$  și, respectiv,  $d_1 = d_2 = 0$ .

Întrucât modelul cristalului este foarte complicat, inițial, pentru modelarea spectrului renormat al fononilor a fost aplicat un model fizic simplificat, modelul unidimensional (1D). În cadrul acestui model se neglijează interacțiunea dintre lanțurile moleculare și se consideră transportul sarcinii electrice în fire unidimensionale independente [153-162]. S-a pus scopul de a studia influența diferitor parametri ai cristalului asupra tranziției Peierls și a spectrului renormat al fononilor. Totuși sistemele unidimensionale sunt sisteme idealizate, care nu se regăsesc în natură, și apare necesitatea de a completa modelul 1D. La această etapă se introduce interacțiunea între cele mai apropiate lanțuri moleculare dintr-un plan – modelul fizic bidimensional (2D) [163-168]. Pentru o descriere mai detaliată și mai realistă a spectrului renormat al fononilor și a operatorului de

polarizare a fost aplicat modelul fizic tridimensional (3D) al cristalului de TTF-TCNQ. În acest caz s-a ținut cont de interacțiunea între lanțurile moleculare adiacente pe ambele direcții perpendiculare, iar vectorii de undă  $k$  și  $q$  au fost definiți prin trei componente [169-173].

## 2.2. Spectrul renormat al fononilor în aproximația 1D a cristalului de TTF-TCNQ.

Pentru a analiza comportamentul tranziției structurale Peierls, și dependența temperaturii critice Peierls de parametrii cristalului, au fost efectuate modelări numerice pentru diferite valori ale acestor parametri în modelul 1D. Abia după această etapă, s-a trecut la modelările în aproximația 2D și 3D.

Tranziția Peierls a fost studiată în aproximația 1D în cazul când banda de conducție este plină până la jumătate din zona Brillouin și impulsul Fermi adimensional,  $k_F = \pi/2b$ ,  $b$  este constanta rețelei [153, 155, 156]. Acesta reprezintă un model idealizat al cristalului. Au fost analizate 2 cazuri: 1) când  $\gamma_1 = 0$ , și rămâne doar un singur mecanism de interacțiune electron-fononică, de tipul potențialului de deformare, care a fost prezentat în [149] (vezi Fig. 1.15), și cazul 2) când  $\gamma_1 \neq 0$ . Rezultatele sunt prezentate în figurile 2.1 și 2.2.

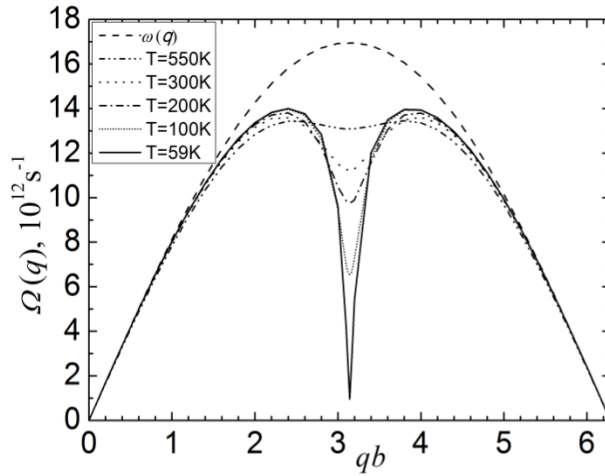


Fig. 2.1. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

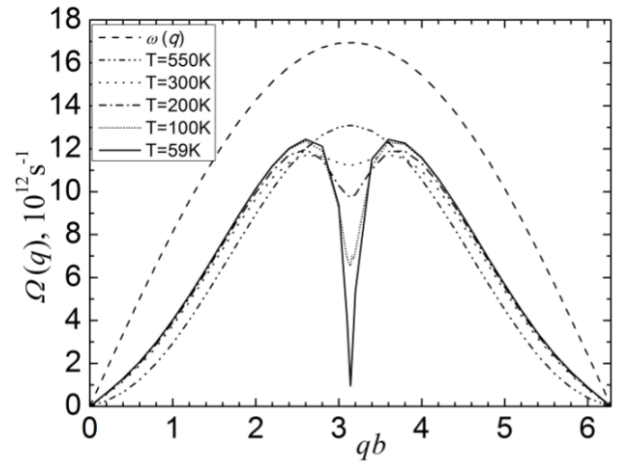


Fig. 2.2. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 1.8$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

În Fig. 2.1 este prezentat spectrul renormat al fononilor pentru  $\gamma_1 = 0$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Pentru comparație, în Fig. 1.15 sunt prezentate rezultatele din [149]: (a) unde temperatura  $T$  este mai mare decât temperatura critică Peierls  $T_p$ , și (b) unde  $T = T_p$ . Comparând figurile 2.1 și 1.15, se observă că calculele mai detaliate schimbă dependențele  $\Omega(q)$  chiar în cadrul aceluiași model. Maximul frecvenței renormate  $\Omega(q)$  este mai mic decât frecvența inițială a

fononilor  $\omega(q)$ , care corespunde pentru aceeași valoare a lui  $q$ . Aceasta înseamnă că din cauza interacțiunii electron-fonon, coeficientul de elasticitate al forței de interacțiune dintre molecule este redus pentru o gamă largă a lui  $q$ . Pentru valori ale lui  $q$  aproape de  $qb \sim \pi$ , coeficientul de elasticitate descrește considerabil cu scăderea temperaturii. Frecvențele  $\Omega(q)$  devin mai mici, și la  $T = 59$  K,  $\Omega(q)$  este aproximativ zero. În mijlocul intervalului  $0 < qb < 2\pi$ , când  $qb = \pi$ , apare o nouă margine a zonei Brillouin, ceea ce înseamnă că constanta rețelei se dublează și are loc tranziția Peierls. Temperatura critică Peierls începe la  $\sim 59$  K. Pentru undele lungi, spectrul fononic practic nu se schimbă.

Figura 2.2 reprezintă calculele pentru spectrul renormat al fononilor când  $\gamma_1 = 1.8$  și  $r = 1$ . În acest caz, interacțiunea electron-fononică a devenit mai puternică și schimbările în spectrul  $\Omega(q)$  au devenit mult mai pronunțate. Temperatura critică Peierls a rămas aceeași, deoarece pentru  $qb = \pi$  termenul, care conține  $\gamma_1$  în (2.5) se transformă în zero. Însă înclinarea curbei  $\Omega(q)$  la  $qb$  mici s-a micșorat, ceea ce înseamnă, că interacțiunea electron-fononică mai puternică a micșorat constanta elastică a interacțiunii dintre molecule și viteza sunetului.

La fel, a fost analizat comportamentul tranziției Peierls pentru cazul când banda de conducție este plină până la un sfert din zona Brillouin și impulsul Fermi adimensional  $k_F = \pi/4b$  [153]. Ca și în cazul precedent, au fost analizate 2 situații: 1) când  $\gamma_1 = 0$  și rămâne doar mecanismul de tipul potențialului de deformație, care a fost considerat în [149] (vezi Fig. 1.16), și cazul 2) când  $\gamma_1 \neq 0$ . Rezultatele sunt prezentate în figurile 2.3 - 2.6.

Fig. 2.3 reprezintă spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Este evident că maximumul lui  $\Omega(q)$  este diminuat comparativ cu frecvența  $\omega(q)$  în absența interacțiunii electron-fononice. Se observă că odată cu scăderea temperaturii apar două minimuri în dependențele  $\Omega(q)$ , care devin mult mai pronunțate la temperaturi joase. La temperatura  $T \sim 8.8$  K, frecvența  $\Omega(q)$  devine zero pentru  $qb = \pi/2$  și  $qb = 3\pi/2$ . Aceasta înseamnă că tranziția structurală Peierls are loc la această temperatură. Rețeaua cristalină se schimbă de la starea inițială cu constanta rețelei  $b$  la o nouă stare cristalină cu constanta rețelei  $4b$ , care este de patru ori mai mare. Pentru comparație sunt prezentate graficele calculate în [149], (vezi Fig. 1.16). Calculele numerice au fost efectuate pentru același model fizic și aceleași valori ale parametrilor cristalului ca în Fig. 2.3. Comparând Fig. 2.3 cu Fig.1.16, se poate observa că calculele mai detaliate în Fig. 2.3 duc la schimbări majore în dependențele spectrului renormat al fononilor. În primul rând, frecvența renormată  $\Omega(q)$ , scade aproape în întreg intervalul  $0 < qb < 2\pi$ . În al doilea rând, minimurile la  $qb = \pi/2$  and  $qb = 3\pi/2$  sunt mult mai ascuțite.

Figurile 2.4 și 2.5 arată cazurile când  $\gamma_1 = 0.3$ ,  $r = 1$  și  $\gamma_1 = 0.5$ ,  $r = 1$ . Se observă, că panta curbelor la  $qb$  mici este diminuată. Aceasta înseamnă că viteza sunetului în lungul lanțurilor este

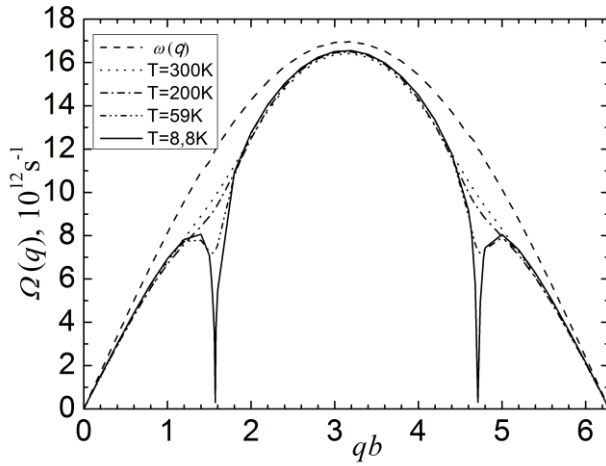


Fig. 2.3. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

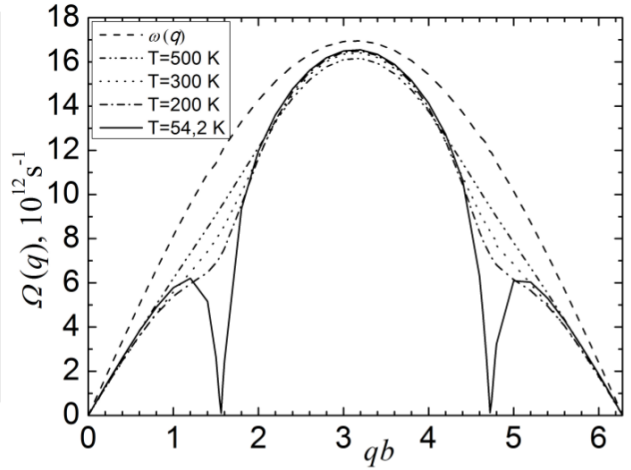


Fig. 2.4. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0.3$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

diminuată. Ca și în cazul când  $k_F = \pi/2b$ , această diminuare se datorează unei scăderi a forței de elasticitate a interacțiunii dintre două molecule apropiate ca o consecință a interacțiunii electron-fonon. Acum temperatura de tranziție este diferită pentru diferite valori ale lui  $\gamma_1$ . Temperatura de tranziție este 54.2 K pentru  $\gamma_1 = 0.3$  și 123.6 K pentru  $\gamma_1 = 0.5$ . Întrucât tranziția Peierls apare ca concurență între diminuarea energiei subsistemului de electroni și creșterea energiei elastice a rețelei, cauzată de deformarea rețelei cristaline, se poate concluziona că în cazurile considerate când parametrul  $\gamma_1$  crește, depășirea energiei subsistemului de electroni la fel crește. Corespunzător, odată cu creșterea parametrului  $\gamma_1$ , crește și temperatura de tranziție Peierls.

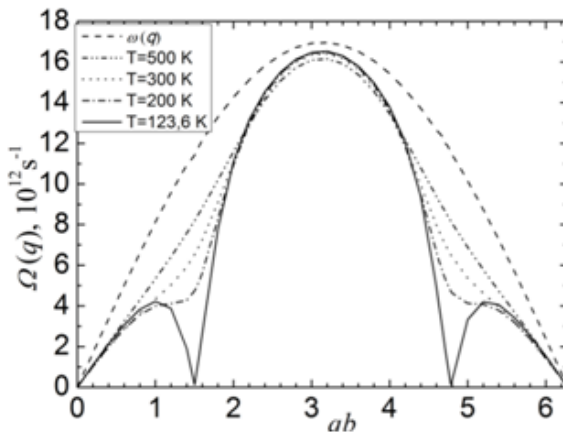


Fig. 2.5. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0.5$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

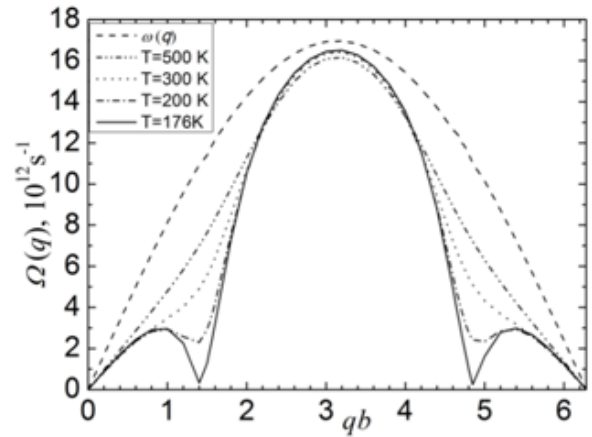


Fig. 2.6. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0.6$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

În Fig. 2.6 sunt prezentate rezultatele pentru  $\gamma_1 = 0.6$  și  $r = 1$ . În acest caz, temperatura de tranziție este de 176 K. De asemenea, se observă că panta curbelor descrește în continuare la  $qb$  mici. Aceasta înseamnă că viteza sunetului în lungul lanțurilor descrește și acest efect este mult mai pronunțat comparativ cu cazul când banda de conducție este plină până la jumătate din zona Brillouin și  $k_F = \pi/2b$ . În schema de benzi reduse vom avea 4 curbe de dispersie. La temperaturi mai joase de  $T_p$ , spectrul renormat al fononilor constă dintr-o ramură acustică și trei ramuri optice.

Modelările numerice pentru spectrul renormat al fononilor,  $\Omega(q)$ , în modelul 1D, dar mai realist al cristalului de TTF-TCNQ pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $\gamma_1$  sunt prezentate în Fig. 2.7 - 2.12 [162]. În figurile 2.7 - 2.9 sunt prezentate calculele pentru modelul Peierls (cu o singură moleculă în celula unitară), și în Fig. 2.10 - 2.12 sunt prezentate calculele pentru modelul real al cristalului (cu două molecule în celula unitară). Calculele au fost efectuate pentru următorii parametri:  $w = 0.125$  eV,  $w' = 0.2$  eV  $\text{\AA}^{-1}$ ,  $b = 3.82$   $\text{\AA}$ ,  $k_F = 0.59\pi/2b$  – valoare care corespunde modelului real al cristalului [3, 15],  $v_{sI} = 3.24 \cdot 10^5$  cm/s (în cazul când avem o moleculă în celula unitară),  $v_{sI} = 3.71 \cdot 10^5$  cm/s (în cazul când avem două molecule în celula unitară).  $M = 3.7 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber),  $r = 1$  (în cazul când avem o moleculă în celula elementară) și  $r = 2$  (pentru cazul când sunt două molecule în celula elementară).

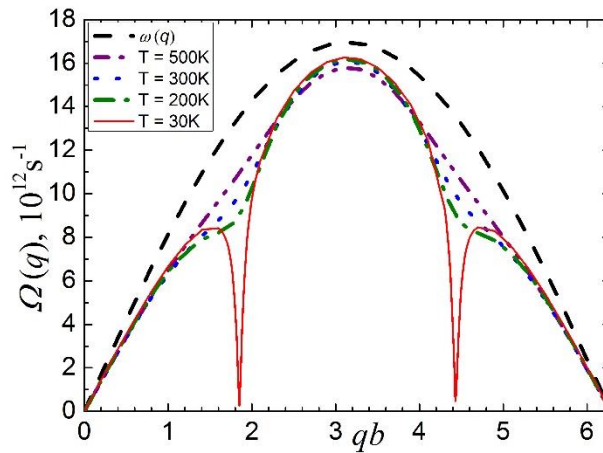


Fig. 2.7. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma=0.3$ ,  $r=1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

În Figura 2.7 este considerat cazul când  $\gamma_1 = 0.3$  și  $r = 1$ . Din grafic se vede, că maximum frecvenței renormate a fononilor,  $\Omega(q)$ , este diminuat comparativ cu frecvența inițială  $\omega(q)$  în absența interacțiunii electron-fononice. Odată cu micșorarea temperaturii, curbele își schimbă forma, și în dependențele  $\Omega(q)$  apar două minimuri. Aceste minimuri devin mult mai pronunțate la temperaturi joase. La  $T \sim 30$  K frecvența  $\Omega(q)$  este aproximativ zero pentru  $qb = 0.58\pi$  și  $qb = 1.4\pi$ . Aceasta înseamnă că tranziția structurală Peierls are loc la această temperatură. Constanta

rețelei cristaline se schimbă de la starea inițială cu constanta  $b$  la o nouă stare cristalină cu constanta  $4b$ , care este de patru ori mai mare.

În Fig. 2.8 este arătat cazul când  $\gamma_1 = 0.44$  și  $r = 1$ . În acest caz frecvența  $\Omega(q)$  devine zero pentru valorile lui  $qb = 0.58\pi$  și  $qb = 1.4\pi$  la  $T \sim 54.1$  K. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls are

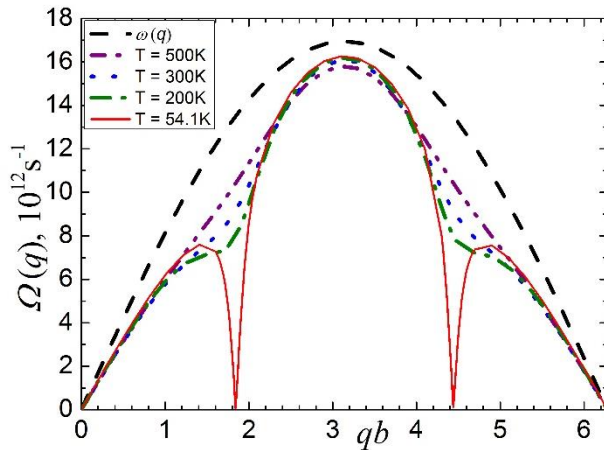


Fig. 2.8. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0.44$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

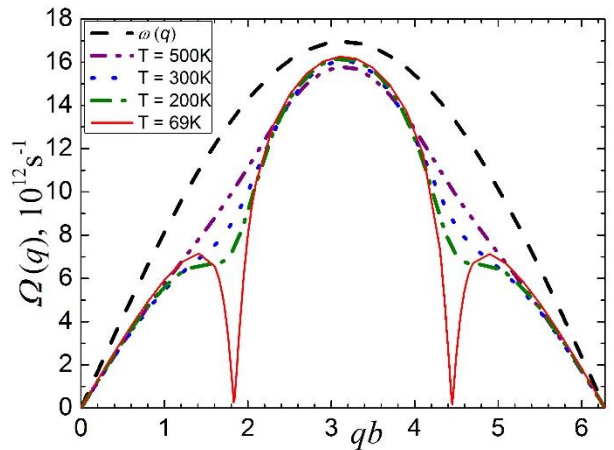


Fig. 2.9. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 0.5$ ,  $r = 1$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

loc la o temperatură mai înaltă. Menționăm, că această valoare a temperaturii corespunde datelor experimentale.

În Fig. 2.9 este prezentat cazul pentru  $\gamma_1 = 0.5$  și  $r = 1$ . Din grafic se vede că panta curbelor la  $qb$  mici este diminuată. Aceasta înseamnă că forța de elasticitate a interacțiunii dintre două molecule apropiate scade ca o consecință a interacțiunii electron-fononice. Ca rezultat viteza

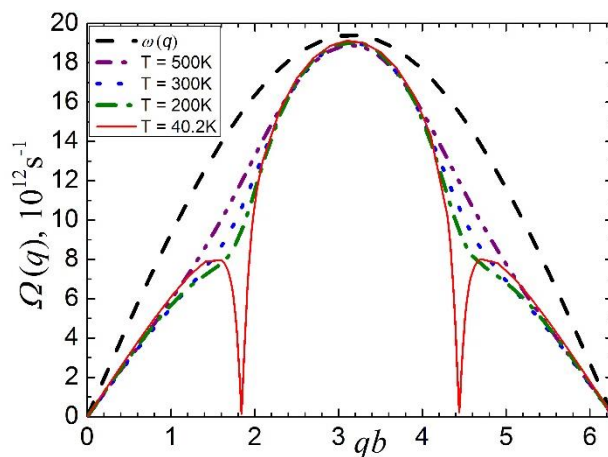


Fig. 2.10. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 1.5$ ,  $r = 2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

sunetului în lungul lanțurilor este diminuată. De această dată tranziția Peierls are loc la  $T \sim 69$  K. Se observă că odată cu creșterea parametrului  $\gamma_1$ , crește și temperatura critică Peierls.

În Fig. 2.10 este arătat spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 1.5$ ,  $r = 2$  și diferite temperaturi. Din grafic se poate observa că spre deosebire de cazul precedent, când  $r = 1$ , frecvențele  $\omega(q)$  și  $\Omega(q)$  s-au mărit, însă maximumul lui  $\Omega(q)$  este diminuat puțin. Acest lucru se întâmplă din cauza că a crescut un pic viteza sunetului. Este evident că în modelul real al cristalului, când  $r = 2$ , parametrul  $\gamma_1$  a crescut semnificativ. Ca și în primul caz se observă că la temperaturi joase minimurile devin mult mai pronunțate. Frecvența  $\Omega(q)$  este aproximativ zero pentru  $qb = 0.58\pi$  și  $qb = 1.4\pi$  la  $T \sim 40.2$  K, ceea ce înseamnă că tranziția Peierls are loc la această temperatură.

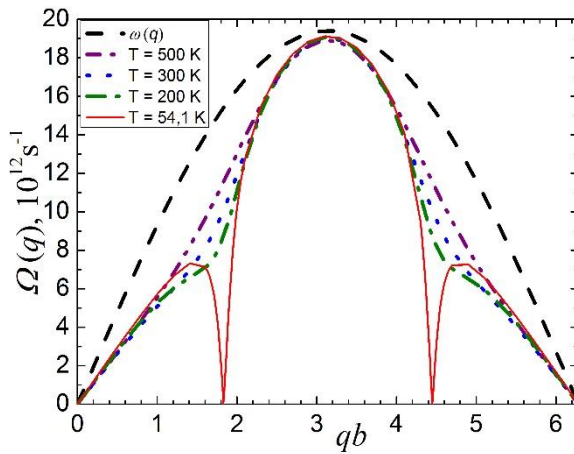


Fig. 2.11. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 1.6$ ,  $r = 2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

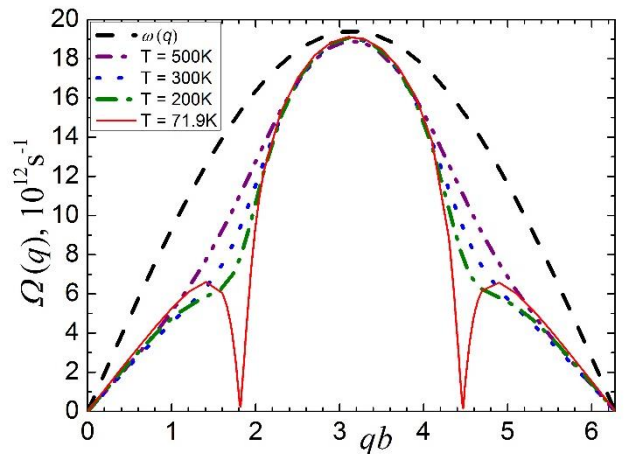


Fig. 2.12. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $r = 2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

Din Fig. 2.11 se poate observa că tranziția Peierls decurge la  $T \sim 54.1$  K, valoare care corespunde cu datele experimentale. Această temperatură corespunde pentru o valoare a lui  $\gamma_1 = 1.6$ . Din figură se vede că la  $qb$  mici este diminuată panta curbelor .

În Fig. 2.12 este prezentat cazul pentru spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  când parametrul  $\gamma_1 = 1.7$  și  $r = 2$ . Se observă că panta curbelor la  $qb$  mici este diminuată și mai mult. Aceasta înseamnă că viteza sunetului în lungul lanțurilor este micșorată suplimentar. Temperatura critică Peierls în acest caz are o valoare de  $T \sim 71.9$  K.

### 2.3. Modelări numerice în aproximațiile 2D și 3D a cristalului de TTF-TCNQ.

Pentru o descriere mai detaliată a tranziției structurale Peierls în cristalul organic Q1D de TTF-TCNQ s-a trecut de la modelul 1D la modelul bidimensional (2D). A fost analizat efectul

interacțiunii între lanțurile moleculare asupra spectrului renormat al fononilor, a operatorului de polarizare și asupra temperaturii critice Peierls.

Calcululele numerice pentru spectrul renormat al fononilor au fost efectuate pentru aceeași parametri ca și în cazul 1D doar că se mai adaugă și termenii în (2.5) pentru componenta transversală  $y$ .

Astfel parametrii cristalului în modelul 2D sunt:  $w_I = 0.125$  eV,  $w'_1 = 0.2$  eV  $\text{\AA}^{-1}$ ,  $a = 12.30$   $\text{\AA}$ ,  $b = 3.82$   $\text{\AA}$ ,  $k_F = 0.59\pi/2$  – valoare care corespunde modelului real al cristalului [3, 15],  $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5$  cm/s,  $v_{s2} = 0.5v_{s1}$  cm/s,  $d_I = 0.015$ , unde  $d_I$  este raportul dintre energia de transfer în direcția transversală lanțurilor conductive la energia de transfer în lungul lanțurilor,  $M = 3.7 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber),  $r = 2$ ,  $\gamma_1 = 1.37$ . Parametrul  $\gamma_2$  este determinat din relația:  $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_I)$ .

În modelul 2D, calculele numerice se complică mult din cauza punctelor singulare, care se manifestă mai pronunțat în expresia de sub integrală în (2.13). În Fig. 2.13, este prezentată această expresie pentru  $d_I = 0.6$  and  $k_F = \pi/2$ , din care se observă bine aceste puncte singulare [165].

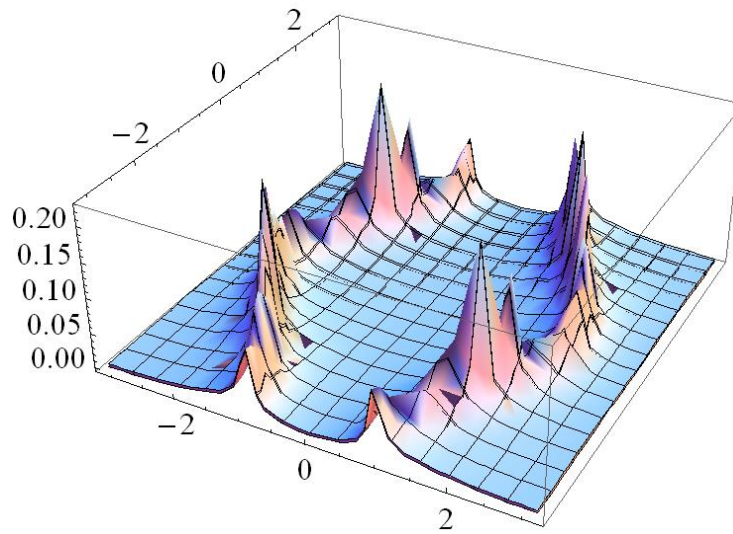


Fig. 2.13. Expresia de sub integrală în (2.13) pentru  $d_I = 0.6$  și  $k_F = \pi/2$  ca funcție de  $k_x$  și  $k_y$ .

Mai întâi vom face o analiză a modelului idealizat a cristalului de TTF-TCNQ, când  $k_F = \pi/2$  (adimensional), apoi vom trece la modelul real al cristalului în aproximația 2D.

Pentru cazul când banda de conducție este plină pe jumătate, temperatura critică de tranziție Peierls este determinată din condiția:  $1 - \text{Re } \bar{\Pi}(q, \Omega) = 0$ , la  $\Omega = 0$ ,  $q_x = \pi$  și  $q_y = \pi$ . Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură este calculat pentru diferite valori ale lui  $d_1$ , unde  $d_1 = w'_2 / w'_1$



În Fig. 2.14 - 2.17 sunt prezentate rezultatele calculului (operatorul de polarizare este numit Polar, iar în legendă  $d_1$  este notat prin  $d$ ).

În aceste patru figuri temperatura de tranziție nu depinde de valorile parametrilor  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$ , deoarece pentru  $q_x = \pi$ ,  $q_y = \pi$ , termenii respectivi din (2.5) devin egali cu zero. Temperatura de tranziție Peierls depinde numai de valorile lui  $d_1$  și  $k_F$ . În figurile 2.14 - 2.17, liniile continue corespund modelului fizic 1D și  $d = 0$ . Pentru modelul fizic 2D al cristalului, liniile întrerupte, punctate și punct cu linie întreruptă corespund pentru valorile  $d = 0.013$ ,  $0.2$  și  $0.6$ , respectiv. Menționăm că valoarea  $d = 0.013$  este estimată pentru cristalele reale de TTF-TCNQ [173]. Temperaturile de tranziție se determină din intersecția curbelor calculate cu linia orizontală la valoarea 1.0.

Fig. 2.14 arată cazul când  $k_F = \pi/2$ . Este evident, că în ambele modele fizice – 1D și 2D, are loc tranziția Peierls. Pentru  $d = 0$ ,  $T_p \sim 60$  K; pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 59$  K; pentru  $d = 0.2$ ,  $T_p \sim 32$  K; pentru  $d = 0.6$ ,  $T_p \sim 12$  K. Se observă că  $T_p$  descreește puternic cu creșterea parametrului  $d$ ; adică, cu cât este mai mare abaterea de la unidimensionalitate, cu atât este mai mică valoarea temperaturii critice Peierls,  $T_p$ .

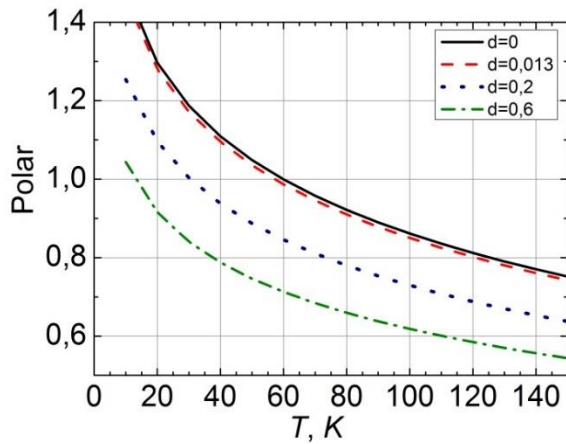


Fig. 2.14. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $d$  și  $k_F = \pi/2$ .

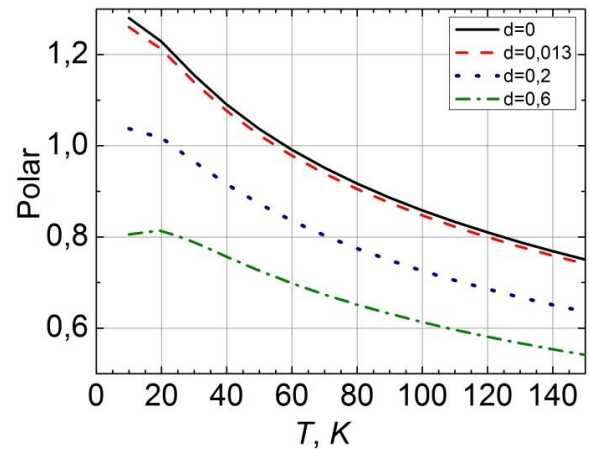


Fig. 2.15. Aceeași ca în Fig. 2.14 pentru  $k_F = \pi/2 + 0.008$ .

În Fig. 2.15 este prezentat cazul când  $k_F = \pi/2 + \delta$ , unde  $\delta = 0.008$  sau aproximativ cu 0.5% mai mult din valoarea impulsului Fermi. Se observă, că cu o creștere în concentrația purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls descreește. Pentru  $d = 0$ ,  $T_p \sim 58$  K; pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 55$  K; pentru  $d = 0.2$ ,  $T_p \sim 25$  K, și pentru  $d = 0.6$  tranziția Peierls dispare.

Fig. 2.16 arată cazul când  $k_F = \pi/2 + \delta$ , unde  $\delta = 0.016$ . Acum, creșterea adițională în concentrația purtătorilor de sarcină duce la creșterea impulsului Fermi cu aproximativ 1% din

valoarea sa inițială. Se observă, că cu creșterea în continuare a concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls este diminuată suplimentar. Mai mult ca atât, tranziția dispare pentru  $d = 0.2$  și  $d = 0.6$ . Tranziția Peierls are loc doar pentru  $d = 0$ , care corespunde modelului fizic 1D simplificat al cristalului și pentru  $d = 0.013$ , care corespunde modelului fizic 2D real al cristalului. Pentru  $d = 0$ ,  $T_p \sim 50$  K și pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 46$  K.

Figura 2.17 reprezintă cazul când  $k_F = \pi/2 + \delta$ , unde  $\delta = 0.02$ , sau cu aproximativ 1.3 % mai mult din valoarea impulsului Fermi. Se observă, că odată cu creșterea concentrației purtătorilor de

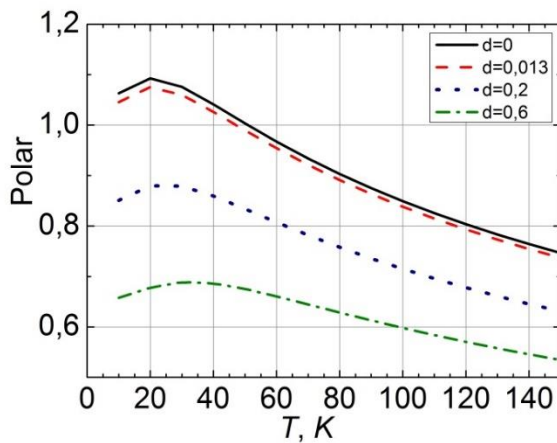


Fig. 2.16. Aceeași ca în Fig. 2.14 pentru  $k_F = \pi/2 + 0.016$ .

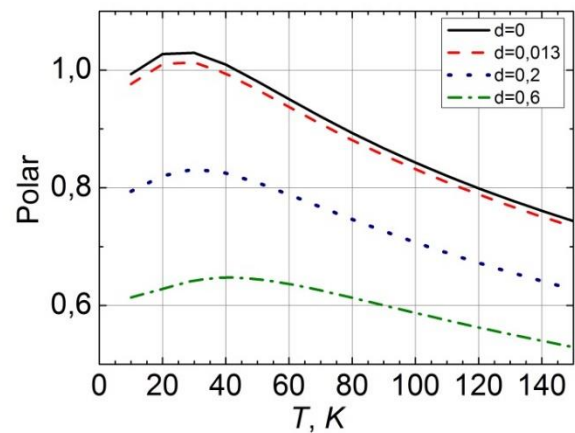


Fig. 2.17. Aceeași ca în Fig. 2.14 pentru  $k_F = \pi/2 + 0.02$ .

sarcină operatorul de polarizare descrește. Pentru  $d = 0$ ,  $T_p \sim 45$  K și pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 35$  K, dar pentru  $d = 0.2$  și  $d = 0.6$  tranziția Peierls nu se manifestă. De asemenea, se observă, că pentru  $d = 0$  și  $d = 0.013$ , cu scăderea temperaturii în continuare, tranziția apare din nou. Natura fizică a acestei tranziții adiționale încă nu a fost stabilită.

De asemenea, a fost calculat operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $d_1$ , pentru modelul real al cristalului, când  $k_F = 0.59\pi/2$ . Temperatura critică Peierls  $T_p$  este determinată în două cazuri: 1) când impulsul Fermi adimensional este  $k_F = 0.59\pi/2$ , și 2) când impulsul Fermi este  $k_F = 0.59\pi/2 \pm \delta$ , unde  $\delta$  reprezintă variația impulsului Fermi, care este determinat de creșterea sau descreșterea purtătorilor de sarcină [167].

Temperatura critică Peierls este determinată din condiția:  $1 - \text{Re } \bar{\Pi}(q, \Omega)$ , la  $\Omega = 0$ ,  $q_x = 2k_F$  și  $q_y = 2k_F$  pentru diferite valori ale parametrului  $d_1$  (acest parametru în continuare este notat prin  $d$ ). Viteza sunetului la temperaturi joase este  $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5$  cm/s în lungul lanțurilor și  $v_{s2} = 5.25 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $a$  [175]. Polarizabilitatea moleculei de TCNQ în cristalul de TTF-TCNQ este estimată ca fiind  $\alpha_1 = 4.5 \text{ \AA}^3$  în direcție perpendiculară la planul moleculei și  $\alpha_2 = 21.7 \text{ \AA}^3$  în

direcția  $a$  [176]. Luând în considerație contribuția parțială a lui  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  în direcția  $b$  a lanțurilor, valoarea  $\alpha_0 = 10 \text{ \AA}^3$  este estimată ca fiind polarizabilitatea medie a moleculei de TCNQ.

În Fig. 2.18 – 2.23 sunt prezentate rezultatele calculelor (operatorul de polarizare este numit Polar). În figurile 2.18 – 2.21 liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund pentru  $d = 0.013, 0.03, 0.04$  și  $0.06$ , respectiv, iar  $k_F$  obține o anumită valoare.

În Fig. 2.18 este prezentat cazul când  $k_F = 0.59\pi/2$ . Din grafic se vede că cu creșterea parametrului  $d$ , temperatura de tranziție Peierls,  $T_p$ , descrește puternic. Pentru  $d = 0.013$ , temperatura de tranziție  $T_p \sim 59 \text{ K}$ , valoare la care începe tranziția Peierls [3]. Pentru  $d = 0.03$ ,  $T_p \sim 45$ ; pentru  $d = 0.04$ ,  $T_p \sim 26 \text{ K}$  și pentru  $d = 0.06$  tranziția Peierls dispăre. Astfel, chiar și cu o creștere mică a bidimensionalității, temperatura de tranziție scade considerabil. Aceasta înseamnă că tranziția structurală Peierls este caracteristică pentru cristalele cu proprietăți cvasiunidimensionale bine pronunțate.

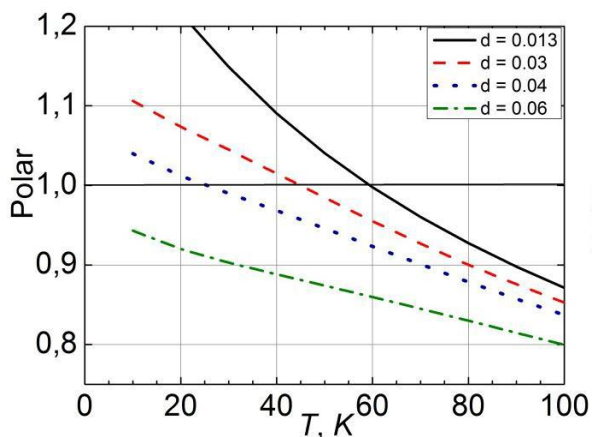


Fig. 2.18. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură, pentru diferite valori ale lui  $d$  și  $k_F = 0.59\pi/2$ .

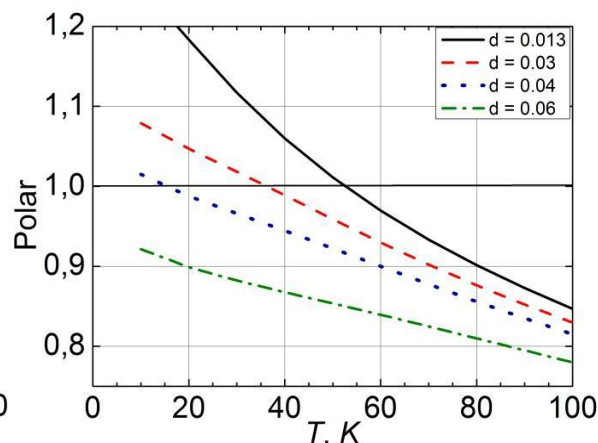


Fig. 2.19. Aceeași ca în Fig. 2.18 pentru  $k_F = 0.59\pi/2 + 0.016$ .

În figura 2.19 este prezentat cazul când  $k_F = 0.59\pi/2 + 0.016$ , sau o creștere a impulsului Fermi cu aproximativ 1.7 %. Se vede că atunci când concentrația purtătorilor de sarcină crește, temperatura critică Peierls se micșorează. Acum, pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 53 \text{ K}$ ; pentru  $d = 0.03$ ,  $T_p \sim 35 \text{ K}$ ; pentru  $d = 0.04$ ,  $T_p \sim 19 \text{ K}$  și pentru  $d = 0.06$  tranziția Peierls nu are loc.

Fig. 2.20 reprezintă cazul când  $k_F = 0.59\pi/2 + 0.047$ . Acum, se vede că o creștere suplimentară în concentrația purtătorilor de sarcină duce la mărirea impulsului Fermi cu aproximativ 5.08 %. Este evident că atunci când concentrația purtătorilor de sarcină crește și mai mult, temperatura critică Peierls este micșorată suplimentar. În acest caz tranziția dispăre chiar și pentru  $d = 0.04$ . Tranziția structurală Peierls are loc doar pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 39 \text{ K}$  și  $d = 0.03$ ,  $T_p \sim 18 \text{ K}$ . Aceasta

înseamnă că chiar și o mică creștere a energiei Fermi duce la scăderea considerabilă a  $T_p$  sau chiar la anularea tranziției. Într-un gaz electronic mai dens interacțiunea electron-fononică dată realizează mai greu (la temperaturi mai joase) sau nu realizează deloc tranziția Peierls.

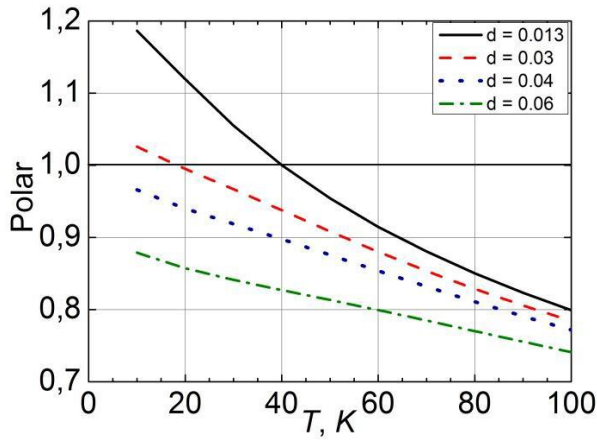


Fig. 2.20. Aceeași ca în Fig. 2.18 pentru  $k_F = 0.59\pi/2 + 0.047$ .

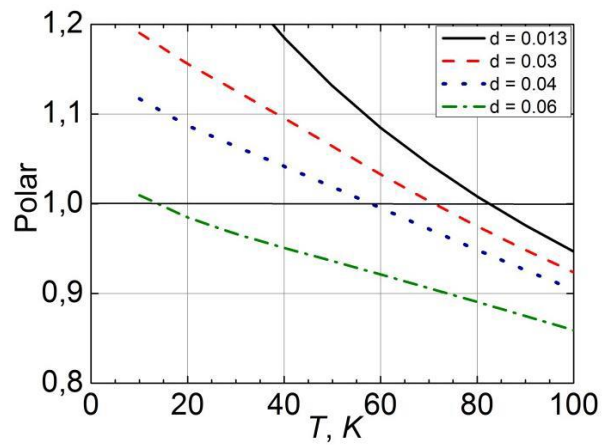


Fig. 2.21. Aceeași ca în Fig. 2.18 pentru  $k_F = 0.59\pi/2 - 0.047$ .

În Fig. 2.21 este prezentat cazul când  $k_F = 0.59\pi/2 - 0.047$ . O micșorare a concentrației purtătorilor de sarcină, care reprezintă aproximativ 5.08 % din impulsul Fermi, duce la creșterea temperaturii tranziției structurale Peierls. În acest caz, fenomenul tranziției Peierls se observă chiar și pentru  $d = 0.06$ . Pentru  $d = 0.013$ ,  $T_p \sim 83$  K ; pentru  $d = 0.03$ ,  $T_p \sim 71$  K ; pentru  $d = 0.04$ ,  $T_p \sim 59$  K și pentru  $d = 0.06$ ,  $T_p \sim 13$  K. În gazul electronic mai puțin dens, aceeași interacțiune electron-fononică mai ușor (la temperaturi mai înalte) realizează tranziția structurală.

În figurile 2.22 și 2.23 este prezentat cazul când  $d = 0.013$  (modelul real 2D), iar  $k_F \pm \delta$  are diferite valori. Liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund pentru

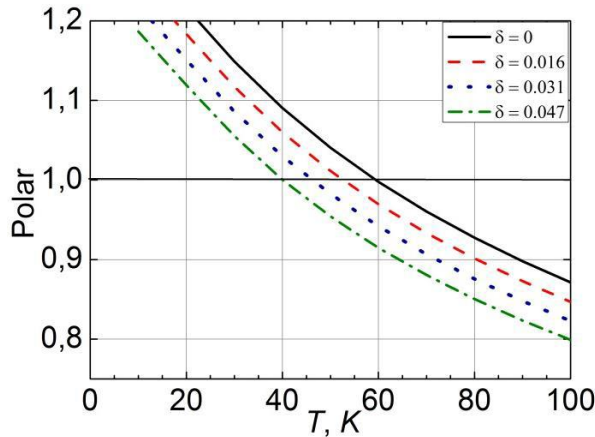


Fig. 2.22. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale  $\delta$  și  $d = 0.013$ ;  $k_F = 0.59\pi/2 + \delta$ .

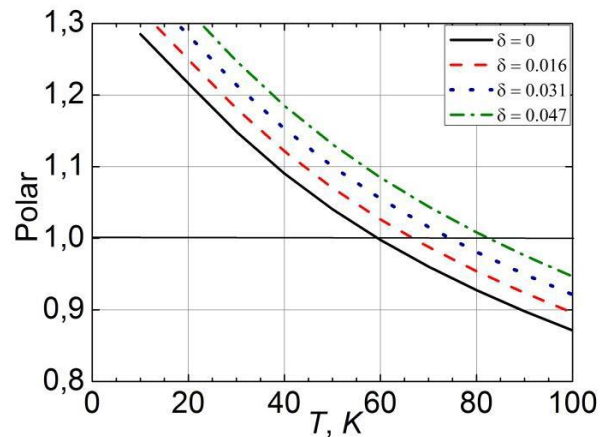


Fig. 2.23. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale  $\delta$  și  $d = 0.013$ ;  $k_F = 0.59\pi/2 - \delta$ .

$\delta = 0$  ( $k_F = 0.59\pi/2$ ),  $\delta = 0.016$  ( $\sim 1.7\%$  creștere din  $k_F$ ),  $\delta = 0.031$  ( $\sim 3.39\%$  creștere din  $k_F$ ) și  $\delta = 0.047$  ( $\sim 5.08\%$  creștere din  $k_F$ ), respectiv. În Fig. 2.22 este prezentat cazul când impulsul Fermi crește cu  $\delta$  și  $k_F = 0.59\pi/2 + \delta$ . Observăm că  $T_p$  scade cu creșterea parametrului  $\delta$ , adică atunci când concentrația purtătorilor de sarcină este mai mare,  $T_p$  se micșorează de la 59 K la 40 K.

În Fig. 2.23 este prezentat cazul când impulsul Fermi descrește cu  $\delta$  și  $k_F = 0.59\pi/2 - \delta$ . Se observă că cu scăderea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls crește.

Pentru o descriere mai detaliată a fenomenului tranziției Peierls, pe lângă operatorul de polarizare, a fost analizat și spectrul renormat al fononilor. Rezultatele numerice pentru frecvențele spectrului renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  sunt prezentate în figurile 2.24 - 2.28 [168].

Figurile 2.24 - 2.27 arată dependențele pentru frecvențele renormate ale fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $q_y$ . De asemenea, sunt prezentate aceleași dependențe pentru frecvențele inițiale ale fononilor  $\omega(q_x)$ . Se observă, că valorile pentru  $\Omega(q_x)$  sunt diminuate comparativ cu cele ale frecvenței  $\omega(q_x)$ , în absența interacțiunii electron-fononice. Aceasta înseamnă, că interacțiunea electron-fononică diminuează valorile constantelor elastice ale rețelei. În plus, se observă că cu scăderea temperaturii  $T$ , curbele își schimbă forma și în dependențele  $\Omega(q_x)$  apare un minim. Acest minim devine mult mai pronunțat la temperaturi mai joase și pentru o anumită valoare a temperaturii,  $\Omega(q_x)$  atinge zero pentru  $q_x = 0.58\pi$ . La această temperatură are loc tranziția structurală Peierls. Deviația lui  $\Omega(q_x) = 0$  de la  $q_x = 2k_F$  este cauzată de  $T \neq 0$  și  $k_F \neq \pi/2$ .

Figura 2.24 arată cazul, când  $q_y = 0$ . La temperatura  $T = 59.7$  K se inițiază tranziția Peierls în lungul lanțurilor de TCNQ (interacțiunea dintre lanțuri este neglijată). În rețeaua cristalină în lungul lanțurilor de TCNQ se manifestă fluctuații puternice ale constantei rețelei și în consență

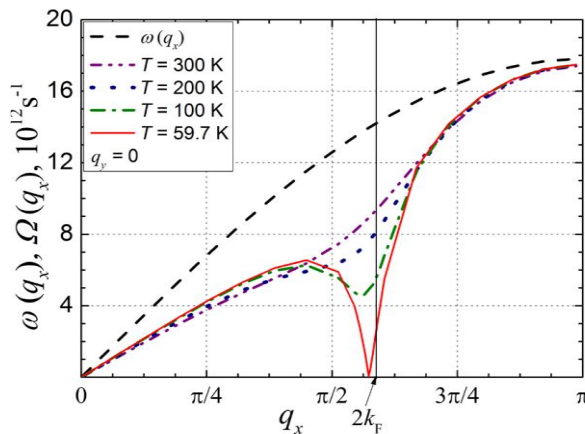


Fig. 2.24. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = 0$ .

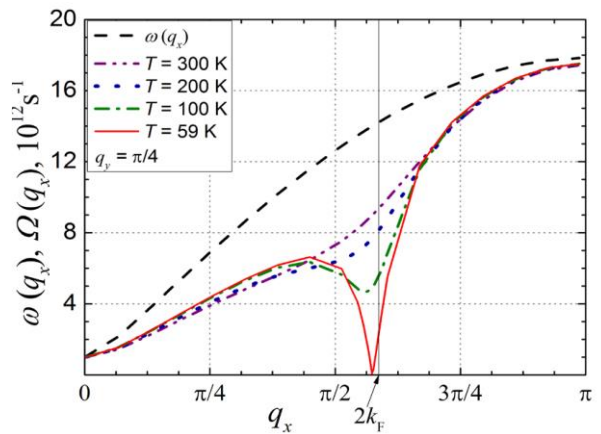


Fig. 2.25. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi/4$ .

în spectrul energetic al purtătorilor de sarcină, apare o bandă interzisă deasupra nivelului Fermi. La această temperatură, conductivitatea electrică este diminuată puternic. În plus, se observă că panta curbelor spectrului renormat al fononilor,  $\Omega(q_x)$ , la valori mici ale lui  $q_x$  este diminuată în comparație cu  $\omega(q_x)$ . Aceasta înseamnă că interacțiunea electron-fononică, de asemenea a redus și viteza sunetului într-un interval larg de temperatură. Atunci când este luată în considerație și interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ ( $q_y \neq 0$ ), încep să se manifeste și fluctuații puternice ale rețelei cristaline în direcția transversală și temperatura critică Peierls este diminuată.

Figurile 2.25 - 2.27 corespund modelului fizic 2D,  $q_y \neq 0$ . Fig. 2.25 arată dependențele  $\Omega(q_x)$  pentru  $q_y = \pi/4$  și diferite temperaturi. Se poate observa că  $\Omega(q_x)$  atinge zero la  $T \sim 59$  K, adică tranziția Peierls începe să se manifestă la această valoare a temperaturii.

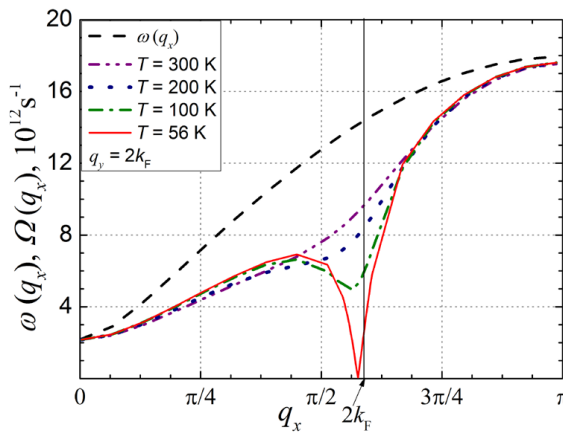


Fig. 2.26. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe - pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = 2k_F$ .

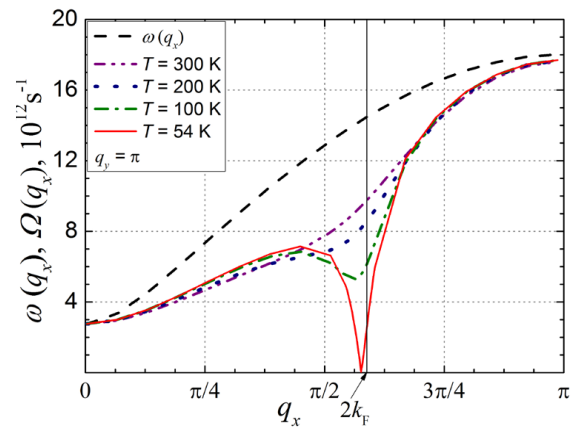


Fig. 2.27. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe - pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ .

În cazul când  $q_y = 2k_F$  (Fig. 2.26), temperatura critică Peierls descrește și mai mult și are o valoare de  $T \sim 56$  K. Fig. 2.27 reprezintă dependențele  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$  și diferite temperaturi. În acest caz, temperatura critică Peierls a scăzut și mai mult și are o valoare  $T \sim 54$  K. Această valoare corespunde cu datele măsurate experimental. Din Fig. 2.28 se vede mai clar, că cu creșterea parametrului  $q_y$ , temperatura critică Peierls descrește. Astfel, pentru  $q_y = 0$ ,  $T \sim 59.7$  K; pentru  $q_y = \pi/4$ ,  $T \sim 59$  K; pentru  $q_y = 2k_F$ ,  $T \sim 56$  K și pentru  $q_y = \pi$ ,  $T \sim 54$  K. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls începe la  $T \sim 59 \div 60$  K în lanțurile 1D de TCNQ, când se neglijează interacțiunea dintre lanțurile moleculare, și se finisează la  $T \sim 54$  K, când  $q_y = \pi$ . Aceasta se manifestă prin descreșterea bruscă a conductivității electrice în lungul lanțurilor. Aceasta ne demonstrează și măsurările structurale cu difracția razelor X.

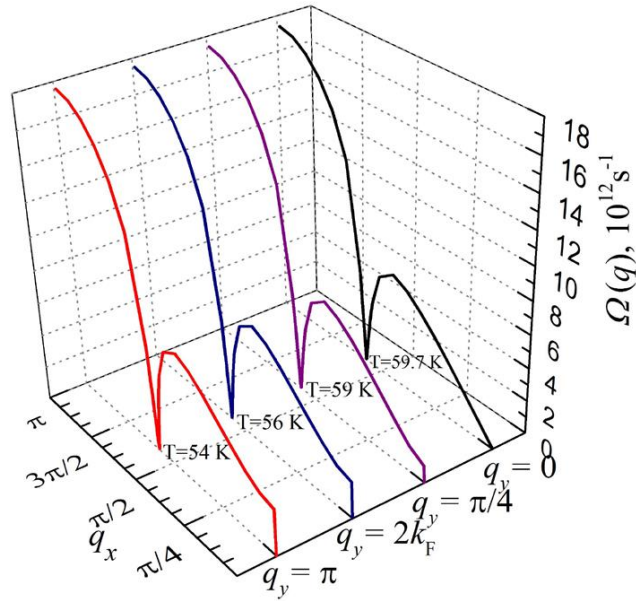


Fig. 2.28. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$ , diferite valori ale lui  $q_y$  și diferite temperaturi.

Figura 2.29 reprezintă dependențele părții reale a operatorului de polarizare  $\text{Re}\bar{\Pi}(q_x, \Omega)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite valori ale lui  $q_y$  și diferite temperaturi la  $\Omega = 0$ . Din ambele grafice se observă un vârf ascuțit lângă valoarea lui 1.0.

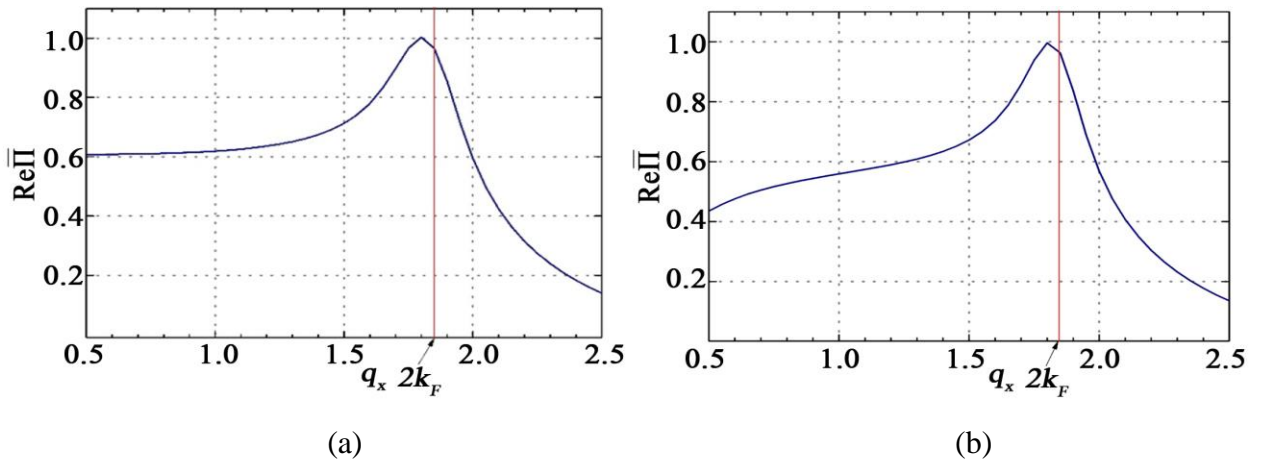


Fig.2.29. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru: (a)  $q_y = 0$  și  $T = 59.7$  K; (b)  $q_y = \pi$  și  $T = 54$  K.

Menționăm că în calculele de mai sus am utilizat valoarea lui  $v_{s1} = 3.4 \times 10^5$  cm/s la temperaturi joase din [175], dar pentru  $v_{s2}$  am luat ca valoare  $0.5v_{s1}$  spre deosebire de  $v_{s2} = 5.25 \times 10^5$  cm/s, valoare măsurată în [175]. Dacă ar fi aplicată ultima valoare a lui  $v_{s2}$ , atunci rezultă că tranziția completă Peierls în lanțurile TCNQ ar trebui să decurgă la  $T = 15$  K. O astfel de deviație mare a temperaturii critice de la cea observată la  $T = 54$  K, sugerează că viteza sunetului în direcția

transversală nu poate fi mai mare decât în direcția longitudinală a lanțurilor și cel mai probabil  $v_{s2} \sim 0.5v_{s1}$ , așa cum au demonstrat calculele noastre pentru temperatura de tranziție Peierls. În plus, datorită cvasiunidimensionalității cristalului, legăturile chimice în direcția transversală trebuie să fie mai slabe. Acest fapt de asemenea ne sugerează că valoarea lui  $v_{s2}$  trebuie să fie mai mică decât valoarea lui  $v_{s1}$ .

Pentru o descriere mai completă a cristalului organic de TTF-TCNQ, se utilizează modelul fizic 3D (tridimensional). În cadrul acestui model axa  $x$  este direcționată de-a lungul lanțurilor moleculare conductive de TCNQ, iar axele  $y$  și  $z$  în direcțiile transversale. Raportul amplitudinilor celor două interacțiuni, interacțiunea de tipul polaronului și interacțiunea potențialului de deformare în direcțiile  $x$ ,  $y$  și  $z$  sunt caracterizate de parametrii  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , și  $\gamma_3$ , respectiv.

Calculul numeric în cadrul modelului 3D au fost efectuate conform următorului set de parametri:  $a = 12.30 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.47 \text{ \AA}$ , unde  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt constantele rețelei cristaline,  $b$  este orientat în direcția lanțurilor.  $M = 3.7 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber),  $w_1 = 0.125 \text{ eV}$ ,  $w'_1 = 0.2 \text{ eV \AA}^{-1}$ . Mai întâi calculele au fost efectuate în mod calitativ, când viteza sunetului la temperaturi joase este  $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  în lungul lanțurilor,  $v_{s2} = 5.25 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  în direcția  $a$  și  $v_{s3} = 5.25 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  în direcția  $c$  ca în [174],  $d_1 = 0.015$  și  $d_2 = 0.01$ ,  $\gamma_1 = 1.28$ ,  $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_1)$ ,  $\gamma_3 = \gamma_1 2^5 b^5 / (c^5 d_2)$ ,  $r = 2$  (două molecule în celula elementară).

Tranziția Peierls a fost studiată pentru cazul când banda de conducție este plină până la un sfert din zona Brillouin și impulsul Fermi adimensional  $k_F = \pi / 4$ . Temperatura critică de tranziție Peierls este determinată din condiția:  $1 - \text{Re} \bar{\Pi}(q, \Omega)$ , când  $\Omega = 0$ ,  $q_x = 2k_F$ ,  $q_y = 2k_F$  și  $q_z = 2k_F$ . Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură a fost calculat pentru diferite valori ale parametrului  $d_1$  și o anumită valoare a parametrului  $d_2$ , unde  $d_1 = w_2 / w_1 = w'_2 / w'_1$  și  $d_2 = w_3 / w_1 = w'_3 / w'_1$ . De asemenea, a fost determinat operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $k_F$ . Au fost analizate diferite cazuri, când  $k_F = \pi / 4$  și când  $k_F = \pi / 4 \pm \delta$ , unde  $\delta$  reprezintă variația impulsului  $k_F$ , determinat de variația concentrației purtătorilor de sarcină [169]. În Fig. 2.30 - 2.32 sunt prezentate rezultatele calculelor (operatorul de polarizare este numit Polar). În Fig. 2.30 este prezentat cazul când  $k_F = \pi / 4$  și  $d_2 = 0.01$ . Liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund pentru  $d_1 = 0.015$ ,  $0.02$ ,  $0.025$  și  $0.04$ , respectiv.

Din acest grafic se observă că cu creșterea parametrului  $d_1$ , temperatura de tranziție Peierls,  $T_p$ , descrește mai puternic, decât în cazul 2D. Pentru  $d_1 = 0.015$ ,  $T_p \sim 59 \text{ K}$ . Pentru  $d_1 = 0.02$ ,  $T_p \sim 53 \text{ K}$ ; pentru  $d_1 = 0.025$ ,  $T_p \sim 43 \text{ K}$  și pentru  $d_1 = 0.04$  tranziția Peierls dispare. Astfel, chiar și cu o creștere mică în tridimensionalitate, temperatura de tranziție descrește considerabil. Acest lucru



este explicat de faptul că tranziția structurală Peierls este caracteristică pentru cristalele cu proprietăți cvasiunidimensionale foarte pronunțate.

În figurile 2.31 și 2.32 este prezentat cazul când  $d_1 = 0.015$  și  $d_2 = 0.01$ , dar  $k_F$  ia diferite valori. Liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund pentru  $\delta = 0$  ( $k_F = \pi/4$ ),  $\delta = 0.016$  ( $k_F$  variază cu  $\sim 2\%$ ),  $\delta = 0.031$  ( $k_F$  variază cu  $\sim 4\%$ ) și  $\delta = 0.047$  ( $k_F$  variază cu  $\sim 6\%$ ) respectiv.

În Fig. 2.31 este arătat cazul când banda de conducție este plină un pic mai mult de un sfert din zona Brillouin și impulsul Fermi crește cu  $\delta$ , astfel încât  $k_F = \pi/4 + \delta$ . Se observă că cu creșterea parametrului  $\delta$ ,  $T_p$  descreește. Pentru  $\delta = 0$ ,  $T_p \sim 59$  K; pentru  $\delta = 0.016$ ,  $T_p \sim 52$  K; pentru  $\delta = 0.031$ ,  $T_p \sim 46$  K și pentru  $\delta = 0.047$ ,  $T_p \sim 37$  K, practic aceleași valori ca în modelul 2D (Fig. 2.22). Dacă vom mări mai mult concentrația purtătorilor de sarcină, temperatura critică  $T_p$  va fi mai joasă, și pentru o anumită valoare a lui  $\delta$  tranziția Peierls va dispărea.

În Fig. 2.32 este prezentat cazul când impulsul Fermi descreește cu  $\delta$  și  $k_F = \pi/4 - \delta$ . În acest caz pentru  $\delta = 0$ ,  $T_p \sim 59$  K; pentru  $\delta = 0.016$ ,  $T_p \sim 66$  K; pentru  $\delta = 0.031$ ,  $T_p \sim 73$  K și pentru  $\delta = 0.047$ ,  $T_p \sim 80$  K, practic ca și în 2D (Fig. 2.13). Se observă că cu micșorarea concentrației

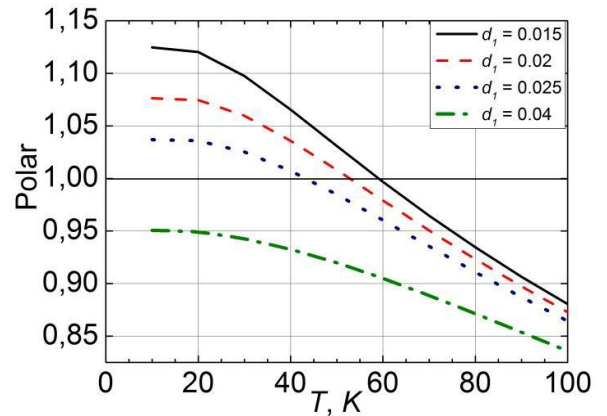


Fig. 2.30. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură, pentru diferite valori ale lui  $d_1$  și  $d_2 = 0.01$  și  $k_F = \pi/4$ .

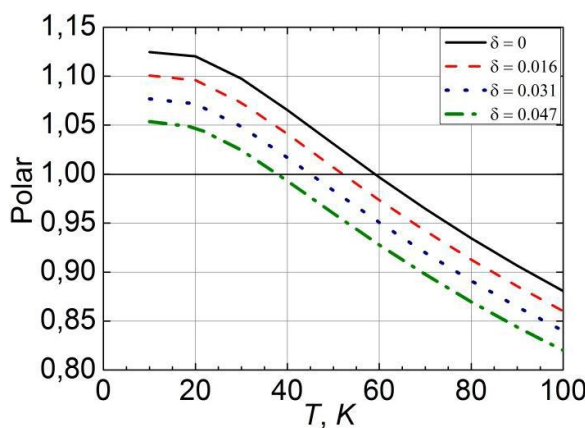


Fig. 2.31. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură, pentru diferite valori ale lui  $\delta$  și  $d_1 = 0.015$ ;  $d_2 = 0.01$ ;  $k_F = \pi/4 + \delta$ .

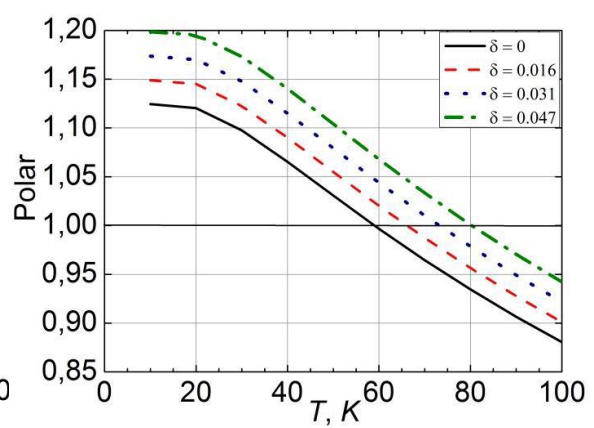


Fig. 2.32. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură, pentru diferite valori ale lui  $\delta$  și  $d_1 = 0.015$ ;  $d_2 = 0.01$ ;  $k_F = \pi/4 - \delta$ .

purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se mărește. Astfel, calculele în modelul 3D au confirmat rezultatele obținute în 2D.

În continuare, la fel se face analiza modelului fizic 3D, dar într-un aspect mai realist. Calculele numerice au fost efectuate pentru aceeași parametri ai cristalului, cu excepția câtorva parametri.  $k_F = 0.59\pi/2$ ,  $\gamma_1 = 1.6$  iar  $\gamma_2$  și  $\gamma_3$  sunt determinați din relațiile:  $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_1)$ ,  $\gamma_3 = \gamma_1 2^5 b^5 / (c^5 d_2)$ . Tranziția Peierls,  $T_p$ , a fost studiată pentru diferite valori ale impulsului Fermi adimensional  $k_F = 0.59\pi/2 \pm \delta$  și diferite valori ale parametrilor  $d_1$  și  $d_2$  [170].

Rezultatele numerice sunt prezentate în Fig. 2.33 - 2.36 (operatorul de polarizare este numit Polar). Ca și mai sus, temperatura de tranziție Peierls se poate determina la intersecția curbelor calculate cu linia orizontală la 1.0.

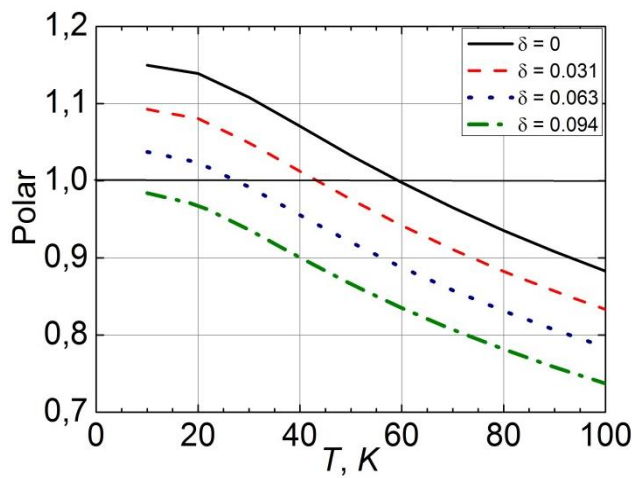


Fig. 2.33. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $\delta$  și  $d_1 = 0.015$ ;  $d_2 = 0.01$ ;  $k_F = 0.59\pi/2 + \delta$ .

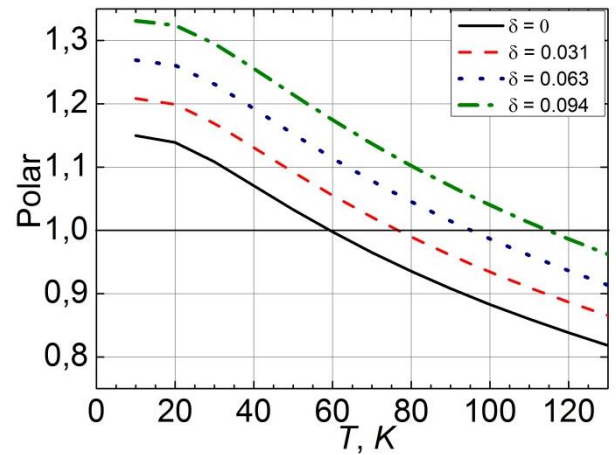


Fig. 2.34. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $\delta$  și  $d_1 = 0.015$ ;  $d_2 = 0.01$ ;  $k_F = 0.59\pi/2 - \delta$ .

Figurile 2.33 și 2.34 arată calculele pentru  $d_1 = 0.015$  și  $d_2 = 0.01$  și diferite valori ale impulsului adimensional  $k_F$ . Liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund la  $\delta = 0$  ( $k_F = 0.59\pi/2$ ),  $\delta = 0.031$  ( $k_F$  variază cu  $\sim 3.35\%$ ),  $\delta = 0.036$  ( $k_F$  variază cu  $\sim 6.8\%$ ) și  $\delta = 0.094$  ( $k_F$  variază cu  $\sim 10.15\%$ ) respectiv. Figura 2.33 arată cazul unde impulsul Fermi se mărește cu  $\delta$  și  $k_F = 0.59\pi/2 + \delta$ . Pentru  $\delta = 0$ ,  $T_p \sim 59$  K; pentru  $\delta = 0.031$ ,  $T_p \sim 43$  K; pentru  $\delta = 0.063$ ,  $T_p \sim 26$  K și pentru  $\delta = 0.094$  nu are loc tranziția Peierls.

În Fig. 2.34 este prezentat cazul când impulsul Fermi descrește cu  $\delta$  și  $k_F = 0.59\pi/2 - \delta$ . În acest caz, pentru  $\delta = 0$ ,  $T_p \sim 59$  K; pentru  $\delta = 0.031$ ,  $T_p \sim 75$  K; pentru  $\delta = 0.063$ ,  $T_p \sim 93$  K și pentru

$\delta = 0.094$ ,  $T_p \sim 114$  K. Se observă că temperatura critică Peierls crește considerabil cu micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină.

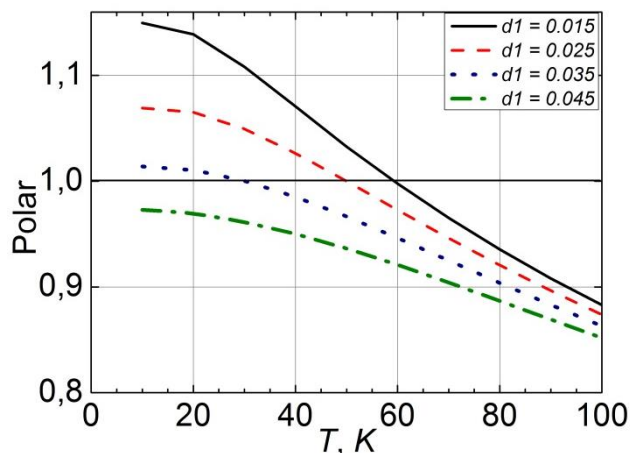


Fig. 2.35. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $d_1$  și  $d_2 = 0.01$  și  $k_F = 0.59\pi/2$ .

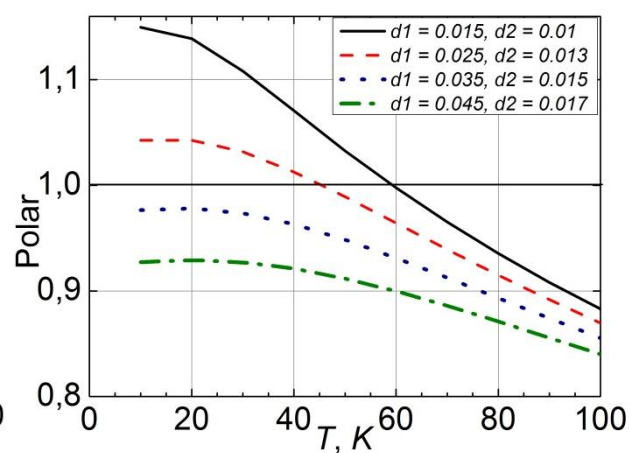


Fig. 2.36. Operatorul de polarizare ca funcție de temperatură pentru diferite valori ale lui  $d_1$  și  $d_2$  și  $k_F = 0.59\pi/2$ .

Fig. 2.35 arată cazul când  $k_F = 0.59\pi/2$ ,  $d_2 = 0.01$  și  $d_1$  ia diferite valori. Liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund la  $d_1 = 0.015$ , 0.025, 0.035 și 0.045, respectiv. Din acest grafic se vede că temperatura de tranziție  $T_p$  descreește puternic cu creșterea parametrului  $d_1$ . Pentru  $d_1 = 0.015$ ,  $T_p \sim 59$  K. La această temperatură începe tranziția Peierls în lungul lanțurilor de TCNQ. Pentru  $d_1 = 0.025$ ,  $T_p \sim 50$  K; pentru  $d_1 = 0.035$ ,  $T_p \sim 30$  K și pentru  $d_1 = 0.045$ , tranziția Peierls dispare.

Fig. 2.36 corespunde cazului când  $k_F = 0.59\pi/2$  și parametrii  $d_1$  și  $d_2$  variază. În acest grafic, liniile continue, întreruptă, punctată și punct cu linie întreruptă corespund la  $d_1 = 0.015$ , 0.025, 0.035 și 0.045 iar  $d_2 = 0.01$ , 0.013, 0.015 și 0.017, respectiv. În cazul dat,  $T_p$  descreește mai rapid. Pentru  $d_1 = 0.015$  și  $d_2 = 0.01$ ,  $T_p \sim 59$  K; pentru  $d_1 = 0.025$  și  $d_2 = 0.013$ ,  $T_p \sim 46$  K. În alte două cazuri, adică, pentru  $d_1 = 0.035$ ,  $d_2 = 0.015$  și  $d_1 = 0.045$ ,  $d_2 = 0.017$ , tranziția Peierls nu va avea loc.

Din Fig. 2.35 și 2.36, se poate observa că chiar și o creștere mică în tridimensionalitate duce la o scădere considerabilă a temperaturii de tranziție, fapt ce confirmă încă o dată că tranziția structurală Peierls este caracteristică cristalelor cu proprietăți pronunțate cvasiunidimensionale.

Vom analiza care este efectul interacțiunii dintre lanțuri asupra dispersiei fononilor renormați și asupra temperaturii de tranziție Peierls în cristalele organice Q1D de TTF-TCNQ în aproximația 3D [171, 172].

Mai sus, modelările numerice au fost efectuate pentru valorile vitezei sunetului la temperaturi joase conform Ref. [175]:  $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5$  cm/s în lungul lanțurilor,  $v_{s2} = 5.25 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $a$  și  $v_{s3} = 5.25 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $c$ . Totuși, calculele mai exacte au arătat că viteza sunetului în direcția transversală nu poate fi mai mare decât viteza sunetului în lungul lanțurilor.

Calculele numerice pentru spectrul renormat al fononilor au fost efectuate pentru viteza sunetului în lungul lanțurilor  $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5$  cm/s,  $v_{s2} = 1.7 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $a$  și  $v_{s3} = 1 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $c$ ,  $d_1 = 0.015$ ,  $d_2 = 0.013$ ,  $r = 2$  (două molecule în celula unitară),  $\gamma_1 = 1.37$ . Parametrii  $\gamma_2$  și  $\gamma_3$  sunt determinați din relațiile:  $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_1)$ ,  $\gamma_3 = \gamma_1 2^5 b^5 / (c^5 d_2)$ . Impulsul Fermi adimensional  $k_F = 0.59 \pi/2$ .

Dependențele frecvenței renormate a fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $q_y$  și  $q_z$  sunt arătate în figurile 2.37 – 2.40. Pe aceleași grafice se pot vedea dependențele pentru frecvențele inițiale ale fononilor  $\omega(q_x)$ .

În Fig. 2.37 – 2.40 se observă că valorile frecvențelor spectrului renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$ , sunt diminuate comparativ cu frecvențele inițiale ale fononilor  $\omega(q_x)$  în absența interacțiunii electron- fononice. Aceasta înseamnă că interacțiunea electron-fononică diminuează valorile constantei elastice a rețelei cristaline. În plus, se vede că cu micșorarea temperaturii  $T$ , curbele își schimbă forma. În dependențele  $\Omega(q_x)$  apare un minim, care devine mult mai pronunțat la temperaturi joase. Se așteapta, că pentru o anumită temperatură,  $\Omega(q_x)$  va ajunge la zero pentru valoarea lui  $q_x = 2k_F$ . La această temperatură ar trebui să aibă loc tranziția Peierls. Dar calculele noastre arată că frecvențele renormate ale fononilor,  $\Omega(q_x)$ , ating zero pentru  $q_x = 0.58\pi$ . Această deviație de la  $q_x = 2k_F$  este cauzată de deviația lui  $k_F$  de la  $\pi/4$ .

Fig. 2.37 reprezintă spectrul fononilor pentru cazul când  $q_y = 0$  and  $q_z = 0$ . În acest caz, ultimii doi termeni în expresia (2.5) devin egali cu zero. Aceasta înseamnă că tranziția structurală Peierls se manifestă în lungul lanțurilor 1D de TCNQ la  $T = 59.7$  K. Rețeaua cristalină în lungul lanțurilor de TCNQ suferă modificări. Apar fluctuații spre o nouă stare cristalină. La această temperatură, începe tranziția de fază metal-dielectric, astfel încât în spectrul purtătorilor de sarcină începe să se manifeste un gap chiar deasupra energiei Fermi, ceea ce duce la diminuarea bruscă a conductivității electrice în lungul lanțurilor. În plus, se observă că pantele curbelor în dependențele  $\Omega(q_x)$  la valori mici ale  $q_x$ , sunt diminuate comparativ cu cele ale  $\omega(q_x)$ . Aceasta înseamnă că forța de elasticitate a interacțiunii dintre două molecule mai apropiate descrește ca consecință a interacțiunii electron-

fononice. Ca rezultat, viteza sunetului în lungul lanțurilor este diminuată într-un interval larg de temperatură.

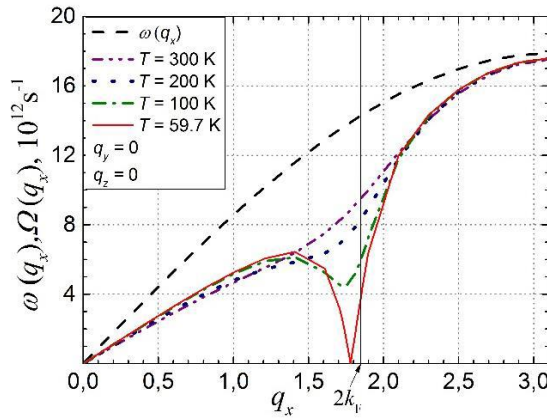


Fig. 2.37. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = 0$  și  $q_z = 0$ .

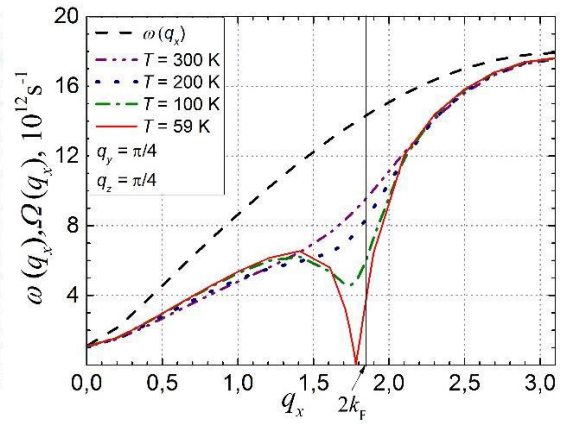


Fig. 2.38. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi/4$  și  $q_z = \pi/4$ .

Figurile 2.38 – 2.40 corespund cazului când  $q_y \neq 0$  și  $q_z \neq 0$ . Se observă că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este luată în considerație ( $q_y \neq 0$ ,  $q_z \neq 0$ ), temperatura critică Peierls este diminuată. În figura 2.38 sunt prezentate dependențele  $\Omega(q_x)$  pentru  $q_y = \pi/4$  și  $q_z = \pi/4$  și diferite temperaturi. Se poate observa că  $\Omega(q_x)$  atinge zero la  $T \sim 59$  K, adică tranziția Peierls se manifestă la această temperatură.

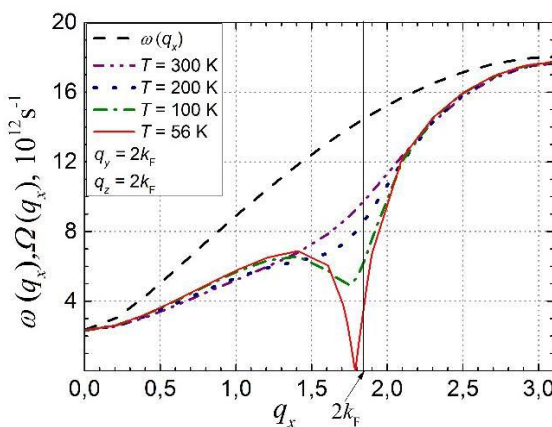


Fig. 2.39. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = 2k_F$  și  $q_z = 2k_F$ .

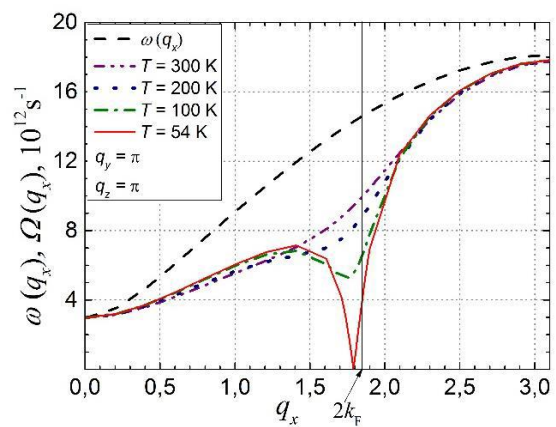


Fig. 2.40. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.37$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$  și  $q_z = \pi$ .

În Fig. 2.39 este prezentat spectrul fononilor când  $q_y = 2k_F$  și  $q_z = 2k_F$ . Din grafic se observă că temperatura critică Peierls se micșorează mai mult și are o valoare de  $T \sim 56$  K. Fig. 2.40 arată dependențele  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$  și diferite temperaturi. Se observă că temperatura de tranziție se micșorează și mai mult și este egală cu  $T \sim 54$  K. Menționăm că la această temperatură se realizează tranziția Peierls completă. În rețeaua cristalină apare o super structură nouă  $2a \times 3.4b \times c$ , observată prin măsurările structurale cu difracția razelor X. Cercetările experimentale ne arată, că la micșorarea de mai departe a temperaturii, încep să se manifeste modificări în lanțurile TTF. Constanta în direcția  $a$  evaluează și la  $T_L = 38$  K brusc sare la  $4a$  [158]. Investigațiile noastre sunt valabile numai până la  $T \sim 54$  K, deoarece în lanțurile TTF banda de conducție este foarte îngustă și este necesar de a ține cont de interacțiunea columbiană între purtătorii de sarcină.

Pentru o analiză mai completă a modelului real al cristalului de TTF-TCNQ, în aproximația 3D, au fost analizate dependențele părții reale a operatorului de polarizare adimensional  $\text{Re } \bar{\Pi}(q_x, \Omega)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite valori ale lui  $q_y$  și  $q_z$  și diferite temperaturi la  $\Omega = 0$  [154]. Rezultatele modelării sunt prezentate în figurile 2.41 – 2.44.

În Fig. 2.41 - 2.44 este prezentat operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și diferite temperaturi. În acest caz interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este neglijată. În Fig. 2.41 se observă un vârf ascuțit lângă valoarea lui 1.0. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls începe la  $T = 59.7$  K.

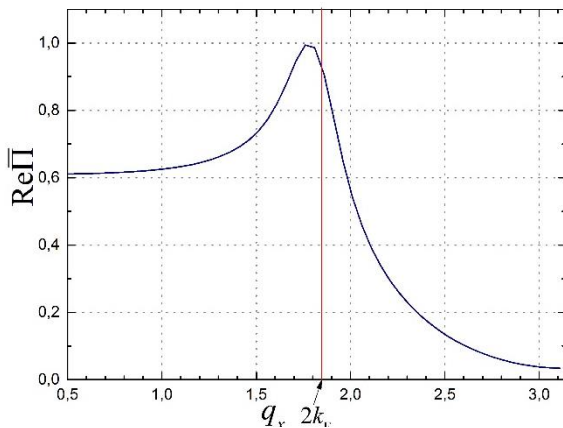


Fig. 2.41. Operatorul de polarizare ca funcție  $q_x$  pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și  $T = 59.7$  K.

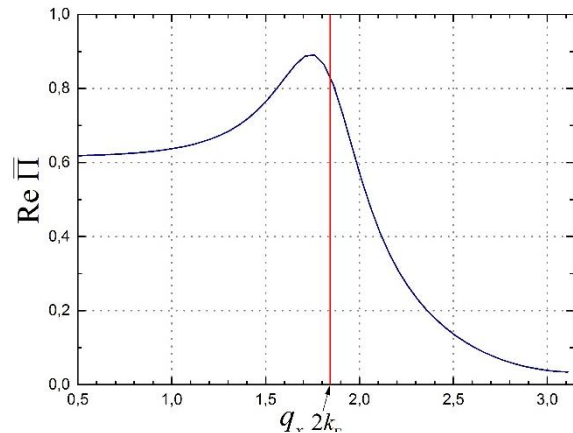


Fig. 2.42. Operatorul de polarizare ca funcție  $q_x$  pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și  $T = 100$  K.

Din Fig. 2.42 – 2.43, se vede că tranziția Peierls nu se manifestă la  $T = 100$  K și respectiv,  $T = 150$  K, pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$ . În plus, din grafice se vede că cu mărirea temperaturii poziția maximelor deviază mult de la  $2k_F$ .

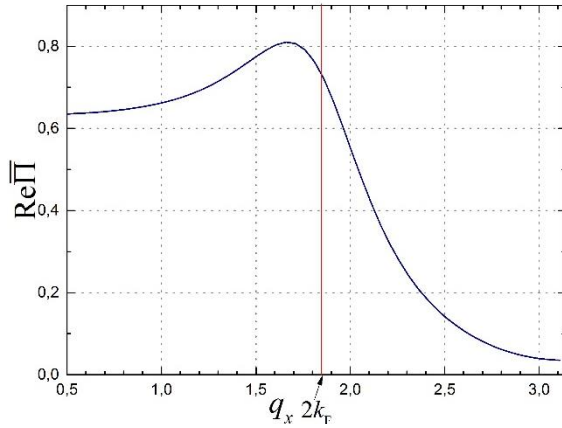


Fig. 2.43. Operatorul de polarizare ca funcție  $q_x$  pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și  $T = 150$  K.

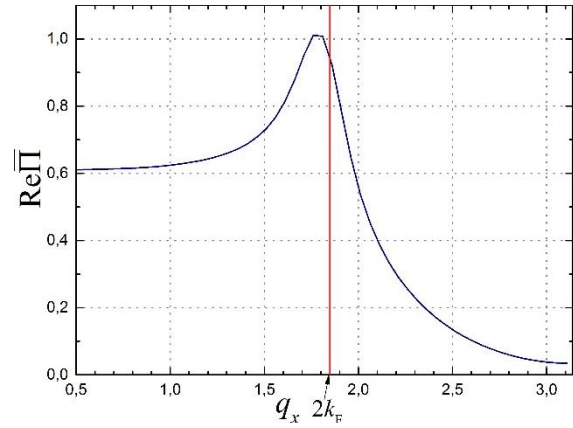


Fig. 2.44. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$  și  $T = 54$  K.

În Fig. 2.44 sunt prezentate aceleași dependențe ale operatorului de polarizare ca funcție de  $q_x$  dar pentru  $q_y = \pi$  și  $q_z = \pi$ . Se observă că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ nu este neglijată, temperatura critică Peierls descrește și tranziția are loc la  $T = 54$  K, așa cum este obținut experimental. Din cercetările noastre putem concluda, că în lanțurile TCNQ a cristalului de TTF-TCNQ parametrul  $\gamma_1$  trebuie să fie egal cu 1.37.

#### 2.4. Spectrul renormat al fononilor în aproximațiile 2D și 3D a cristalului de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>.

Cristalele organice de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>, de asemenea, reprezintă un interes deosebit pentru cercetare, datorită aplicațiilor promițătoare pe care acestea le au în termoelectricitate [17]. Structura cristalină a cristalului organic cvasiunidimensional de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> a fost descrisă în capitolul 1 al tezei. Acesta este format prin combinarea anionului de TCNQ cu cationul TTT [178]. În stare solidă cristalele de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> au forma unor ace de culoare violet-închis, cu lungime de 3 – 6 mm și grosime de 50 - 60 micrometri. Metodele de sinteză sunt descrise în [16, 178]. Cristalul de TTT(TCNQ)<sub>2</sub> posedă conductivitate electrică de tip  $n$ . Banda de conducție în direcția lanțurilor conductive de TCNQ are lățimea de  $4w_1 = 0.5$  eV, unde  $w_1$  este energia de transfer a unui electron de pe o moleculă pe cea mai apropiată în direcția lanțurilor de TCNQ. Valoarea acestei energii a fost estimată prin comparație cu cristalul TTF-TCNQ, unde  $4w_1 \approx 0.5$  eV [179].

Vom prezenta modelarea detaliată a tranziției Peierls în cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ , în cadrul unui model fizic mai complet, care consideră simultan două interacțiuni electron-fononice, menționate mai sus. Expresiile analitice pentru funcția Green fononică și pentru operatorul de polarizare sunt obținute în aproximația fazelor aleatorii. Se face o analiză detaliată a efectului interacțiunii dintre lanțuri asupra dispersiei fononilor renormați și asupra temperaturii critice Peierls pentru diferite valori ale cvasi impulsului Fermi,  $k_F$ . Este de menționat, că până la noi tranziția Peierls în cristalele de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  nu a fost studiată nici în mod experimental, nici teoretic.

Mai întâi vom considera modelul fizic bidimensional al cristalului. Modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor a fost realizată pentru parametrii: masa moleculei de TCNQ  $M = 3.72 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber), energia de transfer în lungul lanțurilor de TCNQ  $w_1 = 0.125 \text{ eV}$ ,  $w'_1 = 0.22 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ , constantele rețelei  $c = 3.75 \text{ \AA}$  și  $b = 12.97 \text{ \AA}$ . Lanțurile de TCNQ sunt orientate în direcția  $c$ . Viteza sunetului în lungul lanțurilor  $v_{s1} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  și  $v_{s2} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  în direcția  $b$ . Parametrii  $d_1 = 0.015$ ,  $r = 2$ ,  $\gamma_1 = 1.7$ , iar  $\gamma_2$  este determinat din relația:  $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 c^5 / (a^5 d_1)$  [180].

Spectrul renormat al fononilor a fost modelat conform (2.11) și parametrii de mai sus. În Fig. 2.45 – 2.49 sunt prezentate dependențele frecvenței fononilor renormați  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $q_y$  și  $k_F$ .  $q_x$ ,  $q_y$ , sunt proiecțiile adimensionale ale vectorilor de undă a fononilor pe axele  $x$ ,  $y$ ,  $\omega(q_x)$  reprezintă frecvența fononilor inițiali și  $k_F$  este cvasi impulsul Fermi adimensional, care este determinat de concentrația purtătorilor de sarcină.

Din figurile 2.45–2.49 se observă că valorile frecvențelor spectrului renormat al fononilor,  $\Omega(q_x)$ , sunt micșorate comparativ cu frecvențele acestora  $\omega(q_x)$ , în absența interacțiunii electron-fononice. Aceasta înseamnă că interacțiunea electron-fononică diminuează valorile constadelor elastice ale rețelei cristaline. De asemenea, se vede că cu micșorarea temperaturii  $T$ , curbele își schimbă forma. În dependențele  $\Omega(q_x)$ , apare un minim care este mult mai pronunțat la temperaturi joase. Se aștepta că pentru o anumită valoare a temperaturii,  $\Omega(q_x)$ , va ajunge la zero pentru valoarea lui  $q_x = 2k_F$ . La această temperatură ar trebui să aibă loc tranziția Peierls. Dar, calculele noastre, arată că frecvențele fononilor renormați,  $\Omega(q_x)$ , ajung la zero pentru o valoare  $q_x \neq 2k_F$ . Ca și mai înainte, această deviație de la valoarea  $q_x = 2k_F$  este cauzată de deviația lui  $k_F$  de la valoarea  $\pi/4$  și de la  $T = 0$ .



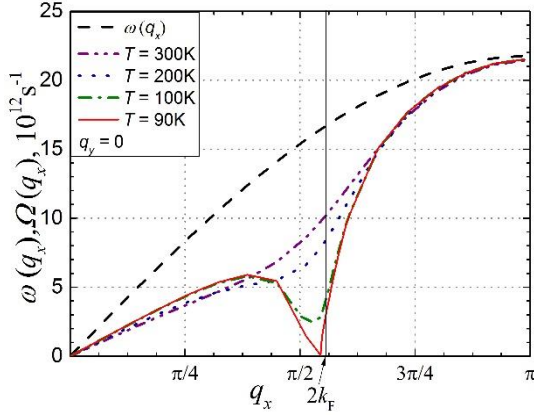


Fig. 2.45. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.56\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = 0$ .

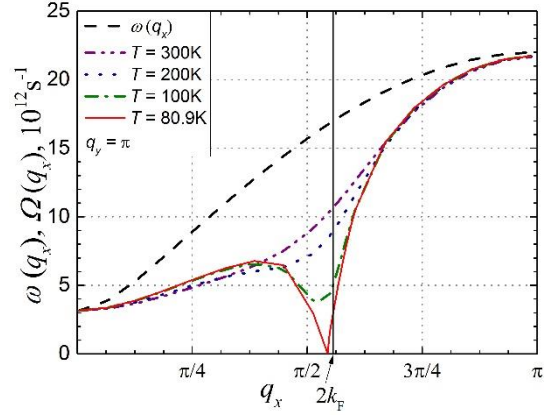


Fig. 2.46. Spectrul fononilor liberi  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.56\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ .

Fig. 2.45 arată spectrul fononilor, când  $q_y = 0$  și  $k_F = 0.56\pi/2$ . În acest caz interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este neglijată. Dacă ar fi cristalul strict 1D, la  $T = 90$  K ar avea loc tranziția structurală Peierls și constanta rețelei ar sări de la  $b$  la  $4b$ . Însă în modelul 2D la  $T = 90$  K tranziția Peierls abia începe să se manifeste în lanțurile de TCNQ. Datorită fluctuațiilor puternice ale rețelei cristaline, constanta rețelei  $b$  crește. Banda interzisă exact deasupra nivelului Fermi, care s-a deschis încă la temperaturi mai înalte, se lărgeste simțitor, depășind valoarea de  $k_0T$ . Acest fapt duce la diminuarea puternică a conductivității electrice, observată experimental (vezi Fig. 1.4).

În Fig. 2.46 sunt prezentate dependențele spectrului renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $k_F = 0.56\pi/2$  și  $q_y = \pi$ . Se observă că atunci când interacțiunea dintre firele de TCNQ este luată în considerație ( $q_y \neq 0$ ), temperatura critică Peierls este diminuată și are o valoare  $T \sim 81$ K. Banda

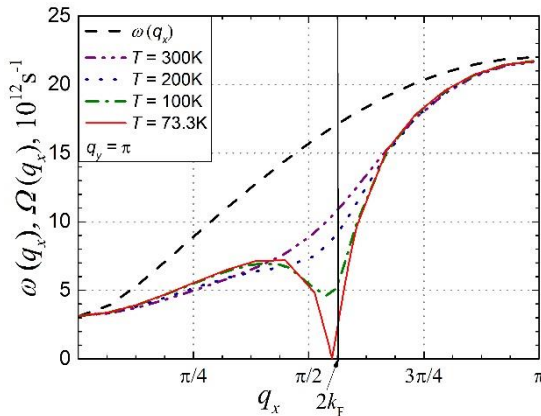


Fig. 2.47. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.57\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ .

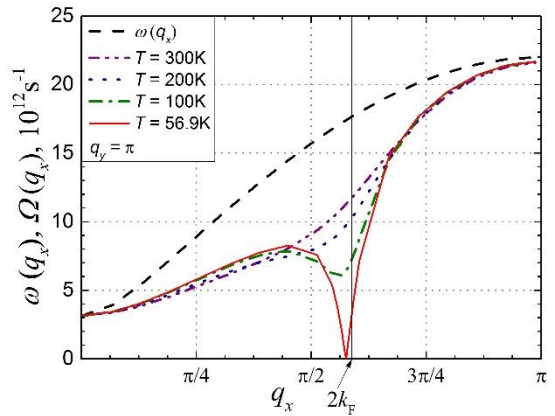


Fig. 2.48. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.59\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ .

interzisă deasupra nivelului Fermi se lărgeste suplimentar și conductivitatea electrică continuă să descrească.

În Fig. 2.47 – 2.48 sunt prezentate dependențele spectrului renormat al fononilor pentru  $q_y = \pi$  și  $k_F = 0.57\pi/2$  (în Fig. 2.47) și  $k_F = 0.59\pi/2$  (în Fig. 2.48). În aceste cazuri, tranziția Peierls decurge la  $T \sim 73$  K și  $T \sim 57$ K, respectiv. Se observă că cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls descrește mai mult și mai mult.

În Fig. 2.49 sunt arătate aceleași dependențe ale lui  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ , dar pentru valoarea lui  $k_F = 0.62\pi/2$ . Este evident că cu creșterea în continuare a cvasi impulsului Fermi, care este determinat de variația concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls este diminuată adițional și atinge o valoare  $T \sim 35$ K. Aceasta înseamnă că creșterea energiei Fermi duce la scăderea considerabilă a  $T_p$ . La fel se observă, că cu creșterea energiei Fermi dependențele lui  $\Omega(q_x)$  lângă valoarea zero devin mai abrupte.

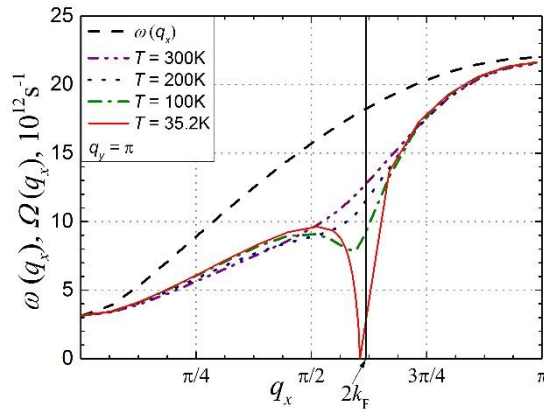


Fig. 2.49. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.62\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ .

Pentru descrierea mai completă a materialelor organice de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>, se utilizează modelul fizic tridimensional al cristalului [181]. Calculele numerice conform (2.11) pentru dependențele frecvențelor fononilor renormați  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale  $q_y$ ,  $q_z$  și  $k_F$  sunt prezentate în figurile 2.50 – 2.53. Modelările numerice au fost efectuate pentru parametri reali ai cristalului:  $M = 3.72 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber),  $w_1 = 0.125$  eV,  $w'_1 = 0.22$  eV $\text{\AA}^{-1}$ ,  $c = 3.75$   $\text{\AA}$ ,  $b = 12.97$   $\text{\AA}$  și  $a = 19.15$   $\text{\AA}$ . Viteza sunetului în lungul lanțurilor  $v_{s1} \approx 4 \cdot 10^5$  cm/s,  $v_{s2} \approx 2 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $b$  și  $v_{s3} \approx 1 \cdot 10^5$  cm/s în direcția  $a$ ,  $d_1 = 0.015$ ,  $d_2 = 0.01$ ,  $r = 2$  (două molecule în celula unitară),  $\gamma_1 = 1.7$ . Parametrii  $\gamma_2$  și  $\gamma_3$  sunt determinați din relațiile:  $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_1)$  și  $\gamma_3 = \gamma_1 2^5 b^5 / (c^5 d_2)$ .

În Fig. 2.50 – 2.53,  $q_x$ ,  $q_y$  și  $q_z$  sunt proiecțiile cvasi vectorilor de undă ale fononilor pe axele  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\omega(q_x)$  este frecvența inițială a fononilor și  $k_F$  reprezintă cvasi impulsul adimensional Fermi.

Calcululele au arătat că spectrul renormat al fononilor în modelul fizic 3D al cristalului practic nu diferă de cel din modelul fizic 2D. În aproximația 3D, de asemenea se observă, că frecvențele spectrului renormat al fononilor,  $\Omega(q_x)$ , sunt micșorate comparativ cu frecvențele acestora  $\omega(q_x)$ , în absența interacțiunii electron-fononice. Odată cu micșorarea temperaturii  $T$ , în dependențele  $\Omega(q_x)$ , apare un minim care este mult mai pronunțat la temperaturi joase. Ca și în cazul 2D,  $\Omega(q_x)$  nu ajunge la zero pentru  $q_x = 2k_F$ , așa cum se aștepta inițial, dar pentru o valoare  $q_x \neq 2k_F$ . Această deviație de la  $q_x = 2k_F$  este cauzată de deviația lui  $k_F$  de la valoarea  $\pi/4$  și de la  $T = 0$ .

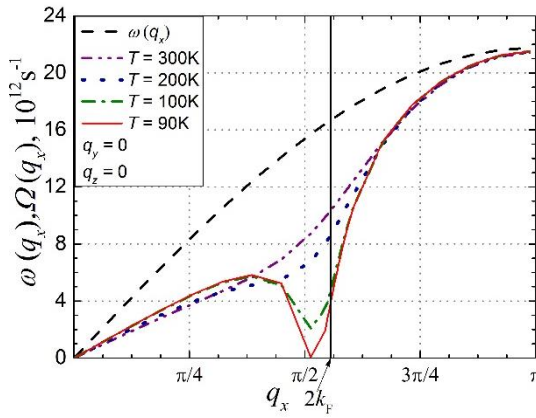


Fig. 2.50. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.56\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe - pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$ .

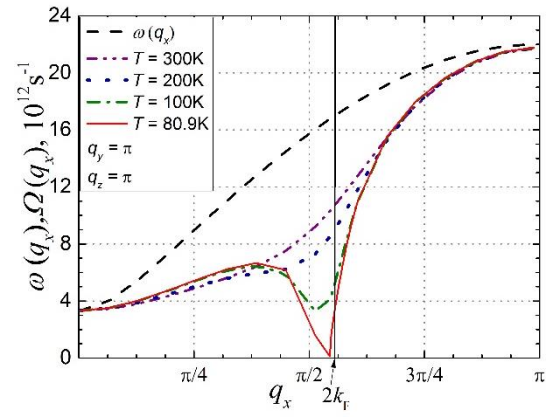


Fig. 2.51. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.56\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe - pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ .

În Fig. 2.50 este prezentat spectrul fononilor, când  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și  $k_F = 0.56\pi/2$ . În acest caz este neglijată interacțiunea dintre firele de TCNQ. Tranziția structurală Peierls începe să se manifeste în lungul lanțurilor de TCNQ la  $T = 90$  K, valoare confirmată experimental prin diminuarea puternică a conductivității electrice (vezi Fig. 1.4).

Figurile 2.51 – 2.53 arată dependențele pentru  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ , diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină și diferite temperaturi. În Fig. 2.51 este prezentat cazul pentru  $k_F = 0.56\pi/2$  și  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ . Observăm, că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ nu este neglijată ( $q_y \neq 0$ ,  $q_z \neq \pi$ ), temperatura critică Peierls se micșorează și are o valoare de  $T \sim 81$  K. Figurile 2.52 – 2.53 arată dependențele spectrului renormat al fononilor pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$  și  $k_F = 0.59\pi/2$  (în Fig. 2.52) și  $k_F = 0.62\pi/2$  (în Fig. 2.53). În aceste cazuri,

tranziția Peierls are loc la  $T \sim 57$  K și  $T \sim 35$  K, respectiv. Se observă că cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se micșorează suplimentar.

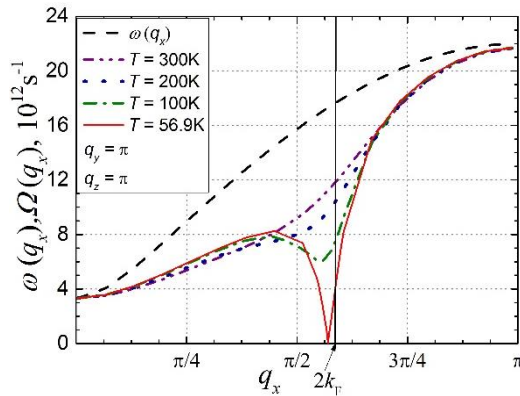


Fig. 2.52. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.59\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ .

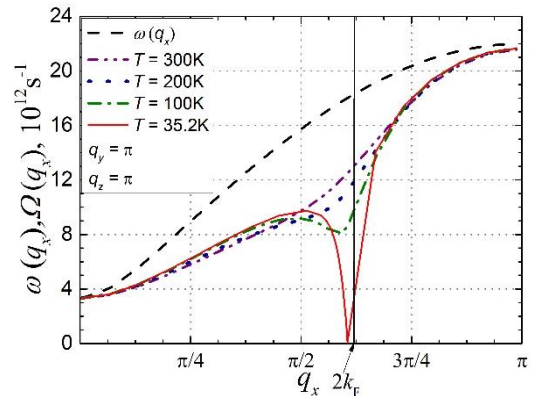


Fig. 2.53. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = 0.62\pi/2$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ .

În Fig. 2.54 – 2.55 sunt prezentate dependențele părții reale a operatorului de polarizare adimensional  $\text{Re}\bar{\Pi}(q_x, \Omega)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite valori ale lui  $q_y$  și  $q_z$  și diferite temperaturi la  $\Omega = 0$ . În Fig. 2.54 este prezentat operatorul de polarizare în cazul când este neglijată interacțiunea dintre firele de TCNQ ( $q_y = 0$  și  $q_z = 0$ ),  $T = 90$  K. Din grafic, se observă un vârf pronunțat lângă valoarea lui 1.0. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls se manifestă la  $T \sim 90$  K în lungul lanțurilor de TCNQ. În Fig. 2.55, sunt prezentate aceleași dependențe ale operatorului de polarizare ca funcție de  $q_x$ , dar pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ ,  $T = 80.9$  K.

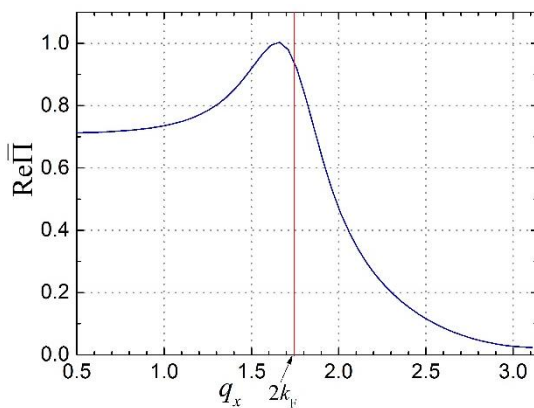


Fig. 2.54. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$ ,  $k_F = 0.56\pi/2$  și  $T = 90$  K.

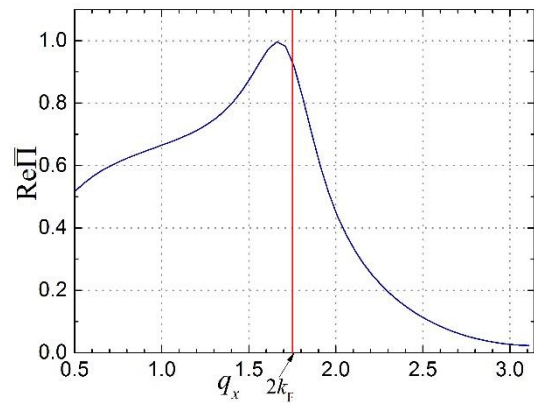


Fig. 2.55. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ ,  $k_F = 0.56\pi/2$  și  $T = 80.9$  K.

Se observă că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este luată în considerație, temperatura critică Peierls se micșorează. Din ambele grafice se observă că poziția maximelor deviază de la  $2k_F$ .

## 2.5. Concluzii la capitolul 2.

În capitolul 2 este prezentat modelul fizic al cristalelor organice Q1D de TTF-TCNQ și de TTT(TCNQ)<sub>2</sub>, ambele de tip  $n$ .

Temperatura de tranziție Peierls în modelul 1D al cristalului a fost determinată din spectrul renormat al fononilor. Frecvențele renormate ale fononilor acustici  $\Omega(q)$  au fost calculate în două cazuri: a) când banda de conducție este plină pe jumătate și impulsul Fermi adimensional  $k_F = \pi/2$  și b) când concentrația electronilor de conducție este redusă și banda este plină până la un sfert din zona Brillouin,  $k_F = \pi/4$ . Rezultatele au fost comparate cu cele obținute de alți autori [149]. A fost arătat că calculele mai detaliate, efectuate în această teză, modifică considerabil dependențele  $\Omega(q)$ , chiar și în cazul în care se consideră același model prezentat în literatură ( $\gamma_1 = 0$ ). Suplimentar, au fost analizate cazurile, când se consideră și interacțiunea de tipul polaronului ( $\gamma_1 \neq 0$ ). În acest caz, interacțiunea electron-fononică devine mult mai puternică și modificările în spectrul renormat al fononilor,  $\Omega(q)$ , devin mult mai pronunțate.

În cadrul aproximației 2D, modelul fizic al cristalului este completat ținând cont și de interacțiunea între lanțurile moleculare adiacente din cadrul aceluiași plan. A fost realizată modelarea numerică pentru operatorul de polarizare și pentru spectrul renormat al fononilor și a fost calculată temperatura de tranziție Peierls pentru diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină. Se demonstrează că temperatura de tranziție Peierls depinde puternic de concentrația purtătorilor, cât și de intensitatea interacțiunii dintre lanțurile moleculare. Astfel, la mărirea concentrației, interacțiunea dintre lanțuri duce la diminuarea mai semnificativă a temperaturii  $T_p$ . În același timp, la diminuarea concentrației în raport cu valoarea stoichiometrică, această interacțiune este mai puțin semnificativă. Astfel, se concluzionează că tranziția structurală Peierls este caracteristică numai cristalelor cu proprietăți cvasiunidimensionale pronunțate și interacțiunea electron-fononică mai ușor realizează tranziția structurală (la temperaturi mai înalte), atunci când concentrația purtătorilor de sarcină este redusă.

S-a stabilit că tranziția Peierls începe la  $T \sim 59.7$  K în lanțurile de TCNQ, când se neglijează interacțiunea dintre lanțurile adiacente, și reduce considerabil conductivitatea electrică. Datorită interacțiunii dintre lanțuri, tranziția este finisată la  $T \sim 54$  K. S-a demonstrat că interacțiunea electron-fononică diminuează  $\Omega(q_x)$  în raport cu frecvența inițială  $\omega(q_x)$  și reduce viteza sunetului într-un interval larg de temperatură.

Pentru o descriere mai detaliată și mai realistă, a fost aplicat modelul fizic 3D al cristalului de TTF-TCNQ. S-a observat, că rezultatele, obținute în modelul fizic 3D al cristalului de TTF-TCNQ practic nu diferă de cele obținute în modelul fizic 2D. Prin comparația cu valoarea obținută pentru temperatura Peierls prin experimente cu raze X, a fost estimată valoarea parametrului  $\gamma_1 = 1.37$ .

Comportamentul tranziției Peierls, de asemenea a fost studiat și în cristalul organic cvasiunidimensional de tip  $n$  TTT-(TCNQ)<sub>2</sub>. Au fost aplicate modele fizice mai complete 2D și 3D. S-a obținut că spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  practic nu diferă în ambele modele. A fost studiată tranziția Peierls pentru diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină. Se observă că odată cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se micșorează considerabil.

### 3. TRANZIȚIA METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE DE $\text{TTT}_2\text{I}_3$ (TETRATHIOTETRACENE IODIDE).

#### 3.1. Modelul fizic al cristalului organic Q1D de $\text{TTT}_2\text{I}_3$ .

Materialele organice de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  au fost cercetate intensiv mai mult de trei decenii în urmă cu scopul de a găsi supraconductori organici Q1D la temperaturi înalte [20, 21, 148, 182]. După descoperirea cupratelor și înțelegerea faptului că gazul de electroni 2D este mai favorabil pentru supraconductibilitate la temperaturi înalte, investigațiile acestor cristale au fost oprite pentru un timp. În ultimii ani, a revenit interesul în investigarea cristalelor organice de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ . În urma cercetărilor teoretice [2, 183, 184], s-a văzut că aceste materiale sunt de mare perspectivă pentru aplicații în dispozitivele termoelectrice, destinate pentru a converti căldura direct în electricitate, sau electricitatea direct în răcire. În aceste materiale au fost măsurate valori destul de ridicate ale conductivității electrice, de ordinul a  $10^4$  S / cm, la temperatura camerei [21], iar acești compuși admit o compoziție nonstoichiometrică, care este importantă pentru optimizarea parametrilor cristalului. În plus, aceste materiale reprezintă un avantaj pentru dispozitive termoelectrice din considerentul costului lor redus, securitatea ecologică în aplicare și procesul tehnologic relativ ieftin.

Structura internă a cristalului organic de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  a fost descrisă anterior în capitolul 1 al tezei (vezi Fig. 1.5).

În Fig. 3.1 este prezentat un monocristal macroscopic de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  împreună cu structura sa cristalină care prezintă stive moleculare separate [190].

În cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  moleculele sunt împachetate consecutiv în lungul axei principale, generând o suprapunere semnificativă a orbitalilor în această direcție (direcția **b**). Stivele moleculare paralele sunt separate de lanțuri ionice de iod, care împiedică delocalizarea purtătorilor de sarcină în direcții transversale. Ca rezultat energia de transfer a purtătorilor de sarcină este pronunțat anizotropică. Rata de transfer de sarcină între lanțurile de TTT și I este  $1/2 e$  per moleculă de TTT. În rezultat, banda de valență 1D formată de orbitalii superiori ocupați ai moleculelor de TTT se completează parțial cu goluri și materialul obține caracteristicile unui metal organic de tip *p* cu structură de bandă cvasiunidimensională [174].

Recent, a fost demonstrat că prin doparea adecvată (potențială) a TTT este posibil de a obține pelicule organice subțiri active termoelectrice [191]. Au fost preparate pelicule subțiri de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  de tip *p*, cu un factor de putere de  $0.52 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ , o conductivitate electrică de  $130 \text{ S m}^{-1}$ , și un coeficient Seebeck de  $63 \mu\text{V K}^{-1}$ . Această realizare a permis demonstrarea fezabilității

generatoarelor termoelectrice din pelicule subțiri pe bază de materiale organice de tip  $p$ , funcționând în condiții apropiate de cele ale mediului ambiant.

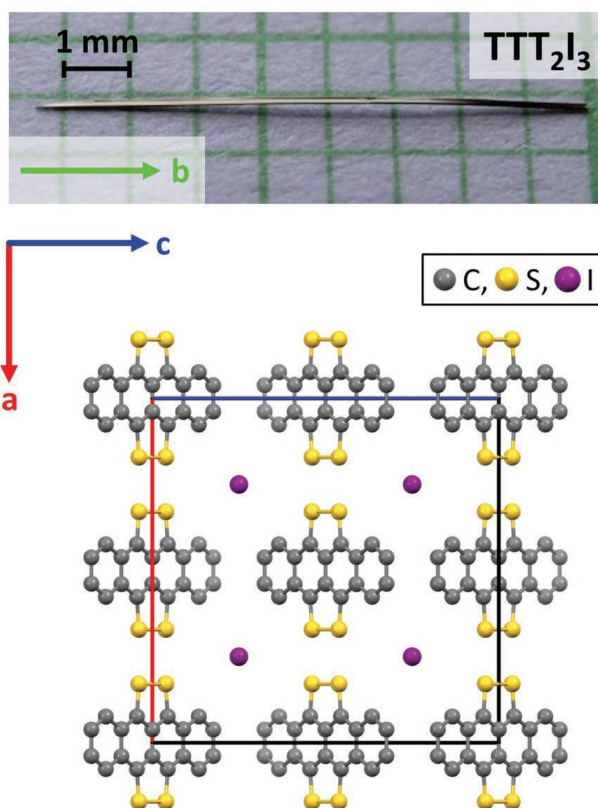


Fig. 3.1. Fotografia unui monocristal macroscopic de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  împreună cu structura sa cristalină care prezintă stive moleculare separate [190].

Cristalul organic cvasiunidimensional de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  poate fi sintetizat în trei faze cristaline: faza A,  $(\text{TTT})\text{I}$ , faza B,  $(\text{TTT})_2\text{I}_3$ , și faza C,  $(\text{TTT})\text{I}_{2.8}$  [18]. Din cauza conductivității reduse, de ordinul  $10 - 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , fazele A și C nu prezintă interes pentru aplicații termoelectrice.

Cristalele de  $(\text{TTT})_2\text{I}_3$  au fost sintetizate pentru prima dată în URSS, prin creștere din soluții [148, 185, 186], în Elveția, din fază gazoasă prin cosublimarea TTT și iodului într-un flux de gaz inert [21, 187], și în SUA [20, 188] prin depunere în vid. În rezultatul analizei cu raze X s-a stabilit că conținutul de iod poate varia între 1.5 și 1.56 atomi per moleculă de TTT, cu formarea compușilor nestoichiometrici de tipul  $(\text{TTT})_2\text{I}_{3+\delta}$ , unde  $0 \leq \delta \leq 0.1$  [148, 189].

Cristalele respective permit o structură ne stoichiometrică de forma  $\text{TTT}_2\text{I}_{3\pm\delta}$  cu un surplus sau insuficiență de iod. Întrucât iodul joacă rol de acceptor, concentrația golurilor depinde de concentrația iodului și poate fi mai mare sau mai mică decât concentrația stoichiometrică  $n =$



$1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Variația concentrației golurilor este foarte importantă pentru optimizarea concentrației purtătorilor în scopul atingerii eficienței termoelectrice maxime.

S-a observat că temperatura de tranziție Peierls depinde puternic de concentrația iodului.

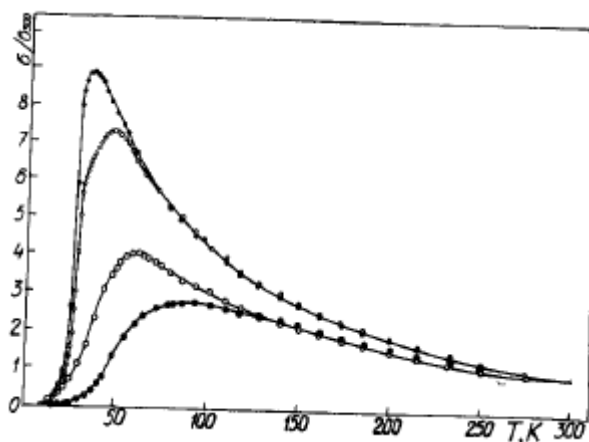


Fig. 3.2. Dependenta conductivității electrice de temperatură [18] pentru cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  cu diferite stoichiometrii [148]. 1)  $\delta = 0.01 \pm 0.01$ ; 2)  $\delta = 0.06 \pm 0.01$ ; 3)  $\delta = 0.08 \pm 0.01$ ; 4)  $\delta = 0.1 \pm 0.01$ .

Dependenta conductivității electrice de temperatură [18] pentru cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  pentru diferite valori ale lui  $\delta$  este prezentată în Fig. 3.2. Se observă că maximum conductivității electrice se modifică la temperaturi joase odată cu creșterea parametrului  $\delta$ . Cu creșterea conținutului de iod crește maximum conductivității electrice și el se deplasează la temperaturi mai joase. În același timp, descreșterea conductivității electrice după maximum devine tot mai abruptă.

Comportamentul părții paramagnetice a susceptibilității prezentat în figura 3.3 este în concordanță cu comportamentul conductivității electrice. Punctele arătate în Fig. 3.3 au fost obținute din valorile măsurate ale susceptibilității după scăderea contribuției miezului diamagnetic

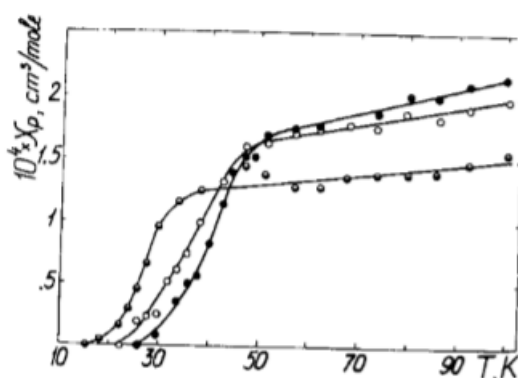


Fig. 3.3. Partea paramagnetică a susceptibilității pentru cristalul de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  cu diferite stoichiometrii [18]. 1)  $\delta = 0.01 \pm 0.01$ ; 2)  $\delta = 0.06 \pm 0.01$ ; 4)  $\delta = 0.1 \pm 0.01$ .

evaluată prin utilizarea regulilor lui Pascal și a unei părți de impurități Curie corespunzătoare conținutului de 0.05 – 0.1 % a spinilor liberi 1/2 pe o moleculă.

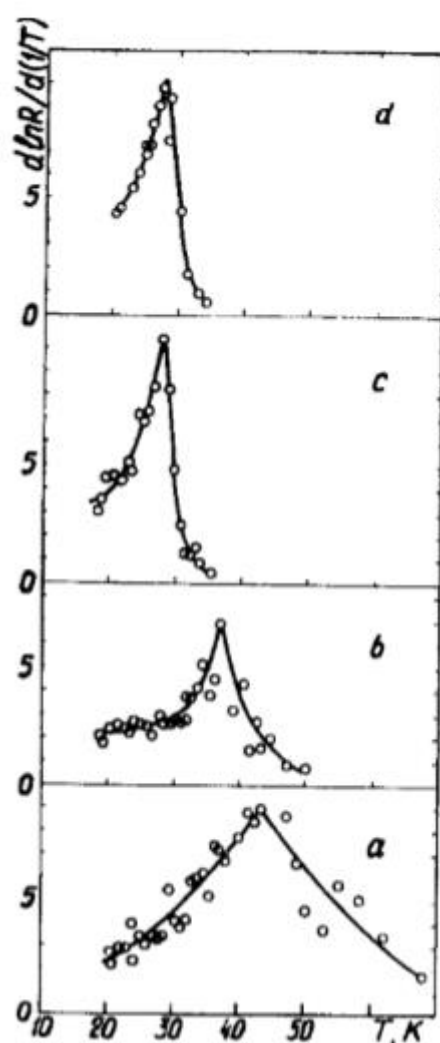


Fig. 3.4. Maximul derivatei logaritmice  $d \ln R/d(1/T)$  pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  cu diferite stoichiometrii [18]. a)  $\delta = 0.01 \pm 0.01$ ; b)  $\delta = 0.06 \pm 0.01$ ; c)  $\delta = 0.08 \pm 0.01$ ; d)  $\delta = 0.1 \pm 0.01$ .

Din Fig. 3.3 se vede că contribuția paramagnetică a susceptibilității dispăre la temperaturi suficient de joase. Dispariția are loc la temperaturi mai scăzute, unde  $\delta$  are valori mai mari. Determinând temperatura de tranziție ca punct corespunzător al mijlocului regiunii de cădere ascuțită a susceptibilității se obține  $T_p = 40$  K, 38 K și 27 K pentru curbele 1, 2 și 4, respectiv. Aceste temperaturi corespund foarte bine cu cele determinate de maximul derivatei logaritmice a rezistenței,  $d \ln R/d(1/T)$ , a cărei comportament pentru cristalele cu diferite stoichiometrii este prezentat în figura 3.4.

În Fig. 3.5 a) este prezentată variația cu  $\delta$  a temperaturii de tranziție, determinată de maximul derivatei logaritmice a rezistivității. Cea mai interesantă particularitate a acestei dependențe este

schimbarea bruscă a punctului de tranziție în vecinătatea lui  $\delta = 0.06$ . Figura 3.5 b) arată că conductivitatea, la temperaturi deasupra maximului de conductivitate, se comportă în același mod schimbându-se brusc cu variația lui  $\delta$ .

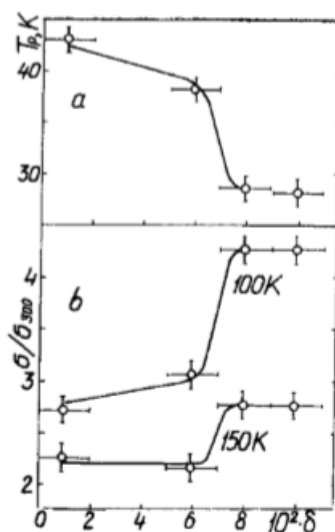


Fig. 3.5. a) Dependența temperaturii de tranziție de  $\delta$  pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ . b) Dependența conductivității electrice de  $\delta$  la temperaturi constante.

Tranziția metal-dielectric de asemenea este influențată și de presiunea hidrostatică. Influența acesteia asupra proprietăților compuşilor de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  a fost investigată în Ref. [192, 193]. În Fig. 3.6 este prezentată dependența de presiune a punctului de tranziție,  $T_p$ , care este determinată de maximul derivatei logaritmice a rezistenței.

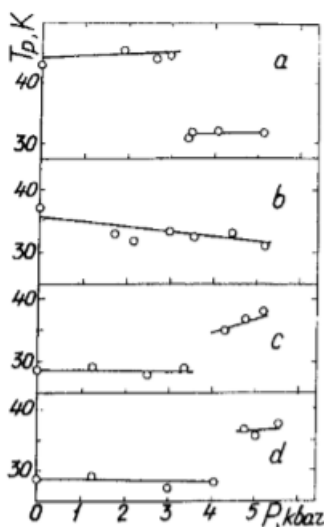


Fig. 3.6. Dependența temperaturii de tranziție de presiune pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  cu diferite stoichiometrii [192]. a)  $\delta = 0.01 \pm 0.01$ ; b)  $\delta = 0.06 \pm 0.01$ ; c)  $\delta = 0.08 \pm 0.01$ ; d)  $\delta = 0.1 \pm 0.01$ .

Pentru sarea non-stoichiometrică cu  $\delta = 0.06$ ,  $T_p$  depinde de presiune, ușor în scădere cu creșterea presiunii (Fig. 3.6 b). Pentru alte compoziții (Fig. 3.6 a, c, d) există salturi în dependența de presiune a punctului de tranziție, care se încadrează în cazul sării stoichiometrice, apropiinduse de valoarea caracteristică la  $P = 0$ , și crescând ușor în cazul sărilor non-stoichiometrice.

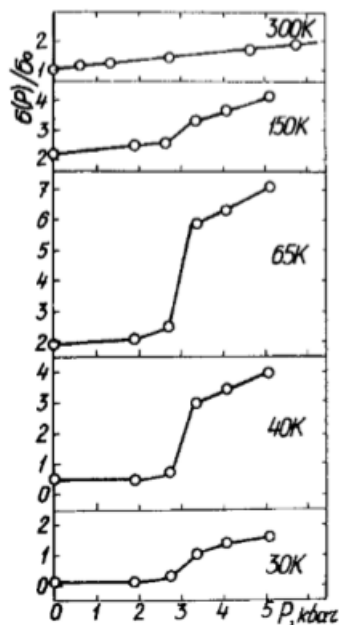


Fig. 3.7. Dependența presiunii de conductivitatea electrică pentru cristalele de  $TTT_2I_{3.0}$  la diferite temperaturi [193].

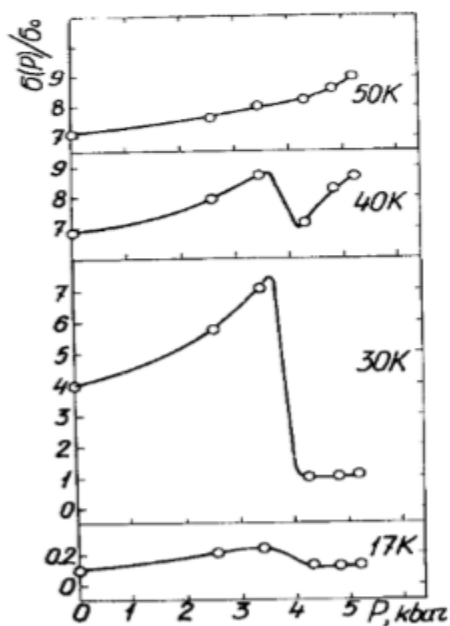


Fig. 3.8. Dependența presiunii de conductivitatea electrică pentru cristalele de  $TTT_2I_{3.08}$  la diferite temperaturi [193].

Variația ascuțită a punctului de tranziție de la metal la izolator are ca rezultat variația ascuțită a conductivității la presiuni corespunzătoare și la temperaturi apropiate de punctul de tranziție. Aceste sărituri pe fondul creșterii line a conductivității cu presiunea pot fi văzute în figurile 3.7 și 3.8. Pentru sarea stoichiometrică cu  $\delta = 0$ , a cărei temperatură de tranziție scade la presiuni mai mari de 3 kbar (Fig. 3.6 a), conductivitatea electrică crește (Fig. 3.7), și scade pentru sarea non-stoichiometrică cu  $\delta = 0.08$  (Fig. 3.8), a cărei temperatură de tranziție crește în regiunea de 4 kbar (Fig. 3.6 c). Conductivitatea electrică a sării non-stoichiometrice cu  $\delta = 0.1$  se comportă în același mod. În același timp, conductivitatea electrică a sării cu  $\delta = 0.06$ , a cărei temperatură de tranziție depinde de presiune (Fig. 3.6 b), nu are salturi (Fig. 3.9).

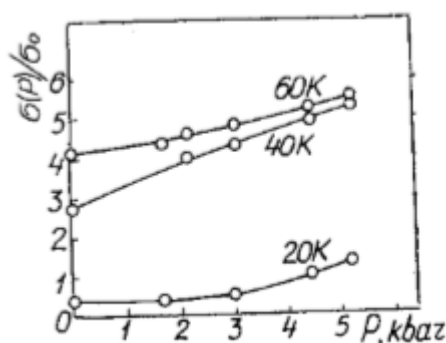


Fig. 3.9. Dependența presiunii de conductivitatea electrică pentru cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.06}$  la diferite temperaturi [193].

Descrierile de mai sus arată că principala particularitate în comportamentul cristalului organic cvasiunidimensional de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  este variația de salt a punctului de tranziție metal - izolator, atât din cauza variației concentrației de iod cât și a presiunii. Acest fapt, la rândul său, are ca rezultat variația de salt a conductivității în intervalele corespunzătoare de concentrații, presiuni și temperaturi.

Variind concentrația iodului,  $\delta$ , pe de o parte, se modifică umplerea benzii lanțurilor conductoare de TTT, și, pe de altă parte, apare o dezordine asociată cu pierderea corelației în aranjamentul lanțurilor de iod de-a lungul axei  $c$ . Totuși, investigația cu raze X la temperaturi joase arată că dezordinea dispare destul de repede odată cu micșorarea temperaturii. Prin urmare, aceasta cu greu poate fi cauza variației temperaturii de tranziție. Mai mult de atât, este greu de crezut că creșterea dezordinei poate da naștere la variația saltului temperaturii de tranziție  $T_p$ .

Este natural să presupunem că efectele observate sunt cauzate de faptul că cu creșterea concentrației iodului,  $\delta$ , trecem de la valoarea comensurabilă  $2k_F$  la una incomensurabilă. Este cunoscut faptul [149] că temperatura de tranziție va fi mai înaltă în cazul benzii de umplere comensurabile, toate celelalte lucruri fiind egale, și că acest efect ar trebui să fie îndeosebi marcat

pentru umplerea benzii la jumătate. În cazul descris mai sus, benzile de conducție a lanțurilor de TTT vor fi pline 3/4, dacă transferul complet de electroni are loc de la lanțurile TTT la cele de iod. Totuși, prezența perioadei duble a lanțurilor de iod poate duce la efecte caracteristice a unei benzi umplute pe jumătate chiar dacă spectrul energetic lângă energia Fermi nu este supus unor modificări considerabile.

Variația saltului conductivității electrice (Fig. 3.5 b), care are loc la aceleași valori ale lui  $\delta$  la temperaturi mai înalte decât temperatura de tranziție poate fi explicat în imaginea sugerată de faptul că în trecerea de la umplerea benzii comensurabile la cea incomensurabilă, contribuția la rezistivitatea asociată cu dispersia electron-electron se diminuează. O astfel de contribuție este posibilă, în principiu, dacă impulsul electronului poate fi transferat la subrețeaua iodului.

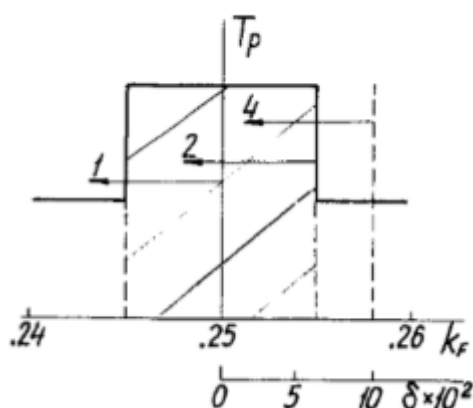


Fig. 3.10. Dependența schematică a temperaturii de tranziție  $T_p$  de  $\delta$ . Un interval al valorilor commensurate de  $2k_F$  este punctat. Creșterea presiunii transferă un cristal stoichiometric 1 în regiunea incomensurată, un cristal non-stoichiometric 4 cu  $\delta = 0.1$  în regiunea comensurată, și lasă un cristal 2 cu  $\delta = 0.06$  în regiunea comensurată.

Să revenim la dependențele presiunii de temperatura de tranziție și de conductivitatea electrică. Comportamentul compusului  $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$  cu diferite stoichiometrii poate fi înțeleasă calitativ presupunând că creșterea presiunii dă naștere la valoarea efectivă de  $2k_F$ , adică acționează în direcția opusă influenței creșterii concentrației iodului,  $\delta$ . Astfel, odată cu mărirea presiunii banda plină în sarea compoziției stoichiometrice va deveni incomensurabilă; prin urmare temperatura de tranziție va scădea (Fig. 3.6 a), și conductivitatea electrică va crește (Fig. 3.7). În sărurile cu non-stoichiometrii înalte, dimpotrivă, banda plină comensurabilă va apărea în rezultatul creșterii presiunii; prin urmare temperatura de tranziție se va ridica (Fig. 3.6 c, d) și conductivitatea electrică va scădea (Fig. 3.8). Comportamentul sării cu  $\delta = 0.06$ , a cărei temperaturi de tranziție și

conductivitate electrică nu au salturi (Fig. 3.6 și 3.9), ar putea fi apoi explicat de faptul că o astfel de valoare a lui  $\delta$  este situată undeva în apropierea marginii drepte a intervalului de comensurabilitate, iar presiunea utilizată nu este suficientă pentru a o scoate din această gamă. Această situație este ilustrată schematic în Fig. 3.10.

Odată cu creșterea presiunii, pot fi imaginate mai multe mecanisme de modificare a valorii de la  $2k_F$ . Dar este încă complet neclar care dintre ele, dacă există, este realizată.

Pentru prima dată noi am făcut o analiză detaliată a fenomenului tranziției Peierls în aceste materiale în referințele [194 - 198].

În cazul cristalelor studiate anterior (TTF-TCNQ și TTT(TCNQ)<sub>2</sub>) am observat că modelul 2D nu diferă de modelul 3D al cristalului. Din acest considerent, în acest capitol vom cerceta mai detaliat cristalul de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> în aproximația 2D al modelului fizic [198].

Modelul fizic al cristalului este prezentat în aproximația electronilor strâns legați și a vecinilor celor mai apropiați. Hamiltonianul sistemului a fost prezentat în [2] și are forma:

$$H = \sum_k \varepsilon(\mathbf{k}) a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q} [A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_k^+ a_{k-q} (b_q + b_{-q}^+)] \quad (3.1)$$

unde primul termen reprezintă operatorul energiei al golurilor libere în câmpul periodic al rețelei cristaline,  $a_k^+$ ,  $a_k$  sunt operatorii de creare și anihilare a unui gol cu vectorul de undă bidimensional  $\mathbf{k}$  și proiecțiile ( $k_x$ ,  $k_y$ ). Energia golurilor este măsurată de la partea de sus a benzii de conducție și are forma:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2w_1(1 - \cos(k_x b)) - 2w_2(1 - \cos(k_y a)) \quad (3.2)$$

unde  $w_1$  și  $w_2$  sunt energiile de transfer a unui purtător de sarcină de la o moleculă la alta în lungul lanțului – direcția  $x$ , și în direcția transversală -  $y$ ,  $b$  și  $a$  sunt constantele rețelei cristaline pe direcțiile respective. Aici  $w_2$  este mult mai mic decât  $w_1$ , din cauza cvasiunidimensionalității cristalului.

Al doilea termen în relația (3.1) este energia fononilor acustici longitudinali cu frecvența  $\omega_q$  și vectorul de undă bidimensional  $\mathbf{q}$  cu proiecțiile ( $q_x$ ,  $q_y$ )

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2) \quad (3.3)$$

unde  $\omega_1$  și  $\omega_2$  sunt frecvențele limită pentru oscilațiile acustice în direcțiile  $x$  și  $y$ ,  $\omega_2$  este mult mai mic decât  $\omega_1$ ,  $b_q^+$ ,  $b_q$  sunt operatorii de creare și anihilare a unui fonon acustic longitudinal.

Al treilea termen în expresia (3.1) reprezintă interacțiunea gol-fonon, care conține două mecanisme importante, menționate anterior. Primul mecanism este de tipul potențialului de deformare și este determinat de fluctuațiile energiei de transfer  $w_1$  și  $w_2$ , datorită vibrațiilor intermoleculare. Constantele de cuplare sunt proporționale cu derivatele în raport cu distanțele intermoleculare  $w'_1$  și  $w'_2$  ale lui  $w_1$  și  $w_2$ ,  $w'_1 > 0$ ,  $w'_2 > 0$ . Al doilea mecanism este similar cu cel al

polaronului. Constanta de cuplare este proporțională cu polarizabilitatea medie  $\alpha_0$  a moleculei TTT.

Patratul modulului elementului matricial de interacțiune gol–fonon are forma:

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar/(NM\omega_q)\{w_1'^2[\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) - \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2[\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) - \gamma_2 \sin(q_y a)]^2\} \quad (3.4)$$

Această expresie se deosebește de (2.5) prin aceea, că în fața lui  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  este semnul minus. În ecuația (3.4),  $N$  este numărul de molecule în regiunea de bază a cristalului,  $M$  este masa moleculei; parametrii  $\gamma_1$  și  $\gamma_2$  descriu raportul dintre amplitudinile interacțiunii de tipul polaronului și potențialului de deformare în direcțiile  $x$  și  $y$ :

$$\gamma_1 = 2e^2\alpha_0 / b^5 w_1'; \gamma_2 = 2e^2\alpha_0 / a^5 w_2' \quad (3.5)$$

Analizele mai detaliate au arătat că Hamiltonianul din expresia (3.1) nu poate explica scăderea bruscă a conductivității electrice pentru temperaturi mai joase decât  $T_{max} = 35$  K, chiar și atunci când variem parametrii cristalului și luăm în considerație doar un singur mecanism de interacțiune. Analiza ne arată, că este necesar de a lua în considerație interacțiunea dinamică a purtătorilor de sarcină cu defectele de structură a rețelei cristaline. Interacțiunea statică va da contribuție la spectrul renormat al golurilor. Defectele de structură în cristalele de  $TTT_2I_3$  sunt create datorită coeficienților de dilatare diferiți ai lanțurilor de TTT și de iod. Hamiltonianul acestei interacțiuni  $H_{def}$  este prezentat în următoarea forma:

$$H_{def} = \sum_{k,q} \sum_{n=1}^{N_d} B(q_x) \exp(-iq_x x_n) a_k^+ a_{k-q} (b_q + b_{-q}^+) \quad (3.6)$$

Aici  $B(q_x)$  este elementul matricial a interacțiunii unui gol cu un defect,  $B(q_x) = \sqrt{\hbar/(2NM\omega_q)} \cdot I(q_x)$ , unde  $I(q_x)$  este transformata Fourier a derivatei în raport cu distanța intermoleculară de la energia de interacțiune a unui purtător de sarcină cu defectul de structură,  $x_n$  este coordonata defectului respectiv, care se consideră liniar în lungul direcției- $x$  a lanțurilor de TTT. Defectele sunt distribuite aleatoriu.  $I(q_x) = D(\sin(bq_x))^2$ , unde constanta  $D = 1.05$  și determină intensitatea interacțiunii unui gol cu un defect de structură.

Pentru a studia tranziția Peierls, este aplicată metoda funcțiilor Green retardate dependente de temperatură [199]. Funcția Green retardată pentru deplasările rețelei  $u_q = (b_q + b_{-q}^+)/\sqrt{2}$  este determinată ca:

$$D_{qq'}(t, t') = \langle\langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle^r \equiv -i\hbar^{-1} \theta(t-t') \langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle, \quad (3.7)$$



unde  $\langle\langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle^r$  este notarea abreviată a funcției Green retardate,  $\langle\dots\rangle$  indică medierea conform ansamblului canonic mare cu Hamiltonianul total (3.1) plus (3.6),  $u_q(t)$ ,  $u_{q'}(t')$  - sunt operatori în reprezentarea Heisenberg,  $\theta(t) = 1$  când,  $t > 0$  și  $\theta(t) = 0$  când,  $t < 0$ .

Ecuția de mișcare pentru operatorul  $u_q$  este dedusă după cum urmează:

$$(i\hbar)^2 \frac{d^2 u_q}{dt^2} = (\hbar\omega_q)^2 u_q + \sqrt{2} \cdot \hbar\omega_q \sum_k [A(k, -q) + B(q_x)] a_k^+ a_{k+q} \quad (3.8)$$

În baza expresiei (3.8), poate fi obținută prima ecuație pentru funcția Green  $D_{qq'}(t, t')$ :

$$(i\hbar)^2 \frac{d^2 D_{qq'}(t, t')}{dt^2} = (\hbar\omega_q)^2 D_{qq'}(t, t') + \sqrt{2} \cdot \hbar\omega_q \sum_k [A(k, -q) + B(q_x)] \langle\langle a_k^+ a_{k+q}; u_{q'}(t') \rangle\rangle \quad (3.9)$$

Mai departe, se obține ecuația de mișcare pentru funcția Green nouă  $\langle\langle a_k^+ a_{k+q}; u_{q'}(t') \rangle\rangle$ , care va conține noi funcții Green de ordin superior de tip  $\langle\langle a_{k-q}^+ a_{k+q} u_{-q'}(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle$  etc. Obținem un lanț infinit de ecuații. În scopul de a rupe lanțul, să considerăm că interacțiunea gol-fonon este slabă și exprimăm funcția Green tri-particulă prin funcția Green uni-particulă după cum urmează

$$\langle\langle a_{k-q}^+ a_{k+q} u_{-q'}(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle \approx \langle a_{k+q}^+ a_{k+q} \rangle \delta_{q', -q} D_{qq'}(t, t') \quad (3.10)$$

Astfel, este obținută o ecuație închisă pentru funcția Green  $D_{qq'}(t, t')$ , care corespunde aproximției fazei aleatorii.

Acum este mai convenabil de a trece la transformata Fourier a funcției  $D_{qq'}(t - t')$  după  $t - t'$ :

$$D_{qq'}(t - t') = \langle\langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E \exp(-iE(t - t')/\hbar) \quad (3.11)$$

Ca urmare rezultă:

$$E^2 \langle \langle u_q | u_{q'} \rangle \rangle_E = \frac{\hbar \omega_q}{\pi} \delta_{q,-q'} + (\hbar \omega_q)^2 \langle \langle u_q | u_{q'} \rangle \rangle_E + \sqrt{2} \cdot \hbar \omega_q \sum_k [A(k, -q) + B(q_x)] \langle \langle a_k^+ a_{k+q}; u_{q'}(t') \rangle \rangle_E. \quad (3.12)$$

unde

$$\langle \langle a_k^+ a_{k+q}; u_{q'} \rangle \rangle_E = \frac{\sqrt{2} [A(k, -q) + B(q_x)] (n_k^0 - n_{k+q}^0)}{E + \varepsilon(k) - \varepsilon(k+q)} \langle \langle u_q | u_{q'} \rangle \rangle_E. \quad (3.13)$$

Din expresiile (3.12) și (3.13) rezultă ecuația pentru transformata Fourier a funcției Green a deplasărilor rețelei

$$[E^2 - (\hbar \omega_q)^2 - 2 \cdot \hbar \omega_q \sum_k \frac{[|A(k, -q)|^2 + |B(q_x)|^2] (n_k^0 - n_{k+q}^0)}{E + \varepsilon(k) - \varepsilon(k+q)}] \langle \langle u_q | u_{q'} \rangle \rangle_E = \frac{\hbar \omega_q}{\pi} \delta_{q,-q'}. \quad (3.14)$$

Pentru a evidenția funcția Green retardată este necesar de a pune  $E = \hbar \Omega + i\delta$ ,  $\delta \rightarrow 0^+$ , atunci polul lui  $\langle \langle u_q | u_{q'} \rangle \rangle_E$  determină partea reală și imaginară a frecvenței renormate a rețelei.

$$\Omega^2 = \omega_q^2 + \frac{4\omega_q}{\hbar} \sum_k \frac{[|A(k, -q)|^2 + |B(q_x)|^2] (n_k^0 - n_{k+q}^0)}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k+q) + \hbar \Omega + i\delta} \quad (3.15)$$

Partea reală a expresiei (3.15) va determina frecvența renormată a rețelei  $\Omega(q)$ , ca soluție a ecuației transcendente.

$$\Omega^2 = \omega_q^2 [1 - \text{Re } \Pi(\Omega, q)] \quad (3.16)$$

unde valoarea principală a operatorului de polarizare adimensional ia forma:

$$\text{Re } \bar{\Pi}(\Omega, q) = -\frac{4}{\hbar \omega_q} \sum_k \frac{[|A(k, -q)|^2 + |B(q_x)|^2] (n_k - n_{k+q})}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k+q) + \hbar \Omega} \quad (3.17)$$

Aici,  $|A(k,-q)|^2$  și  $|B(q_x)|^2$  sunt, respectiv, patratul modulelor elementelor matriciale de interacțiune electron-fofonică din expresia (3.4), și interacțiunea golului cu defectele din expresia (3.6),  $n_k$  este funcția de distribuție Fermi. Ecuația (3.16) poate fi rezolvată doar numeric.

### 3.2. Spectrul renormat al fononilor în modelul 2D și 3D al cristalului de $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$ .

Calculul numeric este efectuat pentru cristalele nestihiometrice  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$  cu surplus de iod, care manifestă o discreștere foarte abruptă a conductivității electrice mai jos de 35 K (Fig. 3.2). A fost utilizat următorul set de parametri:  $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber),  $w_1 = 0.16$  eV,  $w'_1 = 0.26$  eVÅ<sup>-1</sup>,  $a = 18.35$  Å,  $b = 4.96$  Å,  $c = 18.46$  Å. Viteza sunetului la temperaturi joase este  $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^5$  cm/s în lungul lanțurilor (în direcția  $b$ ),  $d = 0.015$ ,  $\gamma_1 = 1.7$ , și  $\gamma_2$  este determinat din relația:  $\gamma_2 = \gamma_1 b^5 / (a^5 d)$ . Pentru  $v_{s2}$  în direcția transversală (în direcția  $a$ ) am luat valoarea  $1.35 \cdot 10^5$  cm/s [198].

În figurile 3.11 - 3.14 sunt prezentate dependențele pentru frecvențele fononilor renormați  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $q_y$ . În aceleași grafice, de asemenea sunt prezentate dependențele frecvenței spectrului inițial al fononilor  $\omega(q_x)$ . Din grafice se observă că valoarea lui  $\Omega(q_x)$  este diminuată comparativ cu valoarea frecvenței inițiale a fononilor  $\omega(q_x)$  în absența interacțiunii gol-fonon. Aceasta înseamnă că interacțiunea gol-fonon și interacțiunea cu defectele de structură diminuează valorile constantelor elastice ale rețelei cristaline. De asemenea, se poate observa că odată cu discreșterea temperaturii  $T$  curbele își schimbă forma, și în dependențele  $\Omega(q_x)$  apare un minim. Acest minim devine mult mai pronunțat la temperaturi joase.

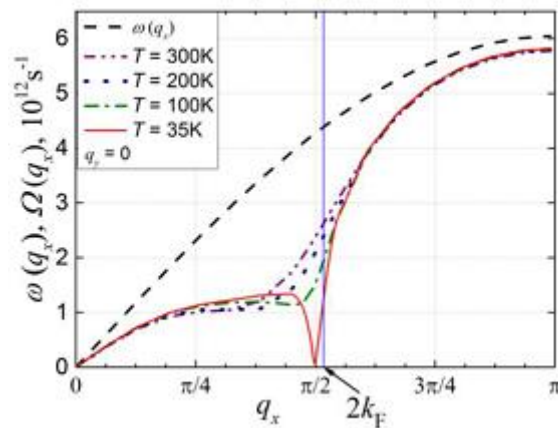


Fig. 3.11. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = 0$ .

În Fig. 3.11 sunt prezentate dependențele spectrului renormat al fononilor ca funcție de  $q_x$  în cazul când  $q_y = 0$ , ceea ce înseamnă, că interacțiunea dintre lanțurile de TTT este neglijată. Tranziția Peierls începe să se manifeste la  $T = 35$  K. La această temperatură, conductivitatea electrică este diminuată puternic, întrucât în spectrul purtătorilor de sarcină începe să se manifeste puternic un gap chiar deasupra energiei Fermi. În plus, se observă că pantele lui  $\Omega(q_x)$  la  $q_x$  mici

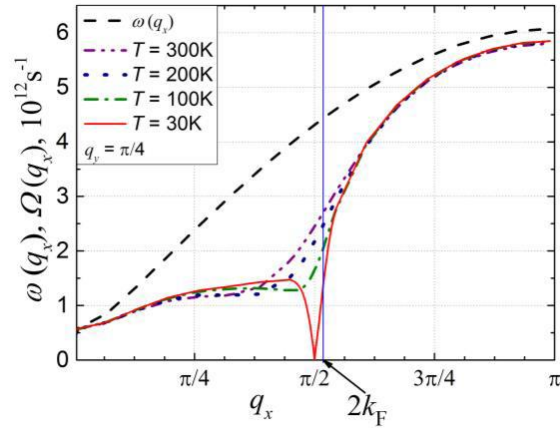


Fig. 3.12. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = \pi/4$ .

sunt diminuate comparativ cu cele din  $\omega(q_x)$ . Aceasta înseamnă că interacțiunea gol-fonon și defectele de structură de asemenea au redus viteza sunetului într-un interval larg de temperaturi. Atunci când se ia în considerație interacțiunea dintre lanțurile transversale ( $q_y \neq 0$ ), temperatura când  $\Omega(q_x) = 0$  este diminuată.

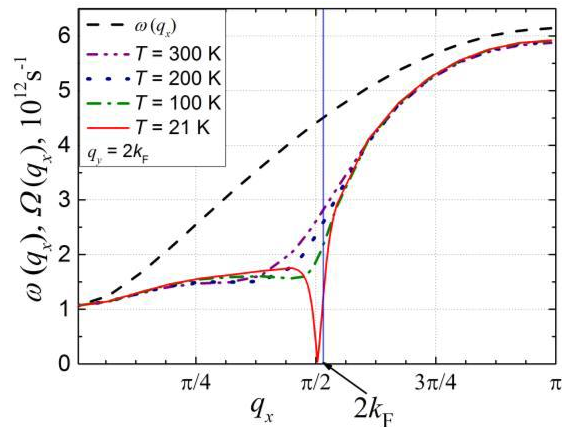


Fig. 3.13. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = 2k_F$ .

Figura 3.12 arată  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi/4$  și diferite temperaturi. Se poate observa că  $\Omega(q_x)$  atinge zero la  $T$  mai joase  $\sim 30$  K. Figurile 3.12 – 3.14 corespund modelului fizic 2D,  $q_y \neq 0$ .

Pentru cazul când  $q_y = 2k_F$  (Fig. 3.13), temperatura, când  $\Omega(q_x) = 0$ , descrește suplimentar și are o valoare  $T = 21$  K.

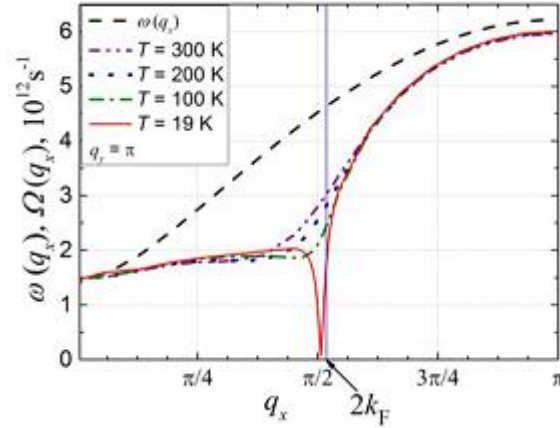


Fig. 3.14. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = \pi$ .

Figura 3.14 arată dependențele lui  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$  și diferite temperaturi. Se observă că temperatura descrește și mai mult și atinge o valoare de  $T = 19$  K. Astfel, calculele noastre arată că tranziția Peierls se finisează la această temperatură. Ar trebui să apară o nouă superstructură cristalină. Din păcate, din câte cunoaștem noi, astfel de experimente încă nu au fost realizate. Ar fi interesant de verificat experimental concluziile noastre. Așa cum se vede din Fig. 3.2, la  $T = 19$  K, conductivitatea electrică este redusă puternic, dar atinge zero la  $T = 10$  K. Această

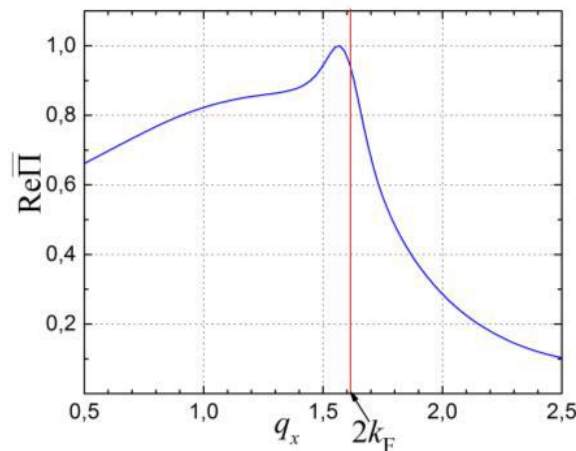


Fig. 3.15. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = 0$  și  $T = 35$  K.

situație poate fi explicată prin creșterea în continuare a gapului deasupra nivelului Fermi, atunci când temperatura descrește de la 19 K la 10 K. Existența unui gap energetic deasupra energiei Fermi la temperaturi mai mari decât cele ale tranziției de fază au fost observate în cristalele de tetramethyltetrathiafulvalene [200], care au dependență similară a conductivității electrice de temperatură ca și cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ .

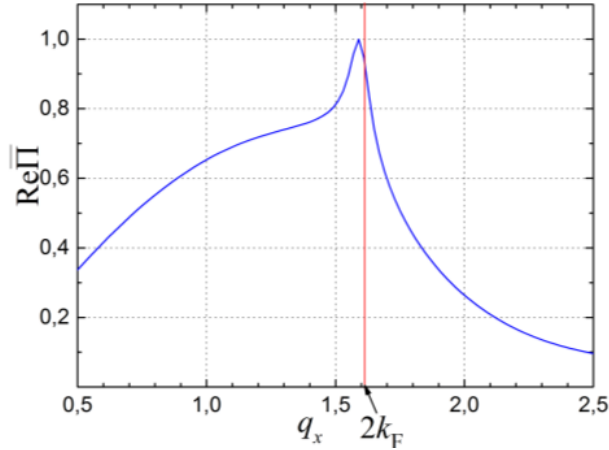


Fig. 3.16. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$  și  $T = 19$  K.

Figurile 3.15 și 3.16 arată dependențele părții reale a operatorului de polarizare adimensional  $\text{Re } \bar{\Pi}(q_x, \Omega)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite valori ale lui  $q_y$  și diferite temperaturi la  $\Omega = 0$ . În Fig. 3.15, este prezentat cazul când  $q_y = 0$ , și interacțiunea dintre lanțurile de TTT este neglijată. Se observă un pic ascuțit lângă valoarea lui unu. Acest fapt ne arată, că tranziția Peierls începe să se manifeste la  $T = 35$  K.

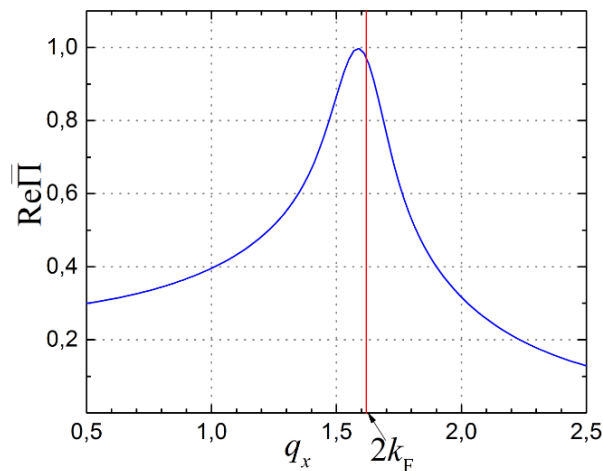


Fig. 3.17. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = 0$  și  $T = 57$  K.

În Fig. 3.16 este prezentată aceeași dependență a operatorului de polarizare ca funcție de  $q_x$  dar pentru  $q_y = \pi$ . Din acest grafic se observă că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TTT este luată în considerație, temperatura critică Peierls scade și tranziția se finalizează la  $T = 19$  K.

Figurile 3.17 și 3.18 demonstrează că un singur mecanism de interacțiune nu poate explica comportamentul tranziției Peierls. Din Fig. 3.17 ( $q_y = 0$ ) se vede că tranziția Peierls în acest caz ar trebui să se manifeste la  $T = 57$  K.

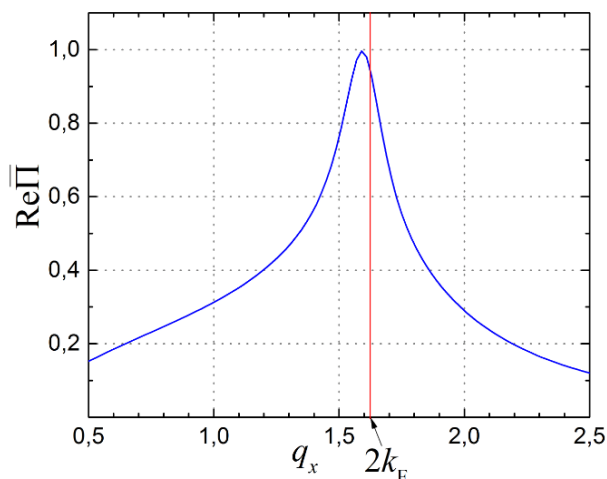


Fig. 3.18. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$  și  $T = 41.5$  K.

În Fig. 3.18 este prezentat operatorul de polarizare de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ . În acest caz tranziția structurală Peierls ar trebui să decurgă la  $T = 41.5$  K.

Ca și în cazul cristalelor organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ și TTT(TCNQ)<sub>2</sub>, pentru o descriere mai completă a modelului fizic al cristalului, apare necesitatea de a introduce aproximația 3D. Calculele numerice pentru modelul fizic 3D al cristalului au fost efectuate pentru următorul set de parametri:  $M = 6.5 \times 10^5 m_e$  ( $m_e$  este masa electronului liber),  $w_1 = 0.16$  eV,  $w'_1 = 0.26$  eV·Å<sup>-1</sup>,  $d_1 = 0.015$ ,  $d_2 = 0.015$ ,  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $\gamma_2$  și  $\gamma_3$  sunt determinate din relațiile:  $\gamma_2 = \gamma_1 b^5 / (a^5 d_1)$ ,  $\gamma_3 = \gamma_1 b^5 / (c^5 d_2)$ . Viteza sunetului în lungul lanțurilor de TTT este  $v_{s1} = 1.35 \times 10^5$  cm/s. Pentru  $v_{s2}$  și  $v_{s3}$  în direcțiile transversale (în direcția  $a$  și în direcția  $c$ ) am luat  $1.35 \times 10^5$  cm/s și  $1.3 \times 10^5$  cm/s respectiv.

În figurile 3.19 - 3.20 sunt prezentate dependențele pentru frecvențele fononilor renormați  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite valori ale lui  $q_y$  și  $q_z$ . În aceleași grafice, de asemenea, pot fi văzute dependențele pentru frecvența fononilor inițiali  $\omega(q_x)$ . Ca și în cazul 2D, se observă că valorile pentru frecvențele fononilor renormați,  $\Omega(q_x)$ , sunt diminuate comparativ cu cele ale fononilor inițiali  $\omega(q_x)$  în absența interacțiunii gol-fonon. Aceasta se explică prin faptul că

interacțiunea gol-fonon și interacțiunea cu defectele de structură diminuează valorile constantelor elastice ale rețelei cristaline. De asemenea, se poate observa că odată cu descreșterea temperaturii  $T$  curbele își schimbă forma, și în dependențele  $\Omega(q_x)$  apare un minim. Acest minim devine mult mai pronunțat la temperaturi joase.

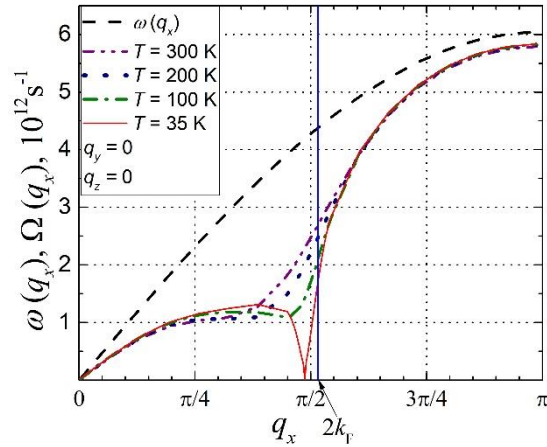


Fig. 3.19. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$  și diferite temperaturi. Linia punctată este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$ .

În Fig. 3.19 este prezentat cazul, când  $q_y = 0$  și  $q_z = 0$ . În acest caz interacțiunea dintre firele de TTT este neglijată. Ca și în modelul 2D al cristalului, tranziția Peierls începe să se manifeste la  $T = 35$  K în lungul firelor de TTT.

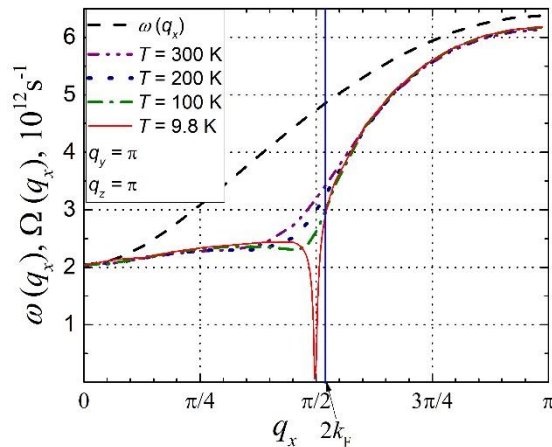


Fig. 3.20. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$  și diferite temperaturi. Linia punctată este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ .

În fig. 3.20 sunt prezentate dependențele spectrului renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$  și  $q_z = \pi$ . Se observă că atunci când  $\Omega(q_x) = 0$ , temperatura descrește și este egală cu



$T = 9.8$  K. Așa cum se vede din Fig. 3.2, conductivitatea electrică este redusă puternic și atinge zero la  $T \sim 10$  K. Astfel, calculele noastre demonstrează că tranziția este de tip Peierls și este finisată la această temperatură. Ar trebui să apară o nouă superstructură cristalină. În aproximația 2D, este obținută temperatura critică Peierls,  $T = 19$  K [198]. Conform graficului conductivității electrice (Fig. 3.2), se poate observa că modelul fizic 3D explică mult mai exact comportamentul tranziției Peierls.

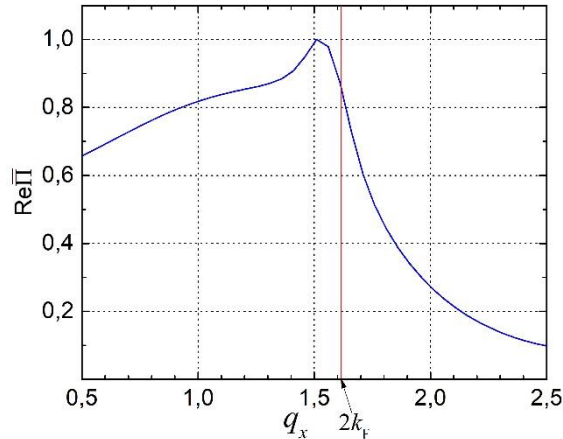


Fig. 3.21. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și  $T = 35$  K.

Figurile 3.21 și 3.22 arată dependențele părții reale a operatorului de polarizare adimensional  $\text{Re } \bar{\Pi}(q_x, \Omega)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite valori ale lui  $q_y$  și  $q_z$  și diferite temperaturi la  $\Omega = 0$ . În Fig. 3.21, este arătat cazul, când  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$  și interacțiunea dintre lanțurile de TTT este neglijată. Se observă un pic nu prea pronunțat lângă valoarea lui unu. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls începe să se manifeste la  $T = 35$  K în lungul firelor de TTT.

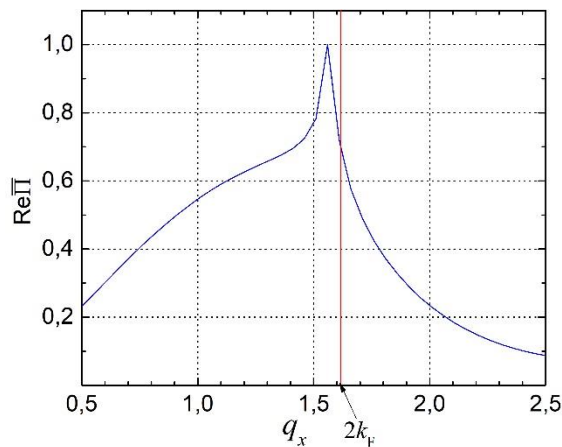


Fig. 3.22. Operatorul de polarizare ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$  și  $T = 9.8$  K.

În Fig. 3.22 este prezentată aceeași dependență a operatorului de polarizare ca funcție de  $q_x$ , dar pentru  $q_y = \pi$  și  $q_z = \pi$ . Din acest grafic se observă că atunci când interacțiunea dintre firele de TTT este luată în considerație, temperatura critică Peierls descrește și o tranziție pronunțată este finisată la  $T = 9.8$  K.

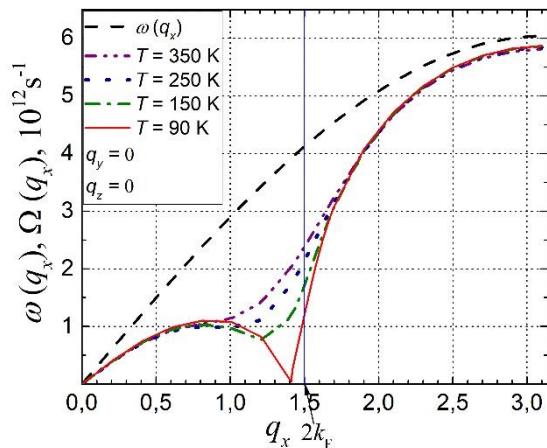


Fig. 3.23. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = (0.517\pi/2) - 0.058$  și diferite temperaturi. Linia punctată este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = 0$ ,  $q_z = 0$ .

De asemenea, prezintă interes comportamentul tranziției Peierls pentru diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină, care este determinat de impulsul adimensional Fermi,  $k_F$ . În figurile 3.23 – 3.24 sunt prezentate dependențele frecvențelor fononilor renormați  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $q_y$  și  $q_z$ . Calculele numerice sunt prezentate pentru diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină.

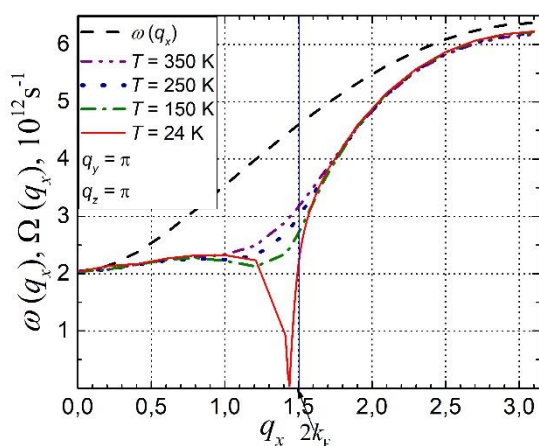


Fig. 3.24. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  pentru  $\gamma_1 = 1.7$ ,  $k_F = (0.517\pi/2) - 0.058$  și diferite temperaturi. Linia punctată este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$ .

În Fig. 3.23 este prezentat cazul când interacțiunea dintre firele de TTT este neglijată, dar concentrația purtătorilor de sarcină este mai mică comparativ cu cazul prezentat în Fig. 3.19 și  $k_F = (0.517\pi/2) - 0.058$ . Se poate observa că odată cu micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină tranziția Peierls începe la o temperatură mai înaltă  $T = 90$  K. Experimental [148], s-a observat că în anumite cristale conductivitatea electrică atinge un maxim neted la această temperatură, după care scade încet până la zero la  $T \sim 20$  K.

Figura 3.24 arată dependențele spectrului renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$  și diferite temperaturi dar pentru  $k_F = (0.517\pi/2) - 0.058$ . În acest caz tranziția metal-dielectric este finisată la  $T = 24$  K. Comparativ cu Fig. 3.18, atunci când impulsul adimensional Fermi  $k_F = 0.517\pi/2$ , temperatura de tranziție Peierls s-a mărit. Adică putem constata că cu micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se mărește. Modelările noastre explică destul de bine datele experimentale.

### 3.3. Concluzii la capitolul 3.

În capitolul 3, au fost efectuate modelări numerice pentru materialele organice de  $TTT_2I_{3,1}$  în modelul fizic 2D și 3D al cristalului. În aproximația 2D, au fost analizate dependențele pentru spectrul fononilor renormați  $\Omega(q_x)$  și fononilor liberi  $\omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui  $q_y$  [198]. Se observă că pantele lui  $\Omega(q_x)$  la  $q_x$  mici sunt diminuate comparativ cu cele a lui  $\omega(q_x)$ . Aceasta înseamnă că interacțiunea gol-fonon și defectele de structură au redus viteza sunetului într-un interval larg de temperaturi. Temperatura de tranziție Peierls a fost determinată din dependența lui  $\Omega(q_x)$  de  $q_x$ . În cazul când interacțiunea dintre lanțurile de TTT este neglijată ( $q_y = 0$ ), tranziția Peierls începe să se manifeste la  $T = 35$  K și se finisează la o valoare de  $T = 19$  K când  $q_y = \pi$ .

În modelul fizic 3D al cristalului au fost analizate dependențele spectrului renormat al fononilor  $\Omega(q_x)$  ca funcție de  $q_x$  pentru  $q_y = \pi$ ,  $q_z = \pi$  și diferite temperaturi. Se observă că atunci când  $\Omega(q_x) = 0$ , temperatura descrește și este egală cu  $T = 9.8$  K. Așa cum se vede din graficul conductivității electrice (Fig. 3.2), conductivitatea electrică este redusă puternic, și atinge zero la  $T \sim 10$  K. Astfel, calculele noastre demonstrează că tranziția este de tip Peierls și este finisată la această temperatură. Ar trebui să apară o nouă superstructură cristalină. În aproximația 2D, este obținută temperatura critică Peierls,  $T = 19$  K. Conform graficului conductivității electrice (Fig. 3.2), se poate observa că modelul fizic 3D explică mult mai exact comportamentul tranziției Peierls. La momentul actual, astfel de experimente încă nu au fost realizate. Ar fi interesant de verificat experimental concluziile noastre. Existența unui gap energetic deasupra energiei Fermi la temperaturi mai mari decât cele ale tranziției de fază a fost observată în sărurile de

tetramethyltetrathiafulvalene ((TMTTF)<sub>2</sub>X) [22], care au dependență similară a conductivității electrice de temperatură ca și cristalele de TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

De asemenea, s-a demonstrat, că un singur mecanism de interacțiune electron-fononică nu poate explica comportamentul tranziției Peierls. Ar fi interesant de verificat experimental rezultatele obținute de noi.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în cristalele organice Q1D de tipul TTF-TCNQ [153, 154, 162-173],  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [180, 181] și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  [194-198], a fost aplicat un model fizic nou, mai complet, care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
2. Au fost deduse expresiile analitice pentru ecuația de dispersie și pentru operatorul de polarizare în aproximația fazelor aleatorii prin două metode: a diagramelor Feynman [168 - 173] și a funcțiilor Green retardate dependente de temperatură [198].
3. În baza modelului fizic nou și a expresiilor analitice obținute au fost efectuate modelări numerice ale spectrului renormat al fononilor în aproximațiile 1D, 2D și 3D a cristalului organic Q1D de TTF-TCNQ. S-a stabilit că tranziția Peierls începe să se manifeste la  $T \sim 59.7$  K în lanțurile de TCNQ și duce la reducerea considerabilă a conductivității electrice. Datorită interacțiunii dintre lanțuri, tranziția este finisată la  $T \sim 54$  K, când apare o superstructură cristalină, ceea ce este confirmat experimental.
4. Pentru prima dată a fost studiată tranziția Peierls în mod teoretic în cristalele organice de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  [180, 181] și  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  [194-198]. În cristalul de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  tranziția a fost studiată pentru diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină. S-a obținut, că odată cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se micșorează considerabil. În cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$  s-a stabilit că tranziția începe să se manifeste la  $T = 35$  K și se finisează la  $T = 9.8$  K.
5. Pentru prima dată a fost considerată interacțiunea dinamică a golurilor de conducție cu defectele rețelei în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$  [198]. S-a demonstrat, că interacțiunea gol-fonon și defectele de structură reduc considerabil viteza sunetului într-un interval larg de temperaturi. Din comparația valorii pentru temperatura critică Peierls calculată numeric, cu cea prezisă experimental, a fost precizat parametrul  $\gamma_1$  în cristalele de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ ,  $\gamma_1 = 1.7$ .
6. Rezultatele modelării au fost prezentate pentru implementare în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768. Au fost sintetizate de către parteneri cristale de  $\text{TTT}_2\text{I}_3$  cu diferit grad de puritate. Au fost obținute valori ale parametrului  $ZT$  de la 0.15 până la 0.97, rezultat promițător, dar din lipsă de timp nu s-a reușit optimizarea concentrației purtătorilor de sarcină. Au fost sintetizate și cristale de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ , dar gradul lor de perfecție este încă redus [201].

### Recomandări:

1. **Se recomandă** de a verifica în mod experimental rezultatele noastre obținute pentru tranziția metal-dielectric în cristalele organice Q1D de  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$ : 1) valoarea temperaturii critice Peierls și 2) apariția superstructurii cristaline.
2. **Se recomandă** de utilizat parametrii estimați pentru cristalele de TTF-TCNQ,  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  și  $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$  pentru modelări numerice în scopul obținerii eficienței termoelectrice maxime.

### BIBLIOGRAFIE

1. Casian A. În: Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, cap. 36.
2. Sanduleac I., Casian A., Pflaum J., Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2014, vol. 9, nr. 2, p. 247–252.
3. Jerome D., Organic Superconductors: When Correlations and Magnetism Walk in. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2012, 25, p. 633-655.
4. Pouget J.P., Bond and Charge Ordering in Low-Dimensional Organic Conductors. Physica B, 2012, 407, p. 1762-1770.
5. Acker D.S. și a. 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82, p. 6408-6409.
6. Wudl F., Smith G.M., and Hufnagel E.J., Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation. Chemical Communications, 1970, p. 1453-1454.
7. Ferraris J. și a. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex. Journal of the American Chemical Society, 1973, 95, p. 948-949.
8. Coleman L.B. și a. Superconducting fluctuations and the Peierls instability in an organic solid. Solid State Communications, 1973, vol. 12, p. 1125-1132.
9. Chaikin P. și a. Thermoelectric Power of Tetrathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane. Phys. Rev. Lett., 1973, vol. 31, p. 601.
10. Bernstein U., Chaikin P., Pincus P., TTF-TCNQ A Zero Band Gap Semiconductor. Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 34, p. 271.
11. Ferraris J., Finnegan T., Electric susceptibility and d.c. conductivity of crystalline TTF-TCNQ. Solid State Communications, 1976, vol. 18, nr. 9-10, p. 1169-1172.

12. Salamon M. ş. a. Thermal conductivity of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 1975, vol. 11, nr. 2, p. 619.
13. Itahara H. ş. a. Thermoelectric Properties of Organic Charge-Transfer Compounds. *J. Electron. Mater.*, 2009, vol. 38, p. 1171.
14. Jérôme D., Schulz H., Organic conductors and superconductors. *Adv. Phys.*, 1982, vol. 31, p. 299.
15. Jérôme D., Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF-TCNQ to Superconducting (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, nr. 11, p. 5565-5592.
16. Buravov L. ş. a. Structure and electromagnetic properties of a new high-conductivity complex TTT(TCNQ)<sub>2</sub>. *JETP*, 1974, vol. 20, nr. 7, p. 208-209.
17. Sanduleac I., Casian A., Nanostructured TTT(TCNQ)<sub>2</sub> Organic Crystals as Promising Thermoelectric n-Type Materials: 3D Modeling. *Journal of Electronic Materials*, 2015, vol. 45, nr. 3, p. 1316-1320.
18. Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Cation-radical salts of tetrathiotetracene and tetraselenotetracene: synthetic aspects and physical properties. În: *Extendend Linear Chain Compounds*, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2, p. 385.
19. Buravov L. I. ş. a. Structure and electromagnetic properties of a new high-conductivity complex (TTT)<sup>+</sup>(TCNQ)<sub>2</sub><sup>-</sup>. *JETP Letters*, 1974, vol. 20, p. 457.
20. Isett L., Magnetic susceptibility, electrical resistivity, and thermoelectric power measurements of bis (tetrathiotetracene)-triiodide. *Physical Review B*, 1978, vol. 18, nr. 1, p. 439-447.
21. Hilti B., Mayer C. W., Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, (TTT)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. *Helvetica Chimica Acta*, 1978, vol. 61, nr. 40, p. 501-511.
22. Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Cation-radical salts of tetrathiotetracene and tetraselenotetracene: synthetic aspects and physical properties. În: *Extendend Linear Chain Compounds*, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2, p. 385.
23. Shirakawa H. ş. a. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, p. 578-580.
24. Heeger A. J., Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 2354-2371.
25. Yan H., Sada N., Toshima N., Thermal transporting properties of electrically conductive polyaniline films as organic thermoelectric materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002, vol. 69, p. 881-887.

26. Liu J., Yang R. G., Length-dependent thermal conductivity of single extended polymer chains. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, p. 104307.
27. Pal S., Balasubramanian G., Puri I. K., Reducing thermal transport in electrically conducting polymers: Effect of ordered mixing of polymer chains. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, p. 023109.
28. Park Y. ş. a. *În: Synth. Met.*, 1989, vol. 28, D29–D34.
29. Zuzok R. ş. a. Thermoelectric power and conductivity of iodine-doped "new" polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, p. 1270–1275.
30. Taroni P. J. ş. a. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers. *Israel Journal of Chemistry*, vol. 54, Nr. 5-6, p. 534–552.
31. Moses D., Denenstein A., Experimental determination of the thermal conductivity of a conducting polymer: Pure and heavily doped polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 1984, vol. 30, p. 2090–2097.
32. Holland E. R. ş. a. Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films. *Synth. Met.*, 1997, vol. 84, p. 777–778.
33. Anno H. ş. a. Thermoelectric Properties of Polyaniline Films with Different Doping Concentrations of ( $\pm$ )-10-Camphorsulfonic Acid. *J. Electron. Mater.*, 2012, vol. 42, p. 1346–1351.
34. Elschner. A., Kirchmeyer S., PEDOT-type materials in Organic Solar Cells. *Organic Photovoltaics*, 2009, p. 211-242.
35. Latessa G. ş. a. Piezoresistive behaviour of flexible PEDOT:PSS based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 139, p. 304-309.
36. Levermore P. A. ş. a. High efficiency organic light-emitting diodes with PEDOT based conducting polymer anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18, p. 4414-4420.
37. Nilsson D., An organic electrochemical transistor for printed sensors and logic. Dept. of Science and Technology Linköpings Universitet, SE-601 74 Norrköping, Sweden, 2005.
38. Na S.-I. ş. a. Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, p. 9045-9053.
39. Crispin X. ş. a. The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4ethylenedioxythiophene)–Poly(styrenesulfonate) (PEDOT–PSS) Plastic Electrodes. *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, p. 4354-4360.



40. Xia Y., Ouyang J., Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) Films through a Treatment with Organic Carboxylic Acids and Inorganic Acids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol.2, p. 474-483.
41. Winther-Jensen B. ş. a. Vapor Phase Polymerization of Pyrrole and Thiophene Using Iron(III) Sulfonates as Oxidizing Agents. *Macromolecules*, 2004, vol. 37, p. 5930-5935.
42. Ashby S. P. ş. a. Measurement of Thermoelectric Properties of Phenylacetylene-Capped Silicon Nanoparticles and Their Potential in Fabrication of Thermoelectric Materials. *J.of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, p. 1495.
43. Chang K. C. ş. a. The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films. *J. Electron. Mater.*, 2009, vol. 38, p. 1182–1188.
44. Park T. ş. a. Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, p. 788-792.
45. Kim B. ş. a. NIR-sensitive poly(3,4-ethylenedioxyselenophene) derivatives for transparent photo-thermoelectric converters. *Adv. Mater.* 2013, vol. 25, p. 5483-5489.
46. Bubnova O., Berggren M., Crispin X., Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, p. 16456-16459.
47. Kim G. H. ş. a. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials*, 2013, vol. 12, p. 719-723.
48. Bubnova O. ş. a. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4- ethylenedioxythiophene). *Nature Materials*, 2011, vol. 10, p. 429-433.
49. Tsai T. C. ş. a. Widely variable Seebeck coefficient and enhanced thermoelectric power of PEDOT:PSS films by blending thermal decomposable ammonium formate. *Organic Electronics*, 2011, vol.12, nr. 12, p. 2159-2164.
50. a) Dubey N., Leclerc M., Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, nr.7, p. 467- 475; b) Kaiser A. B., Skakalova V., Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, nr. 7, p. 3786-3801.
51. Zhang Q. ş. a. Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, p. 6829–6851.

52. Jiao F. ş. a. Inkjet-printed flexible organic thin-film thermoelectric devices based on *p*- and *n*- type poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s/polymer composites through ball-milling. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2014. vol. 372.
53. Bubnova O., Crispin X., Towards polymer-based organic thermoelectric generators. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, p. 9345-9362.
54. Yue R. R., Xu J. K., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: a mini-review. *Synth. Met.*, 2012, vol. 162, p.912–917.
55. a) Søndergaard R. R. ş. a. Practical evaluatin of organic polymer thermoelectrics by large-area R2R processing on flexible substrates. *Energy Science & Engineering* 2013, vol. 1, nr. 2, p. 81-88; b) Wang Y. Y., Zhou J., Yang R. G., Thermoelectric properties of molecular nanowire. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, nr. 49, p. 24418-24428; c) Kwok H. L., Thermal conductivity and *ZT* in disordered organic thermoelectrics. *Journal of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, nr. 3, p. 355-358.
56. Zang K., Qiu J., Wang S., Thermoelectric properties of PEDOT nanowire/PEDOT hybrids, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, p. 8033-8041.
57. Farahi N., Prabhudev S., Bugnet M. et al., Effect of silicon carbide nanoparticles on the grain boundary segregation and thermoelectric properties of bismuth doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>, *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, nr. 12, p. 6052-6058.
58. Madavali B., Hong SJ. Enhanced thermoelectric properties of *p*-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Electronic Materials*, 2016, vol. 45, nr. 12, p. 6059-6066.
59. Seo H. ş. a. Theoretical Aspects of Charge Ordering in Molecular Conductors. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2006, vol. 75, 051009:1–051009:20.
60. Yoshioka H., Otsuka Y. and Seo H., Theoretical Studies on Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Molecular Conductors. *Crystals*, 2012, vol. 2, p. 996-1016.
61. Brown S.E., Chaikin P.M., Naughton M.J. La Tour des Sels de Bechgaard. In *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*; Lebed, A.G., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2008, p. 357–512.
62. Bourbonnais C., J rome D. Interacting electrons in quasi-one-dimensional organic superconductors. In *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*; Lebed, A.G., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2008.
63. Hunig S., Herberth E., *N,N'*-dicyanoquinone diimines (DCNQIs): versatile acceptors for organic conductors. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, p. 5535–5563.

64. Hiraki K., Kanoda K. Electronic state of the organic salt (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag, where DI-DCNQI is 2,5-diiodo-*N,N'*-dicyanoquinonediimine. Phys. Rev. B, 1996, vol. 54, p. R17276–R17279.
65. Hiraki K., Kanoda K., Wigner Crystal Type of Charge Ordering in an Organic Conductor with a Quarter-Filled Band: (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag. Phys. Rev. Lett., 1998, vol. 80, p. 4737–4740.
66. Kakiuchi T. *ş. a.* Wigner Crystallization in (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag Detected by Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction. Phys. Rev. Lett., 2007, vol. 98, p. 066402:1–066402:4.
67. Seo H., Motome Y., Spiral Charge Frustration in the Molecular Conductor (DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag. Phys. Rev. Lett., 2009, vol. 102, p. 196403:1–196403:4.
68. Zamborszky F. *ş. a.* Competition and coexistence of bond and charge orders in (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>. Phys. Rev. B, 2002, vol. 66, p. 081103:1–081103:4.
69. Chow D. *ş. a.* Charge Ordering in the TMTTF Family of Molecular Conductors. Phys. Rev. Lett., 2000, vol. 85, p. 1698–1701.
70. Yu W. *ş. a.* Electron-lattice coupling and broken symmetries of the molecular salt (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>. Phys. Rev. B, 2004, vol. 70, p. 121101:1–121101:4.
71. Foury-Leylekian P. *ş. a.* Pasquier C., Pouget J.P., Phase diagram of the correlated quarter-filled-band organic salt series (*o*-DMTTF)<sub>2</sub>X (X = Cl, Br, I). Phys. Rev. B, 2011, vol. 84, p. 195134:1–195134:17.
72. Auban-Senzier P. *ş. a.* Phase Diagram of Quarter-Filled Band Organic Salts [EDT-TTF-CONMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X, X = AsF<sub>2</sub> and Br. Phys. Rev. Lett., 2009, vol. 102, p. 257001:1–257001:4.
73. Zorina L. *ş. a.* Charge ordering, symmetry and electronic structure issues and Wigner crystal structure of the quarter-filled band Mott insulators and high pressure metals  $\delta$ -(EDT-TTF-CONMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X, X = Br and AsF<sub>6</sub>. J. Mater. Chem., 2009, vol. 19, p. 6980–6994.
74. Huizinga S. *ş. a.* Spin-Peierls transition in N-methyl-N-ethyl-morpholinium-ditetraacyanoquinodimethanide [MEM-(TCNQ)<sub>2</sub>]. Phys. Rev. B, 1979, vol. 19, p. 4723–4732.
75. Liu Q., Ravy S., Pouget J.P., Structural fluctuations and spin-peierls transitions revisited. Synth. Met., 1993, vol. 56, p. 1840–1845.
76. Dumoulin B. *ş. a.* Fluctuation Effects in Low-Dimensional Spin-Peierls Systems: Theory and Experiment. Phys. Rev. Lett. 1996, vol. 76, p. 1360–1363.
77. Ota A., Yamochi H., Saito G., A novel metal-insulator phase transition observed in (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. J. Mater. Chem. 2002, vol. 12, p. 2600–2602.

78. Matsuda M. *et al.* A one-dimensional macrocyclic  $\pi$ -ligand conductor carrying a magnetic center. Structure and electrical, optical and magnetic properties of  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  {TPP = tetraphenylphosphonium and  $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  = dicyano(phthalocyaninato)iron(iii)}. *J. Mater. Chem.*, 2000, vol. 10, p. 631–636.
79. Hanasaki N. *et al.* Giant Negative Magnetoresistance Reflecting Molecular Symmetry in Dicyano(phthalocyaninato)iron Compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2006, vol. 75, p. 033703:1–033703:4.
80. Gama V. *et al.* The Interplay Between Conduction Electrons and Chains of Localised Spins in The Molecular Metals  $(\text{Per})_2\text{M}(\text{mnt})_2$ , M = Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Co and Fe. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, vol. 234, p. 171–178.
81. Green E. *et al.* Interaction of magnetic field-dependent Peierls and spin-Peierls ground states in  $(\text{Per})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$ . *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, nr. 12, p. 121101(R).
82. Klokishner S., Varret F., Linares J., Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in spin-crossover 1D systems. *Chem. Phys.*, 2000, vol. 255, p. 317-323.
83. Peierls R. *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955), p.108.
84. Heeger A. J. *et al.* Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 1988, vol. 60, p. 781.
85. G. Gruner, The dynamics of charge-density waves. *Reviews of Modern Physics*, 1988, vol. 60, p.1129.
86. Pouget J. P., The Peierls instability and charge density wave in one-dimensional electronic conductors. *Comptes Rendus Physique*, 2016, vol. 17, nr. 3-4, p. 332-356.
87. Jeckelmann E. *et al.* Grand canonical Peierls transition in In/Si(111), *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, p. 241407.
88. Streltsov S. V. *et al.* Spin-orbit driven Peierls transition and possible exotic superconductivity in  $\text{CsW}_2\text{O}_6$ . *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 94, p. 241101.
89. Linker G. J. *et al.* The thermal metal-insulator phase transition in  $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ , *Molecular Physics*, 2016.
90. Manuel Weber, Fakher F. Assaad, and Martin Hohenadler, Thermodynamic and spectral properties of adiabatic Peierls chains, *ResearchGate*, *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 94, p. 155150.
91. A. Meerschaut and J. Rouxel, The seleniure  $\text{NbSe}_3$ : Obtaining and structure. *J. Less Comm. Metals*, 1975, vol. 39, nr. 2, p. 197-203.
92. Hodeau J.-L. *et al.* *J. Phys. C* 11, 1978, p. 4117.

93. Monceau P., Electronic crystals: an experimental overview. *Advances in Physics*, 2012, vol. 61, nr. 4, p. 325-581.
94. Chaussy J. ş. a. Phase transition in NbSe<sub>3</sub>, *Solid State Communications*, 1976, vol. 20, nr. 8, p. 759-763.
95. Fleming R.M., Moncton D.E., McWhan D.B., X-ray scattering and electric field studies of the sliding mode conductor NbSe<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 1978, vol. 18, p. 5560.
96. Cava R.J. ş. a. FeNb<sub>3</sub>Se<sub>10</sub>: A new structure type related to NbSe<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 24, p. 3634.
97. Meerschaut A., Guemas L., Rouxel J., Structure and properties of the new phase of the pseudo one-dimensional compound TaS<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.*, 1981, vol. 36, nr. 1, p. 118-123.
98. Hillenius S.J. ş. a. Metal-insulator transition and charge-density wave in Fe<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.75</sub>Se<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 23, p. 1567.
99. Roucau C. ş. a. Electron diffraction and resistivity measurements on the one-dimensional orthorhombic and monoclinic structures of TaS<sub>3</sub>. Comparison with NbSe<sub>3</sub>. *Phys. Stat. Solidi a*, 1980, vol. 62, nr. 2, p. 483-493.
100. Sambongi T. ş. a. Peierls transition in TaS<sub>3</sub>. *Solid State Commun.*, 1977, vol. 22, nr. 12, p. 729-731.
101. Roucau C., New results obtained by electron diffraction on the one-dimensional conductors TaS<sub>3</sub> and NbS<sub>3</sub>, *J. Phys. (France) C3*, 1983, vol. 44, p. C3-1725- C3-1728.
102. K. Inagaki ş. a. Field-Induced Discommensuration in Charge Density Waves in o-TaS<sub>3</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn*, 2008, vol. 77, p. 093708-093712.
103. Rijnsdorp J., Jellinek F., The crystal structure of niobium trisulfide, NbS<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.*, 1978, vol. 25, nr. 4, p. 325-328.
104. Cornelissens T. ş. a. *Phys. Status Solidi A*, 1978, vol. 48, p. K5.
105. Wang Z.Z. ş. a. Charge-density-wave transport above room temperature in a polytype of NbS<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B*, 1989, vol. 40, nr. 17, p. 11589.
106. Zettl A. ş. a. Charge density wave transition and nonlinear conductivity in NbS<sub>3</sub>, *Solid State Communications*, 1982, vol. 43, nr. 5, p. 345-347.
107. Zybtev S.G. ş. a. *Applied Physics Lett.*, 2009, vol. 94, p. 152112.
108. Takahashi S. ş. a. Transport and elastic anomalies in ZrTe<sub>3</sub>, *Solid State Commun.*, 1984, vol. 49, nr. 11, p. 1031 – 1034.
109. Wang Z.Z. ş. a. Charge density wave transport in (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I, *Solid State Commun.*, 1983, vol. 46, nr. 4, p. 325 - 328.

110. Fujishita H., Soto M., Hoshino S., Incommensurate superlattice reflections in quasi-one-dimensional conductors,  $(MSe_4)_2I$  ( $M=Ta$  and  $Nb$ ). *Solid State Commun.*, 1984, vol. 49, nr.4, p. 313 - 316.
111. Wang Z.Z. ş. a. Charge density transport in a novel halogened transition metal tetrachalcogenide  $(NbSe_4)_{3.33}I$ . *Solid State Commun.*, 1983, vol. 47, nr. 6, p. 439 - 443.
112. Gressier P. ş. a. *Inorg. Chem.*, 1984, vol. 23, nr. 23, p. 1221.
113. Gressier P. ş. a. Characterization of the new series of quasi-one-dimensional compounds  $(MX_4)_nY$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $X=S, Se$ ;  $Y=Br, I$ ) *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 51, nr. 2, p. 141 - 151.
114. Izumi M. ş. a. *Solid State Commun.*, 1984, vol. 49, p. 423.
115. Sekine T. ş. a. *Phys. Rev. B*, 1987, vol.36, p. 3153.
116. Yeom H. W. ş. a. Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, vol. 82, p. 4898.
117. Bunk O. ş. a. Structure determination of the indium-induced  $Si(111)-(4\times 1)$  reconstruction by surface x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, p. 12228.
118. Cho J.-H. ş. a. Weakly correlated one-dimensional indium chains on  $Si(111)$ . *Phys. Rev B*, 2001, vol. 64, p. 235302; Cho J.-H., Lee J.-Y., Kleinman L., Electronic structure of one-dimensional indium chains on  $Si(111)$ . *Phys. Rev B*, 2005, vol. 71, p. 081310(R); Cho J.-H., Lee J.-Y., First-principles calculation of the atomic structure of one-dimensional indium chains on  $Si(111)$ : Convergence to a metastable structure. *Phys. Rev B*, 2007, vol. 76, p. 033405.
119. Kim S. W., Cho J. H., Origin of the Metal-Insulator Transition of Indium Atom Wires on  $Si(111)$ . *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, p. 241408.
120. Kumpf C. ş. a. Low-Temperature Structure of Indium Quantum Chains on Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85, p. 4916.
121. Yeom H. W. ş. a. Nature of the broken-symmetry phase of the one-dimensional metallic  $In/Si(111)$  surface, *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, p. 241307(R).
122. Ahn J. R. ş. a. Mechanism of Gap Opening in a Triple-Band Peierls System: In Atomic Wires on Si. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 93, p. 106401.
123. Park S. J. ş. a., Direct Evidence of the Charge Ordered Phase Transition of Indium Nanowires on  $Si(111)$ . *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 93, p. 106402.
124. Oh D. M. ş. a. Oxygen adsorbates on the  $Si(111)4\times 1-In$  metallic atomic wire: Scanning tunneling microscopy and density-functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 90, p. 155432.

125. Gruner G., Density waves in solids (Addison-Wesley Publishing Company, Advanced Book Program, 1994).
126. Cheon S. ş. a. Chiral solitons in a coupled double Peierls chain. *Science*, 2015, vol. 350, p. 182.
127. Gonzalez C., Flores F., Ortega J., Soft Phonon, Dynamical Fluctuations, and a Reversible Phase Transition: Indium Chains on Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, p. 136101; Gonz´alez C., Ortega J., Flores F., Metal-insulator transition in one-dimensional In-chains on Si(111): combination of a soft shear distortion and a double-band Peierls instability. *New J. Phys.*, 2005, V. 7, p. 100.
128. Kim H.-J., Cho J.-H., Driving Force of Phase Transition in Indium Nanowires on Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 2013, vol. 110, p. 116801.
129. Park S. J. ş. a. Atomic-Scale Phase Coexistence and Fluctuation at the Quasi-One-Dimensional Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, p. 126102.
130. Wall S. ş. a. An Atomistic picture of charge density wave formation at surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 109, p. 186101.
131. Klasing F. ş. a. Hysteresis proves that the In/Si(111) (8×2) to (4×1) phase transition is first-order. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, p.121107(R).
132. Gonz´alez C. ş. a. Mechanism of the Band Gap Opening across the Order-Disorder Transition of Si(111) (4×1) –In. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102, p. 115501.
133. Guo J., Lee G., Plummer E.W., Intertwined Electronic and Structural Phase Transitions in the In/Si (111) Interface. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, nr. 4, p. 046102.
134. Lee G., Guo J., Plummer E.W., Real-Space Observation on Nanoscale Inhomogeneities and Fluctuations in a Phase Transition of a Surface Quasi-One-Dimensional System: In/Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, nr.11, p. 116103.
135. Chernenkaya, A. ş. a. Nature of the Empty States and Signature of the Charge Density Wave Instability and Upper Peierls Transition of TTF-TCNQ by Temperature-Dependent NEXAFS Spectroscopy. *The European Physical Journal B*, 2015, vol. 88, p. 13.
136. Friend R. H., Miljak M., Jérôme D., Pressure Dependence of the Phase Transitions in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ): Evidence for a Longitudinal Lockin at 20kbar. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, vol. 40, p.1048.
137. Yasuzuka S. ş. a. Temperature-Pressure Phase Diagram in TTF-TCNQ Strong Suppression of Charge-Density-Wave State under Extremely High Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn*, 2007, vol. 76, p. 033701.

138. Solovyeva V., Huth M., Defect-induced shift of the Peierls transition in TTF–TCNQ thin films, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/synmet](http://www.elsevier.com/locate/synmet), Synthetic Metals, 2011, vol. 161, p.976–983.
139. Andersen J. ş. a. The Crystal and Molecular Structure of the Organic Conductor 2,3,6,7-Tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium 2,5-Dimethyl-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethanide (TMTSF-DMTCNQ). Acta Cryst. B, 1978, vol. 34, p.1901.
140. Jacobsen C. S. ş. a. Transport propertieess of some derivatives of tetrathiafulvalene-tetracyano-*p*-quinodimethane (TTF-TCNQ). Phys. Rev. B, 1978, vol. 18, p.905.
141. Bechgaard K., Cowan D. O., Bloch A. N., Synthesis of the organic conductor tetramethyltetraselenofulvalenium 7,7,8,8,-tetracyano-*p*-quinodimethanide (TMTSF-TCNQ)[4,4',5,5'-tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bis-1,3-diselenium 3,6-bis(dicyanomethylene)cyclohexadienide]. Journal of the Chemical Society, Chem. Comm., 1974, vol. 22, 937-938.
142. Pouget J. P., Chemica Scripta, 1981, vol. 55, p. 85.
143. Andrieux A. ş. a. The metallic state of the organic conductor TMTSF-DMTCNQ at low temperature under pressure. Journal de Physique Lettres, 1979, vol. 40, nr. 15, p.381-383.
144. Shibaeva R. P., Kaminskii V. F., Structure of conducting complexes based on cation-radicals. II. Crystal and molecular structure of the 2:1 complex of tetraselenotetracene and chlorine, TseT<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Krystallografiya, 1978, vol. 23, p. 1183-1188.
145. Zolotukhin S.P. ş. a. Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1977, vol. 25, p. 480.
146. Merzhanov V. A. ş. a. Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1979, vol. 30, p. 197.
147. Zolotukhin S.P., Karimov Yu. S., Shchegolev T. F., Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1979, vol. 76, p. 377.
148. Kaminskii V.F. ş. a. Metal-insulator phase transition in TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> affected by iodine concentration. Phys.Stat.Solidi A, 1977, vol. 44, nr. 77.
149. Булаевский Л.Н. , Структурный (пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах. Усп. Физ. наук, 1975, т.115, стр. 263-300.
150. Riestschel H., The giant Kohn anomaly in a Peierls semiconductor. Solid State Communications, 1973, vol. 13, p. 1859-1863.
151. Kargar F. ş. a. Direct observation of confined acoustic phonon polarization branches in free-standing semiconductor nanowires. Nature Communications, 2016 vol. 7.
152. Nika D. L. ş. a. Thermal conductivity inhibition in phonon engineered core-shell cross-section modulated Si/Ge nanowires. Appl. Phys. Lett., 2013, vol. 102, p. 213109.



153. Andronic S., Casian A., Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2013, vol. 12, N. 3-4, p.192-198.
154. Casian A., Andronic S., Duşciac V., Influenţa tranziţiei de fază Peierls asupra spectrului fononilor în cristalul organic cvasiunidimensional TTF-TCNQ, *Studia Universitatis Moldaviae*, 2013, vol. 36, N. 7.
155. Andronic S., Casian A., Fononii în apropierea tranziţiei de fază Peierls în cristale organice cvasiunidimensionale. *Proc. 4th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., ICTEI 2012*, Moldova.
156. Andronic S., Casian A., Duşciac V., 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*, 2012, România.
157. Andronic S., Duşciac V., Casian A., Influenţa tranziţiei de fază Peierls asupra spectrului fononilor în cristale organice cvasiunidimensionale. *Rezumate ale comunicărilor “Ştiinţe naturale, exacte şi ingineresti”*, 2012, USM, p.118 – 120.
158. Andronic S. ş. a. Tranziţia structurală Peierls la concentraţii reduse a electronilor. *Conferinţa Tehnico-Ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor şi Studenţilor*, 2012, UTM, p. 124-125.
159. Andronic S., Casian A., Duşciac V., Viteza sunetului în cristalele organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ. *Rezumate ale comunicărilor “Ştiinţe ale naturii, Ştiinţe exacte”*, 2014, USM, p. 111 – 113.
160. Andronic S., Casian A., Vibraţii de îndoire în cristale organice cvasiunidimensionale. *Conf. Ştiinţifică “Politici europene de cercetare şi inovare: cooperare, idei, oameni şi capacităţi”*, Ştiinţe naturale şi exacte, 2011, USM, p. 74-75.
161. Casian A., Balmuş I., Andronic S., Peierls structural phase transition in quasi-one-dimensional organic crystals. *Intern. Conf. Mat. Scien. and Cond. Matter Phys., Abstract 2012*, ASM, p. 41.
162. Andronic S., Balmuş I., Casian A., Effect of the Peierls transition on the phonon spectrum in TTF-TCNQ crystals. *Conferinţa Ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor şi Studenţilor*, 2015, UTM.
163. Andronic S., Casian A., Duşciac V., Peierls structural transition in Q1D crystals of TTF-TCNQ type for different values of carrier concentration. *Abstr. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Phys. and Adv. Mater., ICPAM-10*, 2014, România.
164. Casian A., Andronic S., The study of Peierls structural transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ type in 2D approximation. *The 7th International Conference on*

165. Andronic S., Peierls transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ type in a 2D approximation. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2014, vol. 13, N. 3-4, p. 168-173.
166. Andronic S., Balmuş I., Casian A., Peierls structural transition of TTF-TCNQ organic crystals in 2D model of the crystal. 8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science, 2014, p.16-19, Moldova.
167. Andronic S., Casian A., Duşciac V., Peierls structural transition in Q1D crystals of TTF-TCNQ for different values of carrier concentration. *Materials Today Proceedings*, 2015, vol. 2, p. 3829-3835.
168. Andronic S., Casian A., Phonons near Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2016, vol. 6, p. 98-104.
169. Andronic S., Balmuş I., Casian A., Peierls structural transition in organic crystals of TTF-TCNQ in the 3D model. *ICTEI – 2015, UTM*, p. 201 - 203.
170. Andronic S., 3D modeling of the Peierls transition in TTF-TCNQ organic crystals. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2015, vol.14, N 1-2, p. 96-101.
171. Andronic S., Casian A., Phonon dispersion above the Peierls structural transition in TTF-TCNQ organic crystals. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, vol. 15, N 1-2, p. 20-26.
172. Andronic S., Casian A., Phonon dispersion above the Peierls structural transition in TTF-TCNQ organic crystals. *ICMSCMP*, 2016, p. 65, Moldova.
173. Andronic S., Peierls structural transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ. Conferinţa Ştiinţifică Internaţională “Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei”, 2016, Universitatea de Stat din Cahul “Bogdan Petriceicu Hasdeu”. Vol. II , p. 326-330.
174. Mori T. ş. a. Band-Structure Parameters of Organic Conductors, TSeT<sub>2</sub>Cl, TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, and TSeT<sub>2</sub>SCN *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, vol. 56, p. 3376 -3380.
175. Tiedje T. ş. a. (1977) Temperature Dependence of Sound Velocity in TTF-TCNQ. *Solid State Communications*, 1977, vol. 23, p. 713-718.
176. Metzger R., MINDO/3-FP atom- in-molecule polarizabilities of TCNQ, TTF, TMPD, and of their radical ions. *J. Chem. Phys.*, 1981, vol. 74, p. 3458.

177. Come's R. ș. a. Neutron-Scattering Study of the 38- and 54- K Phase Transition in Deuterated Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ). *Phys.Rev. Lett.* 1975, vol. 35, p. 1518.
178. Eremenko O. N. ș. a. În: *Izv. Acad. Nauk SSSR Ser Khim.*, 1972, p. 984.
179. Conwell E., Band transport in quasi-one-dimensional conductors in the phonon-scattering regime and application to tetrathiofulvalene-tetracyanoquinodimethane. *Phys. Rev. B*, 1980, vol. 22, nr. 4, p. 1761–1780.
180. Andronic S., Casian A., Sanduleac I., Prospect quasi-one-dimensional organic materials for thermoelectric applications, *Studia Universitatis Moldaviae*, 2016, p. 96-115.
181. Andronic S., Balmuș I., Casian A., 3D modeling of the Peierls transition in TTT(TCNQ)<sub>2</sub> organic crystals. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*, 2016, UTM.
182. Buravov L. I. ș. a. New organic 'metals': naphthaceno[5,6-*cd*:11,12-*c'd'*]bis[1,2]ditholium iodides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, nr. 18, 720-721.
183. Casian A. ș. a. Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene–Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects. *Journal of Nanoelectron. and Optoelectron.*, 2009, vol. 4, nr. 1, p. 95-100.
184. Casian A., Pflaum J., Sanduleac I., Prospects of low-dimensional organic materials for thermoelectric applications, *J. Thermoelectricity. Journal of Thermoelectricity*, 2015, vol. 16, N 1.
185. Buravov L. I. ș. a. *Chem. Commun.*, 1976, p. 720.
186. Karimov Yu. S., Zvereva G. I., Yagubskii E. B. *JETP Letters*, 1979, vol 30, p. 290.
187. Hiltl B., Mayer C.W. În: *Ger. Offen.*, 1997, vol. 26, p. 417-442.
188. Isset L. G., Perez-Albuerne E. A., Low temperature metallic conductivity in bis(tetrathiotetracene) triiodide, a new organic metal. *Solid State Commun.*, 1977, vol. 21, p. 433-435.
189. Shibaeva R. P. În: *Extendend Linear Chain Compounds*, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2.
190. Huewe F. ș. a. Low-Cost and Sustainable Organic Thermoelectrics Based on Low-Dimensional Molecular Metals. *Adv. Mater.*, 2017, p. 1605682.
191. Pudzs K. ș. a. Thin Film Organic Thermoelectric Generator Based on Tetrathiotetracene. *Adv. Electron. Mater.*, 2017, p. 1600429.
192. Laukhin V., Gorelov B., Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1980, vol. 31, p. 737.
193. Laukhin V., Gorelov B., Shchegolev I., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1981, vol. 80, p. 2403.

194. Andronic S., Modeling of the structural transition in the nanostructured tetrathiotetracene-iodide crystal. Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME) – 2015, Moldova.
195. Andronic S., Casian A., Duşciac V., Tranziția structurală Peierls în cristale organice cvasi-unidimensionale de tipul  $TTT_2I_3$ . Rezumate ale comunicărilor “Științe naturale, exacte și inginerești”, 2013, USM, p.112 – 114.
196. Andronic S., Casian A., Effect of impurity scattering on Peierls structural transition in  $TTT_2I_3$  crystals. Conferința Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor și Colaboratorilor UTM, 2013.
197. Andronic S., Balmuș I., Casian A., Peierls structural transition in organic crystals of  $TTT_2I_3$  : 2D modeling. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 2014, UTM, p. 132-135.
198. Andronic S., Casian A., Metal-insulator transition of Peierls type in quasi-one-dimensional crystals of  $TTT_2I_3$ . Advances in Materials Physics and Chemistry, 2017, vol. 7, nr. 5, p. 212-222.
199. Зубарев Д. Н., Двухвременные функции Грина в статистической физике. УФН, 1960, vol. 71, p. 71–116.
200. Mortensen K., Fabre J.M., Conwell E.M., Thermopower studies of a series of salts of tetramethyltetrathiafulvalene  $(TMTTF)_2X$ , Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, p. 5856.
201. <http://h2esot.com/>

## ANEXE

### Anexa 1. Programa de calcul a operatorului de polarizare pentru cristalul de TTF-TCNQ. Modelul 2D.

$$w_1:=0.125;$$

$$w_{p1}:=0.2;$$

$$d:=0.015;$$

$$w_2:=d*w_1;$$

$$w_{p2}:=d*w_{p1};$$

$$a:=12.3 \text{ (constanta rețelei în direcția } y\text{)};$$

$$b:=3.82 \text{ (constanta rețelei în direcția } x\text{)};$$

$$m:=3.7*10^5*9.11*10^{-28};$$

$$v_{s1}:=3.4*10^5 \text{ (cm/s) (viteza sunetului în direcția } x\text{)};$$

$$v_{s2}:=v_{s1} / 2 \text{ (viteza sunetului în direcția } y\text{)};$$

$$kt:=0.026;$$

$$T_0:=300;$$

$$z:=2;$$

$$k_F:=0.59*\pi/2;$$

$$T:=54 \text{ K};$$

$$\gamma_1:=1.37;$$

$$\text{If}[d == 0, \gamma_2 := 0, \gamma_2 := (\frac{2b}{a})^5 * \frac{\gamma_1}{d}];$$

$$\omega[q_{1\_}, q_{2\_}] := ((\frac{2*v_{s1}}{b*10^{-8}} * \text{Sin}(\frac{q_1}{2}))^2 + (\frac{2*v_{s2}}{a*10^{-8}} * \text{Sin}(\frac{q_2}{2}))^2)^{1/2}; \text{ (} q_1 \text{ și } q_2 \text{ sunt vectorii de undă în}$$

direcțiile  $x$  și  $y$ , respectiv)

$$h:=6.58*10^{-16};$$

$$q_2:=\text{Pi};$$

```

polaris[q1_,q2_] := NIntegrate[(
$$\frac{w_{p1}^2 * 1.6 * 10^{-12}}{4 * \pi^2 * m * w_1 * z * (\frac{v_{s1}^2}{b^2} * \text{Sin}(\frac{q_1}{2})^2 + \frac{v_{s2}^2}{a^2} * \text{Sin}(\frac{q_2}{2})^2)}$$
)*
* 
$$\frac{(\text{Sin}[x + q_1] - \text{Sin}[x] + \gamma_1 * \text{Sin}[q_1])^2 + d^2 (\text{Sin}[y + q_2] - \text{Sin}[y] + \gamma_2 * \text{Sin}[q_2])^2}{(\text{Cos}[x] - \text{Cos}[x + q_1] + d * \text{Cos}[y] - d * \text{Cos}[y + q_2])}$$
 *
* (1/(Exp[1/kt*(-2w1 * Cos[x] - 2w2 * Cos[y] + (2w1 + 2w2) * Cos[kF]) *  $\frac{T_0}{T}$ ] + 1) -
-1/(Exp[1/kt*(-2w1 * Cos[x + q1] - 2w2 * Cos[y + q2] + (2w1 + 2w2) * Cos[kF]) *  $\frac{T_0}{T}$ ] + 1)),
{x,-Pi,Pi},{y,-Pi,Pi},Method ->{"GlobalAdaptive","SingularityHandler" ->"Automatic"},
WorkingPrecision -> 35,AccuracyGoal -> 8,PrecisionGoal -> 8,MaxRecursion -> 10]

```

```

Plot[polaris[q1,q2], {q1,0.02,2.5}, Frame -> True, AxesOrigin -> {0.1,0}, FrameLabel ->
{Style[q1,Italic], Style[Pi,Italic]}, LabelStyle -> Directive[Medium], GridLines ->
{{{Pi/4,Dotted},{Pi/2,Dotted},{2kF,Red},{3Pi/4,Dotted}},{0.2,Dotted},{0.4,Dotted},
{0.6,Dotted},{0.8,Dotted},{1,Dotted}}}, PlotRange -> Automatic]

```

```

SetDirectory["D:\\"];
Export["polaris, q1=" <> ToString[{q1}] <> ".dat", Table[{q1,polaris[q1,Pi]},{q1,0.01,Pi,0.02}]];

```

**Anexa 2. Programa de calcul a spectrului renormat al fononilor pentru cristalul de TTF-TCNQ. Modelul 2D.**

pasmic=0.01;

pasmare=0.2;

vector1=Table[i,{i,0.01,1.6,pasmare}];

vector2=Table[i,{i,1.6,1.9,pasmic}];

vector3=Table[i,{i,1.9,4.4,pasmare}];

vector4=Table[i,{i,4.4,4.6,pasmic}];

vector5=Table[i,{i,4.6,2 $\pi$ ,pasmare}];

vector=Union[vector1,vector2,vector3,vector4,vector5];

w<sub>1</sub>:=0.125;

w<sub>p1</sub>:=0.2;

d:=0.015;

w<sub>2</sub>:=d\*w<sub>1</sub>;

w<sub>p2</sub>:=d\*w<sub>p1</sub>;

a:=12.3 (constanta rețelei în direcția y);

b:=3.82(constanta rețelei în direcția x);

m:=3.7\*10<sup>5</sup>\*9.11\*10<sup>-28</sup>;

v<sub>s1</sub>:=3.4\*10<sup>5</sup>(cm/s) (viteza sunetului în direcția x);

v<sub>s2</sub>:=v<sub>s1</sub> /2 (viteza sunetului în direcția y);

kt:=0.026;

T<sub>0</sub>:=300;

z:=2;

k<sub>F</sub>:=0.59\* $\pi$ /2;

T:=54 K;

$\gamma_1$ :=1.37;

If[d == 0,  $\gamma_2$  := 0,  $\gamma_2$  := ( $\frac{2b}{a}$ )<sup>5</sup> \*  $\frac{\gamma_1}{d}$ ];

$\omega[q_{1\_}, q_{2\_}] := ((\frac{2 * v_{s1}}{b * 10^{-8}} * \text{Sin}(\frac{q_1}{2}))^2 + (\frac{2 * v_{s2}}{a * 10^{-8}} * \text{Sin}(\frac{q_2}{2}))^2)^{1/2}$ ; ( $q_1$  și  $q_2$  sunt vectorii de undă în

direcțiile x și y, respectiv)

h:=6.58\*10<sup>-16</sup>;

q<sub>1</sub>:=vector[[n]]

$q_2 := 2 * k_F$

```

polaris[q1_, q2_] := NIntegrate[
  (

$$\frac{w_{p1}^2 * 1.6 * 10^{-12}}{4 * \pi^2 * m * w_1 * z * (\frac{v_{s1}^2}{b^2} * \sin(\frac{q_1}{2})^2 + \frac{v_{s2}^2}{a^2} * \sin(\frac{q_2}{2})^2)}$$

  ) *
  (

$$\frac{(\sin[x + q_1] - \sin[x] + \gamma_1 * \sin[q_1])^2 + d^2 (\sin[y + q_2] - \sin[y] + \gamma_2 * \sin[q_2]^2)}{(\cos[x] - \cos[x + q_1] + d * \cos[y] - d * \cos[y + q_2] - h * \text{var}/(2w_1))}$$

  ) *
  (

$$1 / (\text{Exp}[1/kt * (-2w_1 * \cos[x] - 2w_2 * \cos[y] + (2w_1 + 2w_2) * \cos[k_F]) * \frac{T_0}{T}] + 1) -$$


$$- 1 / (\text{Exp}[1/kt * (-2w_1 * \cos[x + q_1] - 2w_2 * \cos[y + q_2] + (2w_1 + 2w_2) * \cos[k_F]) * \frac{T_0}{T}] + 1),$$

  )
  {x, -\pi, \pi}, {y, -\pi, \pi}, Method -> {"GlobalAdaptive", "SingularityHandler" -> "Automatic"},
  WorkingPrecision -> 5, AccuracyGoal -> 5, PrecisionGoal -> 5]

```

(\*BLOCUL NR.1\*)

var:=\omega[q1,q2];

rad1=Table[FindRoot[\Omega==\omega[q1,q2]\*(1-polaris[q1,q2])<sup>1/2</sup>/10<sup>12</sup>, {\Omega,var}],

{n,1,Length[vector[[All]]}];

s1=\Omega/.rad1;

(\*Vom verifica daca in lista nu apar elemente imaginare\*)

Cas=Cases[Table[s1[[i]],{i,1,Length[vector[[All]]}],\_Complex];

(\*Daca nu sunt elemente imaginare, Unevaluated[Sequence[[]] trece cu vederea, daca sunt- se executa sound si apare o fereastră de dialog cu doua optiuni- continua cu elemente imaginare sau opreste procesul\*)

sound:=EmitSound[Sound[{SoundNote["F",0.2],SoundNote["C",0.2]}];

If[Cas== {},Unevaluated[Sequence[{}],{sound,string=ChoiceDialog["Peierls Transition doesn't take place. Proceed anyway?","Proceed" -> "proceed","Cancel" -> "cancel"]}];

If[string=="proceed",Print[],Quit[]];

(\*BLOCUL NR.2\*)

var:=s1[[n]]; (\*acum in loc de var nu mai este \omega dar rezultatul pentru \Omega obtinut anterior\*)

rad2=Table[FindRoot[\Omega==\omega[q1, q2]\*(1-polaris[q1, q2])<sup>1/2</sup>/10<sup>12</sup>,{\Omega,var}],

{n,1,Length[vector[[All]]}];

s2=\Omega/.rad2;



```

If[Cases[Table[s2[[i]],{i,1,Length[vector[[All]]}],_Complex]==
{ },Unevaluated[Sequence[]],{sound,string=ChoiceDialog["Peierls Transition doesn't take place.
Proceed anyway?","Proceed" → "proceed","Interrupt" → "cancel"]}]];
If[string=="proceed",Print[],Quit[]];

```

(\*BLOCUL NR.3\*)

```

var:=s2[[n]];
rad3=Table[FindRoot[Ω==ω[q1, q2]*(1-polaris[q1, q2])1/2/1012,{Ω,var}],
{n,1,Length[vector[[All]]}]];
s3=Ω/.rad3;
If[Cases[Table[s3[[i]],{i,1,Length[vector[[All]]}],_Complex]==
{ },Unevaluated[Sequence[]],{sound,string=ChoiceDialog["Peierls Transition doesn't take place.
Proceed anyway?","Proceed" → "proceed","Interrupt" → "cancel"]}]];
If[string=="proceed",Print[],Quit[]];

```

(\*BLOCUL NR.4\*)

```

var:=s3[[n]];
rad4=Table[FindRoot[Ω==ω[q1, q2]*(1-polaris[q1, q2])1/2/1012,{Ω,var}],
{n,1,Length[vector[[All]]}]];
s4=Ω/.rad4;
If[Cases[Table[s4[[i]],{i,1,Length[vector[[All]]}],_Complex]==
{ },Unevaluated[Sequence[]],{sound,string=ChoiceDialog["Peierls Transition doesn't take place.
Proceed anyway?","Proceed" → "proceed","Interrupt" → "cancel"]}]];
If[string=="proceed",Print[],Quit[]];

```

(\*BLOCUL NR.5\*)

```

var:=s4[[n]];
rad5=Table[FindRoot[Ω==ω[q1, q2]*(1-polaris[q1, q2])1/2/1012,{Ω,var}],
{n,1,Length[vector[[All]]}]];
s5=Ω/.rad5;
If[Cases[Table[s5[[i]],{i,1,Length[vector[[All]]}],_Complex]==
{ },Unevaluated[Sequence[]],{sound,string=ChoiceDialog["Peierls Transition doesn't take place.
Proceed anyway?","Proceed" → "proceed","Interrupt" → "cancel"]}]];
If[string=="proceed",Print[],Quit[]];

```

(\*Prelucrarea rezultatelor\*)

(\*Afisarea tuturor valorilor obtinute pentru un anumit vector de unda - cel de pe pozitia i=1\*)

```
List[s1[[i]],s2[[i]],s3[[i]],s4[[i]],s5[[i]]
```

```
Last[List[s1[[i]],s2[[i]],s3[[i]],s4[[i]],s5[[i]]]
```

```
RezOmega=Table[Last[List[s1[[i]],s2[[i]],s3[[i]],s4[[i]],s5[[i]]],{i,1,Length[vector[[All]]]}];
```

(\*Prezentarea rezulatelor numerice in forma tabelara\*)

```
grid=Transpose@{vector[[All]], $\omega$ [vector[[All]],  $q_2$ ]* $10^{-12}$ ,RezOmega,Chop[RezOmega]};
```

```
headings={{Item[" $q_1, q_2$ ",Frame → {True,True}], Item[" $\omega[q_1, q_2]*10^{12}$ Hz", Frame → {True, False}], Item[" $\Omega[q_1, q_2]*10^{12}$ Hz", Frame → {True,False}], Item[" $\Omega[q_1, q_2]*10^{12}$ Hz,cu Chop", Frame → {True,False}]}]; Grid[Join[headings,grid], Alignment →Right,Dividers →All, Spacings →{2,1}, FrameStyle →Orange]
```

```
ListLinePlot[{Table[{ $q_1$ ,Chop[RezOmega[[n]]}],{n,Length[vector[[All]]]}],Table[{ $q_1$ , $\omega$ [vector[[n]], $q_2$ ]* $10^{-12}$ },{n,Length[vector[[All]]]}], AxesLabel → {" $q_1$ ", " $\omega, \Omega \times 10^{12}$ Hz"}]
```

```
EmitSound[Sound[{SoundNote["F5",0.3],SoundNote["A5",0.2],SoundNote["C6",0.3]}]]
```

(\*Exportul datelor\*)

```
SetDirectory["D:\\"];
```

```
ch=ChoiceDialog["Proceed to data export?","Export" → 1,"Don't Export" → 2];
```

```
If[ch==1, fn=DialogInput[{fn=""},Column[{"Type a file name", InputField[Dynamic[fn], String, ImageSize → {500,20}], Button["Export", DialogReturn[fn], ImageSize → {100,50}]}], Alignment →Center];
```

```
Export["<>ToString[fn]<>".dat",Table[{ $q_1$ , $\omega$ [vector[[n]], $q_2$ ]* $10^{-12}$ ,
```

```
Chop[RezOmega[[n]]],{n,Length[vector[[All]]]}],Unevaluated[Sequence[]];
```

### Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Andronic Silvia

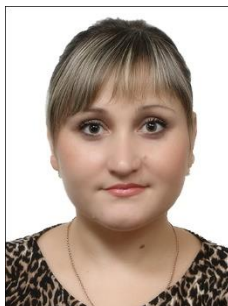
Semnătura



Data: 07.06.2016

## Curriculum Vitae

### INFORMAȚII PERSONALE



**Nume, prenume**

**Adresă**

**Telefon**

**E-mail**

**Naționalitate**

**Data nașterii**

**Andronic Silvia**

Republica Moldova, or. Chișinău, str. Studenților 7/1

068010128; 078683375

**andronic\_silvia@yahoo.com**

Româncă

17.05.88

### EXPERIENȚĂ PROFESIONALĂ

- Universitatea Tehnică a Moldovei – lector universitar la departamentul Mecanica Teoretică  
Perioada: 01.11.2016 – prezent
- Universitatea Tehnică a Moldovei – doctorandă  
Perioada: 01.11.2013 – 01.11.2016
- Universitatea Tehnică a Moldovei – asistent universitar la catedra Mecanica Teoretică  
Perioada: 03.09.2012 – 31.10.2013
- Liceul Teoretic “M. Eminescu” din Chișinău – profesoară de fizică  
Perioada: 17.08.2011 – 29.08.2012
- Universitatea Tehnică a Moldovei – cercetător științific stagiar la tema instituțională  
Perioada: 02.01.2011 – 14.08.2011
- AȘM, IFA – cercetător științific stagiar al Laboratorului Teoria Semiconductorilor și Electronica Cuantică  
Perioada: 01.11.2010 – 31.12.2010
- AȘM, IFA - inginer coordonator al Laboratorului Teoria Semiconductorilor și Electronica Cuantică  
Perioada: 02.01.2010 – 01.11.2010
- AȘM, IFA - inginer categoria 1 al Laboratorului Teoria Semiconductorilor și Electronica Cuantică  
Perioada: 01.09.2009 – 02.01.2010
- Gimnaziul nr. 44 din Chișinău – profesoară de fizică  
Perioada: 12.11.2008 - 01.06.2009

**PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE  
DE CERCETARE ȘI  
DEZVOLTARE**

- Proiectul național instituțional **14.02.116F**.  
Perioada: 2015 – 2018
- Proiectul internațional **FP7 nr. 308768 FP7**.  
Perioada: 2013-2015
- Proiectul național instituțional **11.817.05.13F**.  
Perioada: 2011-2014

**EDUCAȚIE ȘI FORMARE**

- Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică, ciclul III, Specialitatea 131.03 – Fizica Statistică și CINETICĂ.  
Perioada: 01.11.2013 - prezent
- Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, ciclul II, specializarea - Fizica Teoretică.  
Tipul calificării / diploma obținută – master în “Științe exacte”  
Perioada: 2010 - 2012
- Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică și Inginerie, ciclul I, specialitatea – Fizică.  
Perioada: 2007 – 2010  
Tipul calificării / diploma obținută – licențiat în “Științe exacte”
- Liceul Teoretic “A. Donici”, s. Ciuciuleni, r. Hîncești  
Perioada: 1995 - 2007

**APTITUDINI ȘI  
COMPETENȚE  
PERSONALE**

**Limba maternă**  
**Limbi străine cunoscute**

Limba română  
Limba engleză – nivel avansat  
Limba rusă – nivel intermediar  
Limba franceză – nivel începător

**Conferințe și seminare**

1. 9<sup>th</sup> International Conference on Phys. and Adv. Mater., „ICPAM-9”, Iași, România, 20-23 September, 2012.
2. Proc. 4th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., „ICTEI 2012”, Chișinău, 2012.
3. Intern. Conf. Mat. Scien. and Cond. Matter Phys., Abstract. – 2012. – ASM, Chișinău, Moldova.
4. Rezumate ale comunicărilor „Științe naturale, exacte și ingineresti”, Chișinău, 25-26 septembrie 2012, USM.

5. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 8-10 decembrie 2011, UTM.*
6. Conf. Științifică “Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacități”, Științe naturale și exacte, *Chișinău 2011 – USM.*
7. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 15-17 noiembrie 2012, UTM.*
8. Rezumate ale comunicărilor „Științe naturale, exacte și inginerești”, *Chișinău, 26-28 septembrie 2013, USM.*
9. Conferința Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor și Colaboratorilor UTM, *Chișinău, 22 noiembrie 2013.*
10. Abstr. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Phys. and Adv. Mater., „ICPAM-10”, *Iași, România, 22-26 September 2014.*
11. The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, *Chișinău, 16–19 September 2014.*
12. The 8<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science, *Chișinău, Moldova, 22-25 octombrie 2014.*
13. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 20 octombrie 2014, UTM.*
14. Rezumate ale comunicărilor „Științe naturale, exacte și inginerești”, *Chișinău, 10-11 noiembrie 2014, USM.*
15. The 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., „ICTEI – 2015”, *Chișinău, 20 – 23 mai 2015.*

16. Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME) – 2015, Chişinău, 2015.

17. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, Chişinău, 27 noiembrie 2015, UTM.

18. Conferința Științifică Internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Universitatea de Stat din Cahul “Bogdan Petriceicu Hasdeu”, Cahul, 7 iunie 2016.

19. The 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP-2016), Chişinău, 11-14 Septembrie 2016.

20. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, UTM, Chişinău, 2016.

#### **Premii, mențiuni, distincții**

- Premiul Bursa nominală pe domenii “Sergiu Rădăuțanu”, 2016.
- Premiul Senatului UTM “Cel mai bun doctorand al anului”, 2015-2016.

#### **Aptitudini și competențe sociale**

- Membru al Senatului Universității Tehnice a Moldovei din aprilie 2014 – noiembrie 2016.
- Membru al ONG-ului “Un pas spre viitor” în perioada 2005-2007.

#### **Aptitudini și competențe tehnice**

Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint). Utilizarea programelor de calcul MatLab, Wolfram Mathematica.

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

ale d-ei \_\_\_\_\_ **Andronic Silvia** \_\_\_\_\_  
(numele, prenumele)

\_\_\_\_\_ **cercetător științific stagiar, lector universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei** \_\_\_\_\_  
(gradul științific, funcția, instituția în care activează)

### LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE

#### 1. Articole în diferite reviste științifice

##### 1.1. în reviste internaționale

- 1) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, Viorel Dușciac, **Peierls structural transition in Q1D crystals of TTF-TCNQ for different values of carrier concentration.** *Materials Today Proceedings*, 2015, vol. 2, p. 3829-3835. (Revista este nouă și încă nu are IF).
- 2) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, **Phonons near Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ.** *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2016, vol. 6, p. 98-104, (IF-1.20).
- 3) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, **Metal-insulator transition of Peierls type in quasi-one-dimensional crystals of  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ .** *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2017, vol. 7, nr. 5, p. 212-222, (IF-1.20).

##### 1.2. în reviste din Registrul Național al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

- 4) **Silvia Andronic**, Antolie Casian, **Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals.** *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2013, Vol. 12, Nr. 3-4, p.192-198, **categoria B.**
- 5) **Silvia Andronic**, **Peierls transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ type in a 2D approximation.** *Moldovian Journal of the Physical Sciences*, 2014, Vol. 13, Nr. 3-4, p. 168-173, categoria B.
- 6) **Silvia Andronic**, **3D modeling of the Peierls transition in TTF-TCNQ organic crystals.** *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2015, Vol. 14, Nr. 1-2, , p. 96-101, **categoria B.**



- 7) Anatolie Casian, **Silvia Andronic**, Viorel Duşciac, **Influenţa tranziţiei de fază Peierls asupra spectrului fononilor în cristalul organic cvasiunidimensional TTF-TCNQ**. *Studia Universitatis Moldaviae*, 2013, N 7 (67) p. 36-39, categoria C.
- 8) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, **Phonon dispersion above the Peierls structural transition in TTF-TCNQ organic crystals**. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2016, vol. 15, N 1-2, p. 20-26, categoria B.
- 9) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, Ionel Sanduleac, **Prospect quasi-one-dimensional organic materials for thermoelectric applications**. *Studia Universitatis Moldaviae*, 2016, p. 96-115, categoria C.

## 2. Materiale/ teze la forurile ştiinţifice

### 2.1. conferinţe internaţionale (peste hotare)

- 10) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, Viorel Duşciac, **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, Iaşi, România*.
- 11) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, Viorel Duşciac, **Peierls structural transition in Q1D crystals of TTF-TCNQ type for different values of carrier concentration**. *Abstr. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Phys. and Adv. Mater., ICPAM-10, 22-26 September, 2014, Iaşi, România*.

### 2.2. conferinţe internaţionale în republică

- 12) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, **Fononii în apropierea tranziţiei de fază Peierls în cristale organice cvasiunidimensionale**. *Proc. 4th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., ICTEI 2012, Chişinău, 2012*.
- 13) Anatolie Casian, Ion Balmuş, **Silvia Andronic**, **Peierls structural phase transition in quasi-one-dimensional organic crystals**. *Intern. Conf. Mat. Scien. and Cond. Matter Phys., Abstract. – 2012. – ASM. - p. 41. - ISBN 978-9975-66-290-1*.
- 14) Anatolie Casian, **Silvia Andronic**, **The study of Peierls structural transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ type in 2D approximation**. *The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, 16–19 September 2014, Chişinău, 2014*.
- 15) **Silvia Andronic**, Ion Balmuş, Anatolie Casian, **Peierls structural transition of TTF-TCNQ organic crystals in 2D model of the crystal**. *The 8<sup>th</sup> International Conference on*

*Microelectronics and Computer Science, 22-25 octombrie 2014, p. 16-19, Chişinău, Moldova.*

- 16) **Silvia Andronic**, Ion Balmuş, Anatolie Casian, **Peierls structural transition in organic crystals of TTF-TCNQ in the 3D model.** *The 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., ICTEI – 2015, 20 – 23 mai 2015, Chişinău 2015.*
- 17) **Silvia Andronic**, **Modeling of the structural transition in the nanostructured tetrathiotetracene-iodide crystal.** *Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, 3<sup>rd</sup> International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME) – 2015, Chişinău, 2015.*
- 18) **Silvia Andronic**, **Peierls structural transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ.** *Conferinţa Ştiinţifică Internaţională “Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei”, 7 iunie 2016, Universitatea de Stat din Cahul “Bogdan Petriceicu Hasdeu”.*
- 19) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, **Phonon dispersion above the Peierls structural transition in TTF-TCNQ organic crystals.** *ICMSCMP, p. 65, Chişinău, 2016.*

### 2.3. conferinţe cu participare internaţională

- 20) **Silvia Andronic**, Viorel Duşciac, Anatolie Casian, **Influenţa tranziţiei de fază Peierls asupra spectrului fononilor în cristale organice cvasiunidimensionale.** *Rezumate ale comunicărilor “Ştiinţe naturale, exacte şi ingineresti”, 25-26 septembrie 2012, USM, p.118 – 120, Chişinău 2012.*

### 2.4. conferinţe naţionale

- 21) **Silvia Andronic**, Ion Balmuş, Anatolie Casian, Viorel Duşciac, **Tranziţia structurală Peierls la concentraţii reduse a electronilor.** *Conferinţa Tehnico-Ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor şi Studenţilor, 15-17 noiembrie 2012, UTM, p. 124-125, Chişinău 2012.*
- 22) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, Viorel Duşciac, **Tranziţia structurală Peierls în cristale organice cvasi-unidimensionale de tipul TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.** *Rezumate ale comunicărilor “Ştiinţe naturale, exacte şi ingineresti”, 26-28 septembrie 2013, USM, p.112 – 114, Chişinău 2013.*
- 23) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, **Effect of impurity scattering on Peierls structural transition in TTT<sub>2</sub>I<sub>3</sub> crystals.** *Conferinţa Studenţilor, Masteranzilor, Doctoranzilor şi Colaboratorilor UTM, 22 noiembrie 2013.*

- 24) **Silvia Andronic**, Ion Balmuș, Anatolie Casian, **Peierls structural transition in organic crystals of  $\text{TTT}_2\text{I}_3$ : 2D modeling**. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 20 octombrie 2014, UTM, p. 132-135, Chișinău 2014.*
- 25) **Silvia Andronic**, Anatolie Casian, Viorel Dușciac, **Viteza sunetului în cristalele organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ**. *Rezumate ale comunicărilor “Științe naturale, exacte și ingineresti”, 10-11 noiembrie 2014, USM, p. 111-113, Chișinău 2014.*
- 26) **Silvia Andronic**, Ion Balmuș, Anatolie Casian, **Effect of the Peierls transition on the phonon spectrum in TTF-TCNQ crystals**. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 27 noiembrie 2015, UTM, Chișinău 2015.*
- 27) **Silvia Andronic**, Ion Balmuș, Anatolie Casian, **3D modeling of the Peierls transition in  $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$  organic crystals**. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, Chișinău 2016, 4 p.*