



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
POSLIJEDIPLOMSKI STUDIJ PRIRODNIH ZNANOSTI
FIZIKA

Željko Bihar

**ISTRAŽIVANJE TRANSPORTNIH I MAGNETSKIH
SVOJSTAVA NOVIH KVAZIKRISTALNIH SPOJEVA IZ
OBITELJI ζ' -Al-Pd-Mn**

Doktorski rad

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

Zagreb, rujan 2005.

*Ovaj rad napravljen je na Institutu za fiziku pod voditeljstvom **dr. sc. Ane Smontare** i direktno se nastavlja na proces istraživanja započet magistarskim radom. Velika hvala Ana!*

*Na pažljivom čitanju i korisnim sugestijama želio bih se zahvaliti svojim profesorima, **prof. Boranu Leontiću**, i akademiku **Slavenu Barišiću**.*

*Naročita zahvala pripada kolegi **dr. sc. Anti Bilušiću** koji je unatoč brojnim osobnim obvezama nalazio vremena za diskusiju i kritički osvrt na pristup materiji koja je predmet ovog rada.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojoj supruzi **Mirni** koja je osiguravala logističku potporu i svojoj djeci **Danielu**, **Veroniki**, **Brigiti** i **Mariji** koji su zajedno samnom pisali ovaj rad, te pri tom trpili moj (pre)naglašeni temperament.*

Tu treba dodati moje roditelje i brata koji su me hrabрили da uspijem, kao i kolege s posla. Naravno, ovdje se zahvaljujem i svima koje nisam poimence spomenuo, a na bilo koji način su direktno ili indirektno omogućili da se ovaj rad napravi.

SADRŽAJ

Predgovor

A. Bit rada.....	4
B. Konceptija izlaganja predmetnog rada.....	4

I. Magnetska, električna i termoelektrična svojstva, te transport topline kompleksnih metalnih faza ζ' i ψ Al-Pd-Mn sustava

I. A. Uvod.....	5
I. B. Razmatranja strukture.....	7
I. C. Dobivanje i karakterizacija uzoraka.....	9
I. D. Magnetska mjerenja.....	11
I. E. Električna otpornost.....	14
I. F. Toplinska vodljivost.....	17
I. G. Termostruja.....	23
I. H. Zaključak i osvrt na dobivene rezultate.....	24

II. “Kućne” eksperimentalne metode – mjerenje električne otpornosti, termostruje i toplinske vodljivosti

II. A. Mjerenje električne otpornosti.....	26
II. B. Mjerenje termostruje.....	27
II. C. Mjerenje toplinske vodljivosti.....	30
II. D. Temperaturna stabilizacija metoda mjerenja.....	36

III. Teorijska razmatranja

III. A. Elektronski transport naboja i topline, njihova veza, i definicija termostruje.....	38
III. B. Električni transport karakterističan za lokalizirana elektronska stanja.....	41
III. C. Princip modeliranja termoelektričnih efekata.....	43
III. D. Toplinska vodljivost rešetke.....	45
III. E. Fenomenološki pristup određivanju oblika relaksacijskih vremena raspršenja fonona.....	49
III. F. Toplinski transport lokaliziranih titrajnih modova.....	51
III. G. Samosuglasni postupak analize toplinske vodljivosti.....	53
III. H. Riječ-dvije o susceptibilnosti.....	56

Summary and conclusion (prema I.H.).....	58
--	----

Lista korištenih kratica.....	60
-------------------------------	----

Lista referenci.....	61
----------------------	----

Životopis i popis radova	64
--------------------------------	----

Predgovor

A. Bit rada

Promatran je Al-Pd-Mn sustav intermetalika koji sadrži kompleksne faze metalnih legura (CMA) čije kristalne strukture su zasnovane na gigantskim jediničnim ćelijama s više od nekoliko tisuća atoma po ćeliji. Napravljeno je istraživanje električnih i termoelektrična svojstva, te istraživanje transporta topline, a u suradnji s drugima^[1] i strukturalna i magnetska istraživanja kompleksne ζ faze i ψ faze na uzorcima monokristala dobivenih Bridgmanovom tehnikom rasta. Uzorci su pokazali dijamagnetska svojstva s malom paramagnetskom Curieovom magnetizacijom te je na tome procijenjen udio magnetskih Mn atoma na otprilike 100 ppm. Električna otpornost između 300 K i 4 K pokazuje temperaturnu varijaciju manju od 2%. Porijeklo takve temperaturno-kompenzirane otpornosti analizirana je u predmetnom radu kroz spektralni model električnog vođenja. Toplinska vodljivost mjerenih uzoraka je mala i može se opisati kao zbroj doprinosa vođenja elektrona i rešetke, gdje su oba doprinosa usporediva na sobnoj temperaturi. Doprinos rešetke može se reproducirati sumom Debyeova člana (od dugovalnih fonona) i *hopping* člana (od lokaliziranih vibracija rešetke). Termostruja je mala i negativna, usporediva s niskom koncentracijom elektrona kao glavnih nositelja naboja. Nađena fizikalna svojstava ζ i ψ faze Al-Pd-Mn sustava koje se odlikuju gigantskim jediničnim ćelijama u mnogome su između metala ili jednostavnih intermetalika i kvazikristala. Čini se da politetraedarsko uređenje atoma i periodičnost na velikoj skali modeliraju fizikalna svojstva promatranih materijala.

B. Konceptija izlaganja predmetnog rada

Predmetni rad je bio zamišljen kao studija ζ faze, no tijekom izrade proširio se i na strukturalno sličnu ψ fazu. U izlaganju najveće težiste stavljeno je na prikaz eksperimentalnog rada i teorijske interpretacije ponašanja ζ i ψ Al-Pd-Mn uzoraka kao i njihove usporedbe s ranijim rezultatima za ikozaedarsku kvazikristalnu fazu Al-Pd-Mn. Poglavlje I donosi stoga “kondenziran” cjelokupni rad s najnužnijom “tehničkom opremom” grafičkim slikama, formulama i rezultatima dovoljnim za praćenje izlaganja naznačenog u “biti rada”. Ovakav pristup odabran je kako bi čitatelj mogao fokusirati pažnju na najvažnije aspekte rada, a da pritom standardni teorijski obrasci, računi i eksperimentalne metode ne odvlače pažnju. Poglavlje II i ostala koja slijede služe samo kao pomoćno sredstvo razjašnjavanja osnovnih eksperimentalnih i teorijskih koncepata koji su intenzivno korišteni u poglavlju I. Naime, prosječan stručnjak područja neće imati potrebu duljeg zadržavanja na njima, no ista mogu poslužiti kao referenca za dalje radove ili eventualno kao pomoć novima u području.

Ovdje treba naglasiti kako sinteza uzoraka te strukturalna i magnetska mjerenjima nisu napravljena u okviru ovog rada nego su preuzeta *kao takva* na osnovu zajedničke suradnje više znanstvenih institucija. Dublju analizu i diskusiju tehnika i teorijskih razmatranja koja nisu napravljena u matičnoj kući (Institutu za fiziku) nije moguće napraviti na kvalitetan i znanstveno korektan način te je stoga izostavljena. Ipak, rezultati strukturalnih i magnetska razmatranja kolega uključeni su u poglavlje I kako bi se dobila zaokružena fizikalna slika promatranih faza intermetalnog Al-Pd-Mn sustava i prikazao rad u svojoj cjelini^[1].

I. Magnetska, električna i termoelektrična svojstva, te transport topline kompleksnih metalnih faza ζ' i ψ Al-Pd-Mn sustava

I. A. Uvod

Izraz “kompleksne metalne legure”^[2] (dalje u tekstu CMA od eng. *complex metallic alloy*) označava faze intermetalika čije gigantske jedinične ćelije s parametrima od nekoliko nanometara sadrže od nekoliko desetaka pa sve do nekoliko tisuća atoma. Primjeri takvih CMA su kubični NaCd₂ s 1152 atoma/jediničnoj ćeliji^[3,4], “Bergmanova faza” Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ (162 atoma/jed. ćeliji)^[5], β -Al₃Mg₂ (1168 atoma/jed. ćeliji)^[6,7], λ -Al₄Mn (586 atoma/jed. ćeliji)^[8], c₂-Al₃₉Fe₂Pd₂₁ (248 atoma/jed. ćeliji)^[9], i spoj YbCu_{4.5} koji pokazuje ponašanje teških fermiona s više od 7448 atoma u superćeliji^[10]. Takve gigantske ćelije predstavljaju suprotnost elementarnim metalima i jednostavnim intermetallicima čije elementarne ćelije sadrže do najviše nekoliko desetaka atoma. Unutar gigantskih jediničnih ćelija atomi su poslagani u klastere s politetraedarskim lokalnim uređenjem atoma s ikozaedarskom ili dekadonskom simetrijom koju tipično nalazimo kod kvazikristala.

Ikozaedarsko lokalno uređenje, koje nije kompatibilno s translacijskom periodičnošću kristalne rešetke, nalazimo dijelom izobličenim u periodičkim strukturama, ali u svojoj biti još uvijek blisko uređenju kakvo nalazimo kod kvazikristala. Mnoštvo različitih koordinacijskih poliedara vode na veliki broj različitih atomskih okolina gdje upravo ikozaedarska okolina igra važnu ulogu. Primjerice, postoji velika grupa CMA materijala čija struktura je zasnovana na 55-atomskom Mackayevu ikozaedru, dok je druga grupa zasnovana na 105-atomskom ikozaedarskom Bergmanovu klasteru^[2]. Prema tome, u samim CMA postoje dvije supstancijalno različite fizikalne skale dužina – jedna definirana klusterskom podstrukturom i druga definirana parametrima jedinične ćelije. Iz toga proizlaze interesantna fizikalna svojstva koja se mogu interpretirati, kako ćemo u daljem tekstu vidjeti, kao kompeticija različitih skala dužina.

Posebno svojstvo CMA struktura je mogućnost postojanja specifičnog nereda u gigantskim jediničnim ćelijama uz onaj koji uobičajeno nastaje supstitucijom atoma. U prvom redu tu mislimo na pojavu nereda kao intersticija ili kreacija vakancija što također nalazimo i u jednostavnim intermetalnim sustavima. U samim CMA postoji također (i) *razdvojeno* zaposjedanje, kad su dva mjesta (u rešetki) naizmjenice zaposjednuta jer se nalaze smještene prostorno preblizu da bi bila zaposjednuta istovremeno i (ii) *konfiguracijski* nered koji proizlazi iz statističke varijacije u orijentaciji nekog određenog podklastera unutar određenog kaveza ili ljuske atoma.

Struktura gigantske jedinične ćelije CMA spojeva može se opisati s referencom na šestodimenzionalnu hiperkubičnu rešetku u okviru formalizma znanog kao *cut-and-projection* razvijenog prvobitno za opis kvazikristala^[11]. Jedina razlika je da se umjesto iracionalnog *reza* pogodnog za opis kvazikristalne rešetke koristi pogodan racionalni *rez*. Iz tog razloga spomenute intermetalike s gigantskom jediničnom ćelijom nalazimo u literaturi navedene i kao racionalne aproksimante kvazikristala*.

* porijeklo naziva predmetnog rada

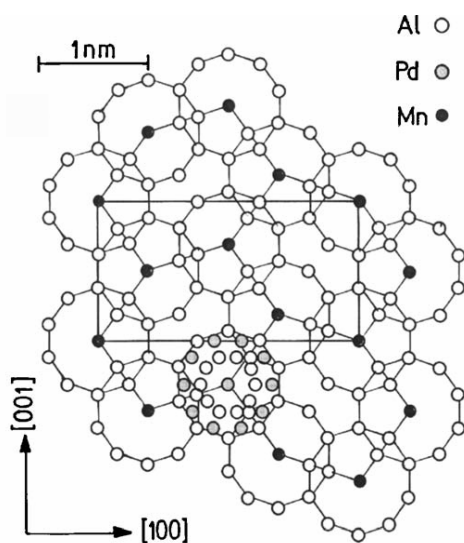
Određivanje strukture gigantskih jediničnih ćelija intermetalika privlači pažnju kristalografa dugi niz godina (vidjeti npr. pionirske radove^[3] na NaCd_2 koji datiraju iz 1923) dok određivanje njihovih fizikalnih svojstava ostaje gotovo neispitano. Intenzivno ispitivanje kvazikristala u proteklih dvadeset godina, a naročito faza intermetalika s 3 ili 4 metala, dovelo je do značajnog tehničkog napretka u postupcima rasta monokristala i kod ostalih intermetalika^[12]. Razvijeni su postupci tretiranja kompleksnih legura nekongruentnih faza i “nepodesnih” elemenata koji posjeduju primjerice visok tlak para. Posljedica toga je priprema nekoliko prilično visokokvalitetnih uzoraka monokristala CMA tipa. Svojstvo klasteriziranja CMA struktura s već prije spomenutom kompeticijom fizikalnih skala dužina može imati znatan utjecaj na fizikalna svojstva materijala, u prvom redu na elektronsku strukturu i dinamiku rešetke. Radi toga, materijali s gigantskom jediničnom ćelijom posjeduju transportna svojstva koja se iskazuju u kombinaciji električne vodljivosti bliske metalima ali s upadljivo niskom toplinskom vodljivošću. Takvo toplinsko i električno vođenje je moguće podesiti u određenim granicama varijacijom samog sastava čime se osigurava njihova različita tehnološka primjena. Spomenute klaster strukture pokazuju i poboljšani kapacitet pohrane vodika^[13], čime takvi materijali ukazuju na potencijalnu primjenu kao spremišta energije uz ranije poznate primjene kao metalnih termičkih barijera.

Među CMA materijalima posebno su interesantne strukture otkrivene u Al-Pd^[14,15] sustavima legura i njihovim pripadajućim spojevima gdje se kao treći element sastava javlja prijelazni metal odabran iz skupine koju čine (Mn, Fe, Co, Rh)^[16-20]. Opažene CMA faze javljaju se u specifičnom opsegu kompozicijskih sastava, te u zavisnosti od sastava daju niz ortorombskih struktura i onih aperiodičnih u jednoj dimenziji^[20]. Najjednostavnija pravilna struktura otkrivena je prvo u Al-Pd-Mn sustavu^[16,17] i označena kao ζ^2 s 320 atoma u jediničnoj ćeliji. Već su ranije publicirana^[21] neka fizikalna svojstva takvog monokristalnog uzorka dobivenog rastom tzv. *self-flux* tehnike. U zadnje vrijeme upotrebom Bridgmanove tehnike^[12] uspješno su dobiveni monokristali centimetarske veličine ζ^2 faze i pripadajuće ψ faze (koja sadrži oko 1500 atoma u jediničnoj ćeliji) sa sastavom $\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$. Ovaj rad predstavlja studiju magnetskih, električnih i termoelektričnih svojstava kao i studiju toplinskog transporta ζ^2 i ψ faze. Pokazat će se da spomenuti materijal pokazuje iznenađujuća svojstva kao što je temperaturno-kompenzirana električna vodljivost između 300 K i 4 K. Nađene vrijednosti bit će detaljno uspoređene sa svojstvima ikozaedarske faze Al-Pd-Mn kao stabilnog susjednog sastava, tipičnog sastava oko $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_8$.

I. B. Razmatranja strukture

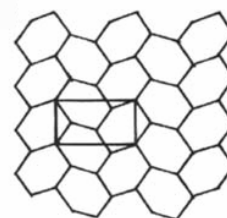
Tradicionalno Al-Pd-Mn ζ' struktura opisana je ortorombskom jediničnom ćelijom (prostorne grupe $Pnma$) s parametrima rešetke^[16,17] $a=2,354$ nm, $b=1,656$ nm i $c=1,234$ nm. Najnovija istraživanja upotrebom transmisivne elektronske mikroskopije (dalje u tekstu TEM od eng. *transmission electron microscopy*) otkrivaju druge strukture bliske spomenutoj ζ' struktura koje nastaju u istim Al-Pd-Mn uzorcima^[17,12] i koje čine izvor strukturne nehomogenost uzoraka. Takve i druge strukture detaljno su opisane navedenim referencama za slične strukture: Al-Pd^[14,15], Al-Pd-Co^[19] i Al-Pd-Fe^[18,20] sustava.

U nekoliko ranijih ispitivanja nije razmatrana činjenica strukturne nehomogenosti pa se oznaka ζ' općenito primjenjivala za familiju struktura koje sadrže ζ' fazu i skup spomenutih sličnih struktura. U ovom poglavlju donosimo samo kratak opis tih faza referiranih u ranijim radovima^[12,20]. Iz historijskih razloga korištene su različite nomenklature za iste strukture opažene u različitim sustavima. Tako su u Al-Pd-Fe sustavu^[20] opisane četiri stabilne ortorombske strukture označene s ε_6 (korespondira s ζ'), ε_{16} , ε_{22} i ε_{28} (korespondira s ψ). Prema toj nomenklaturi, indeks ε označava broj l od istaknutog (00 l) difrakcijskog refleksa koji potječe od međuravninskog razmaka od oko 0,2 nm. Parametri ćelije $a \approx 2,35$ nm i $b \approx 1,66$ nm zajednički su svim ε fazama i vrlo malo ovise o sastavu, dok c parametar iznosi $\approx 1,23$; $3,24$; $4,49$; i $5,70$ nm za ε_6 , ε_{16} , ε_{22} i ε_{28} strukturu, a njihovi odnosi se mogu približno izraziti kao $1:(1+\tau):(2+\tau):(3+\tau)$, gdje τ predstavlja vrijednost zlatnog reza.



Slika 1.1

Shematski prikaz ζ' Al-Pd-Mn strukture (tzv. I-sloj^[22]) s deseterostrukim prstenastim jedinicama koje naznačuju Mackayeve ikozaedre. Kvadrat označava jediničnu ćeliju, a ispod njega ucrtan je i cijeli ikozaedar s unutarnjom podstrukturom. Mn atomi tvore vrhove spljoštenih šesterokuta.



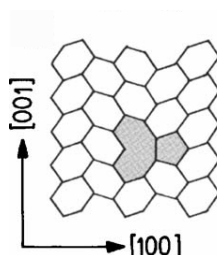
Slika 1.2

Prikazana je idealna ζ' struktura s $c=1,23$ nm od pripadajućih spljoštenih šesterokuta

Uz spomenute periodičke strukture, otkriveni su također međusastavi i strukture koje imaju iste a i b parametre ali su aperiodičke u smjeru c . Može se zaključiti da su te aperiodičke faze stabilne i njihovo nastajanje radi posebnih supstitucijskih mehanizama dozvoljava strukturni kontinuitet unutar većeg područja istog sastava. Ista kvalitativna slika opažena je u svim studijama sustava legura Al,Pd s nekim trećim prijelaznim metalom.

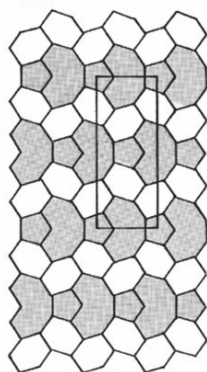
U ovom radu posebno referiramo na strukture koje su varijante ε familije i gdje označavamo ζ^2 fazu kao onu sa $c \approx 1,23$ nm (320 atoma po jediničnoj ćeliji) i ψ fazu sa $c \approx 5,70$ nm (oko 1500 atoma po jediničnoj ćeliji). Te dvije faze dokazano se nalaze u uzorcima materijala koji su predmet istraživanja ovog rada. Struktura ε faze uobičajeno se sastoji od atomskih klastera Mackayeva tipa koji su distordirani. U ζ^2 (ε_6) centri klastera smješteni su na vrhovima spljoštena šesterokuta^[16,22] kako je to prikazano slikama 1.1 i 1.2.

Ravnine sa naizmjenice postavljenim spljoštenim šesterokutima orijentirane su okomito na smjer [010]^[16]. Te ravnine čine strukturu tako naslaganih slojeva s tri različita ravna sloja i jednim ispupčenim, gdje svaki od njih posjeduje lokalnu pentagonsku ili dekadonsku simetriju. Strukturne varijante s većim c parametrom zasnovane su na karakterističnom tipu linijskog defekta^[17] zvanog i "fazonska linija" (vidjeti sliku 1.3) koji se pruža duž smjera [010].

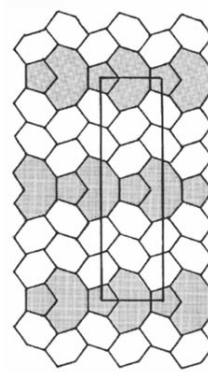


Slika 1.3
Defekt "fazonska linija"

Defekt se sastoji od lokalnog prerasporeda klastera gdje se nekoliko spljoštenih šesterokuta spaja u poligon oblika banane i jedan združeni peterokut. Ti defekti su mobilni duž [001] smjera. Ako je prisutna velika gustoća fazonskih linija u strukturi, tada one teže grupiranju što bliže jedna drugoj u [100] smjeru, formirajući na taj način tzv. fazonske ravnine^[23,24]. Varijanta ε familije može biti shvaćena u smislu periodična aranžmana takvih fazonskih ravnina. Ako je prisutna velika gustoći fazonskih ravnina u strukturi, tad se iste slažu periodički uzduž [001] smjera. Različite gustoće fazonskih ravnina vode na različite udaljenosti slaganja (vidjeti slike 1.4 i 1.5) i time na različite parametre c -rešetke.



Slika 1.4
Struktura ψ faze sa $c=5,7$ nm i naznačenom jediničnom ćelijom

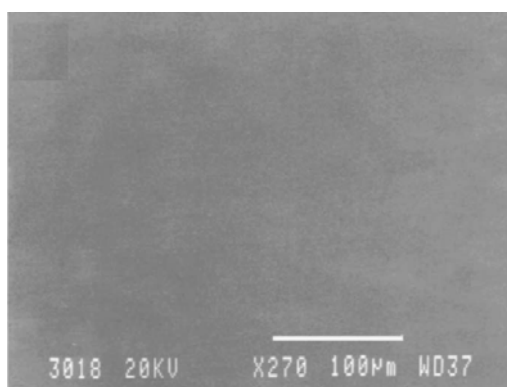


Slika 1.5
Struktura sa $c=8,17$ nm^[12] i naznačenom jediničnom ćelijom

I. C. Dobivanje i karakterizacija uzoraka

Uzorci su dobiveni Bridgmanovom tehnikom rasta^[12]. Tri tako dobivena uzorka ispitivana su pod istim eksperimentalnim uvjetima. Uzorci su odabrani na osnovu ranijih TEM ispitivanja. Dva uzorka su odrezana iz istog ingota sastavljenog uglavnom od ζ' faze, a te uzorke u ovom radu označavamo kao ζ' -Al-Pd-Mn-1 i ζ' -Al-Pd-Mn-2, dok je treći uzorak, uglavnom ψ faze koji označavamo ψ -Al-Pd-Mn dobiven rezanjem iz drugog ingota. Uzorci su oblikovani na način da čine pravokutne prizme s dužom osi duž [010] smjera. Njihove dimenzije su bile $1,8 \times 1,6 \times 5 \text{ mm}^3$ (ζ' -Al-Pd-Mn-1), $1,8 \times 1,6 \times 4,2 \text{ mm}^3$ (ζ' -Al-Pd-Mn-2) i $1 \times 1,2 \times 2,6 \text{ mm}^3$ (ψ -Al-Pd-Mn).

Uzorci su polirani korištenjem konvencionalnih metalografskih tehnika, a u zadnjoj fazi korištena je $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ dijamantna pasta kako bi se dobila završna površina bez zareza. Za sva tri uzorka napravljena je vizualizacija raspršenjem elektrona unazad (dalje u tekstu BSE od eng. *backscattered electron*) i slike pokazuju homogen sivi uzorak bez ikakvih dodatnih karakteristika (slika 1.6).



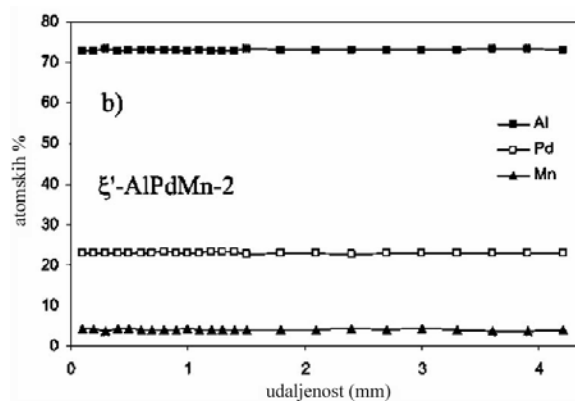
Slika 1.6

BSE vizualizacija ζ' -Al-Pd-Mn-1 uzorka pokazuje da je materijal jednofazan bez inkluzije sekundarnih faza.

Kemijski sastav uzoraka određen je energijski-disperzivnom spektroskopijom x-zraka (dalje u tekstu EDXS od eng. *energy-dispersive x-ray spectroscopy*) s fokusiranim snopom.

Svaki od uzoraka je mjereno na tri slučajno odabrane točke na površini. Srednji sastav uzoraka kako je eksperimentom nađen je: $\text{Al}_{73}\text{Pd}_{22,9}\text{Mn}_{4,1}$ za ζ' -Al-Pd-Mn-1, $\text{Al}_{72,7}\text{Pd}_{23,2}\text{Mn}_{4,1}$ za ζ' -Al-Pd-Mn-2, i $\text{Al}_{72,9}\text{Pd}_{22,9}\text{Mn}_{4,2}$ za ψ -Al-Pd-Mn-1, s nesigurnošću u koncentraciji od $\pm 0,5$.

Na uzorku ζ' -Al-Pd-Mn-2 napravljena je i analiza sastava uzduž uzorka kako bi se ustanovila moguća heterogenost uzoraka, sve uz pretpostavku da spomenuti uzorak reprezentira uzdužnu čistoću u sastavu za sva tri mjerena uzorka (slika 1.7).



Slika 1.7

Test kompozicijske homogenosti ξ' -Al-Pd-Mn-2 uzorka na način da je napravljena provjera koncentracije po dužini kristala svakog od konstitutivnih elemenata

Tijekom mjerenja nije opažena varijacija u koncentraciji u bilo kojem od tri konstitutivna elementa (Al, Pd, Mn) na cijeloj promatranoj dužini kristala. To potvrđuje njegovu visoku kompozicijsku homogenost.

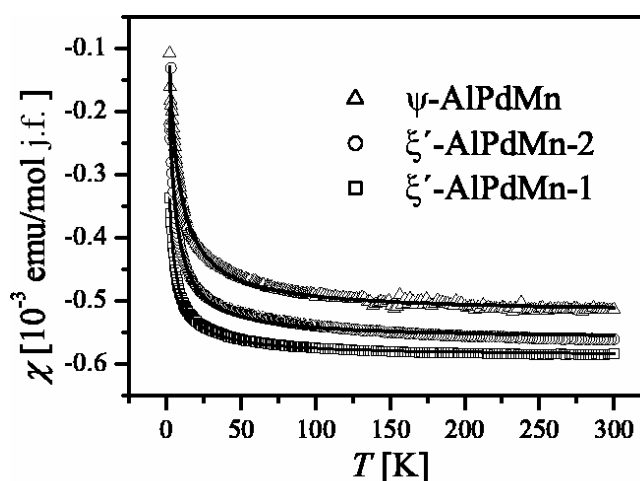
Uzorci su ispitani uređajem JEOL JSM 5800 za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (dalje u tekstu SEM od eng. *scanning electron microscopy*) s razlogom provjere prisutnost drugih faza. SEM rezultati također pokazuju da se radi o visokokvalitetnim monokristalima jedne faze, bez zrnate strukture i sekundarnih faza.

I. D. Magnetska mjerenja

Magnetizacija uzoraka kao funkcija magnetskog polja $M(H)$ i temperaturno zavisna magnetska susceptibilnost $\chi(T)$ mjereni su Quantum Design supravodljivim kvantnim interferencijskim magnetometrom (dalje u tekstu SQUID od eng. *superconducting quantum interference device*) s magnetom od 5T. Susceptibilnost χ mjerena je u temperaturnom području između 300 K i 2 K u magnetskom polju $H=5$ kOe (slika 1.8) primijenjenom uzduž [010] smjera. U tom polju $M(H)$ pokazuje linearni karakter (slika 1.9) tako da možemo analizirati susceptibilnost kao $\chi=M/H$. Vrijednost $\chi(T)$ za sva tri uzorka je negativna na cijelom promatranom temperaturnom intervalu, naznačujući time dominantni dijamagnetski doprinos. Dodatno, po hlađenju opažen je mali paramagnetski porast magnetizacije Curieva tipa. Podaci $\chi(T)$ analizirani su kao doprinos dva člana, Curieva člana i temperaturno nezavisnog člana χ_0 :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 \quad (1.1)$$

Prilagodbe eksperimentalnih podataka izrazu (1.1) prikazane su na slici 1.8. Parametri izraza (1.1): C (Curieva konstanta), θ (Curie-Weissova temperatura) i χ_0 dane su za predmetne uzorke u tabeli I.



Slika 1.8

Prikazana je temperaturno zavisna magnetska susceptibilnost χ u polju $H=5$ kOe. Puna linija predstavlja prilagodbu eksperimentalnih podataka modelu prema izrazu (1.1). "j.f." označava "jedinica prema formuli"

Za električki vodljive materijale očekujemo općenito dva usporediva doprinosa temperaturno nezavisnom članu χ_0 ; negativni dijamagnetski doprinos od dubokoležećih elektrona i pozitivni Paulijev paramagnetski doprinos vodljivih elektrona., tako da možemo pisati $\chi_0 = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{Pauli}}$.

Dijamagnetski doprinos χ_{dia} možemo procijeniti iz Pascalovih tablica^[25]. Za različite izbore ionizacijskih stanja elemenata (npr. Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Pd^{3+} , Pd^{4+} , ...) izračunate χ_{dia} vrijednosti su između $-0,6 \times 10^{-3}$ i $-0,8 \times 10^{-3}$ emu/mol dok eksperimentalne vrijednosti parametra χ_0 nalazimo u intervalu $-0,5 \times 10^{-3}$ i $-0,6 \times 10^{-3}$ emu/mol. Iz

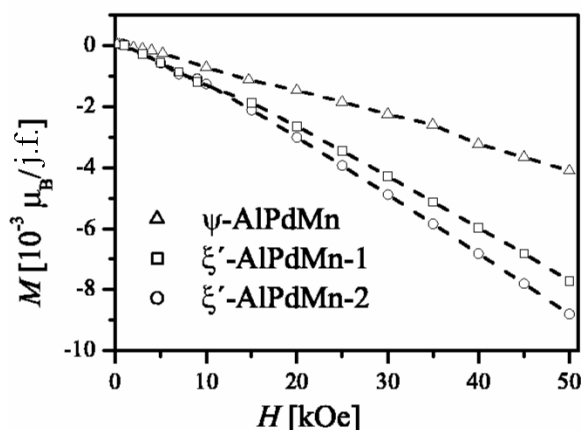
dobivenih rezultata stoga zaključujemo da porijeklo χ_0 uglavnom dolazi od χ_{dia} jer dijamagnetski doprinos dominira u odnosu na doprinos vodljivih elektrona χ_{Pauli} .

Tabela I

uzorak	C (emu K)/mol	θ (K)	χ_0 ($\times 10^{-3}$ emu/mol)	f
ξ' -AlPdMn-1	$1,24 \times 10^{-3}$	-3,0	-0,59	$0,7 \times 10^{-4}$
ξ' -AlPdMn-2	$1,92 \times 10^{-3}$	-3,2	-0,56	$1,0 \times 10^{-4}$
ψ -AlPdMn	$2,89 \times 10^{-3}$	-5,4	-0,52	$1,6 \times 10^{-4}$

Tabela I prikazuje parametre C , θ , χ_0 dobivene prilagodbom temperaturno zavisne magnetske susceptibilnosti. Magnetski frakcija (f) Mn atoma izračunata je na osnovu Curieve C konstante uz pretpostavku da su atomi u Mn^{+2} stanju čiji $p_{\text{eff}}=5,9$

Dominacija dijamagnetskog doprinosa suglasna je s opaženom relativno niskom električnom vodljivošću proučavanih uzoraka u odnosu na obične metale o čemu će biti više riječi u slijedećem poglavlju. Dominantni dijamagnetski doprinos magnetizaciji opažen je i analizom podataka za $M(H)$ (slika 1.9) izmjerenim na 5 K koje pokazuju tipičan dijamagnetski linearni pad s povećanjem H .



Slika 1.9

Magnetizacija M kao funkcija magnetskog polja H na $T=5\text{K}$, mala nelinearnost oko $H=0$ posljedica je tankog feromagnetskog površinskog sloja oksida

Curieva zavisnost paramagnetskog dijela magnetizacije indicira prisutnost lokaliziranih magnetskih momenata u razmatranoj strukturi. U analogiji s ranijim radovima na kvazikristalnoj fazi $i\text{-Al-Pd-Mn}$ zgodno je pridružiti spomenutu magnetizaciju Mn atomima. Mala paramagnetska susceptibilnost koja je čak i na 2 K manja od dijamagnetskog doprinosa niskoležećih stanja daje naslutiti da je samo manji dio Mn atoma magnetičan. Taj dio (frakcija) magnetskih atoma uzoraka može se odrediti iz vrijednosti Curieve konstante C . Ako preračunamo C iz tabele I (koja je u jedinicama po molu uzorka) u jedinice po molu Mn možemo pretpostaviti da magnetski manganovi atomi jesu upravo oni u Mn^{2+} stanju s efektivnim Bohrovim magnetonom $p_{\text{eff}}=5,9$. Iz dobivenih vrijednosti izračunamo srednji efektivni Bohrov magneton (srednji p_{eff} svih Mn atoma uzorka) koristeći

formulu^[26] $\langle p_{\text{eff}} \rangle = 2,83 \times C^{1/2}$. Magnetska frakcija f dobije iz izraza $f = (\langle p_{\text{eff}} \rangle / p_{\text{eff}})^2$, te koristeći podatke iz tabele I, vidimo da su te vrijednosti oko 100 ppm-a.

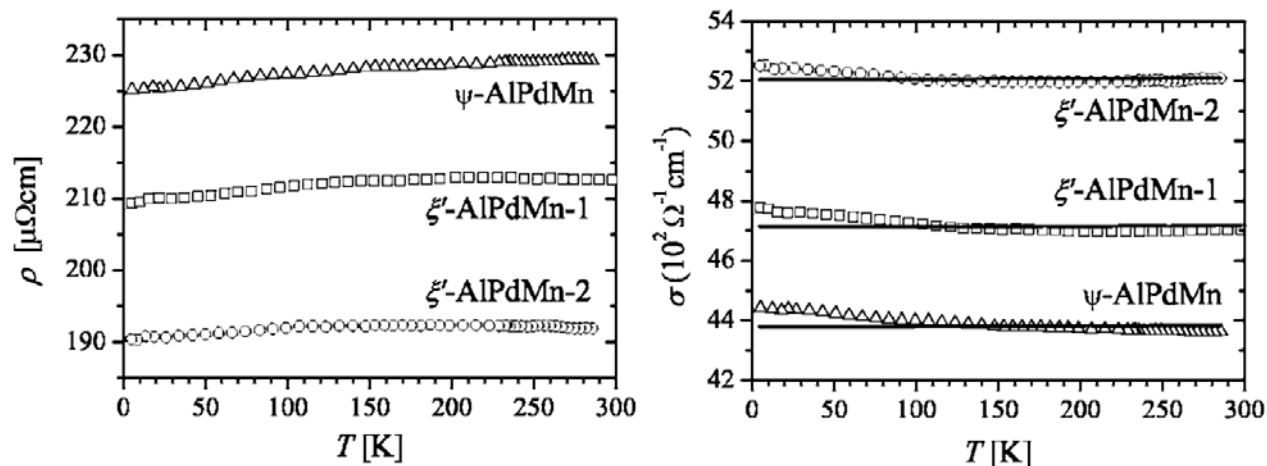
Male i negativne vrijednosti Curie-Weissove temperature Θ (vidjeti tabelu I) treba u ovom slučaju razmatrati samo kao dodatni faktor prilagodbe koji popravljaju prilagodbe prikazane na slici 1.8. Drugi rezultati mjerenja ne sugeriraju bilo kakvu antiferomagnetsku interakciju između magnetskih momenata koja bi vodila na negativnu temperaturu Θ .

Ako uspoređujemo na kvalitativnoj razini magnetska svojstva promatranih uzoraka dolazimo do zaključka da se ne vidi se nikakva razlika među njima. Sva tri uzorka mogu se smatrati dijamagnetima s malom Curievom magnetizacijom. Mala razlika između uzoraka ζ^2 -Al-Pd-Mn-1 i ζ^2 -Al-Pd-Mn-2 reflektira ili njihovu neznatnu kompozicijsku/strukturnu različitost ili dolazi kao posljedica razlike u eksperimentalnim uvjetima (veličina, efekti oblika, ...) obzirom na ranije zapažanje da su spomenuti uzorci izrezani iz istog ingota. Razlika između uzorka ψ -Al-Pd-Mn i ostala dva mjerena uzorka ζ^2 -faza je nešto veća, no s druge strane razmjerno mala da se može pripisati varijacijama u eksperimentalnim uvjetima.

Uspoređujući pak mjerene ζ^2 i ψ uzorke s rezultatima mjerenja koja su ranije napravljenim za ikozaedarsku kvazikristalnu fazu i -Al-Pd-Mn, vidi se da je ikozaedarska faza znatnije magnetičnija, s frakcijom Mn magnetskim atoma koja je 1-2 reda veličine veća^[27-29], s $f \approx 10^{-3}$ - 10^{-2} . Također, utvrđeno je da magnetska frakcija ikozaedarske faze puno jače ovisi o termičkoj historiji uzorka. Njezin f se smanjuje nakon termičkog napuštanja, što se dovodi u vezu s koncentracijom vakancija^[29] u samoj rešetki. Slično nalazimo za ζ^2 -fazu kao i za neke druge kvazikristalne aproksimante u Al-Pd-Mn sustavu (kubična $2/1$ -Al₇₀Pd₂₄Mn₆₅, ortorombska Taylorova faza T -Al_{78,5}Pd_{4,9}Mn_{16,6}) da su spomenute faze nemagnetične, dok je paramagnetsko ponašanje otkriveno u manganom bogatim T -Al_{73,1}Pd_{5,2}Mn_{21,7} i $1/1$ -Al₆₈Pd₁₁Mn₁₄Si₇ fazama^[30]. Na kraju ponovo treba podcrtati da je gornja analiza napravljena uz pretpostavku da Curieva magnetizacija ispitivanih uzoraka potječe od Mn atoma te da je stoga intrinzična ζ^2 i ψ fazama. U svjetlu ranije spominjane male frakcija Mn atoma koja je magnetska (100ppm), te uz ocjenu da imamo otprilike 10 ppm uvijek prisutnih nečistoća u elementima koji su korišteni za rast kristala, spomenuta ukupna magnetizacija sadrži kako Mn magnetske momente tako i magnetske momente nečistoća. Prema tome f kako je izračunat i prikazan u tabeli I treba razmatrati kao gornju granicu magnetskih Mn frakcija u mjerenim uzorcima. Slična magnetska frakcija (1 Mn na svakih 60000) i zaključak o znatnom doprinosu Curievoj magnetizaciji od momenata koje potječu od nečistoća nađen je i za sastav Al₇₂Pd₂₅Mn₃^[21].

I. E. Električna otpornost

Električna otpornost $\rho(T)$ određena je standardnim postupkom mjerenja s četiri kontakta na temperaturnom intervalu između 300 K i 4 K. Otpornost je mjerena duž [010] smjera uzorka i rezultati mjerenja prikazani su na slici 1.10.



Slika 1.10

Rezultati mjerenja električne otpornosti $\rho(T)$ i pripadajuća električna vodljivost $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ prilagođena na model spektralne vodljivosti (puna linija)

Vrijednosti otpornosti na sobnoj temperaturi su: $\rho_{300\text{K}} = 213 \mu\Omega\text{cm}$ za ζ^1 -Al-Pd-Mn-1, $\rho_{300\text{K}} = 192 \mu\Omega\text{cm}$ za ζ^2 -Al-Pd-Mn-2 i $\rho_{300\text{K}} = 229 \mu\Omega\text{cm}$ za ψ -Al-Pd-Mn. Odmah se primjećuje vrlo mala temperaturna varijacija otpornosti R koja je definirana izrazom: $R = (\rho_{300\text{K}} - \rho_{4\text{K}}) / \rho_{300\text{K}}$. Za mjerene uzorke ona iznosi; $R = 1,4\%$ za ζ^1 -Al-Pd-Mn-1; $R = 0,5\%$ za ζ^2 -Al-Pd-Mn-2 i $R = 1,7\%$ za ψ -Al-Pd-Mn. Takva temperaturno-kompenzirana otpornost predstavlja među slučaj između PTC-otpornosti (tj. otpornošću koja raste s porastom temperaturom od eng. *positive temperature coefficient*) koju iskazuju metali i čije je porijeklo raspršenje elektrona na fononima i NTC-otpornosti (tj. otpornošću koja raste s hlađenjem od eng. *negative temp. coefficient*) koja se uobičajeno javlja u metalnim staklima i kvazikristalima, a čije porijeklo je u postupnoj elektronskoj lokalizaciji koja nastaje tijekom hlađenja u sustavu s neredom/kvaziperiodičnošću.

Za CMA materijale temperaturno kompenzirani $\rho(T)$ može se kvalitativno objasniti u okviru kompeticija prije spomenutih skala dužina. Periodičnost koja je opažena na velikoj skali promovira regularno metalno PTC ponašanje, dok politetraedarsko lokalno uređenje promovira NTC otpornost, a njihova kompeticija rezultira gotovo konstantnim ponašanjem $\rho(T)$. Slična situacija temperaturno-kompenzirane $\rho(T)$ nađena je kod kvazikristalnih aproksimanata s velikom jediničnom ćelijom iz Al-Cr-Fe familije^[31].

Razlike u apsolutnoj vrijednosti otpornosti za sva tri uzorka iznose oko $\pm 8\%$ oko njihove srednje vrijednosti na 300 K; $\langle \rho_{300\text{K}} \rangle = 211 \mu\Omega\text{cm}$. Eksperimentalna pogreška ρ kod postupka mjerenja je mala i iznosi oko 1%, dok je znatno veća greška moguća u određivanju geometrijskog faktora uzorka kao i zbog razlike u homogenosti gustoće strujnica kroz uzorak. Iz navedenih razloga možemo procijeniti da apsolutna vrijednost otpornosti

prikazane na slici 1.10 može sadržavati grešku od 10-20%, što je s druge strane mnogo više nego što iznosi raspršenje same temperaturno ovisne ρ svakog od uzoraka oko srednje vrijednosti $\langle \rho_{300K} \rangle$. Iz svega rečenog možemo konstatirati da se vrijednosti apsolutne otpornosti uzoraka nalaze unutar tako određenih granica te da ne postoji značajna razlika u njihovom ponašanju, tj. $\pm 8\%$ (razlika) $< 20\%$ (pogreška).

U odnosu na ispitivane otpornosti ζ i ψ faza, ranija mjerenja kvazikristalnih faza i -Al-Pd-Mn dala su vrijednosti za ρ koje su oko jedan red veličine veće, te su u području od 1000-4000 $\mu\Omega\text{cm}$. Također i samo ponašanje $\rho(T)$ takve kvazikristalne faze potpuno je drugačije; otpornost pokazuje uvijek NTC-ponašanje, dok sam iznos jako varira od uzorka do uzorka. Štoviše, u nekim slučajevima $\rho(T)$ i -Al-Pd-Mn faza pokazuje maksimume^[32-36] u temperaturnom području između sobne temperature i 4 K, dok na još nižim temperaturama imamo pojavu minimuma^[33-35]. Pojava maksimuma može se objasniti slabom lokalizacijom vodljivih elektrona^[37] ili magnetskim efektom^[38], dok se nisko temperaturni minimum može pripisati Kondo efektu^[33].

Kako bi se izvršio mikroskopski teorijski uvid u porijeklo temperaturno kompenzirane otpornosti ζ i ψ faza pokušalo se izračunati elektronsku gustoću stanja (dalje u tekstu DOS od eng. *density of states*) LMTO postupkom (eng. *linear muffin-tin orbital*) u okviru modela strukturnih klastera koji su razvili Boudard i suradnici^[16]. Pokazalo se da u računu nastaju problemi radi mnoštva atomskih položaja u samoj jediničnoj ćeliji koja je djelomično popunjena. Nekoliko test modela s odabirom zaposjednutih i nezaposjednutih stanja nije davalo rezultat koji konvergira, tako da je taj teorijski pristup – napušten. Iz spomenutog razloga odlučeno je da se koristi pojednostavljeni model spektralne vodljivosti^[39-41] koji pretpostavlja postojanje pseudoprocijepa u DOS-u na Fermijevoj energiji E_F koji je posebnog oblika – parabolični široki pseudoprocijep sa pridodanim uskim pseudoprocijepom. Takav model uspješno je ranije primijenjen za objašnjenje tranzicije u otpornosti ρ iz amorfno metala niske otpornosti prema aproksimantima i kvazikristalima s visokom otpornošću^[39,42]. Za aproksimante s relativno niskom otpornošću ($\rho \approx 100 \mu\Omega\text{cm}$) očekivalo se da komponenta uskog pseudoprocijepa iščezava i da ostaje samo široki pseudoprocijep. To je u suglasju s teorijskim računima DOS-a gdje je širok i plitak minimum na E_F nađen za neke članove CMA sustava; Bergmanove faze^[43,44], $\text{Mg}_{32}\text{Al}_{13}\text{Zn}_{36}$, kubične R -faze^[45] as_5CuLi_3 , te kod Mackayeva tipa aproksimanta^[46] $\text{Mg}_{57}\text{Pd}_{13}$.

Temperaturno-ovisna električna vodljivost $\sigma(T)$ modeliramo na osnovu Kubo-Greenwoodove formule^[47,48]:

$$\sigma(T) = \int dE \hat{\sigma}(E) \left(- \frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) \quad (1.2)$$

gdje je $\mu \approx E_F$ kemijski potencijal, $f(E, \mu, T)$ je Fermi-Diracova raspodjela, a $\hat{\sigma}(E)$ je spektralna vodljivost. Spektralna vodljivost je jedina veličina izraza (1.2) koja ovisi o materijalu. U blizini E_F spektralna vodljivost može se aproksimativno zamijeniti paraboličnim pseudoprocijepom^[39]:

$$\hat{\sigma}(E) = A_0 + A_1(E - \mu) + A_2(E - \mu)^2 \quad (1.3)$$

gdje je član A_1 tzv. nesimetričan član. Takva pretpostavka reducira temperaturno zavisnu vodljivost na oblik (1.4):

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 T^2 \quad (1.4)$$

gdje je $\sigma_0 = A_0$ i $\sigma_1 = (\pi^2/3)k_B^2 A_2$. Dakle iz izvedenih mjerenja prilagodbom dobivenih rezultata na izraz (1.4) dobivamo parametre A_0 i A_2 (kroz parametre prilagodbe σ_0 i σ_1), dok komplementarna mjerenja termostruje (o čemu više u poglavlju I.G) daju uvid u vrijednost parametra A_1 . U cijelosti temperaturno nezavisnu vodljivost (ili otpornost) daje član $\sigma_1 \sim A_2 \approx 0$. U stvarnim slučajevima dovoljno je da bude $\hat{\sigma}(E) \approx A_0 = \sigma_0$ unutar intervala $(E - \mu) \leq k_B T$. To znači da se DOS unutar pseudoprocijepa neće bitnije mijenjati preko energetske skale “pokrivene” derivacijom Fermi-Diracove distribucije $-\partial f / \partial E$ koja je centrirana oko E_F i ima širinu na pola svoje visine od približno $3,5k_B T$. Dakle postojanje plitkog širokog minimuma u pseudoprocijepu se značajno ne mijenja preko $3,5k_B T$ na Fermijevom nivou ($3,5k_B T = 90$ meV za $T = 300$ K) i to je porijeklo temperaturno-nezavisne otpornosti u okviru modela spektralne vodljivosti.

Prilagodba rezultata mjerenja izrazu (1.4) prikazana je na slici 1.10. Ovdje je važno podvući da izraz (1.4) ne može reproducirati rezidualnu temperaturnu ovisnost $\sigma(T)$ za vrijednosti T ispod 100 K (za sva tri mjerena uzorka). Stoga je prilagodba je ograničena isključivo na podatke mjerenja električne vodljivosti (otpornosti) iznad 100 K. Ujedno se odmah vidi i ograničena primjenjivost modela spektralne vodljivosti koji se u ovom radu koristi za opisivanje otpornosti ζ i ψ faze. Vrijednosti parametra A_2 moraju biti pozitivne (što je uvjet postojanja pseudoprocijepa), a podaci prilagodbe za vrijednosti σ_0 i σ_1 za različite uzorke prikazane su u tabeli II.

Tabela II

uzorak	σ_0 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_1 ($10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
ζ' -AlPdMn-1	4712	6,2
ζ' -AlPdMn-2	5206	4,6
ψ -AlPdMn	4380	6,3

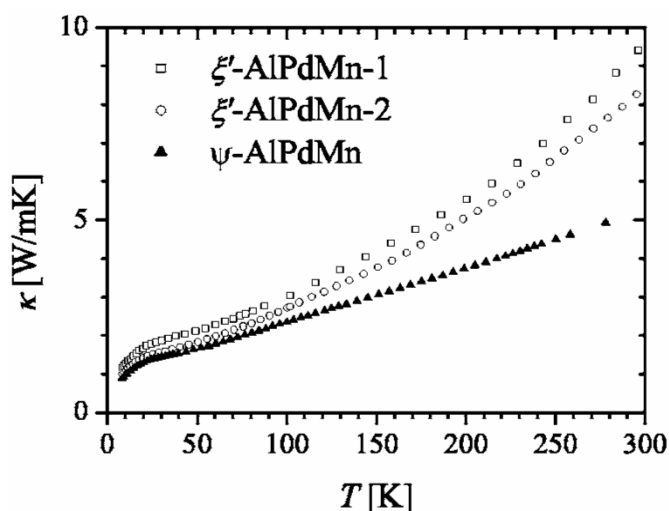
Tabela II prikazuje parametre prilagodbe mjerenja električne vodljivosti na model spektralne vodljivost dan izrazom 1.4 - (slika 1.10)

Rezultati pokazuju da je $\sigma_0 \gg \sigma_1 T^2$ za cijelo razmatrano temperaturno područje, što ukazuje da se radi o energijski-nezavisnoj spektralnoj vodljivosti (barem za područje $(E - \mu) \leq k_B T$). Iz toga proizlazi i gotovo temperaturno-nezavisna vodljivost.

II. F. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost je mjerena između 8 K i 300 K s gradijentom topline duž [010] smjera koristeći apsolutnu metodu mjerenja sa stacionarnim tokom topline. Toplinski tok kroz uzorke stvoren je RuO₂ otpornikom otpora 1kΩ zalijepljenim na jedan kraj uzorka, dok je suprotni kraj bio pričvršćen na toplinski rezervoar. Temperaturni gradijent praćen je chromel-konstantan diferencijalnim termočlankom. Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti za sve uzorke prikazana je na slici 1.11.

Vrijednosti $\kappa(T)$ na T=280K iznose: 8,6 W/m/K za ξ' -Al-Pd-Mn-1; 7,3 W/m/K za ξ' -Al-Pd-Mn-2 i 5,0 W/m/K za ψ -Al-Pd-Mn uzorak. Tako male vrijednosti toplinske vodljivosti a istog reda veličine nađene referirane su ranije^[49,50] za kvazikristalne faze *i*-Al-Pd-Mn što se smatralo posljedicom male elektronske gustoće stanja na E_F i što je imalo za posljedicu mali doprinos elektronskog vođenja ukupnoj toplinskoj vodljivosti. Opažena neperiodičnost rešetke dodatno je umanjivala rešetkin doprinos ukupnom toplinskom transportu.



Slika 1.11

Temperaturna zavisnost toplinske vodljivosti $\kappa(T)$ razmatranih uzoraka

Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_{el} određen je uz pretpostavku valjanosti Wiedemann-Franzova zakona te mjerenih podataka električne otpornosti $\rho(T)$ ranije prikazanih na slici 1.10. Računi za Lorentzov broj $L_0=2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ kod mjerenja toplinskog transporta *i*-Al-Cu-Fe kvazikristala^[39] pokazali su da njegova vrijednost u “aproksimaciji relaksacijskih vremena” može imati korekciju do 20%. Iz tog razloga u predmetnoj analizi pretpostavljamo modifikaciju Wiedemann-Franzova zakona:

$$\kappa_{el} = (1 + \varepsilon)L_0T/\rho \quad (1.5)$$

gdje ε predstavlja faktor korekcije koji se određuje u postupku prilagodbe rezultata. Parametar ε također možemo smatrati i kompenzacijskim parametrom za pogreške određivanja geometrijskog faktora u postupku mjerenja električne otpornosti i toplinske vodljivosti.

Analiziran je i doprinos toplinskog vođenja rešetke $\kappa_l = \kappa - \kappa_{el}$ u analogiji s kvazikristalnim i amorfim krutinama. Osnovna pretpostavka analize je da na niskim temperaturama u rešetki toplinu dominantno vode dugovalni fononi ζ i ψ struktura, a kako temperatura uzoraka raste uključuje se i tzv. *hopping* lokaliziranih titranja. Vođenje topline dugovalnih fonona analiziramo u okviru Debyeova modela, a *hopping* termički pobuđenih lokaliziranih vibracija možemo kvalitativno opisati njihovom aktivacijskom energijom E_a . U okviru takvog modela, *hopping* član koji doprinosi vođenju rešetke dan je izrazom (1.6):

$$\kappa_H = \kappa_H^0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (1.6)$$

gdje je κ_H^0 konstanta. Izraz (1.7) daje tzv. Debyevu toplinsku vodljivost^[48]:

$$\kappa_D = C_D T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.7)$$

gdje je $C_D = k_B^4 / 2\pi^2 \bar{v} \hbar^3$, \bar{v} je srednja brzina zvuka (definirana kao $3/\bar{v}^3 = 1/v_L^3 + 2/v_T^3$), a v_L i v_T jesu longitudinalna i transverzalna brzina zvuka), θ_D je Debyeova temperatura, τ relaksacijsko vrijeme fonona, $x = \hbar\omega/k_B T$, gdje $\hbar\omega$ predstavlja energiju fonona. Različiti procesi raspršenja fonona uključeni su u relaksacijsko vrijeme $\tau(x)$, uz pretpostavku valjanosti Matthiessenova pravila, $\tau^{-1} = \sum \tau_j^{-1}$, gdje τ_j^{-1} označava broj raspršenja u jedinci vremena j -tog kanala raspršenja.

U amorfim krutinama i kvazikristalima prisutna su dva dominantna raspršenja fonona na niskim temperaturama; Casimirovo raspršenja na granicama uzorka i raspršenje na tunelirajućim stanjima. Obzirom da je predmetni eksperiment izveden između 300 K i 8 K, zapravo ne “ulazimo” s rezultatima u stvarni niskotemperaturni režim te tako pobrojene procese raspršenja možemo zanemariti. No, zato druga dva važna procesa raspršenja dominiraju u ispitivanom temperaturnom području. Prvi je raspršenje na strukturnim defektima u slaganju, za koje je relaksacijsko vrijeme dano izrazom (1.8):

$$\tau_{sf}^{-1} = \frac{7}{10} \frac{a^2}{\bar{v}} \gamma^2 \omega^2 N_s \quad (1.8)$$

U izrazu (1.8) a je parametar rešetke, γ - Grünsenov parametar i N_s linearna gustoća strukturnih defekata u slaganju. Radi prilagodbe eksperimentalnim podacima zgodno je gornji izraz prepisati kao $\tau_{sf}^{-1} = Ax^2 T^2$, a obzirom da je $x^2 \sim T^2$, važno je uočiti da vrijednost τ_{sf}^{-1} ne ovisi eksplicitno o temperaturi. Drugi mehanizam raspršenja dolazi od *umklapp* procesa raspršenja fonona. U normalnim kristalima za raspršenja *umklapp* tipa može se pokazati da vrijedi $\tau_{um}^{-1} \propto \omega^2 T \exp(-\theta_D / \beta T)$, gdje je β bezdimenzionalan parametar reda veličine oko 1. U kvazikristalnim aproksimantima *umklapp* raspršenje fonona može se opisati preko relaksacijskog vremena

raspršenja kao^[53] $\tau_{um}^{-1} \propto \omega^2 T^4$. U literaturi je moguće naći različite izraze za isti tip raspršenja, npr.: $\tau_{um}^{-1} \propto \omega^3 T, \omega^2 T^2, \omega^2 T^4$ tako da se u predmetnoj analizi odlučujemo za fenomenološki opis *umklapp* raspršenja prema izrazu (1.9):

$$\tau_{um}^{-1} \propto \omega^\alpha T^{4-\alpha} \quad (1.9)$$

gdje je eksponent α određen iz prilagodbe na eksperimentalne podatke. Izraz (1.9) prepisujemo kao $\tau_{um}^{-1} = Bx^\alpha T^4$ uz raniju definiciju x .

Podatke prikazane na slici 1.11 prilagođavamo iterativnom prilagodbom izrazu (1.10) za ukupnu toplinsku vodljivost (uz korištenje izraza (1.5), (1.6), (1.7) i (1.8)):

$$\kappa(T) = \kappa_{el}(T) + \kappa_D(T) + \kappa_H(T) \quad (1.10)$$

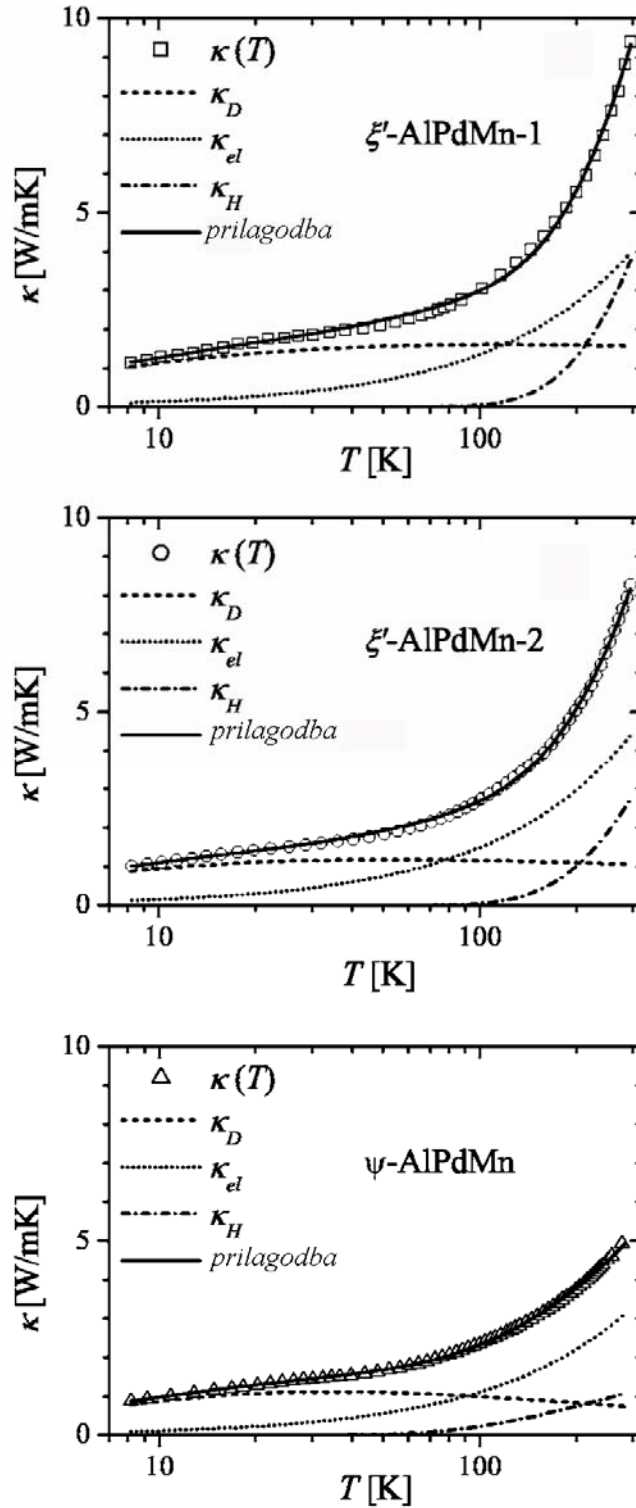
gdje se u izrazu (1.7) koristimo ranije spomenutim Matiesenovim pravilom za gore diskutirana dva procesa raspršenja $\tau^{-1} = \tau_{sf}^{-1} + \tau_{um}^{-1}$. Iz eksperimentalnih podataka^[50] za specifični toplinski kapacitet može se odrediti Debyeova temperatura za kvazikristale *i*-Al-Pd-Mn i ona iznosi oko 500 K. Uz pretpostavku da to približno vrijedi i za ζ^2 i ψ fazu Al-Pd-Mn uzoraka, za potrebe prilagodbe fiksiramo $\theta_D=500$ K. Obzirom da su mjereni podaci do 300 K, može se pokazati da je prilagodba neosjetljiva na male promjene vrijednosti θ_D . Integracijska konstanta C_D izraza (1.7) fiksirana je s vrijednošću $\bar{v} = 4004 \text{ m s}^{-1}$ koja je dobivena na osnovu podataka ultrazvučnih mjerenja *i*-Al-Pd-Mn^[55]. Ipak, još uvijek preostaje 6 parametara koji određuju ponašanje ukupne toplinske vodljivosti u izrazu (1.10); ε za korekciju elektronskog doprinosa, κ_H^0 i E_a za doprinos *hopping* vođenja lokaliziranih vibracija i grupa parametara $\{A, B, \alpha\}$ u Debyeovom modelu u izrazu (1.7).

Rezultati prilagodbe izraza (1.10) na eksperimentom dobivene vrijednosti prikazani su na slici 1.12. Parametri dobiveni tom prilagodbom prikazani su u tabeli III:

Tabela III

parametar	ζ^2 -AlPdMn-1	ζ^2 -AlPdMn-2	ψ -AlPdMn
ε	0,16	0,16	0,03
E_a	57 meV	53 meV	21 meV
κ_H^0	36 W/mK	22 W/mK	2.5 W/mK
A	$5,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$	$6,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$	$9,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$
B	$2,1 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$	$3,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$	$2,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$
α	3,9	3,8	3,5

Tabela III prikazuje parametre prilagodbe na model iz izraza (1.10)



Slika 1.12

Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti $\kappa(T)$ i rezultati prilagodbe na model iz izraza (1.10) raščlanjeni po doprinosima toplinskom vođenju za svaki od mjerenih uzoraka, κ_D – Debyeov doprinos, κ_H – hopping doprinos i κ_{el} – korigirani elektronski doprinos vođenju topline, dok ravna linija predstavlja njihovu sumu

Za svaki od uzoraka napravljena je i raščlamba doprinosa vođenja topline $\kappa_{el}(T)$, $\kappa_D(T)$ i $\kappa_H(T)$ prema izrazu (1.10) i također prikazana zasebno na slici 1.12. u lin.-log. skali.

Prikazane su i mjerene vrijednosti $\kappa(T)$, kao i suma ustanovljenih doprinosa (prilagodba) koja je označena linijom. Prilagodba eksperimentalnih vrijednosti $\kappa(T)$ ranije spomenutom modelu je izvrsna na cijelom temperaturnom području, no ipak parametre dobivene takvom prilagodbom treba smatrati samo orijentacijskim vrijednostima.

Elektronski doprinos vođenju topline $\kappa_{el}(T)$ je praktično linearan radi temperaturno-kompenzirane $\rho(T)$ koja ulazi u račun putem Wiedemann-Franzova zakona, a faktor korekcije ε je prihvatljivo malen – 16% za uzorke ζ faze i zanemarivih 3% za uzorak ψ -faze.

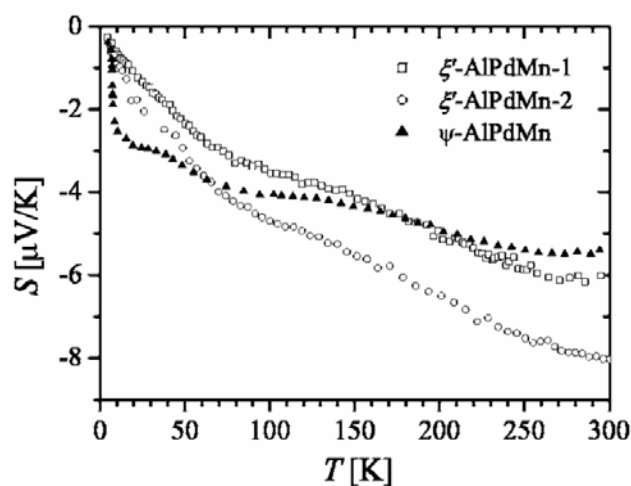
Debyeov doprinos $\kappa_D(T)$ pokazuje maksimum na oko 40 K i smanjuje se s porastom temperature. Slično ponašanje je uobičajeno za krutine koje imaju periodičku strukturu, gdje takvo ponašanje ima porijeklo u *umklapp* procesima fonon-fonon raspršenja^[56]. Parametar A koji opisuje raspršenje na defektima u slaganju za sve uzorke je blizu vrijednosti $10^{-7} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2}$. Iz njega je moguće procijeniti linearnu gustoću spomenutih defekata N_S . Ako uzmemo kao tipičnu vrijednost parametra rešetke a oko 1 nm, Grünsenovog parametra $\gamma \approx 2$ iz izraza (1.8) dobijemo $N_S = 10A\bar{v}\hbar^2/7a^2\gamma^2k_B^2 = 0.8 \mu\text{m}^{-1}$. Vrijednost N_S na mikrometerskoj skali je usporediva s prije nađenim vrijednostima za *i*-Al-Pd-Mn^[61], *i*-Al-Cu-Fe^[61], *i*-Zn-Mg-Y^[62] kao i za dekadagonalni kvazikristalni *d*-Al-Pd-Mn^[63]. Prema tome strukturni defekti koji nastaju kao pogreške u slaganju mogu se smatrati izvorom raspršenja fonona na niskim temperaturama za uzorke ζ i ψ faza Al-Pd-Mn. Parametri B i α definiraju fononsko raspršenje u okviru fenomenološki opisana *umklapp* procesa. Vrijednost α za sve uzorke je između 3,5 i 3,9 no te su vrijednosti jako osjetljive na ostale parametre prilagodbe te ih treba u tom svjetlu i promatrati. Kako je $\tau_{um}^{-1} \propto \omega^\alpha T^{4-\alpha}$ vrijednosti α sugeriraju veliku sličnost s modelom korištenim za analizu toplinske vodljivosti *i*-Zn-Mg-Y^[62] gdje je korišten izraz za raspršenja kvazi-*umklapp* tipa koji je oblika $\tau_{um}^{*-1} \propto \omega^3 T$.

Za sva tri uzorka *hopping* doprinos $\kappa_H(T)$ postaje signifikantan iznad temperature 100 K. Aktivacijska energija E_a za uzorke ζ faze približno iznosi 55 meV dok je za ψ fazu više od dva puta manja – 21 meV. Ta znatno manja aktivacijska energija ψ faze očituje se u značajno manjem porastu ukupne toplinske vodljivosti $\kappa(T)$ za ψ fazu u temperaturnom području iznad 100 K nego što je to slučaj za uzorke ζ faze (vidjeti sliku 1.11). Vrijednosti aktivacijskih energija E_a koreliraju s vrijednostima nađenim neelastičnim raspršenjem neutrona^[57-59] (dalje u tekstu INS, od eng. *inelastic neutron scattering*) i vrijednosti nađenih raspršenjem X-zraka^[60] na ikozaedarskim *i*-Al-Pd-Mn kvazikristalima gdje su nađena ne-disperzivna vibracijska stanja za energije veće od 12 meV. U kvazikristalima takva ne-disperzivna stanja indiciraju lokalizirane vibracije i smatra se da nastaju kao posljedica guste distribucije energijskih procijepa u eksitacijskom spektru fonona. To sprječava propagiranje fonona kroz rešetku s jedne strane, dok se spomenute lokalizirane vibracije mogu propagirati *hopping*-om kroz rešetku. Čini se prema svemu da su lokalizirane vibracije prisutne i u gigantskoj jediničnoj ćeliji ζ i ψ faza Al-Pd-Mn, a njihovo porijeklo treba tražiti u ikozaedarskoj klaster podstrukturi.

Na kraju interesantno je usporediti udjele elektronskog doprinosa vođenja topline κ_{el} s doprinosom rešetke ukupnom toplinskom vođenju $\kappa_l(T)=\kappa_D(T)+\kappa_{el}(T)$ za uzorke ζ i ψ faza Al-Pd-Mn. Za uzorak ζ -Al-Pd-Mn-1 na 280 K nalazimo $\kappa_{el}=3,3$ W/m/K i $\kappa_l=5,3$ W/m/K pa je $\kappa_{el}/\kappa_l=0,62$; za uzorak ζ -Al-Pd-Mn-1 nalazimo $\kappa_{el}=3,6$ W/m/K i $\kappa_l=3,7$ W/m/K i $\kappa_{el}/\kappa_l=0,97$; a za uzorak ψ -Al-Pd-Mn nalazimo $\kappa_{el}=2,0$ W/m/K i $\kappa_l=3,0$ W/m/K i $\kappa_{el}/\kappa_l=0,67$. Za sve uzorke su κ_{el} i κ_l na sobnoj temperaturi usporedive veličine. To je u opreci sa slikom jednostavnih metala gdje je elektronski doprinos vođenju topline 1-2 reda veličine veći od doprinosa vođenja same periodične rešetke. S druge strane kod Al-zasnovanih kvazikristala uobičajeno se nalazi da elektroni sudjeluju s manje od 1% u ukupnoj toplinskoj vodljivosti. Po svemu navedenom, istraživani uzorci ζ i ψ faza Al-Pd-Mn po svojim karakteristikama toplinskog transporta nalaze se između metala i kvazikristala.

II. G. Termostruja

Termostruja je mjerena na temperaturnom intervalu između 300 K i 4K upotrebom diferencijalnog postupka mjerenja s dva identična termočlanka (chromel-zlato s 0,07% primjesa željeza) pričvršćena na uzorak srebrnom pastom. Izmjereni podaci za termostruju [Seebeckov koeficijent $S(T)$] prikazani su na slici 1.13. Termostruja je za sva tri uzorka negativna kroz cijelo temperaturno područje indicirajući time da su elektroni dominantni nositelji naboja. Na sobnoj temperaturi vrijednosti S su razmjeno male, između $-4,7$ i $-8 \mu\text{V/K}$. Dok uzorci ζ' faze Al-Pd-Mn pokazuju relativno glatku varijaciju u $S(T)$, termostruja ψ faze Al-Pd-Mn pokazuje veliko povećanje (u apsolutnom iznosu) između 4 K i 8 K što je popraćeno manjim daljim porastom s povećanjem temperature. Za sve uzorke $S(T)$ pokazuje nekoliko promjena u nagibu nad promatranim temperaturnim područjem (slika 1.13).



Slika 1.13

Eksperimentalni podaci za termostruji ζ' i ψ faza Al-Pd-Mn u području od 4 K do 300 K

Termostruja se može u principu razmatrati u okviru modela spektralne vodljivosti koji je korišten za analizu električne vodljivosti. Koristeći izraz (1.3) termostruja može biti povezana s parametrom A_1 koristeći Mottovu formulu^[64] $S^{Mott}(T) = -(\pi^2/3)(k_B^2 T / |e|) \{ (d\hat{\sigma}/dE) / \hat{\sigma} \}_{E=E_F} = -(\pi^2/3)(k_B^2 T / |e|) (A_1/A_0)$. No, kako ta formula predviđa glatko ponašanje $S(T)$ očigledno nije podesna za objašnjenje rezultata koji su dobiveni eksperimentom. Stoga zbog neadekvatnosti u pristupu preskačemo analizu u okviru tog modela.

Razmatrajući pak aproksimaciju u limesu niskih temperaturama, vidimo da mora biti $A_1 \neq 0$ kako bi se objasnila konačna vrijednost $S(T)$. To znači da je model spektralne vodljivosti (1.3) uz $A_1 \neq 0$ asimetričan. Ono što se još može napraviti je gruba procjena Fermijeve energije za ζ' -Al-Pd-Mn-1 čija krivulja termostruje je najpodesnija (radi glatkoće) među mjerenim uzorcima. Aproksimirajući $S(T)$ pravcem uz uvjete $S_{0K} = 0 \mu\text{V/K}$ i $S_{300K} \approx -6 \mu\text{V/K}$ dobivamo $S/T = -0,026 \mu\text{V/K}^2$, a koristeći izraz $S = -(\pi^2 k_B^2 / 2 |e| E_F) T$ koji vrijedi u aproksimaciji slobodnih elektrona (vrijeme sudara je neovisno o energiji)^[65] dobivamo procjenu za Fermijevu energiju $E_F = 1,8 \text{ eV}$.

I. H. Zaključak i osvrt na dobivene rezultate

Napravljeno je istraživanju magnetskih, električnih i termoelektrična svojstva, te istraživanje transporta topline ζ i ψ CMA faza s gigantskom jediničnom ćelijom Al-Pd-Mn sustava. Uzorci su dobiveni Bridgmanovom tehnikom rasta, i pokazalo se da su koncentracijski homogenog sastava, monokristalni i bez rubnih primjesa sekundarnih faza. Sva mjerenja su napravljena duž kristalnog smjera [010]. Uzimajući u obzir strukturu, za promatrane fizikalne veličine očekuje se prostorna anizotropnost. Definitivnu potvrdu tog navoda dati će buduća mjerenja uzduž druge dvije kristalne osi ortorombske strukture, a sve kako bi se takvim mjerenjem dobili tenzori fizikalnih veličina.

Mjerenje magnetske susceptibilnosti pokazalo je dijamagnetski karakter uzoraka s malom primjesom Curieva paramagnetskog ponašanja, gdje je paramagnetski doprinos manji nego dijamagnetski čak i na najnižim temperaturama mjerenja od 2 K. Ocijenjena frakcija magnetskih Mn^{2+} atoma (u pretpostavljenom Mn^{2+} stanju) iznosi oko 100 ppm, dok procijenjena količina nečistoća daje doprinos opaženoj Curievoj magnetizaciji od oko 10 ppm.

Električna otpornost je temperaturno nezavisna i pokazuje varijaciju manju od 2% na mjerenom temperaturnom intervalu između 300 K i 4 K. Vrijednosti za ρ od oko $200 \mu\Omega\text{cm}$ su jedan ili dva reda veličine veće nego kod jednostavnih metala i legura, te po prilici jedan red veličine manje nego kod kvazikristala. Temperaturno-kompenzirana vodljivosti uzoraka analizirana je u okviru modela spektralne vodljivosti. Porijeklo takve temperaturno-kompenzirane vodljivosti može se objasniti modelom uz postojanja širokog, plitkog pseudoprocijepa u elektronskoj gustoći stanja na Fermijevoj energiji gdje spomenuti procijep ne varira u energiji preko intervala $(E - \mu) \leq k_B T$.

Toplinska vodljivost uzoraka ζ i ψ faza je mala, usporediva po iznosu s ikozaedarskom kvazikristalnom fazom istog materijala. Čini se da mala gustoća elektronskih stanja na E_F i mala gustoću fonona imaju za posljedicu slab transport topline. Elektronski doprinos vođenju topline κ_{el} može se opisati Wiedemann-Franzovim zakonom, a doprinos vođenja rešetke κ_l može se reproducirati sumom dva člana: Debyevim članom κ_D i članom koji opisuje vođenje topline eksitacijom lokaliziranih vibracija (*hopping*)– κ_H . Analize pokazuju da je *hopping* član dominantan za temperature iznad 100 K, dok Debye član dominira u niskotemperaturnom dijelu sa malim maksimumom u κ_D na oko 40K. Na najnižim temperaturama na kojima je napravljeno mjerenje (blizu 8 K) strukturni defekti u slaganju ograničavaju transport topline na način da postaju dominantni centri raspršenja fonona u okviru Debyeve člana, dok na visokim temperaturama imamo isto ograničenje radi *umklapp* procesa raspršenja. Nađeno je da su vrijednosti doprinosa same rešetke i elektrona u procesu vođenju topline na sobnoj temperaturi od istog značaja, što predmetne materijale razlikuje od jednostavnih metala i na aluminiju zasnovanih kvazikristala.

Termostruja $S(T)$ iznosi na sobnoj temperaturi približno $-6\mu\text{V/K}$ i tako mala apsolutna vrijednost ukazuje na nisku koncentraciju nositelja naboja, dok negativan predznak indicira da su većinski nositelji naboja elektroni.

Za sve uzorke $S(T)$ pokazuje nekoliko promjena u nagibu u već prije spomenutom temperaturnom području mjerenja.

Temperaturno kompenzirana električna vodljivost i usporedivost u doprinosu vođenju topline elektronskog kanala vođenja i rešetke svrstava proučavane materijale ζ^a i ψ CMA faza s gigantskom jediničnom ćelijom Al-Pd-Mn sustava između običnih metala i Al-zasnovanih kvazikristala. Politetraedarsko lokalno atomsko uređenje ikozaedarske simetrije promovira elektronsku i fononsku lokalizaciju, a s druge strane periodičnost na velikoj skali favorizira delokalizaciju kako elektrona tako i fonona. Prema tome opažena električna otpornost, toplinska vodljivost i termostruja nastaju kao rezultat kompeticije dviju fizikalnih skala dužina u CMA materijalima s gigantskom jediničnom ćelijom. Kad razmatramo razlike između opaženih vrijednosti fizikalnih veličina ζ^a -Al-Pd-Mn-1, ζ^a -Al-Pd-Mn-2 i ψ -Al-Pd-Mn uzoraka ne nalazimo razlike van uobičajenih eksperimentalnih pogrešaka koje proizlaze iz uobičajenih pogrešaka određivanja geometrijskog faktora ili same nehomogenosti tokova toplinske i/ili električne struje. Jedinu značajnu razliku opažamo u aktivacijskoj energiji lokaliziranih vibracija koja je za faktor dva manja kod uzorka ψ faze u odnosu na dva uzorka ζ^a faze. Prema tome, razlike na nanometarskoj skali u samoj strukturi ζ^a i ψ faza ne čini se da imaju refleksi na proučavana fizikalna svojstva.

Ovdje je prilika da se ukaže na važno pitanje uloge kvaziperiodičnosti/periodičnosti na fizikalna svojstva krutina. Rezultati dobiveni na translacijski periodičnoj monokristalnoj fazi ζ^a za koju se zna da predstavlja izvrstan kvazikristalni aproksimant ikozaedarske faze u direktnom su kontrastu s prije objavljenim fizikalnim svojstvima kvazikristalne faze i -Al-Pd-Mn.

Opažene razlike jesu:

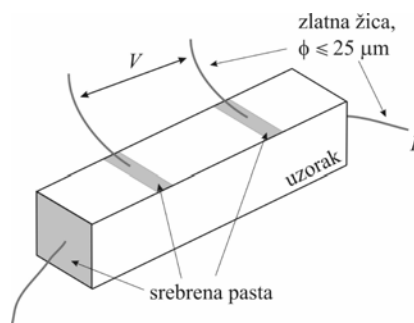
- (i) električna otpornost ζ^a i ψ faza je jedan red veličine manja od ikozaedarske faze i -Al-Pd-Mn, te pokazuju temperaturno-kompenziranu otpornost nasuprot NTC-otpornosti ikozaedarske faze, što ukazuje na slabe lokalizacijske efekte ζ^a i ψ u odnosu na ikozaedarsku fazu;
- (ii) ζ^a i ψ faza su značajnije manje magnetske, frakcija magnetskih atoma je za 10-100 puta manja nego kod ikozaedarske kvazikristalne faze;
- (iii) kanali toplinske vodljivosti rešetke i elektronski kanal vođenja kod ζ^a i ψ faze su usporedivi na sobnoj temperaturi, dok kod ikozaedarske kvazikristalne faze elektronski kanal vodi 1% cjelokupne topline; i
- (iv) termostruja ζ^a i ψ faze je negativna (kao i kod običnih metala i legura), naznačujući da su većinski nositelji naboja elektroni, dok je termostruja ikozaedarske kvazikristalne faze znatno kompliciranija i čak mijenja predznak s promjenom temperature.

Kako je lokalno politetraedarsko atomsko uređenje vrlo slično u ζ^a , ψ i i -kvazikristalnoj fazi Al-Pd-Mn, a strukturalni sastav promatranih uzoraka po kvaliteti usporediv, može se smatrati da opažene razlike (i)-(iv) proizlaze iz različita dugodosežna uređenja u tim sustavima – kvaziperiodično u ikozaedarskih kvazikristala naspram translacijske periodičnosti gigantske jedinične ćelije CMA faza ζ^a i ψ Al-Pd-Mn sustava.

II. “Kućne” eksperimentalne metode – mjerenje električne otpornosti, termostruje i toplinske vodljivosti

II. A. Mjerenje električne otpornosti

Na slici 2.1 je shematski prikazan princip mjerenja električne otpornosti.



Slika 2.1

Shematski prikaz postava za mjerenje električne otpornosti

Na uzorak se srebrnom pastom (koja je dobar električni vodič) zalijepe četiri zlatne žice (po dvije strujne i naponske) promjera do 25 μm .

Električni otpor uzorka računa se relacijom $R = U/I$ gdje je U izmjereni napon, a I struja koja prolazi presjekom uzorka. Struja koja vodimo uzorkom je istosmjerna (otuda i naziv DC), i prosljeđujemo je u oba smjera u cilju poništavanja parazitnih otpora koji se javljaju na spojištu zlatnih žica i samog uzorka. Električna otpornost ρ dana je relacijom (2.1):

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.1)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka uzorka, a l udaljenost između dva naponska kontakta.

Nesigurnost u točnom određivanju poprečnog presjeka A kao i udaljenosti između naponskih kontakata l unosi najveću sistematsku pogrešku u mjerenje. Veličina te pogreške je, u pravilu, oko desetak posto.

Obzirom da je akvizicija podataka automatska, naponi se očitavaju digitalnim voltmetrima izuzetnih performansi, a struja kroz uzorak generira se strujnim izvorima velike stabilnosti, izvor pogreške u tom dijelu izvođenja mjerenja daleko je ispod 1%.

Mjerenje otpora na gore opisan način standardni je postupak mjerenja većine laboratorija fizike čvrstog stanja.

II. B. Mjerenje termostruje

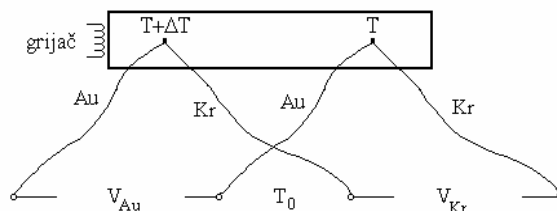
Ako uzduž uzorka postoji temperaturni gradijent, uspostavlja se termoelektrični napon na njegovim krajevima zbog narušavanja ravnotežne elektronske raspodjele u uzorku. Koeficijent proporcionalnosti između termoelektričnog napona i temperaturnog gradijenta naziva se termostrujom ili Seebeckovim koeficijentom.

Termoelektrični napon i temperaturni gradijent mogu se izmjeriti pomoću dva jednaka termočlanaka, princip mjerenja prikazan je na slici 2.2. U našoj se eksperimentalnoj postavi koristimo se kromel-zlato termočlancima gdje je zlato onečišćeno sa 7 at. % željeza. Napon na jednoj od grana termočlanaka (primjerice kromelnoj) je uz uspostavljeni temperaturni gradijent duž uzorka jednak:

$$V_{Kr} = S_{Kr}(T + \Delta T - T_0) + S_u[T - (T + \Delta T)] + S_{Kr}(T_0 - T) \quad (2.2)$$

$$V_{Kr} = (S_{Kr} - S_u)\Delta T$$

gdje su S_{Kr} i S_u apsolutne termostruje kromela odnosno uzorka, T i T_0 temperatura uzorka i drugog kraja termočlanaka, a ΔT temperaturni gradijent. Da bi gornja relacija bila eksperimentalno ostvariva, potrebno je napraviti električni kontakt između termočlanaka i uzorka, te se termočlanci na uzorak lijepe srebrnom pastom. Relacija slična gornjoj važi i za zlatnu granu termočlanaka:



Slika 2.2

Metoda mjerenja termostruje

$$V_{Au} = (S_{Au} - S_u)\Delta T \quad (2.3)$$

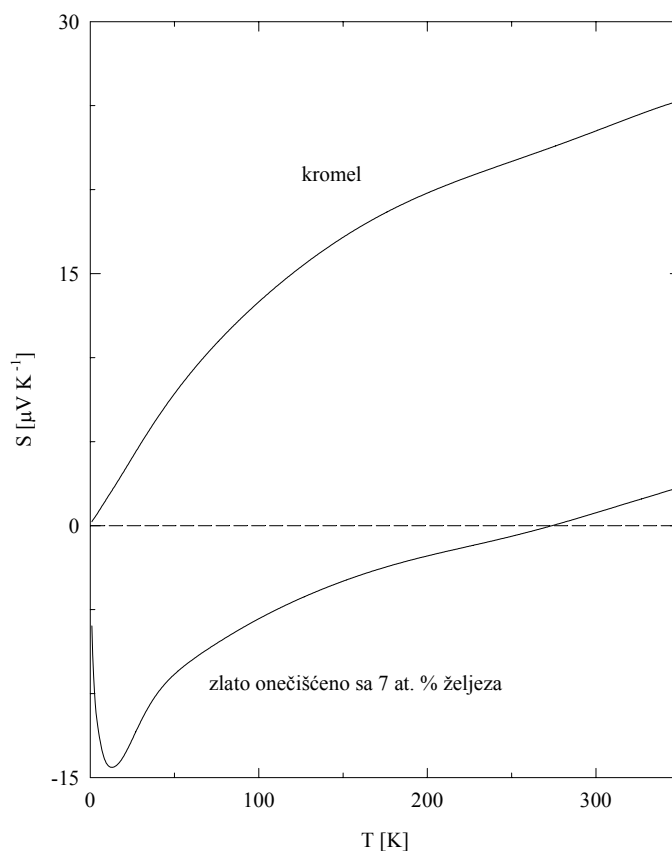
Pomoću izraza (2.2) i (2.3) računamo termostruju uzorka S_u , temperaturni gradijent ΔT i termoelektrični napon ΔV prema slijedećim izrazima:

$$S_u = S_{Kr} + \frac{V_{Kr}}{V_{Au} - V_{Kr}}(S_{Kr} - S_{Au}) \quad (2.4)$$

$$\Delta T = \frac{V_{Kr} - V_{Au}}{S_{Kr} - S_{Au}}$$

$$\Delta V = S_u \Delta T$$

Uvijek se postavlja pitanje odabira termočlanaka kod mjerenja termostruje. Možemo zamisliti situaciju u kojoj su na određenoj temperaturi termostruje elemenata termočlanaka i uzorka približno jednake. Tada su po relacijama (2.3) i (2.4) naponi na objema granama termočlanaka su približno jednaki nuli, a kako se njihova razlika nalazi u nazivniku izraza za termostruju, generira se velika sistematska pogreška. Potrebno je stoga tako odabrati elemente termočlanaka kako bi se izbjeglo da istovremeno termostruje obaju elemenata termočlanaka budu jednake. Na slici 2.2 su prikazane termostruje kromela i zlata onečišćenog sa 7 at. % željeza i vidi se da na cijelom temperaturnom području gdje vršimo mjerenja one imaju bitno različit karakter, a njihova razlika je po prilici konstantna.

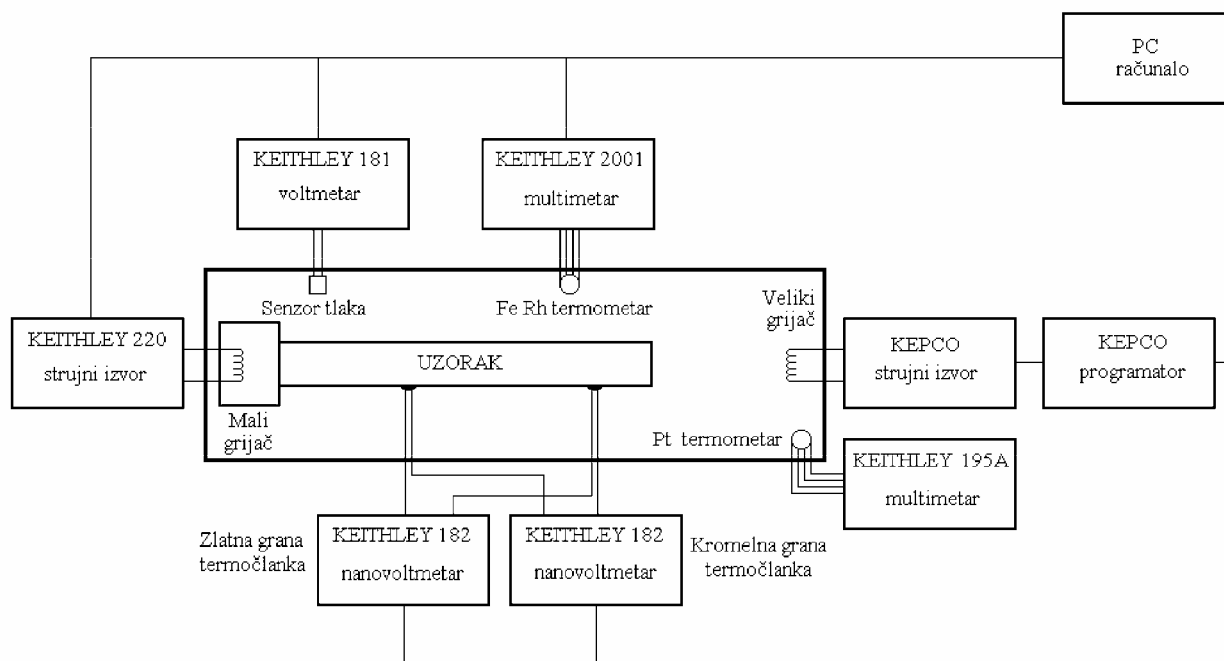


Slika 2.2

Termostruje elemenata termočlanaka. Prema relacijama (2.3) i (2.4) naponi na pojedinim granama termočlanaka su proporcionalni razlici termostruja uzorka i kromela odnosno zlata onečišćenog sa 7 at. % željeza.

Shematski prikaz mjerenja prikazan je na slici 2.3. Temperaturni gradijent duž uzorka se ostvaruje tzv. malim grijačem. Taj “mali grijač” otpora približno 300Ω (*isotan* žica, $250 \Omega\text{m}^{-1}$) namotan je oko bakrene žice promjera 1 mm čiji je jedan kraj poravnat i služi kao držalo uzorka. Kako bi se ostvario što bolji toplinski kontakt i što veća električna izolacija između uzorka i bakrene žice, oni se međusobno lijepe GE (*General Electric*) lakom za žice. Uzorak je na svom drugom kraju spojen na istu takvu bakrenu žicu na kojoj je namotan gotovo jednak mali grijač koji se koristi prilikom mjerenja malih termostruja (manjih od $1 \mu\text{VK}^{-1}$).

Naponi na pojedinim granama termočlanaka mjere se digitalnim nanovoltmetrima, a veliki grijač (otpora $30\ \Omega$ namotan od konstantanove žice) služi za temperaturno upravljanje mjerenjem.



Slika 2.3
Shematski prikaz mjerenja termostruje

Prilikom mjerenja termostruje koriste se klizna i stacionarna tehnika.

Kod klizne tehnike temperatura se određuje putem LakeShoreovog željezo-rodij termometra tipa RF-100 koji je smješten u neposrednoj blizini uzorka. Mjerni ciklus se sastoji mjerenja otpora termometra i izračunavanja brzine grijanja/hlađenja čime se određuje promjena struje kroz veliki grijač. Naponi se najprije odrede za isključeni mali grijač i ta se vrijednost oduzme od napona izmjerenih uz uključeni mali grijač. Tako dobiveni termoelektrični naponi nemaju utjecaj tzv. fluktuaciju nule. Naponi se smatraju stabiliziranim ako im je srednja pogreška manja od $10\ \text{nV}$, čime je za uzimanje jedne mjerne točke potrebno oko 15 minuta. Uz brzinu grijanja/hlađenja od $5\ \text{K/h}$ i navedene pogreške izmjerenih napona, pogreška metode se može procijeniti na približno $0,05\ \mu\text{VK}^{-1}$.

Kod korištenja stacionarne tehnike, što je bio slučaj u ovom radu, mora se koristiti još jedan termometar, tzv. stabilizacijski termometar, koji je smješten bliže velikom grijaču i na kojemu se brže registriraju promjene temperature uslijed promjene struje kroz veliki grijač. Za stabilizacijski termometar koristi se platinski termometar PT-100 (također proizvođača LakeShore).

Temperatura se stabilizira pomoću PID (proporcionalno-integracijsko-derivacijskog) algoritma koji će biti detaljnije prezentiran u poglavlju mjerenja toplinske vodljivosti.

II. C. Mjerenje toplinske vodljivosti

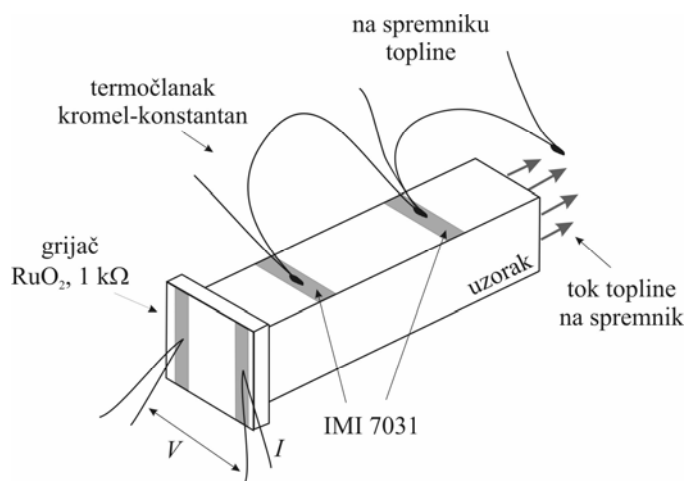
Kada kroz neki materijal protječe toplina, duž njega se stvara temperaturni gradijent; toplinska vodljivost κ je veličina definirana relacijom (2.5):

$$\Phi_Q = \frac{Q}{A} = -\kappa \cdot \nabla T \quad (2.5)$$

gdje je ϕ_Q toplinski tok definiran kao omjer toplinske snage Q i površine poprečnog presjeka A kroz kojega toplina prolazi, a ∇T temperaturni gradijent. Za dobro i precizno mjerenje toplinske vodljivosti potrebno je točno poznavanje toplinske snage koja prolazi uzorkom, a koja se određuje prema metodi kojom se toplinska vodljivost mjeri. Kod *poredbene* metode između izvora topline (grijača) i ispitivanog uzorka nalazi se poredbeni uzorak čije je temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti - poznato. Mjerenjem temperaturnog gradijenta stvorenog protjecanjem topline poredbenim uzorkom može se izračunati toplinska snaga; za nju se pretpostavlja da sva s poredbenog uzorka prijeđe na ispitivani uzorak.

S druge pak strane, u apsolutnoj metodi mjerenja toplinske vodljivosti grijač se stavlja izravno na uzorak; toplinska snaga grijača je jednaka umnošku struje kroz i napona na njemu, $U \cdot I$.

Za dobivanje rezultata ovog rada korišten je uređaju za mjerenje toplinske vodljivosti malih uzoraka, razvijan na Institutu za fiziku u Zagrebu kroz dugi niz godina, a koji koristi apsolutnu metodu određivanja toplinske vodljivosti. Principijelna shema mjerenja (montaže) prikazana je na slici 2.4.



Slika 2.4

Shematski prikaz postava za mjerenje toplinske vodljivosti

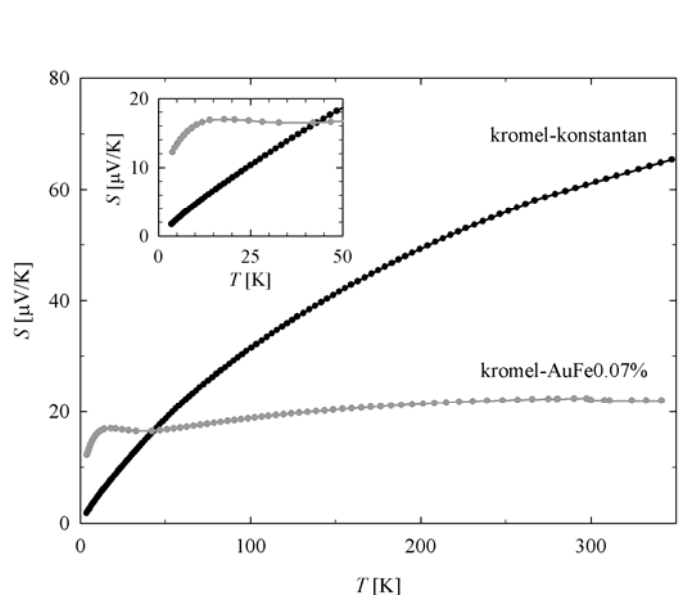
Kao toplinski izvor koristi se grijač-otpornik načinjen od rutenij-oksida RuO₂ (otpora oko 1kΩ na sobnoj temperaturi) lijepljen na uzorak lakom IMI 7031. Drugi kraj uzorka je lakom IMI 7031 zalijepljen na bakreni toplinski spremnik. Za termometriju uzorka koristi se dvostruki diferencijalni termočlanak kromel-konstantan (tipa E) promjera žica od 25μm i njihove duljine od 10 cm. Kromel je legura načinjena od 90% nikla i 10%

kroma, a konstantan legura od 55% bakra i 45% nikla. Dva “tvrda” spojišta termočlanka su lakom IMI 7031 fiksirana na uzorak, a treći na bakreni spremnik topline. Time se, osim temperaturne razlike na uzorku (ΔT), mjeri i razlika temperature između spremnika topline (za kojeg se pretpostavlja da je jednak temperaturi čitavoga kućišta) i hladnijeg kraja uzorka, te se time može odrediti i srednja temperatura uzorka T .

U mjerenju je korišten spomenuti termočlanak kromel-konstantan. Osjetljivost termočlanka S definirana je kao omjer razlike potencijala ΔU i razlike temperatura ΔT između dva njegova “tvrda” spojišta:

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (2.6)$$

Na slici 2.5 su radi usporedbe prikazane osjetljivosti termočlanaka kromel-konstantan i kromel-AuFe0.07% u ovisnosti o temperaturi:



Slika 2.5

Usporedne osjetljivosti termočlanka u ovisnosti o temperaturi

Iznad 40 K osjetljiviji je termočlanak kromel-konstantan; suprotno pak na temperaturi tekućeg helija termočlanak kromel-AuFe0.07% je osjetljiviji oko šest puta. Na temperaturi od oko 8 K tipična vrijednost temperaturnog gradijenta duž uzorka je oko 0,3 K; a to odgovara naponu od $1\mu V$ za termočlanak kromel-konstantan, odnosno $6\mu V$ u slučaju kromel-AuFe0.07%. Dakle, logično je za mjerenja na niskim temperaturama, odabrati osjetljiviji termočlanak. Važno je ispravno procijeniti i odgovarajuće gubitke jer dio topline koja prolazi uzorkom jednim dijelom se gubi i kroz žice termočlanaka. Pri procjeni gubitaka koristimo jednadžbu (2.5) i dobijemo (2.6):

$$Q_{gubici} = \kappa_{term.} \cdot \frac{A_{term.}}{l_{term.}} \cdot \Delta T \quad (2.7)$$

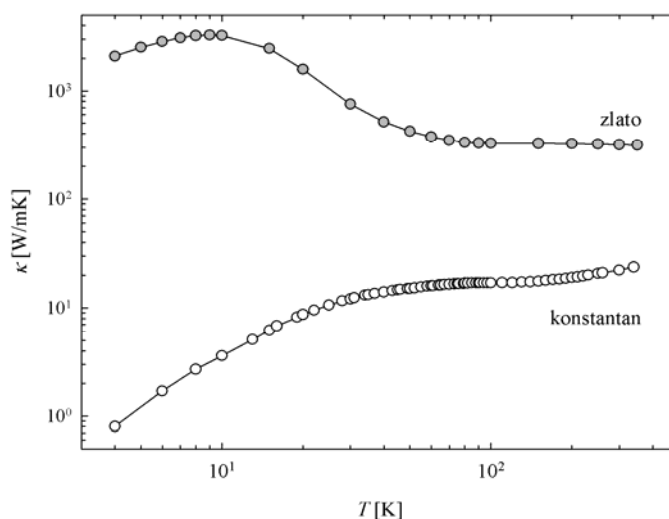
gdje je A_{term} površina poprečnog presjeka žice a l_{term} njena duljina. Tabela IV pokazuje procjenu gubitaka topline preko žica termočlanaka kromel-konstantan (tip E) i kromel-AuFe0.07% na temperaturama od 10 K i 100 K. Pretpostavljen je razmak između spojišta termočlanaka od otprilike 0,2 K, a promjer žica oko 25 μm .

Tabela IV

	$l=5\text{ cm}$		$l=15\text{ cm}$	
	tip E	kromel-AuFe0.07%	tip E	kromel-AuFe0.07%
T=10 K	0,03 μW	25 μW	0,01 μW	8 μW
T=100 K	0,15 μW	3 μW	0,05 μW	1 μW

Tabela IV – proračun gubitaka na termočlancima

Račun je izvršen pomoću relacije (2.7), za duljine žica termočlanaka od 5 i 15 cm i uz pomoć podataka o toplinskoj vodljivosti zlata i konstantana sa slike 2.6:

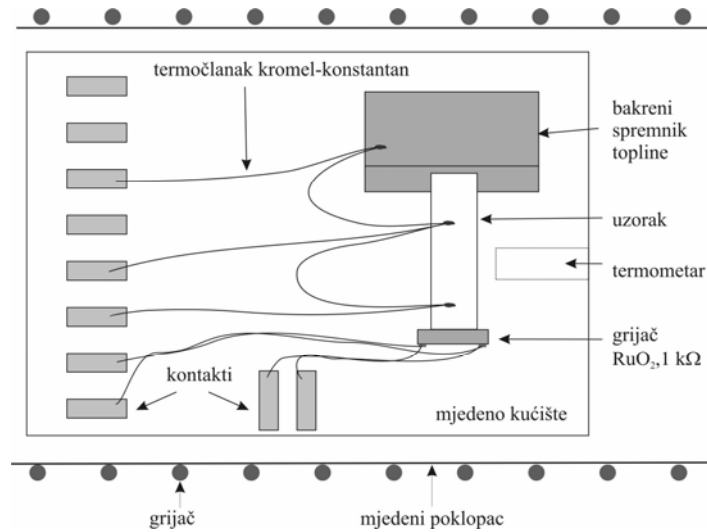


Slika 2.6

Toplinske vodljivosti zlata i konstantana u ovisnosti o temperaturi

Tipične snage koje se stvaraju na grijaču reda su nekoliko stotina mikrovata. Vrijednosti dane u tabeli IV govore da gubici topline u slučaju termočlanaka kromel-konstantan su dva do tri reda veličine manje nego kod termočlanaka kromel-AuFe0.07%, kod kojega, prema ukupnoj toplini, ti gubici znaju narasti i do desetak posto. To bi se moglo smanjiti korištenjem dužih i tanjih žica, ali treba pri tome imati i skučenost prostora u kojem termočlanci trebaju biti smješteni. Zato je, unatoč većoj osjetljivosti termočlanaka kromel-AuFe0.07% na niskim temperaturama (slika 2.6), odabran termočlanak kromel-konstantan s duljinama žica od 10 cm.

Nosač mjernog uzorka shematski je prikazan na slici 2.7. sa svim kontaktima koji su u odličnoj toplinskoj vezi sa spremnikom.



Slika 2.7
Razmještaj eksperimentalnog postava na toplinskom spremniku

Mjedeni poklopac (na kojega je namotan i grijač) ujedno služi i kao štit od toplinskog zračenja. Zračenje topline predstavlja još jedan izvor toplinskih gubitaka; izračena snaga Q_{rad} je, po Stefan-Boltzmannovom zakonu jednaka:

$$Q_{rad} = \tilde{\sigma} \cdot E \cdot A_{\dot{s}tit} \cdot (T^4 - T_{\dot{s}tit}^4) \quad (2.8)$$

gdje je $A_{\dot{s}tit}$ površina štita, E efektivna emisivnost, T temperatura, $T_{\dot{s}tit}$ temperatura štita, a $\tilde{\sigma} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ je Stefan-Boltzmannova konstanta. Svaka ozbiljna analiza mjerenja toplinske vodljivosti mora dati odgovor na probleme zračenja i njihovu procjenu i način uklanjanja. Radi jednostavnosti i uzorak i štit mogu se prikazati kao dva koaksijalna valjka te je efektivna emisivnost E dana relacijom (2.9)^[66]

$$E = \frac{\varepsilon_{\dot{s}tit} \cdot \varepsilon_{uzorak}}{\varepsilon_{uzorak} + \frac{A_{\dot{s}tit}}{A_{uzorak}} \cdot (1 - \varepsilon_{uzorak}) \varepsilon_{\dot{s}tit}} \quad (2.9)$$

gdje su $\varepsilon_{\dot{s}tit}$ i ε_{uzorak} emisivnost štita i uzorka, a $A_{\dot{s}tit}$ i A_{uzorak} jesu njihove površine. Prema Drudeu, ε_{uzorak} možemo izraziti relacijom (2.10):

$$\varepsilon_{uzorak} = 365 \cdot \sqrt{\frac{\rho_{uzorak}}{\lambda_m}} \quad (2.10)$$

gdje je ρ_{uzorak} električna specifična otpornost uzorka, a λ_m valna duljina zračenja za koju je intenzitet najveći i koja se određuje po Wienovu zakonu $\lambda_m T = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$, a na 300 K iznosi $9,7 \mu\text{m}$.

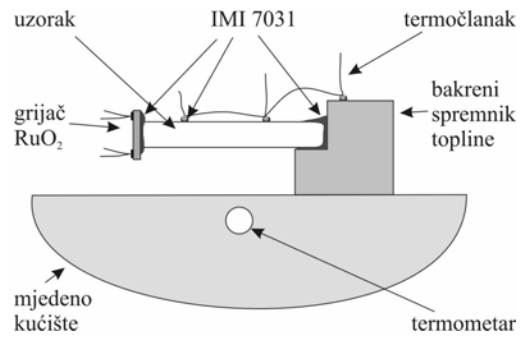
Za električnu otpornost reda $50 \mu\Omega\text{m}$, emisivnost uzorka po Drudeu je reda 0,8. Za emisivnost mjedi, od kojega je načinjen štit, postoje različiti podaci i poprima vrijednosti između 0,04 i 0,6^[67]. Tipične vrijednosti opsega i duljine uzorka su između 2 i 3 mm, pa je A_{uz} tipično između 5 i 10 mm². Opseg štita može se procijeniti na 50 mm, a njegova duljina na 20 mm; dakle, $S_{štita}$ je reda 1000 mm². Uvrštavanjem gornjih vrijednosti u jednadžbu (2.9) dobije se efektivna emisivnost reda 0,03. Na temperaturi kućišta (odnosno štita $T_{štita}$) od 300 K srednja temperatura uzorka T_{uz} je 300,1 K.

Na temelju ovih vrijednosti i jednadžbe (2.8) snaga zračenja, Q_{rad} , na 300 K procijenjena je između 10 i 20 μW . Tipična snaga grijača Q , na uzorku na tim temperaturama je oko 1 mW te je snaga izgubljena zračenjem na temperaturi od 300K između 1 i 2 % ukupne snage. Na nižim temperaturama taj udio opada s četvrtom potencijom temperature (izraz (2.8)) te se može zaključiti da su gubici toplinske snage zbog zračenja praktički zanemarivi.

Može se naravno pretpostaviti da gornje razmatranje sadrži i pogrešku, tj. da gornja procjena nije valjana. Izlaz iz takve situacije je vršenje dva mjerenja na npr. 300 K, jedno u režimu grijanja kad vjerujemo da je štit topliji od spremnika (“vučemo” sistem prema višim temperaturama) i drugo u režimu hlađenja kad je štit nešto hladniji od spremnika. Uz iste geometrijske uvjete možemo čisto eksperimentalno razlučiti “pogreške” koje dolaze radi kondukcije radijacijom, bilo da uzorak bude “pumpan” toplinom toplijeg štita ili da štit kao hladniji odvodi toplinski tok s uzorka. Brojni eksperimenti pokazuju da nema opaženih razlika i prema tome zaključujemo da temperaturna stabilizacija i samo vođenje eksperimenta su doista korektno izvedeni te da su eventualni problemi u vezi s zračenjem - zanemarivi.

Uz spominjanu kondukciju (vođenjem žicama termočlanka) i radijaciju (zračenje), odvođenje topline konvekcijom rezidualnog plina koji okružuje uzorak generira još jedan izvor gubitaka u toplinskom toku kroz uzorak. Zbog toga je potrebno održavati tlak u okolini uzorka što je moguće nižim, a to se postiže pumpanjem. Testovi pokazuju da pri tlakovima manjima od $5 \cdot 10^{-6}$ mbara (tlakomjer je smješten na vrhu turbine crpke) gubici konvekcijskim vođenjem okolnim plinom postaju zanemarivi. Međutim, manji tlak znači i manje efikasno hlađenje prostora s uzorkom uporabom kriogenih tekućina.

Na slici 2.8 je shematski prikazan bokocrt vrha nosača uzorka sa slike 2.7. Uzorak je jednim svojim krajem lakom IMI 7031 zalijepljen na bakreni spremnik topline; i grijač uzorka (RuO_2) i termočlanci su na njega zalijepljeni na isti način. U mjedenom kućištu se nalazi termometar željezo-rodij radi mogućnosti očitavanja apsolutne temperature toplinskog spremnika.



Slika 2.8

Bokocrt nosača prikazanog na slici 2.7

Naročita pozornost usmjerena je na izvedbu temperaturne stabilizacije sistema mjerenja obzirom da sam sustav mora biti temperaturno stabiliziran u najvećoj mogućoj mjeri kako bi pri akviziciji podataka bili sigurni u podatke o temperaturnom gradijentu duž uzorka.

II. D. Temperaturna stabilizacija metoda mjerenja

Sve nabrojane metode nisu jednako osjetljive na stabilnost temperature nosača u trenutku akvizicije podataka. Mjerenja transporta topline i termostruje pokazuju veliku zavisnost o načinu vođenju mjerenja, napose temperaturnoj stabilizaciju cijelog toplinskog izvora.

Temperatura mjernog postava stabilizira se proporcionalno-integracijsko-derivacijskim (PID) algoritmom kojim se snaga $P_{grijač}$ kroz grijač vrha nosača (prikazanog npr. na slici 2.7) računa empirijskom formulom (2.11):

$$P_{grijač} = P \cdot \left[(T_0 - T) + I \cdot \int (T_0 - T) dt + D \cdot \frac{d}{dt} \cdot (T_0 - T) \right] \quad (2.11)$$

T_0 označava željenu temperaturu sustava, a T trenutnu temperaturu sustava. Konstante P , I i D ovise o priličnom broju parametara (mase sustava, specifičnog toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti dovodnih žica i nosača, tlaka rezidualnih plinova, ...) te je najsretnije iste odrediti empirijski i promatrati stabilizaciju sustava u vremenu.

Ukoliko je povratna veza sustav (grijan grijačem) \Leftrightarrow hladna okolina (hlađena utekućim plinom) prevelika - sustav oscilira, ukoliko je preslaba - sustav se stabilizira na nižoj temperaturi od željene.

Tijek mjerenja za metode toplinske vodljivosti i termostruje je slijedeći. Cijeli sustav je smješten u međuprostor koji se ispumpava rotacijskom crpkom i u kojeg se, po potrebi, upušta plinoviti helij kao izmjenjivač topline čime se pospješuje hlađenje.

Kad se sustav ohladi na približno 70 K počinje se s transferom tekućeg helija kao krio-tekućine. U već spominjani međuprostor dodaje se plinovit helij (reda desetak cm^3) i cijeli se sustav ohladi na približno 7,5K kroz 1-1,5 sat.

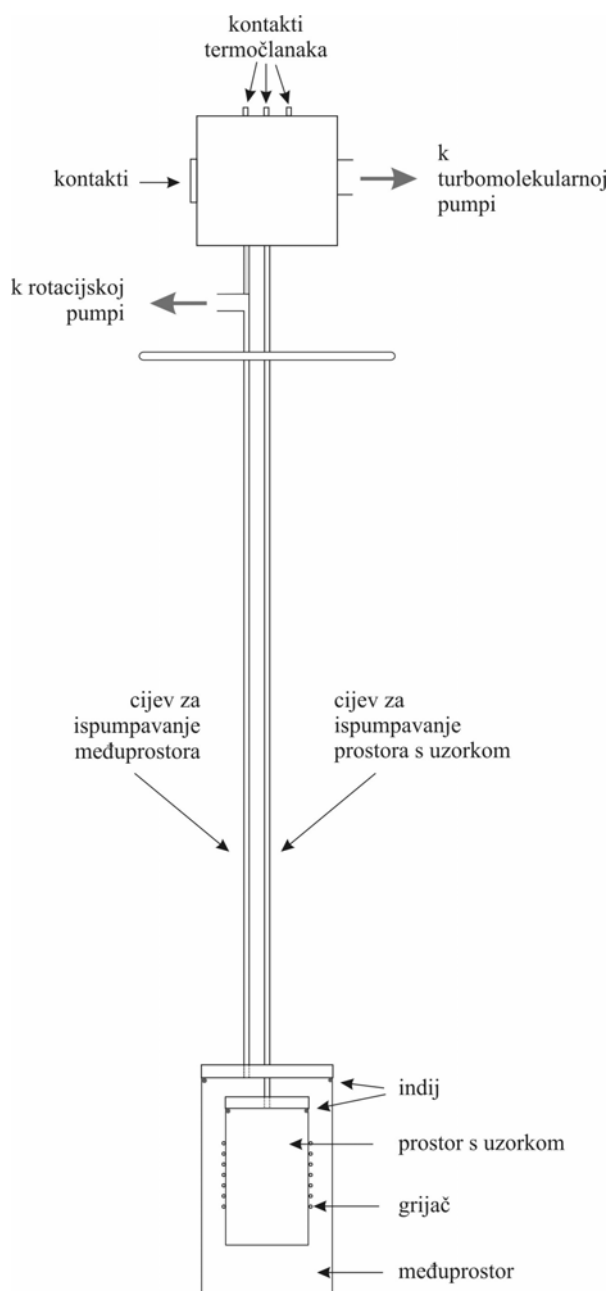
Nakon dostignute najniže temperature koja je određena konstrukcijom nosača odnosno toplinskim kontaktom (izolacijom) sa sobnom temperaturom dobivaju se uvjeti za vršenje mjerenja na niskim temperaturama.

Sustav se počinje zagrijavati uz pomoć PID-stabilizacije. Treba spomenuti da su PID parametri na temperaturama do 30 K vrlo promjenjivi jer i toplinski kapacitet C_p mjedi varira. Nakon 35 K, pa naviše, PID parametri se mogu uzeti kao konstantni.

Kompletno praćenje stanja sustava mjerenja vrši se kompjutorskom akvizicijom podataka s instrumenata koji mjerene veličine pretvaraju u napone (ili baš mjere napone) pa analogno/digitalnom pretvorbom mjerenu veličinu pretvaraju u digitalni zapis (vidjeti shemu na slici 2.3).

Digitalni zapis omogućava provjere uvjeta mjerenja posebice da bi se otklonile sumnje u pogledu reproducibiliteta mjerenih podataka, napose veličina koje u mnogome mogu ukazati na sistematske pogreške (npr. tlak rezidualnog plina u području uzorka), ili kvarove samog uređaja.

Slika 2.9. prikazuje konstrukciju nosača i komora za mjerenje toplinske vodljivosti. Može se uočiti da su brtvljena izvedena u metal-metal varijanti (indijem) što omogućava vrlo sigurno brtvljenje i pouzdan rad u širokom temperaturnom opsegu.



Slika 2.9
Konstrukcija nosača uzorka i pripadajućih komora

III. TEORIJSKA RAZMATRANJA

III. A. Elektronski transport naboja i topline, njihova veza, i definicija termostruje

U kristalnim strukturama elektroni svojim prolaskom kroz strukturu nose i naboj i toplinu. Opis transporta naboja i topline vršimo definiranjem vektora struje naboja \mathbf{j} i toplinske struje \mathbf{j}^q . U formalizmu relaksacijskih vremena možemo te struje pisati kao:^[56]

$$\mathbf{j} = \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{j}^q = \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int (E_n(\mathbf{k}) - \mu) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.2)$$

gdje n označava vrpcu, \mathbf{k} valni vektor, \mathbf{v} vektor brzine elektrona, a $g_n(\mathbf{k})$ je neravnotežna funkcija raspodjele elektronskih stanja koja se u poluklasičnoj aproksimaciji može napisati (3.3):

$$g_n(\mathbf{k}) = f_{FD}(\mathbf{k}) + \tau(\mathbf{k}) \cdot \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{F}} \right) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left(-e\mathbf{F} + \frac{E(\mathbf{k}) - \mu}{T} \cdot (-\nabla T) \right) \quad (3.3)$$

U izrazu (3.3) f_{FD} označava Fermi-Diracovu funkciju raspodjele, $\tau(\mathbf{k})$ vrijeme koje elektron provede između dva sudara, $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ vektor brzine elektrona, μ kemijski potencijal, a normalizirano električno polje \mathbf{F} definirano je zbrojem električnog polja \mathbf{E} i gradijenta kemijskog potencijala μ :

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{1}{e} \nabla \mu \quad (3.4)$$

Temeljem gornjih izraza, uobičajeno je iste izraze pisati kao *jednadžbe transporta* (5.5):

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= L^{11} \mathbf{F} + L^{12} (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q &= L^{21} \mathbf{F} + L^{22} (-\nabla T) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Istom problemu se može prići termodinamički - razmatranjem Velikokanonskog ansambla čija je entropija S funkcija energije i broja čestica $S=S(E,N)$, te je moguće pokazati vezu između struje čestica i struje energije s varijacijama kemijskog potencijala μ i temperature T preko transportnih koeficijenata L^{ij} .

Koeficijenti L^{ij} koji povezuju struje (3.5) s normaliziranim poljem i temperaturnim gradijentom dani su izrazom (3.6):

$$\begin{aligned}
L^{11} &= \mathbf{L}^{(0)} \\
L^{21} &= T \cdot L^{12} = -\frac{1}{e} \cdot \mathbf{L}^{(1)} \\
L^{22} &= \frac{1}{e^2 T} \cdot \mathbf{L}^{(0)}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

s definicijom $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ kao u (3.7):

$$\mathbf{L}^{(\alpha)} = e^2 \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) (E_n(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha g_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \tag{3.7}$$

Koeficijentima L^{ij} definiramo električnu vodljivost σ , termoelektričnu struju S i elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_{el} . Ako u promatranom sustavu nema temperaturnog gradijenta ∇T i gradijenta kemijskog potencijala $\nabla \mu$, iz prve relacije (3.5) proizlazi $\mathbf{j} = L^{11} \cdot \mathbf{E}$, te prema tome identificiramo L^{11} kao električnu vodljivost σ . Kad se uspostavi gradijent temperature ∇T nad promatranim sustavom, uz uvjet da nema protjecanja električne struje i promjene kemijskog potencijala ($\mathbf{j} = 0$ i $\nabla \mu = 0$), iz prije spomenute relacije dobivamo:

$$\mathbf{E} = \frac{L^{12}}{L^{11}} \cdot \nabla T = def. = S \cdot \nabla T \tag{3.8}$$

i vidimo da omjer koeficijenata L^{12} i L^{22} je $S = L^{12}/L^{22}$ - definicija termostruje. Sa druge pak strane, za \mathbf{j}^q iz (3.5) uz uvjete $\mathbf{j} = 0$ i $\nabla \mu = 0$ dobivamo:

$$\mathbf{j}^q = \left(L^{22} - \frac{L^{12} \cdot L^{21}}{L^{11}} \right) \cdot (-\nabla T) = def. = \kappa_{el} \cdot (-\nabla T) \tag{3.9}$$

Drugi pribrojnik u zagradi (3.9) je puno manji od prvog radi množitelja koji je proporcionalan s $(k_B T/E_F)^2$ te se prema prvom članu može zanemariti. Za koeficijent L^{22} se Somerfeldovim razvojem može pokazati da vrijedi:

$$L^{22} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} \sigma \tag{5.10}$$

Usporedbom (3.9) i (3.10), uz zanemarivanje drugog pribrojnika, dobivamo Wiedemann-Franzov zakon koji povezuje električnu i toplinsku vodljivost elektrona:

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} \cdot T \sigma \tag{3.11}$$

Konstantu linearne veze nazivamo Lorentzovim brojem L_0 :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}/\Omega\text{K}^2 \quad (3.12)$$

Linearna veza električne i toplinske vodljivosti vrijedi sve dok je raspršenje elektrona elastično. Tome je udovoljeno na niskim i na visokim temperaturama. Na niskim temperaturama dominantan izvor raspršenja elektrona čine elastična raspršenja na nečistoćama, broj fonona je malen. Na visokim temperaturama elektroni se raspršuju na fononima koji već jesu u Dulong-Petitovu režimu u kojem je teško dalje predati energiju samoj rešetki, a štoviše promjena u energiji svakog od elektrona pri raspršenju na ionu je (aproksimativno gledano) mala u usporedbi s $k_B T$ pa takvo raspršenje elektrona možemo smatrati elastičnim.

Ukoliko pak imamo neelastična raspršenja, dio energije elektrona predaje se sustavu, a naboj pak ne, čime se gubi linearna veza u prijenosu i često takvu situaciju opisujemo efektivnim Lorentzovim brojem:

$$\kappa_{el} = L_{eff} \cdot T\sigma \quad (3.13)$$

Omjer L_{eff}/L_0 daje informaciju o dominantnim oblicima elektronskog transporta u kristalima, dok je Wiedemann-Franzovov zakon nužan radi procjene elektronskog doprinosa vođenju topline u materijalima.

III. B. Električni transport karakterističan za lokalizirana elektronska stanja

Transportna svojstva materijala uvelike su određena, osim samim sastavom, i geometrijskim rasporedom konstituenata koji formiraju materijal. Elektronska valna funkcija $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ u strukturama koje su periodičke zadovoljavaju Blochov teorem, odnosno mogu se prikazati umnoškom ravnog vala $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ i periodičke funkcije $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s periodom jednakim periodu rešetke. Gustoća vjerojatnosti dana tom valnom funkcijom odgovora elektronskim stanjima delokaliziranim duž periodičke strukture. Kod struktura koje nisu periodičke Blochova stanja kao takva nije moguće definirati i možemo naslutiti da su elektronska stanja prostorno lokalizirana.

Ako promatramo izolator s velikim stupnjem nereda u svojoj strukturi (npr. staklo) možemo zamisliti elektrone sve u jednočestičnim lokaliziranim stanjima. Na konačnim temperaturama moguće je da fononi rešetke pobude elektrone na način da ti elektroni preskoče u susjedno lokalizirano stanje. Kroz sekvencu takvih skokova počinju voditi struju. Za pretpostaviti je da će elektroni skočiti samo u najbliže susjedno stanje obzirom da je matrični element daljeg stanja (radi preklapanja) eksponencijalno manji s obzirom na udaljenost. No stanje koje je dalje može biti bliskije po energiji pa stoga eksponencijalno (u temperaturi) lakše dohvatljivo. Kompeticija ta dva efekta vodi na tzv. *hopping* vođenje električne struje.

Pretpostavimo da elektron iz lokaliziranog stanja ψ preskoči udaljenost od R . Broj dostupnih stanja po jedinici energije unutar udaljenosti R je $4\pi R^3/3$. Ako N_F predstavlja gustoću stanja na Fermijevoj energiji, tada tipična najmanja energijska razlika W između osnovnog stanja ψ i stanja udaljenog za R je dana izrazom (3.14):

$$W(R) \equiv \frac{3}{4\pi N_F R^3} \quad (3.14)$$

Vodljivost povezana s takvim *hopping* procesima ovisi o kvadratu matričnog elementa preklapanja ta dva stanja, koji uzimamo da opada eksponencijalno kao $e^{-2\alpha\bar{R}}$ gdje je $\bar{R} = 3R/4$ srednja udaljenost preskakanja. Vjerojatnost da elektron bude termički pobuđen aktivacijskom energijom dovoljnom za skok prema Boltzmanovoj distribuciji proporcionalna je $e^{-\beta W(R)}$ gdje je $\beta = 1/k_B T$. Ranije spomenuta kompeticija u mehanizmu *hopping* vođenja prema tome vodi na izraz (3.15):

$$\sigma_{hopp} \propto e^{-2\alpha\bar{R} - \beta W(R)} \quad (3.15)$$

Faktor proporcionalnosti sadrži različite ovisnosti o R koje ovdje zanemarujemo; primjerice faktor bi trebao sadržavati činjenicu da veća dužina skoka R ima za posljedicu veći doprinos struji.

Razmatranom elektronu u stanju ψ dostupno je mnogo stanja u koja može skočiti. Elektron može npr. preskočiti malu udaljenost s velikim matričnim elementom preklapanja i velikom aktivacijskom energijom, ili npr. može preskočiti veliku udaljenost (mali matrični element) i “naći” stanje s malom aktivacijskom energijom. Optimalni

procesi preskakanja su zasigurno oni koji minimiziraju eksponent u izrazu (3.15) i iz kojeg možemo ocijeniti optimalnu dužinu “skoka” R_{opt} :

$$-2\alpha - \beta \frac{dW}{dR} = 0 \quad (3.16)$$

gdje uz upotrebu (3.14) nalazimo (3.17):

$$R_{opt} = \left(\frac{3}{2\pi\alpha N_F T} \right)^{1/4} \quad (3.17)$$

Posljedica toga je temperaturno ponašanje člana $e^{-\beta W(R)}$ kao $e^{-(T_0/T)^{1/4}}$ i izraz za vođenje (3.15) prelazi u (3.18):

$$\sigma_{hopp} = \sigma_0(T) e^{-(T_0/T)^{1/4}} \quad (3.18)$$

gdje je $\sigma_0(T)$ relativno slabo ovisna o T (u usporedbi s eksponentom 3.18) i predstavlja eksponencijalnu funkciju oblika T^{ν} . Električni DC transport opisan izrazom (3.18) definitivno pokazuje NTC karakter za otpornost $\rho(T) = 1/\sigma(T)$.

Za kvazikristalne strukture (npr. ikozaedarskog tipa) radi hijerarhijske uredenosti može se pokazati da su elektroni lokalizirani na strukture Mackayeva tipa, što ponovo vodi na NTC karakter otpornosti $\rho(T) \propto T^{-1/2}$ [11].

Rezultati lokalizacije u suprotnosti su s razmatranjima otpornosti za delokalizirana elektronska stanja periodičke rešetke (npr. za vrlo čiste metale) gdje se računom može pokazati da na niskim temperaturama ($k_B T \ll \hbar\omega_D$) vrijedi PCT izraz za otpornost (3.18)^[68]:

$$\rho(T) = c + aT^2 + bT^5 \quad (3.18)$$

gdje konstanta c opisuje rezidualnu otpornost radi nečistoća, kvadratni član a je posljedica elektron-elektron interakcije, a član b proporcionalan s T^5 elektron-fonon interakcije. Na visokim temperaturama $k_B T \gg \hbar\omega_D$ vrijedi PTC izraz za otpornost (3.19)^[68]:

$$\rho(T) = AT \quad (3.19)$$

gdje linearan član “vuče” porijeklo dominantnog raspršenja vodljivih elektrona na fononima.

III. C. Princip modeliranja termoelektričnih efekata

Za modeliranje linearnih termoelektričnih efekata pogodno je iskoristiti Kubo-Grenwoodov izraz za DC vodljivost sustava dobivenog iz razmatranja primjene vanjskog električnog polja frekvencije ω na elektronski plin. U limesu $\omega \rightarrow 0$ može se pokazati da vrijedi relacija (3.20):

$$\sigma(T) = \int dE \hat{\sigma}(E) \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) \quad (3.20)$$

gdje je $\mu(T)$ kemijski potencijal, $f(E, \mu, T)$ je Fermi-Diracova raspodjela, a $\hat{\sigma}(E)$ je spektralna vodljivost. Spektralna vodljivost je jedina veličina izraza (3.20) koja ovisi o materijalu:

$$\hat{\sigma}(E) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{Vm_e} |I_E|_{sr}^2 [D(E)]^2 \quad (3.21)$$

V je atomski volumen, m_e masa elektrona, $D(E)$ gustoća stanja i I_E matricni element dan izrazom (3.22):

$$I_E = \int \psi_l^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_{l'} d^3x \quad (3.22)$$

Valne funkcije ψ_l i $\psi_{l'}$ su energije E , a oznaka "sr" u (3.21) označava usrednjenje preko svih stanja l i l' s energijom E .

Daljnjom aproksimacijom (Chester-Thellung-Kubo-Grenwood aproksimacijom) koja predpostavlja: da se elektroni elastično raspršuju na statičkim nečistoćama ili na fononima, te da se gibaju jedan nezavisno od drugog; cjelokupna termoelektrična svojstva opisana kinetičkim koeficijentima L_{ij} (usporedi (3.6) i (3.7)) jednostavno zapisujemo kao:

$$\begin{aligned} L_{ij} &= (-1)^{i+j} \int_{-\infty}^{\infty} A(E) [E - \mu(T)]^{i+j-2} \cdot \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) dE \\ \sigma &= L_{11} \\ \kappa &= \frac{L_{22}L_{11} - L_{21}L_{12}}{e^2 T L_{22}} \\ S &= \frac{L_{22}}{|e| T L_{11}} \\ L_0 &= \frac{L_{22}L_{11} - L_{21}L_{12}}{(k_B T L_{11})^2} \end{aligned} \quad (3.23)$$

gdje je $A(E)$ funkcija ovisi isključivo o sustavu i istu identificiramo s $\hat{\sigma}(E)$, a L_0 s prije spominjanim Lorentzovim brojem. Uvidom u (3.23) uočavamo eksplicitnu ovisnost o temperaturi T u koeficijentima L_{ij} u veličinama $f(E, \mu, T)$ i $\mu(T)$. Ako poznamo $\mu(T)$ tada je jednostavno odrediti L_{ij} . Uobičajeno je $\mu(T)$ određivati

na način da ukupni broj stanja n bude sačuvan. Za bilo koji skup neinteragirajućig čestica, n određujemo iz izraza (3.24):

$$n(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) f(E, \mu, T) dE \quad (3.24)$$

gdje je $D(E)$ gustoća stanja po jedinici volumena dobivena npr. računom *ab initio*^[npr. 39].

Uz pomoć relacija (3.20)-(3.24) moguće je iterativni numeričkim postupcima^[69] reproducirati ponašanja makroskopskih termoelektričnih veličina iz (3.23) s više ili manje uspjeha već prema primijenjenom modelu “ulazne” spektralne vodljivosti ili pak gustoće stanja po jedinici volumena.

III. D. Toplinska vodljivost rešetke

Dominantni kanal toplinske vodljivosti rešetke je onaj od uobičajenog titranja atoma u rešetki koji znamo opisati fononima (fononska toplinska vodljivost). Ukupna toplina \mathbf{Q} koja se prenosi fononskim kanalom vođenja jednaka je zbroju doprinosa vođenja po svim modovima n i valnim vektorima \mathbf{q} fonona, pa pišemo:

$$\mathbf{Q} = \sum_{n,\mathbf{q}} f_n(\mathbf{q}) \cdot \hbar\omega_n(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{q}) \quad (3.25)$$

gdje $f_n(\mathbf{q})$ označava neravnotežnu funkciju raspodjele fonona, $\hbar\omega_n(\mathbf{q})$ energiju fonona, a $\mathbf{v}_n(\mathbf{q})$ odgovarajuću fononsku brzinu. Izraz (3.25) možemo svesti na jednostavniji oblik pomoću Boltzmannove jednadžbe i aproksimacije vremena relaksacije. Boltzmanov uvjet pretpostavlja da se promjena neravnotežne funkcije raspodjele u vremenu radi raspršenja čestica kompenzira njihovim strujanjem, što zapisujemo:

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t}\right)_{struja} + \left(\frac{\partial f_n}{\partial t}\right)_{rasp} = 0 \quad (3.26)$$

Aproksimacijom vremena raspršenja definiramo karakteristično vrijeme raspršenja τ kao vrijeme koje čestica provede između dva sudara, te pretpostavljamo da je odmak od ravnotežne raspodjele (za fonone Bose-Einsteinove funkcije f_{BE}) – linearan i karakteriziran s τ .

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t}\right)_{rasp} = \frac{f_{BE} - f_n}{\tau} \quad (3.27)$$

Kako je fononska toplinska vodljivost dana s:

$$\mathbf{Q} = -\kappa_{fon} \cdot \nabla T \quad (3.28)$$

dobivamo:

$$\kappa_{fon} = \frac{1}{3} \sum_{n,\mathbf{q}} \hbar\omega_n(\mathbf{q}) \cdot (v_n^{\parallel}(\mathbf{q}))^2 \tau_n(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial f_{BE}}{\partial T}\right) \quad (3.29)$$

gdje v_n^{\parallel} predstavlja brzinu fonona u smjeru temperaturnog gradijenta. Zbrajanje po valnim vektorima \mathbf{q} možemo zamijeniti integralom po frekvencijama ω , čime izraz (3.29) postaje:

$$\kappa_{fon} = \frac{1}{3} \sum_n \int_0^{\omega_{max}} \hbar\omega_n(\mathbf{q}) \cdot (v_n^{\parallel}(\mathbf{q}))^2 \tau_n(\mathbf{q}) g(\omega_n(\mathbf{q})) \left(\frac{\partial f_{BE}}{\partial T}\right) d\omega_n \quad (3.30)$$

gdje $g(\omega_n(\mathbf{q}))$ predstavlja funkciju gustoće fononskih stanja. Ako iskoristimo Debyeov model linearne ovisnosti ω o valnom vektoru \mathbf{q} i napišemo $\omega = \bar{v} \cdot q$ i uz pretpostavku da samo jedna vrpca sudjeluje u vođenju topline, izraz (3.30) reduciramo na:

$$\kappa_{fon} = \frac{k_B}{2\pi^2\bar{v}} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta/T} \tau(x) \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.31)$$

U izrazu (3.31) x ima ulogu bezdimenzionalnog parametra $x = \hbar\omega/k_B T$, a θ je Debyeova temperatura. Relaksacijsko vrijeme $\tau(x)$ u sebi sadrži informacije o fononskim procesima raspršenja i ima značenje vremena između dva raspršenja fonona. Ako se radi o međusobno nezavisnim procesima raspršenja karakteriziranih s različitim $\tau_i(x)$, ukupno vrijeme relaksacije $\tau(x)$ može se izračunati primjenom Matthiessenovog pravila (3.32):

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (3.32)$$

Kako Debyeovim modelom možemo definirati i specifični toplinski kapacitet fonona C_{fon} prepisujemo (3.31) s uključenim C_{fon} :

$$\kappa_{fon} = \frac{\bar{v}^2}{3} \int_0^{\theta/T} \tau(x) \cdot C_{fon}(x) dx = \frac{\bar{v}}{3} \int_0^{\theta/T} l(x) \cdot C_{fon}(x) dx \quad (3.33)$$

uz $l(x)$ kao srednjim slobodnim fononskim putom. Osim na vrlo niskim temperaturama (obično ispod 10 K), kao glavni mehanizam fononskog raspršenja prisutno je fonon-fonon međudjelovanje.

Uobičajeno je promatrati ovisnost o temperaturi u dvije karakteristične granice: $T \gg \theta$ i $T \ll \theta$. Na temperaturama koje su puno veće od karakteristične Debyeove temperature ($T \gg \theta$) funkcija raspodjele se pojednostavljuje i glasi^[56]:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (3.34)$$

Vrijeme relaksacije fonona je obrnuto proporcionalno njihovom broju, a obzirom da je toplinski kapacitet fononskog sustava u režimu $C_{fon} = \text{konstanta}$, može se pokazati da je fononska toplinska vodljivost proporcionalna sa T^{-1} . Točnije proveden račun daje ovisnost T^{-n} gdje je vrijednost za n između 1 i 2.

U fonon-fonon interakciji glavnu ulogu u vođenju topline imaju tzv. *umklapp* procesi raspršenja kod kojih za fononske valne vektore vrijedi relacija očuvanja:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}'_1 + \mathbf{q}'_2 + \mathbf{Q} \quad (3.35)$$

gdje su crtano označeni valni vektori nakon sudara, a \mathbf{Q} je valni vektor recipročne rešetke. Obzirom da se za ($T \ll \theta$) može pisati^[56]:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{\frac{\theta}{T} - 1} \approx e^{-\theta/T} \quad (3.36)$$

rezultat (3.36) vodi na $\tau \propto e^{-\theta/T}$ što konačno daje toplinsku vodljivost oblika $\kappa_{fon} \propto e^{\theta/T}$. Rigoroznije provedenim računom za toplinsku vodljivost u spomenutom režimu ($T \ll \theta$) može se pokazati da vrijedi:

$$\kappa_{umklapp} \propto \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 e^{\theta/\alpha T} \quad (3.37)$$

gdje je α broj između 1 i 2 i ovisi o detaljima strukture Brillouinove zone te disperzivnoj fononskoj relaciji u blizini iste zone.

Iz (3.36) se vidi da se daljim snižavanjem temperature smanjuje i broj fonona. Njihov slobodni put se povećava, broj *umklapp* procesa se smanjuje i isti prestaju na niskim temperaturama biti dominantni.

Snižavanjem temperature dominantni mehanizmi fononskog vođenja topline postaju procesi raspršenja fonona na nečistoćama ili zidovima uzorka. Ta granica naziva se Casimirova granica. Relaksacijsko vrijeme τ_{Cas} može se izraziti preko srednje brzine zvuka \bar{v} i srednjeg slobodnog puta l :

$$\tau_{Cas} = \frac{l}{\bar{v}} \quad (3.38)$$

Ako (3.38) uvrstimo u Debyeov model toplinske vodljivosti (3.31) dobijemo za toplinsku vodljivost rešetke u Casimirovoj granici proporcionalnost s T^3 :

$$\kappa_{Cas} = \frac{2}{15} \frac{k_B^4 \pi^2}{\hbar^3} \frac{l}{\bar{v}^2} T^3 \quad (3.39)$$

Također na ovom mjestu treba spomenuti i druge (d)efekte koji mogu dodatno raspršiti fonone. Takav mehanizam koji je u ovom radu intenzivno korišten je raspršenje na defektima u slaganju.

Ako primjerice postoji određena linearna gustoća pogrešaka u slaganju, događa se pojačano raspršenje fonona na tim pogreškama. U formalizmu relaksacijskih vremena može se pokazati da vrijedi (3.40)^[52]:

$$\tau_{sf}^{-1} = \frac{7}{10} \cdot \frac{a^2}{\bar{v}} \cdot \gamma^2 \omega^2 N_s \quad (3.40)$$

gdje a definira konstantu rešetke, \bar{v} srednju brzinu zvuka, γ Grünsenov parametar ^[56], a N_s linearnu gustoću defekata slaganja.

Određivanje vrijednosti uz ω^2 iz rezultata prilagodbe, uz fiksiranje Grünsenovog parametar i drugih poznatih veličina kao što su \bar{v} i a omogućuje determiniranje linearne gustoće defekata slaganja koji se indirektno može dovesti u vezu sa strukturnim mjerenjima.

III. E. Fenomenološki pristup određivanju oblika relaksacijskih vremena raspršenja fonona

Kod materijala kompleksnih struktura pojmove “struktura” i “rešetka” treba shvatiti uvjetno. U njima su egzaktni računi teško provedivi. Neki autori^[53] nalaze da fononske procese vođenja u okviru Debyevega modelu najbolje opisuju fenomenološki *umklapp* procesi čije relaksacijsko vrijeme možemo pisati^[53]:

$$\tau_{fu}^{-1} \propto \omega^3 T \quad (3.41)$$

a uz uvođenje bezdimenzionalnog parametra $x = \hbar\omega / k_B T$ izraz (3.41) se reducira na:

$$\tau_{fu}^{-1} \propto x^3 T^4 \quad (3.42)$$

Relacija (3.42) uvrštena u (3.31) daje za ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi – T^1 . Treba imati na umu da model (3.31) ne uključuje disperziju fononskog spektra, te je stoga razumno pretpostaviti mogućnost dobre fenomenološke reprodukcije umklapp procesa slijedećim izrazom za relaksacijska vremena (3.43):

$$\tau_{fu}^{-1} \propto x^\alpha T^4 \quad (3.43)$$

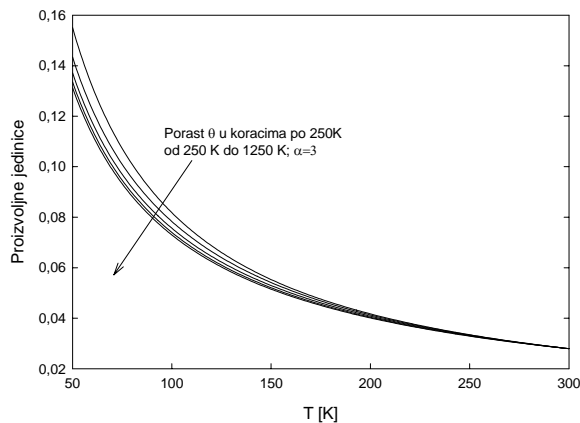
gdje veličina α je eksponent za koji očekujemo da ima vrijednosti oko 3. Uvrstimo (3.43) u (3.31) i ako konstantu proporcionalnosti uzmemo da je jednaka 1 dobijemo izraz (3.44) pogodan za analitičko razmatranje ponašanja funkcije toplinske vodljivosti fenomenoloških umklapp procesa u okviru Debyevega modela:

$$U(T, \theta, \alpha) = T^{-1} \int_0^{\theta/T} \frac{x^{4-\alpha} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.44)$$

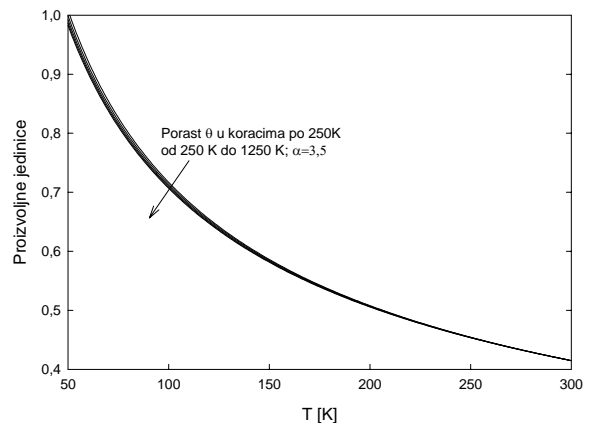
Kritična vrijednost izraza (3.44) je za $\alpha=4$.

Na slici (3.1) prikazano je ponašanje funkcije U koja reproducira vođenje topline za vrijednosti eksponenta izraza (3.43) $\alpha = \{3; 3,5; 3,9\}$ i vrijednosti Debyeve temperature $\theta = \{250 \text{ K}, 500 \text{ K}, 750 \text{ K}, 1000 \text{ K}, 1250 \text{ K}\}$.

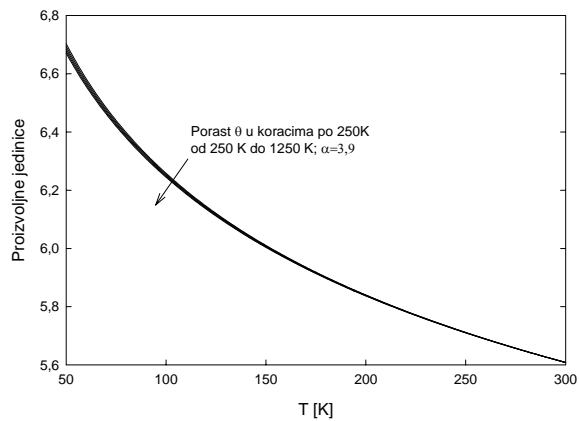
Vrijednosti tako dobivene funkcije U skalirane su na način da za $T=300\text{K}$ imaju isti iznos za definirani α i sve vrijednosti θ .



Slika 3.1a



Slika 3.1b



Slika 3.1c

$$U(T, \theta, \alpha) = T^{-1} \int_0^{\theta/T} \frac{x^{4-\alpha} e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Slike 3.1 – skalirana toplinska vodljivost $U(T)$ na $T=300K$ za fenomenološki prikaz Umklapp procesa toplinskog vođenja s promjenjivim parametrom $\alpha=3$; $\alpha=3,5$ i $\alpha=3,9$ (slike 3.1a, 3.1b i 3.1c) i različitim vrijednostima $\theta=250K$; $500K$; $750K$; $1000K$ i $1250K$

Uočava se generalno ponašanje koje se očituje u monotonom padu vrijednosti, kao što je to uostalom slučaj za vođenje *umklapp* kanala za dobro definirane kristalne strukture. Omjeri vodljivosti na 50K i 300K za svaki od α jesu: $U_{\alpha=3}(50K)/U_{\alpha=3}(300K) \approx 6$; $U_{\alpha=3,5}(50K)/U_{\alpha=3,5}(300K) \approx 2,5$ i $U_{\alpha=3,9}(50K)/U_{\alpha=3,9}(300K) \approx 1,2$. Uočava se manje raspršenje modela s obzirom na vrijednosti θ ukoliko je parametar u α veći.

Doseg gore opisanog modela je razmjerno ograničen. Treba naglasiti problem nemogućnosti jednostavnog povezivanja konstanti koje odredimo postupkom prilagodbe rezultatima mjerenja s drugim (npr. strukturnim) parametrima mjerenih sustava.

III. F. Toplinski transport lokaliziranih titrajnih modova

Priroda prije opaženih lokaliziranih titrajnih modova kod hijerarhijski uređenih struktura kao i kod lokaliziranih titrajnih modova amorfni struktura znatnije modificiraju ponašanje toplinske vodljivosti.

Lokalizirana stanja titranja koje u amorfni strukturama zovemo “fraktoni” u a kvazikristalima “klastroni” po sebi ne doprinose toplinskoj vodljivosti radi svoje lokalne pojave. No, važno je uočiti da njihovo međudjelovanje s fononima rezultira propagacijom takvih pobuđenja s jednog dijela rešetke na drugo

Primijećeno je da amorfni materijali, kao i kvazikristali,^[31] posjeduju znatnije povećanje u toplinskoj vodljivosti na temperaturama iznad 100 K radi doprinosa lokaliziranih stanja titranja koja preskaču s jednog na drugo mjesto (eng. *hopping*) otvarajući takvom svojom komunikacijom kroz materijal novi kanal vođenja topline.

Doprinos fraktona toplinskoj vodljivosti proporcionalan je temperaturi i eksperimentalno potvrđen^[70]. S druge pak strane, u kvazikristalnih struktura doprinos lokaliziranih titrajnih stanja vođenju topline (prema teorijskim razmatranjima^[71]) proporcionalan je s $T^{1.5}$.

Obzirom da je u ovom radu riječ o CMA strukturama zgodno je napraviti analizu toplinske vodljivosti nekog općenitog lokaliziranog titranja. Iz osnovne relacije za toplinsku vodljivost:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau \quad (3.45)$$

uz standardnu supstituciju:

$$v = l / \tau \quad (3.46)$$

prelazi u:

$$\kappa_H = \frac{1}{3} C_H l^2 \tau_H^{-1} \quad (3.47)$$

gdje je κ_H doprinos toplinskoj vodljivosti lokaliziranog titranja, C_H je specifični toplinski kapacitet lokaliziranog titranja, l je udaljenost koju “preskoči” pobuđeno lokalizirano titranje, a $1/\tau_H$ je frekvencija preskakivanja.

Dva “čvora” rešetke koja izvide lokalizirano titranje međusobno su udaljena. Potencijalna barijera priječi komunikaciju takvih titranja kroz rešetku. Formalno možemo povezati preklapanje valnih funkcija ψ lokaliziranih titranja na udaljenosti l i energetske barijere ΔE nužne za “hopping” prema relaciji^[72] (3.48):

$$\tau_H^{-1} = |\psi(l)|^2 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (3.48)$$

Specifični toplinski kapacitet C_{hopp} potreban za izračunavanje toplinske vodljivosti uključuje doprinose fonona i lokaliziranih titranja uključenih u međudjelovanje. Doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu od fonona je približno konstantan jer na temperaturama kad zapažamo “otvaranje” novog kanala vođenja (a to je iznad 100 K i u amorfnim, kvazikristalnim i CMA strukturama već vrijedi Dulong-Petitov režim ($k_B T \gg \hbar \omega_{ph}$)). U slučaju lokaliziranih titranja možemo pretpostaviti da je početno i konačno stanje identično pa prema tome ta stanja ne doprinose toplinskom kapacitetu.

Kombinacijom (3.47) i (3.48) uz pretpostavku efektivnog l koji ne ovisi o temperaturi možemo pisati:

$$\kappa_H = \kappa_H^0 e^{\frac{E_0}{k_B T}} \quad (3.49)$$

gdje E_0 u sebi kumulira sve statistički moguće prijelaze. Treba primijetiti da se kanal vođenja definiran s (3.49) saturira porastom temperature.

III. G. Samosuglasni postupak analize toplinske vodljivosti

Samosuglasni postupak analize toplinske vodljivosti zasniva se na nekoliko pretpostavki:

- opterećenost sistematskim pogreškama mjerenih vrijednosti toplinske vodljivosti i mjerenih vrijednosti električne otpornosti dominantno proizlazi iz pogreške u procjeni geometrije,
- valjanost Wiedemann-Franz (WF) zakona na cijelom temperaturnom području je prihvatljiva aproksimacija relane situacije, i
- nakon analize “po dijelovima” temperaturno ovisno vođenje topline na cijelom temperaturnom području može se istovremeno opisati izrazom:

$$\kappa(T) = \kappa_{el}(T) + \kappa_D(T) + \kappa_H(T).$$

Samosuglasni postupak započinje računom na niskotemperaturnim dijelovima mjerenih podataka, ali se samosuglasno prilagođuje istovremeno cijelom temperaturnom području mjerenih rezultata, na način kako je to prvi puta napravljeno za proračune doprinosa vođenja topline za kvazikristale^[31]. Slijedi prikaz koraka koji definiraju postupak:

Korak 1: Računanje približnog elektronskog doprinosa uz pretpostavku valjanosti WF zakona i određivanje toplinske vodljivosti “rešetke” iz rezultata mjerenja toplinske vodljivosti i rezultata mjerenja električne otpornosti:

$$\kappa_{res}^{(0)}(T) = \kappa(T) - \kappa_{el}^{(0)}(T), \quad (3.50)$$

$$\kappa_{el}^{(0)}(T) = L_0 T / \rho(T) \quad (3.51)$$

Korak 2: Ograničimo $\kappa_{res}^{(0)}(T)$ na temperaturno područje valjanosti Debyevega modela, a gdje aktivacija lokalnih titrajnih modova može biti zanemarena (npr. ispod 40K); određujemo konstante koje definiraju toplinsko vođenje fononskog tipa na tom temperaturnom području uz pretpostavku $\kappa_{fon}^{(0)} \approx \kappa_{res}^{(0)}$; odnosno, zanemarujemo ostale doprinose. Pristupamo određivanju konstanti koje karakteriziraju relaksacijska vremena izabranih procesa raspršenja fonona (c_1, c_2, c_3, \dots) prilagođavanjem $\kappa_{res}^{(0)}(T)$ iz (3.50) na Debyeve model dan izrazom (3.52):

$$\kappa_{fon}^{(0)}(T, c_1, c_2, \dots) = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \cdot \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 \cdot T^3 \cdot \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \tau(x, c_1, c_2, \dots) \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.52)$$

$$\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \tau_3^{-1} + \dots; \text{ gdje: } \tau_i^{-1} = \tau_i^{-1}(x, c_n, c_{n+1}, \dots), \quad (3.53)$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (3.54)$$

U izrazu (3.52) k_B i \hbar su Boltzmanova i reducirana Planckova konstanta, \bar{v} je srednja brzina zvuka, T temperatura, θ Debyeova temperatura, τ relaksacijsko vrijeme fonona. Za potrebe analize predmetne familije mjernih podataka odabrali smo dva tipa raspršenja za koja vjerujemo da čine dominantan doprinos vođenju topline:

- (i) raspršenje na defektima u slaganju: $\tau_{sf}^{-1} = \frac{7}{10} \cdot \frac{a^2}{\bar{v}} \cdot \gamma^2 \omega^2 N_S$ što u gornjem formalizmu zapisujemo kao $\tau_{sf}^{-1} = A \cdot x^2 \cdot T^2$; a definira konstantu rešetke, γ Grünsenov parametar, a N_S - linearnu gustoću defekata slaganja; i
- (ii) fenomenološki *Umklapp* proces s relaksacijskim vremenom definiranim kao $\tau_{fu}^{-1} = B \cdot x^\alpha \cdot T^4$.

Korak 3: Pretpostavljamo da je moguće na cijelom temperaturnom području ustvrditi:

$$\kappa_x^{(0)}(T) = \kappa_{res}^{(0)}(T) - \kappa_{fon}^{(0)}(T) \quad (3.55)$$

gdje $\kappa_x^{(0)}$ predstavlja neki nepoznati kanal vođenja topline.

Podaci dobiveni iz (3.55) sigurno ne predstavljaju samo doprinos vođenju topline “nepoznatih” pobuđenja, već s velikom vjerojatnošću i slijedeće “doprinosi”:

- sistematske pogreške u određivanju geometrijskog faktora pri neovisnim mjerenjima otpornosti uzorka i/ili toplinske vodljivosti čije moguće greške variraju do 20%, i
- devijacije od Wiedemann-Franzova zakona ako isti nije nužno dobra aproksimacija za danu klasu materijala.

Korak 4: Modeliramo $\kappa_x^{(0)}(T)$ kao *summu* pretpostavljenog procesa “nepoznatog” kanala vođenja $\kappa_x^{(1)}(T)$ i nepoznatog faktora pogreške specificirane Korakom 3. Efekte izražavamo isključivo konstantom ε koja množi elektronski doprinos vođenja dobiven preko WF-a. Konstanta ε “sakuplja” sve eksperimentalne i teorijske nesigurnosti specificirane Korakom 3.

$$\kappa_x^{(0)}(T) = \kappa_x^{(1)}(T) + \varepsilon \cdot \kappa_{el}^{(0)}(T) \quad (3.56)$$

Kao model za $\kappa_x^{(1)}$ za danu klasu materijala izabiremo tzv. *hopping* propagaciju lokaliziranih titranja čiju temperaturnu ovisnost možemo pisati:

$$\kappa_x^{(1)}(T) = \kappa_H(T) = \kappa_H^0 \cdot e^{-\frac{E_0}{T}} \quad (3.57)$$

gdje je D konstanta proporcionalnosti, a E mjera energetske barijere usrednjene preko svih mogućih vjerojatnih prijelaza u danom sustavu (izražena u K). Nepoznate “konstante” κ_H^0 , E_0 i ε prilagođavamo podacima Koraka 3 iz (3.55).

Korak 5: Vršimo transformaciju: $\kappa_{\text{el}}^{(1)}(T) = \kappa_{\text{el}}^{(0)}(T) \cdot (1 + \varepsilon)$ i $\kappa_{\text{el}}^{(1)}(T) \rightarrow \kappa_{\text{el}}^{(0)}(T)$ te postupak možemo ponoviti od koraka 1 do koraka 5 sve dok ε ne postane po želji malo, odnosno dok rezultat zadovoljavajuće ne konvergira. Time smo samosuglasno “podesili” elektronski doprinos i eventualna odstupanja u nezavisnom određivanju geometrijskih faktora mjerenja toplinske vodljivosti i električne otpornosti kao i/ili efektivnom Lorentzovom broju.

III. H. Riječ-dvije o susceptibilnosti

Paulijev paramagnetizam

Vodljivi elektroni nisu lokalizirani u metalima, a svojim magnetskim momentom doprinose magnetskom momentu uzorka. Svaki elektron doprinosi ukupnoj magnetizaciji u ovisnosti o paralelnosti (+) odnosno antiparalelnosti (-) njegova spina prema vanjskom polju H :

$$M = -\mu_B(n_+ - n_-) \quad (3.58)$$

što također vodi i na pomak u energiji svakog elektronskog nivoa za $\mu_B H$ za one elektrone čiji spin je paralelan polju, odnosno snižene za istu vrijednost za antiparalelni slučaj. Uz zakon sačuvanja broja elektrona $n = n_+ + n_-$ i korištenje Fermi-Dirac-ove raspodjele može se pokazati da ukupna magnetizacija M ima oblik:

$$M = -\mu_B^2 H g(E_F) \quad (3.59)$$

iz čega izvodimo korespondirajuću temperaturno neovisnu susceptibilnost za vodljive elektrone:

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 H g(E_F) \quad (3.60)$$

Dijamagnetizam vodljivih elektrona

U gornjoj diskusiji spomenuli smo samo vezanje spina elektrona za primijenjeno polje. Postoji također utjecaj vezanja i kutnog momenta gibanja i primijenjenog polja. Može se pokazati da je ukupna neisčezavajuća magnetizacija antiparalelna primijenjenom polju H (Landauov dijamagnetizam) za slobodne elektrone te da vrijedi:

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli} \quad (3.61)$$

Također, vrlo kompleksna analiza za slučaj da se elektroni gibaju u periodičkom potencijalu ili su inače slobodni vodi na rezultat za Landauov dijamagnetizam iznosa po prilici istog kao i za Paulijev paramagnetizam.

Curiev zakon – doprinos iona u rešetki

Ako razmatramo doprinos identičnih iona koji nose moment J izvest ćemo tzv. Curiev zakon. To je čisto statistički problem ako razmatramo samo $(2J+1)$ najnižih stanja koja su termički pobuđena sa značajnijom vjerojatnosti.

Neka je Z particiona funkcija, $\beta = k_B T$, a $g(J, L, S)$ Landeov faktor:

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta \gamma H J_z} = \frac{e^{\beta \gamma H (J+\frac{1}{2})} - e^{-\beta \gamma H (J+\frac{1}{2})}}{e^{\beta \gamma H/2} - e^{-\beta \gamma H/2}} \quad (3.62)$$

$$\gamma = g(J, L, S) \mu_B$$

za magnetizaciju dobivamo:

$$M = \frac{-N}{V} \cdot \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V} \gamma B_J(\beta, \gamma, J, H) \quad (3.63)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x$$

U slučaju $\gamma H \ll k_B T$ izraz prelazi u Curiev zakon $\chi \sim 1/T$:

$$\chi_{Curie} = \frac{N}{V} \cdot \frac{(g\mu_B)^2}{3} \cdot \frac{J(J+1)}{k_B T} \quad (3.64)$$

Izraz za paramagnetski doprinos slobodnih iona može se proširiti i više nego što je to očito na prvi pogled, primjerice čak i na prijelazne metale^[59]. Relaciju (3.64) prepisujemo kao:

$$\chi_{Curie} = \frac{N}{3V} \cdot \frac{g\mu_B^2 p^2}{k_B T} \quad (3.65)$$

$$p = g(J, L, S) \sqrt{J(J+1)}$$

gdje veličinu p zovemo efektivni Bohrov magnetom.

Prijelazni metali nisu izolatori. No primijećeno je da izraz (3.65) vrijedi ako pretpostavimo da je S dan prema Hundovu pravilu, $L=0$, $J=S$. Taj fenomen poznat je kao *quenching* orbitalnog momenta količine gibanja i čini primjer fenomena znanog kao “razdvajanje kristalnog polja”.

Uz upotrebu teorije srednjeg polja (Weiss) uz pretpostavku da spin osjeća vanjsko efektivno polje od ostalih spinova u sustavu dobije se korekcija Curieva zakona koja glasi:

$$\chi_{Curie-Weiss} \propto \frac{1}{T - \theta} \quad (3.66)$$

i koji smo koristili u ovom radu.

Summary and conclusion

The ζ' -Al-Pd-Mn giant-unit-cell CMA material is characterized by two substantially different physical length scales—one defined by the quasiperiodic short-range atomic order within the cluster substructure and the other by the periodic long-range order—so that the competition between these two scales influences the physical properties of the material. Since ζ' -Al-Pd-Mn is an excellent approximant to the icosahedral *i*-Al-Pd-Mn quasicrystals (QC), both structures possessing the same local order based on the pseudo-Mackay icosahedron, this material is also highly interesting for a comparative study of the influence of quasiperiodicity versus periodicity on the physical properties of a solid. Our study involved three high-quality, concentrationally homogeneous ζ' -Al-Pd-Mn monocrystalline samples, free of grain boundaries and of secondary phases. One of the samples was in the Ψ -superstructure state with about 1500 atoms in the unit cell, whereas the superstructure state of the other two samples should be considered as a mixture of the basic ζ' phase (360 atoms/unit cell) and the Ψ phase. The measurements of the electrical resistivity, thermal conductivity and thermopower were performed along the pseudo-fivefold direction of the crystals (due to thin-bar shape of the available samples). As these physical properties are expected to be spatially anisotropic, additional measurements should be performed in future along the other two crystalline direction of the orthorhombic structure, in order to obtain full information on the tensorial character of these physical properties. Magnetic susceptibility measurements showed that the ζ' -Al-Pd-Mn samples are diamagnets with a tiny paramagnetic Curie-like magnetization that is smaller than the diamagnetic contribution even at the lowest investigated temperature 2 K. The estimated fraction of magnetic Mn atoms (assumed to be in a state Mn^{2+}) in all samples is about 100 ppm, where external impurities at the level 10 ppm contribute to the observed Curie magnetization as well. The electrical resistivity is temperature-independent within less than 2 % in the investigated interval between 300 and 4 K. The ρ value of about 200 $\mu\Omega\text{cm}$ is one to two orders of magnitude larger than the resistivities of simple metals and alloys and one order smaller from those of *i*-Al-Pd-Mn QCs. The origin of the almost temperature-compensated resistivity can be analyzed in terms of the spectral conductivity model, where this feature is attributed to the existence of a wide shallow minimum in the pseudogap at the Fermi energy that does not depend noticeably on energy over an interval $E - \mu \ll k_B T$. The thermal conductivity of the ζ' -Al-Pd-Mn samples is small, comparable in magnitude to that of *i*-Al-Pd-Mn QCs. This suggests that low electronic DOS at E_F and low phonon density are at the origin of the weak heat transport. While the electronic contribution κ_{el} can be described by the Wiedemann-Franz law, the lattice contribution κ_l can be reproduced by the sum of Debye (long-wavelength phonons) and hopping of localized vibrations terms. While hopping is the dominant lattice heat-carrying channel at elevated temperatures (above 100 K), the Debye term dominates at low temperatures and exhibits an insignificant maximum in $\kappa_D(T)$ at a temperature close to 40 K. At the lowest measured temperature (8 K), the scattering of phonons on stacking-fault-like defects limits the heat transport, whereas at higher temperatures, *umklapp* processes become excited. The room-temperature values of the electronic- and lattice thermal conductivities were found of comparable size for all three samples, which is different from both simple metals and Al-based QCs. The thermoelectric power of about $-6\mu\text{V/K}$ at room temperature is small, compatible with low concentration of charge carriers, and negative, indicating that electrons are the majority carriers. For all samples, $S(T)$ shows several changes of slope within the investigated temperature range.

The temperature-compensated electrical resistivity and the comparable electronic and lattice contributions to the thermal conductivity allow classifying transport properties of the giant-unit-cell ζ' -Al-Pd-Mn material between regular metals and Al-based quasicrystals. Considering that short-range quasiperiodic order promotes electron- and phonon localization, whereas long-range periodicity favors their extended character, this suggests that both the electrical resistivity and the thermal conductivity (and consequently also thermopower) are affected by the competition between the two physical scale lengths encountered in the large-unit-cell CMA materials. Regarding differences in the studied physical properties between the investigated ζ' -AlPdMn-1, ζ' -AlPdMn-2 and Ψ -AlPdMn samples, no differences were found that would be significantly larger than the estimated experimental errors (originating from the sample size and geometry determination and the electrical current and thermal flux inhomogeneity through the sample). In view of the fact that only the Ψ -AlPdMn sample was in a more or less pure superstructure-state, whereas the other two samples were mixtures of the basic ζ' - and the Ψ state, this result is not surprising. The large-scale superstructures, originating from different densities of phason planes, are also not expected to alter the physical properties of the system significantly.

Regarding the important question on the role of quasiperiodicity versus periodicity on the physical properties of a solid, our results obtained on high-quality ζ' -Al-Pd-Mn monocrystalline samples that are recognized as excellent quasicrystalline approximants to the icosahedral phase, can be directly contrasted to the previously reported physical properties of high-quality *i*-Al-Pd-Mn QCs. The important differences are observed in:

- (i) the electrical resistivity, where the resistivities of the ζ' -Al-Pd-Mn are one order of magnitude smaller than those of *i*-Al-Pd-Mn and exhibit temperature-compensated behavior as opposed to the NTC resistivity of *i*-QCs (indicating that weak localization effect in ζ' -Al-Pd-Mn is less strong than in *i*-QCs),
- (ii) the ζ' -Al-Pd-Mn phase is considerably less magnetic, the fraction of magnetic atoms being a factor 10 – 100 smaller than in *i*-QCs;
- (iii) the electronic and lattice thermal conductivities of ζ' -Al-Pd-Mn at room temperature are of comparable size, whereas in *i*-QCs the electrons carry 1% of the total heat only, and
- (iv) the thermopower of ζ' -Al-Pd-Mn is negative (resembling regular metals and alloys), indicating that electrons are majority charge carriers, whereas the thermopower of *i*-Al-Pd-Mn is more complicated, sometimes observed even to change sign upon temperature variation.

As the local (quasiperiodic) atomic order is identical in both the ζ' - and the icosahedral state, and the structural quality of the investigated ζ' - and *i*-QC samples is comparable, these differences may be considered to originate from the periodic versus quasiperiodic arrangement of the pseudo-Mackay icosahedra on the lattice.

LISTA KORIŠTENIH KRATICA

CMA = kompleksne metalne legure, (eng. *complex metallic alloy*)

TEM = transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *transmission electron microscopy*)

SEM =skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*)

BSE = raspršenje elektrona unazad (eng. *backscattered electron*)

EDXS = energijski-disperzivna spektroskopija x-zraka (eng. *energy-dispersive x-ray spectroscopy*)

SQUIID = supravodljivi kvantni interferencijski uređaj (eng. *superconducting quantum interference device*)

PTC = pozitivni temperaturni koeficijent (eng. *positive temperature coefficient*)

NTC = negativni temperaturni koeficijent (eng. *negative temperature coefficient*)

DOS = gustoća stanja (eng. *density of states*)

INS = neelastično raspršenje neutrona (eng. *inelastic neutron scattering*)

LISTA REFERENCI

1. J. Dolinšek, P. Jeglič, P. J. McGuinness, A. Bilušić, Ž. Bihar, A. Smontara, C.V. LAndauro, M. Feuerbacher, B. Grushko i K. Urban, *Phys. Rev. B* **72**, 064208 (2005)
2. Vidjeti zadnji pregled, K. Urban i M. Feuerbacher, *J. Non-Cryst. Solids* **334&335**, 143 (2004)
3. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2777 (1923)
4. L. Pauling, *Am. Sci.* **43**, 285 (1955)
5. G. Bergman, J. L. T. Waugh, i L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **10**, 254 (1957)
6. S. Samson, *Acta Crystallogr.* **19**, 401 (1965)
7. S. Samson, in *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, edited by B. C. Giessen (Plenum, New York, 1969), p. 65
8. G. Kreiner i H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **261**, 83 (1997)
9. F. J. Edler, V. Gramlich, i W. Steurer, *J. Alloys Compd.* **269**, 7 (1998)
10. R. Cerny, M. Francois, K. Yvon, D. Jaccard, E. Walker, V. Petricek, I. Cisarova, H.-U. Nissen, i R. Weissiken, *J. Phys.:Condens. Matter* **8**, 4485 (1996)
11. Vidjeti npr., C. Janot, *Quasicrystals*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1994), p. 112.
12. M. Feuerbacher, C. Thomas, i K. Urban, in *Quasicrystals, Structure and Physical Properties*, edited by H.-R. Trebin (Wiley-VCH, Weinheim, 2003), p. 2.
13. P. C. Gibbons i K. F. Kelton, in *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 126, edited by Z. M. Stadnik (Springer, Berlin, 1999), p. 415.
14. Y. Matsuo i K. Hiraga, *Philos. Mag. Lett.* **70**, 155 (1994)
15. M. Yurechko, A. Fattah, T. Velikanova, i B. Grushko. *J. Alloys Compd.* **329**, 173 (2001)
16. M. Boudard, H. Klein, M. de Boissieu, M. Audier, i H. Vincent, *Philos. Mag. A* **74**, 939 (1996)
17. H. Klein, M. Audier, M. Boudard, M. de Boissieu, L. Behara, i M. Duneau, *Philos. Mag. A* **73**, 309 (1996)
18. S. Balanetsky, B. Grushko, T. Ya. Velikanova, i K. Urban, *J. Alloys Compd.* **376**, 158 (2004)
19. M. Yurechko, B. Grushko, T. Velikanova, i K. Urban, *J. Alloys Compd.* **337**, 172 (2002)
20. S. Balanetsky, B. Grushko, i T. Ya. Velikanova, *Z. Kristallogr.* **219**, 548 (2004)
21. C. A. Swenson, I. R. Fisher, N. E. Anderson, Jr., P. C. Canfield, i A. Migliori, *Phys. Rev. B* **65**, 184206 (2002)
22. L. Beraha, M. Duneau, H. Klein, i M. Audier, *Philos. Mag. A* **76**, 587 (1997)
23. H. Klein, M. Feuerbacher, P. Schall, i K. Urban, *Philos. Mag. Lett.* **80**, 11 (2000)
24. M. Feuerbacher, H. Klein, i K. Urban, *Philos. Mag. Lett.* **81**, 639 (2001)
25. F. E. Mabbs i D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes* (Chapman and Hall, London, 1973)
26. F. E. Mabbs i D. J. Machin, Ref. 25, p. 7.
27. F. Hippert, M. Audier, J. J. Préjean, A. Sulpice, E. Lhotel, V. Simonet, i Y. Calvayrac, *Phys. Rev. B* **68**, 134402 (2003)
28. M. Klanjšek, P. Jeglič, P. McGuinness, M. Feuerbacher, E. S. Zijlstra, J. M. Dubois, i J. Dolinšek, *Phys. Rev. B* **68**, 134210 (2003)

29. M. Scheffer i J.-B. Suck, *Mater. Sci. Eng., A* **294–296**, 629 (2000)
30. V. Simonet, F. Hippert, M. Audier, i Y. Calvayrac, *Mater. Sci. Eng., A* **294–296**, 625 (2000)
31. Ž. Bihar, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara, P. Jeglič, P. McGuinness, J. Dolinšek, Z. Jagličić, J. Janovec, V. Demange, i J. M. Dubois, *J. Alloys Compd.* (prihvaćeno, 2005)
32. P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, i A. Sulpice, *Europhys. Lett.* **18**, 227 (1992)
33. H. Akiyama, T. Hashimoto, T. Shibuya, K. Edagawa, i S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 939 (1993)
34. M. Rodmar, B. Grushko, N. Tamura, K. Urban, i Ö. Rapp, *Phys. Rev. B* **60**, 7208 (1999)
35. R. Escudero, J. Lasjaunias, Y. Calvayrac, i M. Boudard, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 383 (1999)
36. T. Klein, C. Berger, D. Mayou, i F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991)
37. H. Fukuyama i K. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2131 (1981)
38. J. Dolinšek, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Bilušić, i A. Smontara, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6975 (2002)
39. C. V. Landauro i H. Solbrig, *Physica B* **301**, 267 (2001)
40. C. V. Landauro, E. Maciá, i H. Solbrig, *Phys. Rev. B* **67**, 184206 (2003)
41. H. Solbrig i C. V. Landauro, in *Quasicrystals, Structure and Physical Properties*, edited by H. R. Trebin (Wiley-VCH, Weinheim, 2003), p. 254.
42. P. Häussler, R. Haberkern, C. Madel, J. Barzola-Quiquia, i M. Lang, *J. Alloys Compd.* **342**, 228 (2002)
43. J. Hafner i M. Krajčič, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2321 (1992)
44. J. Hafner i M. Krajčič, *Phys. Rev. B* **47**, 11795 (1993)
45. M. Windisch, M. Krajčič, i J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 6977 (1994)
46. J. P. A. Makongo, Y. Moguilnikov, C. Kudla, D. Grüner, M. Schäpers, i G. Kreiner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* edited by E. Belin-Ferré, M. Feuerbacher, Y. Ishii, i D. J. Sordelet (Materials Research Society, Warrendale, 2004), Vol. 805, p. 61.
47. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957)
48. D. A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc. London* **71**, 585 (1958)
49. A. Bilušić, Ž. Budrović, A. Smontara, J. Dolinšek, P. C. Canfield, i I. R. Fisher, *J. Alloys Compd.* **342**, 413 (2002)
50. A. Bilušić, A. Smontara, J. Dolinšek, H. R. Ott, I. R. Fisher, i P. C. Canfield (neobjavljeno)
51. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids* (Oxford University Press, New York, 1978)
52. P. G. Klemens, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* (Academic Press, New York, 1958), Vol. 7, p. 1.
53. P. A. Kalugin, M. A. Chernikov, A. Bianchi, i H. R. Ott, *Phys. Rev. B* **53**, 14145 (1996)
54. C. Wälti, E. Felder, M. A. Chernikov, H. R. Ott, M. de Boissieu, i C. Janot, *Phys. Rev. B* **57**, 10504 (1998)
55. Y. Amazit, M. de Boissieu, i A. Zarembowitch, *Europhys. Lett.* **20**, 703 (1992)
56. Vidjeti npr. N. W. Aschroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
57. C. Janot, A. Magerl, B. Frick, i M. de Boissieu, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 871 (1993)
58. M. de Boissieu, M. Boudard, R. Bellisent, M. Quilichini, B. Henion, R. Currat, A. I. Goldman, i C. Janot, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 4945 (1993)

59. M. Boudard, M. de Boissieu, S. Kycia, A. I. Goldman, B. Hennion, R. Bellisent, M. Quilichini, R. Currat, i C. Janot, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 7299 (1995)
60. M. Krisch, R. A. Brand, M. Chernikov, i H. R. Ott, Phys. Rev. B **65**, 134201 (2002)
61. S. Legault, B. Ellman, J. Ström-Olsen, L. Taillefer, T. Lograsso, i D. Delaney, *Quasicrystals, Proceedings of the 6th International Conference, Tokyo, Japan, 1997* (World Scientific, Singapore, 1998), p. 475.
62. K. Giannò, A. V. Sologubenko, M. A. Chernikov, H. R. Ott, I. R. Fisher, i P. C. Canfield, Phys. Rev. B **62**, 292 (2000)
63. M. Matsukawa, M. Yoshizawa, K. Noto, Y. Yokoyama, i A. Inoue, Physica B **263-264**, 146 (1999)
64. N. F. Mott i H. A. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Clarendon, Oxford, 1936)
65. R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (Taylor and Francis, London, 1972), p. 91.
66. H. Bougrine i M. Ausloos, Rev. Sci. Instrum. **66**, 199 (1995).
67. <http://www.newportus.com/Products/Technical/MetlEmty.htm>
68. Y. M. Galperin, *Introduction to Modern Solid State Physics*, <http://edu.ioffe.ru/lib/galperin/>
69. C. Villagonzalo, *Thermoelectric Transport at the Metal-Insulator Transition in Disordered System*, <http://www-user.tu-chemnitz.de/~anbuc/prep2000.ps>
70. G. Bergmann, Phys. Rev. B **28**, 515 (1983)
71. C. Janot, Phys. Rev. B **53**, 181 (1996)
72. C. Janot. *Quasicrystals: A Primer*. Clarendon Press, Oxford, 1997

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 25. travnja 1965. godine u Zagrebu. Osnovnu i srednju školu pohađao sam u Zagrebu i maturirao 1983. godine. Iste godine upisao sam studij fizike na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Nakon upisa, odslužio sam vojni rok, te sam počeo sa studijem fizike ak. god. 1984/85. Diplomski rad pod naslovom "Anizotropija toplinske vodljivosti plave bronce $K_{0.3}MoO_3$ " pod ko-voditeljstvom dr. Katice Biljaković izradio sam u okviru Zadatka "Sintetski vodiči i supravodiči" (2.02.01.00.23) (voditeljica dr. S. Tomić) na Odjelu fizika metala II (rukovoditeljica dr. J. Lukatela) Instituta za fiziku Sveučilišta. Diplomirao sam 4. prosinca 1990. godine.

Poslijediplomski studij fizike upisao sam akademske godine 1990/91. Odmah nakon diplomiranja bio sam četiri godine zaposlen u Odjelu Fizike metala II, Instituta za fiziku Sveučilišta, radi pripreme magistarskog rada. Godinu dana kao pripravnik, a potom u znanstvenom zvanju istraživač suradnik na projektu "Modulirani niskodimenzionalni anorganski sistemi" (1-03-055) (voditeljica dr. sc. K. Biljaković). Tijekom tog razdoblja odslušao sam i položio 2/3 poslijediplomskih kolegija. Nakon sporazumnog prekida radnog odnosa, 14. lipnja 1994. bio sam zaposlen na mjestu ispitivača za patente pri Državnom zavodu za intelektualno vlasništvo do 1998. Od 1998 zaposlen sam u Tana-corporation d.o.o. na poslovima koji se odnose na zaštitu intelektualnog vlasništva te u isto vrijeme radim kao stručni savjetnik Odvjetničkog društva Hraste & Partneri.

Od 2002. godine intenzivno surađujem s *Laboratorijem za istraživanje toplinske vodljivosti* (voditeljica dr. sc. Ana Smontara), Instituta za fiziku radeći na projektima bilateralne suradnje CRO-SLO "Physical properties of quasicrystals" (2001-2002) i "Synthesis and investigation of new quasicrystals" (2003-) te europskom projektu izvrsnosti "Complex metallic alloys" (2004-) s ciljem izrade magistarskog rada, te od 8. rujna 2003. postajem suradnik na nacionalnom projektu "Toplinska svojstva specifično uređenih sustava" (0035013) (voditeljica dr. sc. Ana Smontara) financiranog od Ministarstva znanosti i tehnologije.

Godine 2004. magistrirao sam na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu obranivši rad pod naslovom "Transportna svojstva kvazikristala iz skupine Al-Cr-Fe" pod mentorstvom dr. sc. A. Smontara, a koji je ovdje naveden kao 6. radu u popisu CC radova.

Koautor sam šest radova objavljenih u međunarodnim časopisima uvrštenim u Current Contents i dva rada u Zbornicima međunarodnih skupova s recenzijom. Sudjelovao sam na jednoj međunarodnoj i četiri domaće konferencije (znanstvena skupa), na kojima sam imao dva usmena izlaganja, a tri rada sam prezentirao u vidu postera.

POPIS ZNANSTVENIH RADOVA

I. Znanstveni radovi objavljeni i poslani u časopisima uvrštenim u Current Contents

1. *Thermal Conductivity of Some Inorganic 1-D Systems at the Peierls Transition*
A. SMONTARA, **Ž. BIHAR**, K. BILJAKOVIĆ
Synthetic Metals, **41-43**, 3981-3984 (1991).
2. *Low Temperature Thermal Conductivity of Quasi-One Dimensional Compounds (NbSe₄)₃I and (TaSe₄)₂I*
A. SMONTARA, J.C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU, J. MAZUER, M. APOSTOL, F. LÉVY, H. BERGER,
Ž. BIHAR, K. BILJAKOVIĆ
Synthetic Metals, **55-57**, 2743-2748 (1993).
3. *Anisotropy of the thermal conductivity in blue bronze*
Ž. BIHAR, A. DVORNIK, K. BILJAKOVIĆ, T. SAMBONGI
Synthetic Metals, **71**, 1889-1890 (1995).
4. *Charge-density-wave fluctuation contribution to the thermal conductivity of K_{0.3}MoO₃*
Ž. BIHAR, D.STAREŠINIĆ, K. BILJAKOVIĆ, T. SAMBONGI
Europhysics Letters, **40**, 73-78 (1997).
5. *Magnetic, electrical, thermal transport, and thermoelectric properties of the ζ' and ψ complex metallic alloy phases in the Al-Pd-Mn system*
J. DOLINŠEK, P. JEGLIČ, P. J. MCGUINNESS, A. BILUŠIĆ, **Ž. BIHAR**, A. SMONTARA,
C.V. LANDAURO, M. FEUERBACHER, B. GRUSHKO I K. URBAN
Phys. Rev. B **72**, 064208 (2005)
6. *Magnetic, electrical and thermal transport properties of Al-Cr-Fe approximant phases*
Ž. BIHAR, A. BILUŠIĆ, J. LUKATELA, A. SMONTARA, P. JEGLIČ, P. MCGUINNESS, J. DOLINŠEK,
Z. JAGLIČIĆ, J. JANOVEC, V. DEMANGE, I J. M. DUBOIS,
J. Alloys Compd. (prihvaćeno, 2005)

II. Radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. *Ultrasonic Properties of Quasi One-Dimensional (TaSe₄)₂I at the Peierls Transition*
M. SAINT-PAUL, R. BRITEL, **Ž. BIHAR**, J. C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU, F. LÉVY,
Springer Series in Solid-State Sciences **112** (Ed. Meissner and R. O. Pohl) –
Phonon scattering in condensed Matter VII, Springer Verlag, Berlin , 133-134 (1993).
2. *Heat Transport in Charge Density Wave Systems*
A. SMONTARA, **Ž. BIHAR**, K. BILJAKOVIĆ, E. TUTIŠ, D. ŠOKČEVIĆ, S. N. ARTEMENKO
Thermal Conductivity **22**, (ed. T.W.Tong) Technomic, 543-563 (1994).
3. *Thermal conductivity of Al-Cr-Fe approximant compounds.*
Ž. BIHAR, A. BILUŠIĆ, A. SMONTARA, J. DOLINŠEK,
Fizika A. (2005) (prihvaćen za objavljivanje)
4. *Transport properties of the complex metallic alloy phases.*
Ž. BIHAR, A. BILUŠIĆ, A. SMONTARA, J. DOLINŠEK,
Strojarstvo (2005) (prihvaćen za objavljivanje)

III. Sažeci u zbornicima skupova:

1. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara, T. Sambongi
“Anizotropija toplinske vodljivosti plave bronce $K_{0.3}MoO_3$ ”
XII Jugoslavenski simpozium po fizika na kondenzirane materija
Skopje, Jugoslavija, 23-25. rujna 1991.
2. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara, T. Sambongi
“Anisotropy in the thermal conductivity of blue bronze $K_{0.3}MoO_3$ ”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Göteborg, Sweden, 12-18. kolovoza 1992.
3. A. Smontara, J.C. Lasjaunias, P. Monceau, J. Mazuer, M. Apostol, F. Lévy, H. Berger, **Ž. Bihar**,
K. Biljaković
“Low temperature thermal conductivity of quasi-one dimensional compounds $(NbSe_4)_3I$ and $(TaSe_4)_2I$ ”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Göteborg, Sweden, 12-18. kolovoza 1992.
4. **Ž. Bihar**, K. Biljaković
Anisotropy of thermal conduction of blue bronze in the region of Peierls transition
Physique en clips, Grenoble, France, 15. prosinca 1992.
5. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara
“Anizotropija toplinske vodljivosti plave bronce $K_{0.3}MoO_3$ ”
IV konferencija iz atomske i molekularne fizike čvrstog stanja,
Institut za fiziku Sveučilišta, Zagreb, Hrvatska, 17-19. veljače 1992.
6. A. Smontara, E. Tutiš, **Ž. Bihar**, K. Biljaković, D. Šokćević,
“Heat transport in charge-density-wave systems”
22 nd International Thermal Conductivity Conference, Tempe, Arizona, 7-11. studenog 1993.
7. **Ž. Bihar**, A. Dvornik, K. Biljaković, T. Sambongi
“Anisotropy of the Thermal conductivity in Blue Bronze”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Seoul, Korea, 24-29. srpnja 1994.
8. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara, D. Starešinić
“Modulirani niskodimanzionalni anorganski sistemi”
Prvi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Zagreb, 28-30. rujna 1994.
9. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
“Transportna i magnetska svojstva aproksimantata Al-Cr-Fe”
Četvrti znanstveni sastanak HFD-a, Zagreb, 13-15. studenog 2003.
10. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
“Fizikalna svojstva kvazikristalnih spojeva Al-Cr-Fe”
3. znanstvena konferencija Instituta za fiziku, Zagreb, 4. veljače 2004.
11. Smiljanić I.; **Ž. Bihar**; A. Bilušić, A. Smontara,
“The transport properties of the phase beta- Mg_2Al_3 ”
Workshop on Correlated Thermoelectric Materials
urednik V. Zlatić, Zagreb : Institut za fiziku, 2005.