

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

Denis Stanić

**Transport naboja i topline kompleksnih metalnih
spojeva $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd,Fe})_x$**

Doktorski rad

predložen Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja akademskog stupnja

doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 19. ožujka 2009. godine

*mojoj Sanji
roditeljima
i Obitelji*

Ovaj doktorski rad napravljen je u *Laboratoriju za proučavanje transportnih problema* Instituta za fiziku pod mentorstvom dr. sc. Ane Smontare. Najiskrenije joj se zahvaljujem na prihvatu za znanstvenog novaka na projektu MZOS-a „Transport topline i naboja u jako frustriranim magnetima i srodnim materijalima“ kojemu je ona voditelj, te na vođenju kroz izradu rada, na potpori, razumijevanju i strpljenju. Hvala na neizmornoj energiji i upornosti koje su doprinijele da se započeto i dovrši. Najljepša hvala!

Zahvaljujem se svojim profesorima, prof. dr. sc. Boranu Leontiću i prof. dr. sc. Slavenu Barišiću na potpori, diskusijama i na pažljivom čitanju teksta ovoga rada.

Hvala dr. sc. Jovici Ivkovu na vođenju kroz mjerenja Hallovog efekta, brojnim savjetima i diskusijama oko mjerenja i interpretacije podataka te sugestijama za poboljšanje ovoga rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Ivi Batistiću za veliku pomoć pri numeričkom modeliranju te savjetima i diskusijama oko rezultata modela.

Hvala prof. dr. sc. Anti Bilušiću na čestim telefonskim razgovorima, velikoj podršci i razumijevanju te brojnim savjetima od tehničkih problema u laboratoriju do teorijskih modela i rasprava.

Zahvaljujem se dr. sc. Jagodi Lukateli na pažljivom čitanju teksta ovoga rada i sugestijama za njegovo poboljšanje.

Hvala dipl. inž. Igoru Smiljaniću na velikoj pomoći u savladavanju laboratorijske rutine i razumijevanja eksperimentalnih problema kod transportnih mjerenja. Zahvaljujem se i dipl. inž. Petru Popčeviću na potpori i pomoći oko izrade ovoga rada.

Posebno se zahvaljujem dr. sc. Željku Biharu što je pridonio da se priključim ovom timu divnih ljudi. Također mu se zahvaljujem na stalnoj podršci te na pomoći oko razumijevanja toplinskog transporta.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Instituta za fiziku koji su mi boravak na njemu učinili lijepim i ugodnim. Premda gost, osjećam se kao doma.

Posebno se zahvaljujem svojim kolegama na Odjelu za fiziku Sveučilišta u Osijeku na razumijevanju i potpori oko mojih čestih boravaka u Zagrebu.

Hvala i profesorima, prof. dr. sc. Josipu Planiniću i prof. dr. sc. Emilu Babiću, na čijim sam projektima bio prije znanstveni novak/suradnik te stekao vrijedna iskustva za istraživački rad.

Hvala kolegama s PMF-a, koji su mi tijekom ovih godina bili pomoć i podrška od polaganja ispita pa do konca poslijediplomskog studija: Paji, Željku, Mirjani, Ozrenu, ...

Zhvaljujem se i svima neimenovanim prijateljima i kolegama na podršci i hrabrenju tijekom svih ovih godina.

Na kraju, zahvaljujem se svojim najmilijima koji me sve ove godine ispraćaju i dočekuju, bez čije ljubavi, podrške i pomoći ne bi bilo ovoga rada: mojoj supruzi Sanji i mojim roditeljima, Anici i Jozi, baki Ani, našim sestrama i šogorima, Dajani i Perici, Štefci i Miroslavu, Mireli i Željku, Sanjinim roditeljima, Ani i Stjepanu, te našim nećacima Luki, Josipu i Stipi, Davidu, Anamariji, Dini i Metei, te maloj Marti...

Hvala Vam na svemu!

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| Predgovor | 5 |
| I. Kompleksne metalne slitine $Al_3Mn(Fe,Pd)$ | 7 |
| <i>Uvod</i> | 7 |
| <i>A. Priprema uzoraka $Al_3Mn(Fe,Pd)$</i> | 8 |
| <i>B. Struktura</i> | 11 |
| <i>C. Karakterizacija uzoraka magnetskim mjerenjima</i> | 15 |
| II. Metode mjerenja transportnih koeficijenata | 19 |
| <i>A. Mjerenje električnog otpora</i> | 19 |
| <i>B. Mjerenje termostruje</i> | 20 |
| <i>C. Mjerenje toplinske vodljivosti</i> | 22 |
| <i>D. Mjerenje Hallvog efekta</i> | 26 |
| III. Teorijska pozadina | 33 |
| <i>A. Elektronski transport naboja i topline</i> | 33 |
| <i>B. Model spektralne vodljivosti</i> | 36 |
| <i>C. Toplinska vodljivost rešetke</i> | 39 |
| <i>D. Hallov efekt</i> | 45 |
| IV. Električna, termoelektrična i toplinska svojstva, te Hallov efekt $(T,d)-Al_{73}Mn_{27-x}(Fe,Pd)_x$ ($x=0,2,4,6$) | 50 |
| <i>A. Električna otpornost</i> | 50 |
| <i>B. Termostruja</i> | 53 |
| <i>C. Toplinska vodljivost</i> | 55 |
| <i>D. Transportni koeficijenti u modelu spektralne vodljivosti</i> | 58 |
| <i>E. Hallov efekt</i> | 85 |
| Zaključak i osvrt na dobivene rezultate | 97 |
| Summary and conclusion | 99 |
| Dodatak | 101 |
| Lista literaturnih navoda | 104 |
| Životopis i popis radova | 109 |

Predgovor

Početak istraživanja kompleksnih metalnih slitina (eng. *complex metallic alloys*) seže do daleke 1923. godine, kada je Linus Pauling raspršenjem X-zraka proučavao strukturu intermetalnog spoja NaCd₂ [1]. Uočeni spektar raspršenih X-zraka bio je vrlo kompliciran i za njegovo mu je objašnjenje trebalo više od trideset godina, tijekom kojih je određeno da se jedinična ćelija sastoji od 1152 atoma (L. Pauling, (1955) [2]). Usprkos tome što je prvi kompleksni metalni spoj poznat već više od 80 godina, istraživanje istih počinje tek 1970-ih godina jer do tada niti metode proizvodnje uzoraka visoke strukturne kakvoće, niti teorijski alati (poglavito mogućnosti numeričke obrade velikog broja podataka), koji bi s teorijske strane predvidjeli i objasnili ponašanje fizikalnih svojstava tako kompleksnih struktura, nisu bili dovoljno razvijeni.

Interes za kompleksne metalne spojeve ponovno se budi u drugoj polovici 1980-ih godina, nakon sinteze prvih kvazikristala [3]. Ipak, do nedavno je većina znanstvenih istraživanja uglavnom skoncentrirana na razumijevanje njihove kristalografske strukture. Struktura pokazuje postojanje dvije različite skale dužina: dugodosežnu periodičnost i kratkodosežnu složenu strukturu (unutar jedinične ćelije) koja je politetraedarske prirode. Ova strukturna složenost dovodi do posebnih fizikalnih svojstava spomenutih materijala, kao što su: dobra električna, a slaba toplinska vodljivost; termostruja ovisna o sastavu materijala, otpornost na koroziju i oksidaciju; otpornost na habanje; stabilnost na visokim temperaturama, mogućnost pohrane vodika, Spomenuta svojstva čine ove materijale pogodnim i za tehnološku primjenu.

Istraživanjima transportnih svojstava klase Al₃Mn(Fe,Pd) kompleksnih metalnih spojeva prethode istraživanja kompleksnih metalnih slitina ε -AlPd-TM (TM-prijelazni metal) [4] i ξ -AlPdMn [5]. Istraživanja potonjih, pokazuju električnu vodljivost gotovo neovisnu o temperaturi u širokom temperaturnom intervalu od 1,5 K do 300 K, što je, kvalitativno, objašnjeno međuigrom delokaliziranosti (potaknute periodičnošću dugoga dosega) i lokaliziranosti (zbog kratkodosežnog politetraedarskog uređenja) nositelja naboja. Iznos njihove termostruje je karakterističan za metale (nekoliko $\mu\text{V/K}$), mada bi zbog velikog broja atoma u jediničnoj ćeliji, a time i velikog broja raspoloživih

elektronskih stanja, iznos termostruje trebao biti veći. S druge strane, toplinska je vodljivost po svome temperaturnom ponašanju slična onoj kod termičkih izolatora.

U okviru ovoga rada istraživana su svojstva prijenosa električnog naboja i topline klase $\text{Al}_3\text{Mn}(\text{Fe},\text{Pd})$ kompleksnih metalnih spojeva pripadnika obitelji Al_3Mn , poznatih i kao kvazikristalni aproksimanti, koje karakteriziraju jedinične ćelije sa stotinu i više atoma izgrađene od politetraedarskih struktura prisutnih i u kvazikristalima [6]. Cilj je bio istražiti njihova transportna svojstva eksperimentalnim mjerenjem i teorijskim modeliranjem električne i toplinske vodljivosti, termostruje, te Hallvog koeficijenta.

Predmetni rad je bio zamišljen kao studija Taylorovih (T) faza $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd},\text{Fe})_x$ ($x=0,2,4,6$) spojeva, no tijekom izrade proširio se i na strukturno slični dekadagonalni $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ kvazikristal. U radu je težište stavljeno na prikaz eksperimentalnog rada i objašnjenja temperaturnog ponašanja transportnih koeficijenata u okviru postojećih teorijskih modela, kao i njihove usporedbe s literaturno dostupnim rezultatima za kompleksne metalne slitine, poglavito za ξ - i ψ - AlPdMn [5]. Transportna svojstava predmetnih spojeva u mnogome su između metala i/ili jednostavnih intermetalika, i kvazikristala, tj. određena su periodičnošću na velikoj skali i politetraedarskim uređenjem atoma na maloj skali.

Rad je podjelen na četiri poglavlja, pored Predgovora prvi dio opisuje osnovna svojstva kompleksnih metalnih slitina s posebnim osvrtom na predmetne kompleksne metalne spojeve, njihovo dobivanje i karakterizaciju. Drugi dio ukratko opisuje korištene metode mjerenja električne i toplinske vodljivosti i termostruje, te detaljnije Hallvog efekta metode koja je u okviru rada unaprijeđena. Treće poglavlje donosi teorijsku osnovu za analizu eksperimentalnih podataka. Četvrto poglavlje je srž rada, prvo kvalitativno opisuje eksperimentalne rezultate, potom detaljniju primjenu modela spektralne funkcije za analizu električne vodljivosti i termostruje te elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti binarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ kao temeljnog spoja za ortorompske spojeve $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd},\text{Fe})_x$ ($x=0,2,4,6$). Potom slijedi analogna analiza za $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe},\text{Pd})_x$, te razmatranje rezultata mjerenja Hallvog efekta u svjetlu rezultata mjerenja magnetske susceptibilnosti, na istim uzorcima, dobivenih u *Centru za Magnetne meritve*, u Ljubljani u okviru zajedničke suradnje. I na kraju dan je osvrt na dobivene rezultate i naznake za nastavak istraživanja.

Kompleksne metalne slitine $\text{Al}_3\text{Mn}(\text{Fe},\text{Pd})$

Uvod

Među slitinama na bazi aluminija i mangana nalaze se brojne kompleksne metalne slitine [7], nova klasa materijala koja u zadnje vrijeme pobuđuje sve veći interes. Izraz “kompleksne metalne slitine” označava faze intermetalika čije gigantske jedinične ćelije s parametrima od nekoliko nanometara sadrže od nekoliko desetaka pa sve do nekoliko tisuća atoma. Primjeri takvih slitina su kubični NaCd_2 s 1152 at./j.ć. [1,2], “Bergmanova faza” $\text{Mg}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ (162 at./j.ć.) [8], $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ (1168 at./j.ć.) [9,10], $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$ (586 at./j.ć.) [11], $\text{c}_2\text{-Al}_{39}\text{Fe}_2\text{Pd}_{21}$ (248 at./j.ć.) [12], te $\psi\text{-AlMnPd}$ (1500 at./j.ć.) [5,8]. 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 klustere s politetraedarskim lokalnim uređenjem atoma s ikozaedarskom ili dekadonskom simetrijom koju tipično nalazimo kod kvazikristala [5,6]. Ikozaedarsko lokalno uređenje, koje nije u skladu 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 vodi na veliki broj različitih atomskih okolina gdje upravo ikozaedarska okolina igra važnu ulogu. Primjerice, postoji velika grupa kompleksnih metalnih slitina čija struktura je zasnovana na 55-atomskom Mackayevu ikozaedru, dok je druga grupa zasnovana na 105-atomskom ikozaedarskom Bergmanovu klasteru [8]. Prema tome, u samim kompleksnim metalnim slitinama postoje dvije suštinski različite fizikalne skale dužina – jedna definirana klusterskom podstrukturuom (~ 0.1 nm) i druga definirana parametrima jedinične ćelije (~ 1 nm). Iz toga proizlaze zanimljiva fizikalna svojstva koja se mogu objasniti, kako ćemo u daljnjem tekstu vidjeti, kao natjecanje različitih skala dužina.

Posebno svojstvo strukture kompleksnih metalnih slitina je mogućnost postojanja specifičnog nereda u gigantskim jediničnim ćelijama. Nered uobičajeno nastaje supstitucijom atoma pri čemu može doći do stvaranja intersticija ili vakancija, što također nalazimo i u jednostavnim intermetalnim sustavima. U samim kompleksnim metalnim

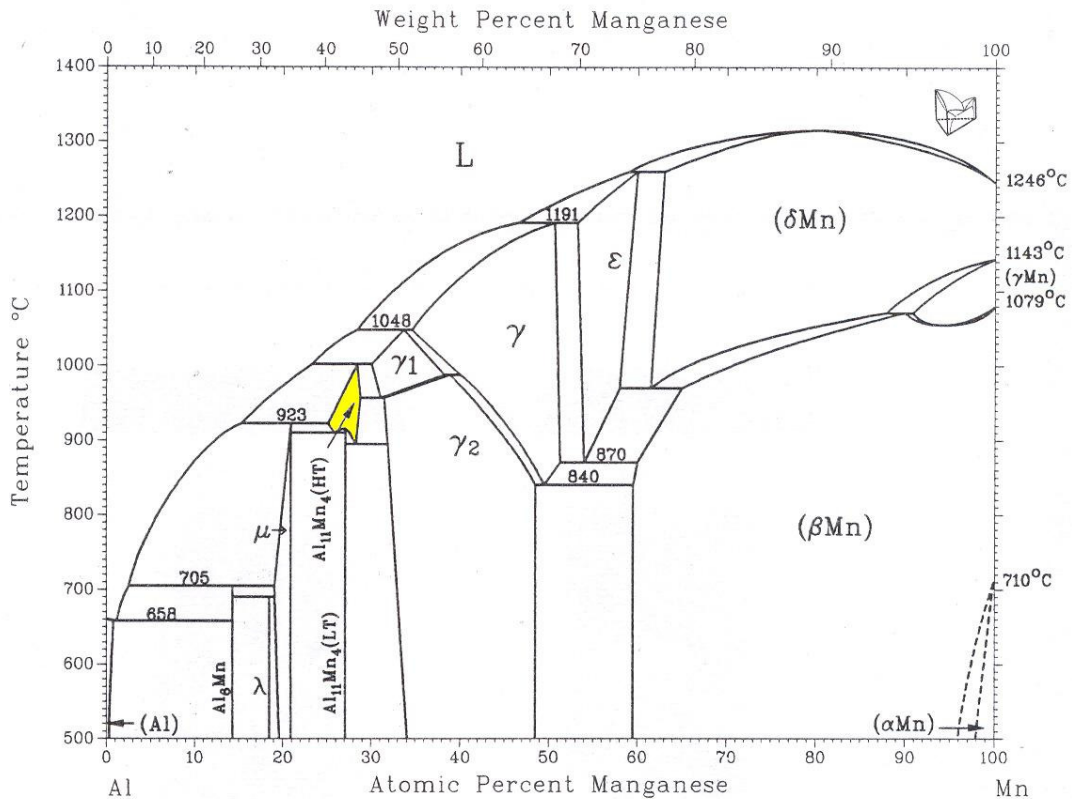
spojevima postoji također (i) djelomično zaposjedanje, kad su dva mjesta (u rešetki) naizmjenice zaposjednuta jer se nalaze smještene prostorno preblizu da bi bila zaposjednuta istovremeno i (ii) konfiguracijski nered koji proizlazi iz statistike promjena u orijentaciji nekog određenog podklastera unutar određenog kaveza ili ljuske atoma. Svojstvo klasteriziranja kompleksnih metalnih slitina, 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 izuzetno velikom jediničnom ćelijom posjeduju transportna svojstva koja se iskazuju u kombinaciji električne vodljivosti bliske metalima, ali s upadljivo niskom toplinskom vodljivošću. Takvu električnu i toplinsku vodljivost moguće je podesiti u određenim granicama promjenom sastava materijala, što omogućava njihovu različitu tehnološku primjenu.

Posebno su interesantne strukture otkrivene u AlPd [13,14] pripadajućim spojevima gdje se kao treći element sastava javlja prijelazni metal odabran iz skupine koju čine (Mn, Fe, Co, Rh) [15-19]. Opažene kompleksne metalne slitine javljaju se u specifičnom opsegu kompozicijskih sastava, te u zavisnosti od sastava daju niz ortorombskih struktura [19]. Među njima je i ortorombska Taylorova (*T*) faza, *T*-Al₃Mn. To je ravnotežna faza Al-Mn sustava, iznad 900°C, koja se javlja u užem području koncentracija, kao što je naznačeno na slici 1.1. Ime je dobila po A. M. Tayloru koji je prvi odredio neka njena strukturalna svojstva. *T*-faza posjeduje zanimljiva magnetska [20-23], elektronska [24] i mehanička svojstva [25], posebice ako se dio Mn atoma zamijeni magnetskim atomima Fe ili nemagnetskim atomom Pd [30] što je predmet istraživanja u ovom radu.

I. A. Priprema uzoraka Al₃Mn(Fe,Pd)

Ovisno o metodi, te parametrima koji se mogu kontrolirati pri dobivanju (temperatura, tlak, koncentracija, ...), mogu se dobiti uzorci različitog sastava, strukture te širokog opsega različitih fizikalnih svojstava. Jedna od karakteristika kompleksnih metalnih slitina je da mala promjena koncentracije pojedinog elementa može uzrokovati znatnu promjenu fizikalnih svojstava.

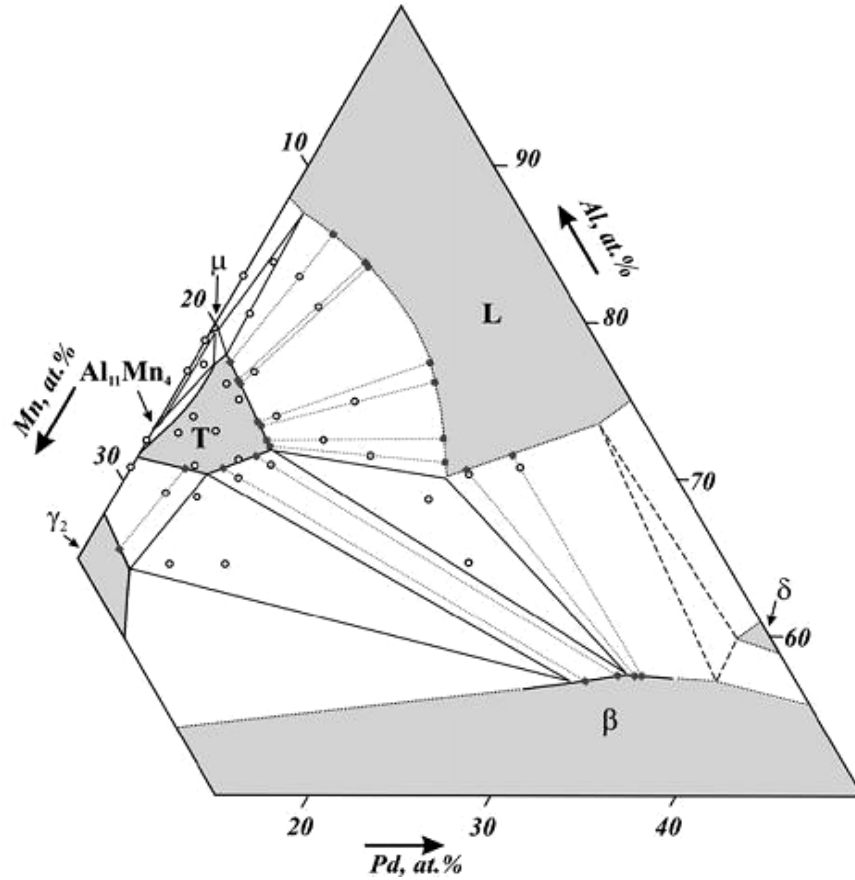
Polikristalinične slitine $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd/Fe})_x$ ($x=0,2,4,6$) željenog sastava, koje su predmet istraživanja u ovom radu, napravljene su od konstitutivnih elemenata visoke čistoće (Al 99,999%, Mn 99,99%, Pd 99,95%) metodom levitacijskog indukcijskog taljenja u vodom hlađenom bakrenom talioniku u argonskoj atmosferi [26]. Da bi se dobila željena faza, uzorci su potom grijani na temperaturi od 900/950°C (tablic 1.1) u vremenu od 312/698 sati (13/29 dana), a nakon grijanja su brzo kaljeni u vodi da bi se zadržala struktura tražene faze. Binarna faza $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ (koja se u literaturi označava kao Al_3Mn i/ili $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ [26, 28, 30]) morala je biti dodatno grijana tri sata na temperaturi od 930°C, te potom brzo kaljena u vodi kako bi se izbjegla pojava niskotemperaturne faze $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ čija temperatura faznog prijelaza iznosi 896°C, koja je vrlo blizu temperaturi grijanja od 900°C (slika 1.1).



Slika 1.1. Fazni dijagram sustava Al-Mn [32]. Žutom bojom označeno je područje visokotemperaturne Taylorove (T)-faze $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$.

Na slici 1.2 prikazan je izotermni odsječak (na 900°C) ternarnog faznog dijagrama Al-Mn-Pd sustava [26] iz kojeg je vidljivo područje koncentracija unutar kojeg je moguće dobiti Taylorove faze $T\text{-Al}_3\text{Mn}$.

Istraživanje prikazano u ovom radu obuhvaća izbor od sedam uzoraka u kojima je koncentracija aluminija držana konstantno na 73 at. % (tablica 1.1, slika 1.2). Prvi uzorak



Slika 1.2. Al-Mn-Pd fazni dijagram na 900°C [25].

je binarni T - Al_3Mn sastava $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ (skraćeno T -AM, nadalje u tekstu). U sljedeća tri uzorka T - $\text{Al}_3(\text{Mn},\text{Pd})$, dio magnetskih atoma Mn zamijenjen je nemagnetskim atomima Pd. Sastav ovih uzoraka (zaokružen na najbliži cijeli broj) bio je $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ (T -AMP2), $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ (T -AMP4) i $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ (T -AMP6). U preostala tri uzorka T - $\text{Al}_3(\text{Mn},\text{Fe})$, magnetski atomi Mn djelomično su zamijenjeni atomima Fe, koji su također magnetični. Dva uzorka sastava $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ (T -AMF2) i $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ (T -AMF4) bila su T -faze, dok je treći uzorak sastava $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ (d -AMF6) bio dekahonalni kvazikristal [30]. Sve T -

Tablica 1.1. Sastav uzoraka, skraćeni naziv te podaci o parametrima rešetke i postupku grijanja dostupni iz literature [26].

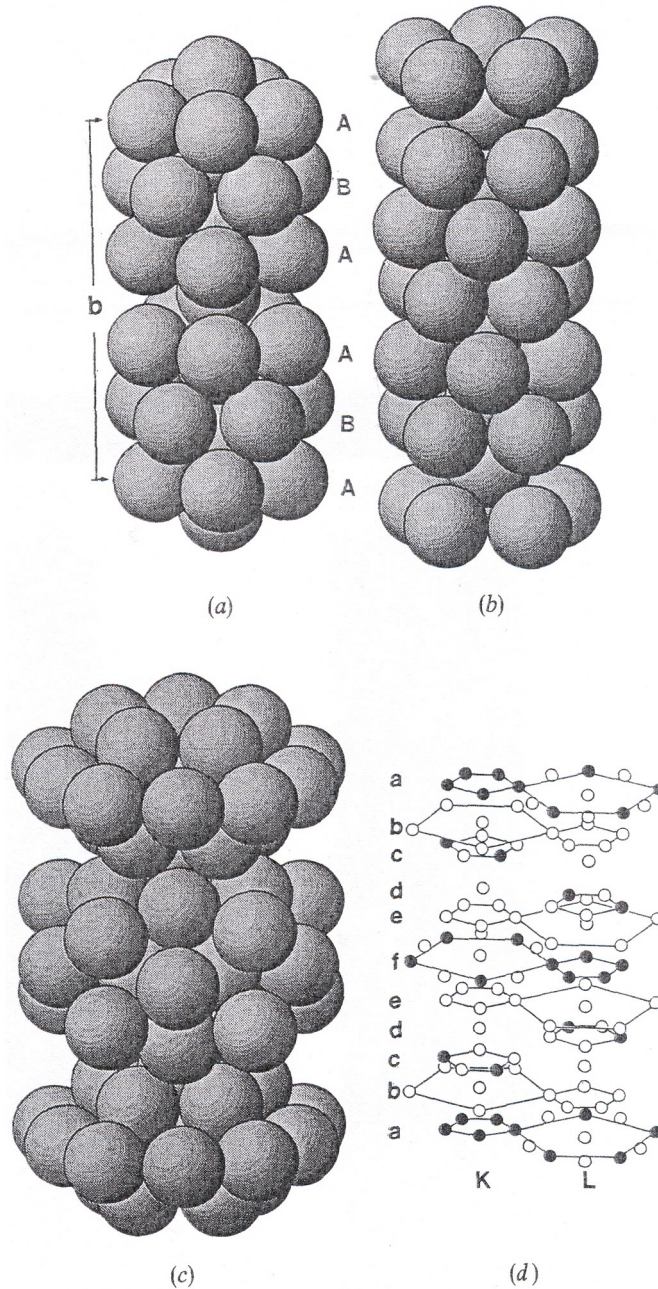
| Uzorak | Skraćeni naziv | Parametri rešetke (nm) | | | Postupak grijanja (°C/h) |
|---|----------------|------------------------|------------|-----------|--------------------------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| <i>T</i> -Al ₇₃ Mn ₂₇ | <i>T</i> -AM | 1,4873(6) | 1,2420(6) | 1,2547(6) | 900/312+930/3 |
| <i>T</i> -Al ₇₃ Mn ₂₅ Pd ₂ | <i>T</i> -AMP2 | 1,4731(8) | 1,2497(11) | 1,2570(8) | 900/312 |
| <i>T</i> -Al ₇₃ Mn ₂₃ Pd ₄ | <i>T</i> -AMP4 | 1,4711(13) | 1,2516(11) | 1,2585(9) | 900/312 |
| <i>T</i> -Al ₇₃ Mn ₂₁ Pd ₆ | <i>T</i> -AMP6 | 1,4726(5) | 1,2514(7) | 1,2605(5) | 900/312 |
| <i>T</i> -Al ₇₃ Mn ₂₅ Fe ₂ | <i>T</i> -AMF2 | | | | 950/698 |
| <i>T</i> -Al ₇₃ Mn ₂₃ Fe ₄ | <i>T</i> -AMF4 | | | | 950/698 |
| <i>d</i> -Al ₇₃ Mn ₂₁ Fe ₆ | <i>d</i> -AMF6 | | | | 950/698 |

faze strukturno su izomorfne i smatraju se aproksimantima dekadonalne faze. Iz tablice 1.1 vidimo da se parametri rešetke za dano područje koncentracije razlikuju za manje od 1 %. Nedavno su sintetizirani i monokristali ovih uzoraka, ali su oni još uvijek nedovoljno velikih dimenzija za transportna mjerenja u našem laboratoriju.

I. B. Struktura

Od otkrića ikozaedarske kvazikristalne faze (Sechtman et al. [3]) i dekadonalne kvazikristalne faze (Bendersky et al. [27]) u aluminij-mangan slitinama, puno pažnje posvećeno je kristalnim fazama Al-prijelazni metal s velikim udjelom Al, jer se pomoću njih aproksimativno određuje struktura kvazikristala (pa se nekad zovu i aproksimantima kvazikristala). Difrakcijske slike (Hiraga et al. [28]) pokazuju veliko slaganje između *T*-Al₃Mn faze i dekadonalnih (*d*) kvazikristala iz čega se može zaključiti da je i položaj atoma ovih dvaju struktura jako povezan.

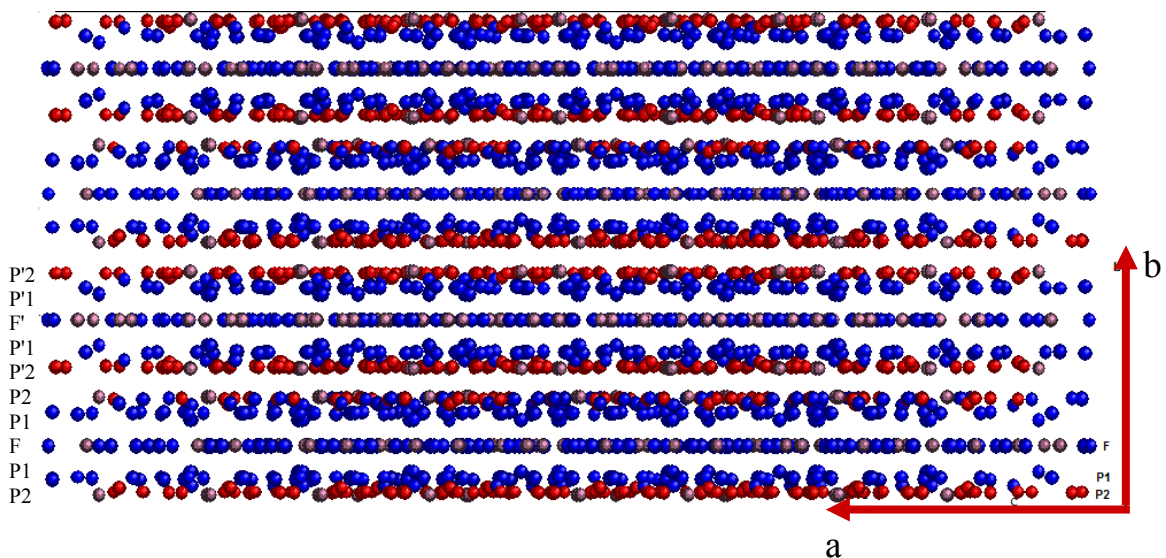
Strukturu Al₃Mn faze proučavao je Taylor (još davne 1961. godine) [29] i otkrio da ima ortorompsku jediničnu ćeliju i prostornu grupu *Pnma*. Međutim, položaj atoma



Slika 1.3. Struktura Al_3Mn sastoji se od deset slojeva poredanih okomito na b osi. Slojevi nastaju slaganjem peterokuta atoma u a - c ravnini, a duž b osi formiraju pentagonalne stupce na položaju (a) K i (b) L . Strukture na slikama (a) i (b) su identične, samo je ona na slici (b) zarotirana za 36° i pomaknuta za $b/2$ u odnosu na strukturu sa slike (a). Na slici (c) prikazano je slaganje velikih peterokuta i deseterokuta oko strukture sa slike (b) (bez razlikovanja Al i Mn atoma). Slika (d) daje shematski prikaz strukture Al_3Mn . Uočava se nizanje ravnina ($a, b, c, d, e, f, e, d, c, b, a, \dots$) duž b osi koje tvore stupce peterokuta na mjestima K i L . Puni krugovi predstavljaju atome mangana, a prazni krugovi atome aluminija [28].

nije bio određen. Kasnijim istraživanjima (Hiraga et al. [28], Klein et al. [31], Balanetsky et al. [26]), određena je potpuna struktura ovih slitina. Jedinična ćelija je ortoromska s 156 atoma, a parametri ćelije su $a = 1.483$ nm, $b = 1.243$ nm, $c = 1.251$ nm [28]. Iz položaja atoma zaključuje se da je to gusto pakirana struktura koja se može najjednostavnije opisati s deset slojeva poredanih jedan iznad drugog duž b osi: $a, b, c, d, e, f, e, d, c, b, a$. Te ravnine odgovaraju kvaziperiodičnim ravninama dekadagonalnih kvazikristala. Raspored atoma u pojedinom sloju dan je na slici 1.3. Promatrajući sliku 1.3. možemo uočiti da su slojevi a i f , b i e , c i d međusobno povezani preko dvostruke simetrije (zrcaljenje i rotacija za 180°).

Također se lako opaža da je većina atoma smještena na vrhove malih i velikih peterokuta, čije su stranice povezane zlatnim omjerom $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, i u središtima velikih peterokuta. Nadalje, na položajima K i L duž b osi naizmjenično se slažu mali peterokuti i centralni atomi. Nizanje atoma duž b osi prikazano je na slikama 1.3.(a) i 1.3.(b). Stupac atoma na slici 1.3.(b) može se dobiti rotacijom stupca na slici 1.3.(a) za 36° i pomakom za $b/2$ duž b osi. Peterokuti na stupcu nizani su ABAAB slijedom, gdje su peterokuti A i B međusobno zarotirani za 36° . Spojišta centara susjednih peterokuta zaposjednuta su atomima. Peterokutni stupci okruženi su velikim peterokutima i deseterokutima, kao što

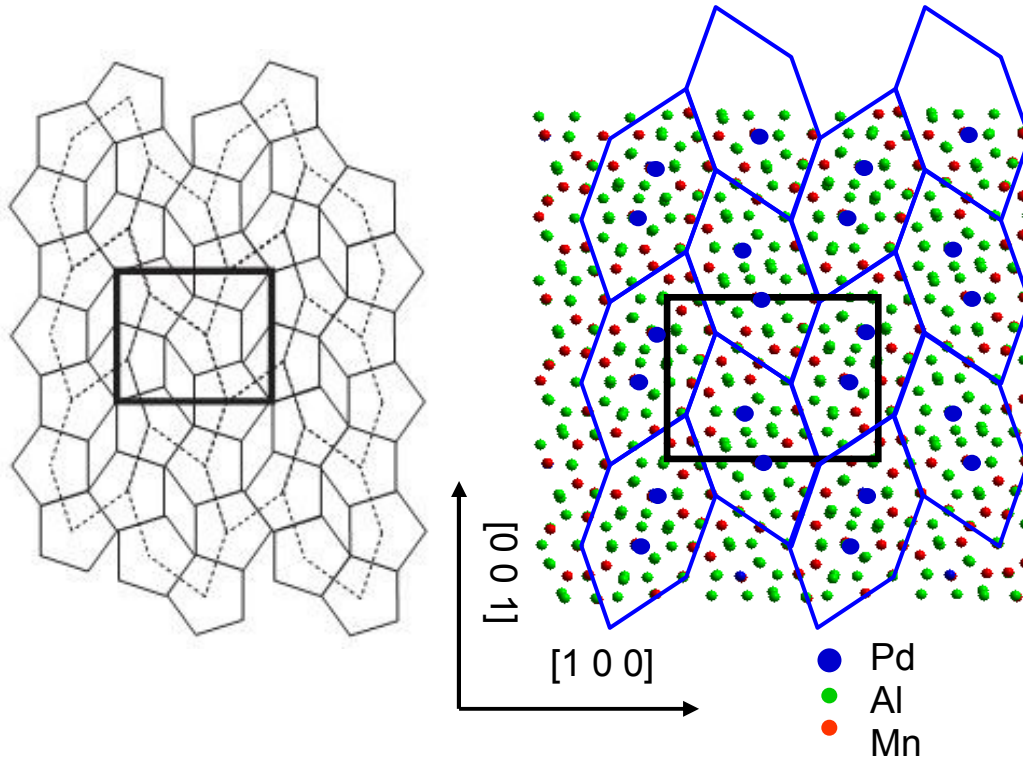


Slika 1.4. Strukturu T -faza duž b osi možemo opisati nizanjem ravnih F i naboranih slojeva P1 i P2 redom: P2 P1 F P1 P2 P'2 P'1 F' P'1 P'2.

je prikazano na slici 1.3.(c), a stupci na mjestima K i L spojeni su preko velikih peterokuta i deseterokuta što je prikazano na slici 1.3.(d).

Veliki dio čvorova pokazuje ili djelomičnu zaposjednutost (čvorovi su preblizu jedan drugome da bi bili istovremeno zaposjednuti) ili miješanu Mn/Al zaposjednutost, tako da postoji kemijsko neuređenje u rešetki (Balanetsky et al. [26]). Promatrane T -faze strukturno su izomorfne i smatraju se aproksimantima dekadonalnih faza, a sastoje se od jedne faze.

Duž b smjera, struktura se može opisati slaganjem dvaju slojeva i to jednog ravnog (spljoštenog, eng. *flat*) F i jednog naboranog sloja (eng. *puckered*) koji se sastoji od dva podsloja P1 i P2 prikazanih na slici 1.4.



Slika 1.5. a) Opis popločavanja (010) ravnine T -faza: puna i točkasta linija prikazuju dva moguća načina – kombinacija peterokuta i rombova ili izduženi šesterokuti [25]. b) Struktura (010) ravnine T -faza s položajima atoma. Pravokutnici na slikama a) i b) prikazuju jediničnu ćeliju [31].

Struktura (010) ravnine najbolje se može opisati modelom popločavanja ravnina (slika 1.5.). Izbor popločavanja nije jednoznačan, već postoji nekoliko ekvivalentnih varijanti. Jedan od načina je pomoću izduženih šesterokuta gdje vrhovi izduženih šesterokuta

odgovaraju središtima peterokutnih stupaca. Druga mogućnost je kombinacija pravilnih peterokuta i rombova, gdje svaki peterokut odgovara projekciji peterokutnog stupca.

Na kraju, istaknimo da je struktura T -faza vrlo složena što nije neobično s obzirom na činjenicu da jedinična ćelija sadrži 156 atoma. Jednostavna slika prikazuje strukturu preko slaganja velikog broja (10) ravnina okomito na jednu os tako da se duž te osi formiraju pentagonalni stupci. Nadalje, u samoj strukturi prisutan je veliki stupanj nereda: djelomična i/ili miješana zaposjednutost pojedinih čvorova te brojni defekti. Ova složenost strukture znatno utječe na elektronsku strukturu ovih materijala, a time i na transportna svojstva koja ispituje u ovom radu.

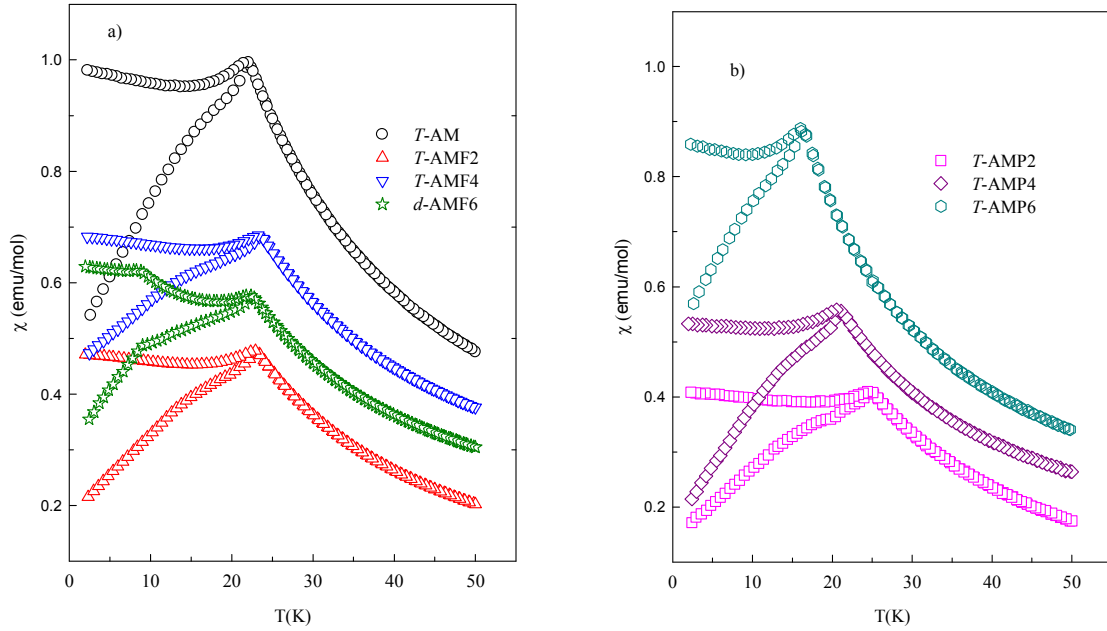
I. C Karakterizacija uzoraka magnetskim mjerenjima

Magnetska mjerenja na ispitivanim uzorcima [30] napravljena su u *Centru za Magnetne meritve*, Inštituta za matematiko, fiziko in mehaniko u Ljubljani u okviru zajedničke suradnje. Mjerenja su izvedena Quantum Design supravodljivim kvantnim interferencijskim magnetometrom (nadalje SQUID, od eng. *superconducting quantum interference device*) s magnetom od 5 T. Magnetska susceptibilnost $\chi=M/H$ uzoraka, hlađenih u polju i bez polja, mjerena je u temperaturnom intervalu $T=2-50$ K i magnetskim poljima $H=8, 50, 100, 1k, 10k$ i $50k$ Oe. Iz mjerenja kod $H=8$ Oe (slika 1.6), određena je temperatura zamrzavanja spinova T_f kao temperatura kod koje se razdvajaju krivulje susceptibilnosti za pojedine uzorke kada su hlađeni u polju (χ_{fc} , od eng. *field cooled*) i bez polja (χ_{zfc} , od eng. *zero field cooled*). Rezultati se nalaze u tablici 1.2. Krivulje χ_{fc} ispod T_f gotovo da ne ovise o temperaturi, što je karakteristično za spinska stakla.

Kod uzorka T -AMF6 uočljiva je anomalija na $T\approx 9$ K u obje krivulje χ_{fc} i χ_{zfc} . Priroda ove anomalije nije sasvim jasna, ali provedena mjerenja AC susceptibilnosti pokazuju da je ovisna o frekvenciji tako da se može okarakterizirati kao još jedna temperatura zamrzavanja T_f2 .

Iz podataka u tablici 1.2 lako je uočljivo da temperatura zamrzavanja spinova T_f monotono opada kod uzorka T -Al₃(Mn,Pd) sa smanjenjem koncentracije Mn (zamjenom

magnetičnih atoma Mn nemagnetičnim atomima Pd), dok kod uzoraka $T\text{-Al}_3(\text{Mn,Fe})$ ostaje gotovo konstantna.



Slika 1.6. Magnetska susceptibilnost $\chi=M/H$ uzoraka a) $T\text{-Al}_3(\text{Mn,Fe})$ i b) $T\text{-Al}_3(\text{Mn,Pd})$ hlađenih u polju (fc) i bez polja (zfc) u temperaturnom području $T=2\text{-}50$ K i magnetskom polju od $H=8$ Oe. [30]

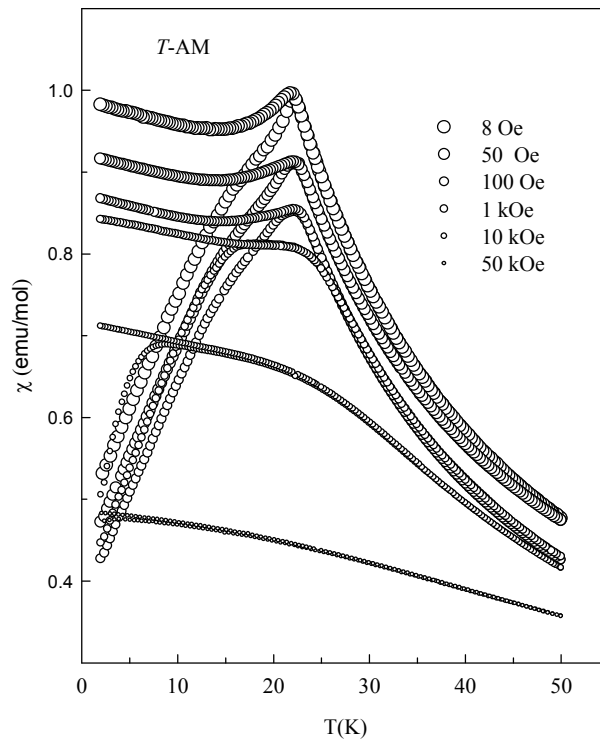
Istraživanja slitine $T\text{-Al}_{73.1}\text{Mn}_{21.7}\text{Pd}_{5.2}$ drugih autora navode temperaturu smrzavanja spinova $T_f=14$ K [32], dok je kod slitine $T\text{-Al}_{78.5}\text{Mn}_{16.6}\text{Pd}_{4.9}$, koja ima nešto manju koncentraciju Mn atoma, nađeno dijamagnetsko ponašanje.

Tablica 1.2. Temperatura zamrzavanja spinova T_f , Curieva konstanta C , Curie-Weissova temperatura θ i srednji magnetski moment po magnetskom atomu $\bar{\mu}_{eff}$ ispitivanih uzoraka [30].

| Uzorak | T_f (K) | C (emu K/mol) | θ (K) | $\bar{\mu}_{eff}$ (μ_B) |
|-----------------|-----------|-----------------|--------------|-------------------------------|
| $T\text{-AM}$ | 22.0 | 25.9 | -11 | 2.8 |
| $T\text{-AMP2}$ | 24.7 | 22.0 | -32 | 2.7 |
| $T\text{-AMP4}$ | 21.1 | 20.2 | -10 | 2.7 |
| $T\text{-AMP6}$ | 16.2 | 18.1 | -23 | 2.6 |
| $T\text{-AMF2}$ | 22.9 | 22.2 | -33 | 2.6 |
| $T\text{-AMF4}$ | 23.3 | 22.6 | -37 | 2.7 |
| $d\text{-AMF6}$ | 22.3 | 22.6 | -23 | 2.6 |

Na slici 1.7 prikazana je ovisnost χ_{fc} i χ_{zfc} o temperaturi, za različita polja H , za binarnu slitinu T -AM, koja je karakteristična i za ostale uzorke. Ova ovisnost daje relativnu jakost spin-spin interakcija izmjene (odgovornih za magnetsko uređenje bez prisustva vanjskog magnetskog polja) i Zeemanovu interakciju spinova s vanjskim poljem. Porastom H širi se vrh na krivuljama χ_{zfc} , a razdvajanje krivulja χ_{fc} i χ_{zfc} pomiče se k nižim temperaturama dok pri polju od 50 kOe gotovo iščezava. Rezultati pokazuju da je unutrašnje magnetsko uređenje „meko“ i krhko obzirom na vanjsko magnetsko polje i to već pri iznosu od samo 10 Oe.

Analiza susceptibilnosti u paramagnetskom režimu [29] iznad T_f izvedena je uz pretpostavku valjanosti Curie-Weissovog zakona, $\chi=C/(T-\theta)$, odakle su dobivene informacije o tipu i iznosu magnetskih momenata (preko Curie-Weissove konstante C) i tip vezanja spinova (preko iznosa i predznaka Curie-Weissove temperature θ). Rezultati analize dani su u tablici 1.2. Konstanta C za uzorke T -Al₃(Mn,Pd) opada sa smanjenjem koncentracije Mn, dok kod uzoraka T -Al₃(Mn,Fe) ostaje konstantna. Curie-Weissove temperature svih uzoraka su negativne, u području $-37 \text{ K} < \theta < -10 \text{ K}$, što upućuje na antiferomagnetsko uređenje među spinovima.



Slika 1.7. Ovisnost susceptibilnosti uzorka T -AM o temperaturi za polja u području $0 < H < 50$ kOe.

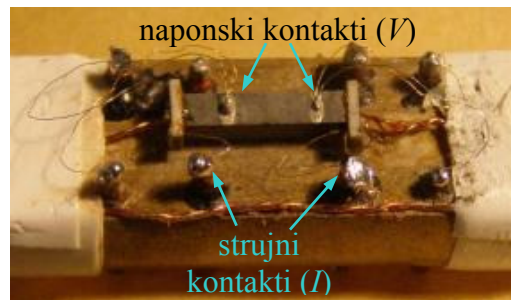
Smanjenje T_f i C uslijed zamjene magnetskih atoma Mn nemagnetskim atomima Pd u uzorcima $T\text{-Al}_3(\text{Mn,Pd})$ posljedica je razrijeđivanja magnetskih momenata u uzorcima s porastom koncentracije Pd. Kod zamjene atoma Mn s atomima Fe, parametri T_f i C ostaju konstantni. To se može objasniti činjenicom da koncentracija magnetskih momenata ostaje konstantna jer se jedan magnetski atom (Mn) zamjenjuje drugim magnetskim atomom (Fe). Atomi Mn i Fe imaju u svojim najuobičajenijim ionizacijskim stanjima (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) slične magnetske momente između 4.0 i 5.9 μ_B , tako da zamjena $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$ ne mijenja znatno elektronsku magnetizaciju sustava. Monotono opadanje parametara T_f i C uslijed zamjene $\text{Mn} \rightarrow \text{Pd}$, i njihova konstantnost kod zamjene $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$, upućuju na činjenicu da većina (a možda i svi) atomi Mn i Fe nose magnetske momente. Poznavanjem Curieve konstante C , može se izračunati srednji efektivni magnetski moment $\bar{\mu}_{eff} = \bar{p}_{eff} \mu_B$ po magnetskom ionu (Mn ili Mn+Fe) u uzorcima. $\bar{p}_{eff} = 2.83\sqrt{C}$ je srednji efektivni Bohrov magneton. Svi uzorci pokazuju sličan magnetski moment po magnetskom ionu $\bar{\mu}_{eff} = (2.7 \pm 0.1) \mu_B$ koji je znatno smanjen u odnosu na iznos iona Mn i Fe. To upućuje na činjenicu da su magnetski momenti djelomično zasjenjeni vodljivim elektronima.

II. Mjerenje transportnih koeficijenata

U izvedbi ovoga rada korištene su metode mjerenja električne otpornosti, termostruje, toplinske vodljivosti i Hallovog efekta razvijene u *Laboratoriju za proučavanje transportnih problema* Instituta za fiziku [35,36]. Metoda mjerenja Hallovog efekta je i unaprijeđena u okviru ovog rada, stoga će ona i nešto detaljnije biti opisana.

II. A. Mjerenje električnog otpora

Električni otpor mjeri se metodom četiri kontakta. Na slici 2.1 prikazan je princip mjerenja električnog otpora.



Slika 2.1. Prikaz mjerenja električnog otpora na nosaču koji omogućuje istovremeno mjerenje otpornosti i termostruje (vidi sliku 2.3)

Na uzorak se srebrnom pastom (koja je dobar električni vodič) zalijepi dvije zlatne žice (strujni kontakti) promjera do 25 μm te dva termočlanka (zlato i kromel) koji ujedno služe i kao naponski kontakti za mjerenje otpora. Električni otpor uzorka izračuna se iz Ohmovog zakona

$$R = \frac{V}{I}, \quad (2.1)$$

gdje je V izmjereni pad napona, a I struja koja prolazi presjekom uzorka. Struja koju šaljemo kroz uzorak je istosmjerna te otuda i naziv metode mjerenja, DC metoda (eng. *direct current*). Tijekom mjerenja, napon određujemo za dva smjera struje radi poništavanja parazitskih otpora koji se javljaju na spojištima zlatnih žica i uzorka.

Električna otpornost ρ izračuna se na temelju izmjerenog otpora uzorka R i njegovih dimenzija

$$\rho = R \frac{A}{l}, \quad (2.2)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka, l je udaljenost između dva naponska kontakta, a određuju se pomoću mjerne skale i odgovarajućeg povećanja mikroskopa. Nesigurnost u točnom određivanju ove dvije geometrijske veličine unosi i najveću sistematsku pogrešku u mjerenje (koja je, u pravilu, oko desetak posto).

Kod analize rezultata mjerenja koristi se recipročna vrijednost električne otpornosti ili električna vodljivost

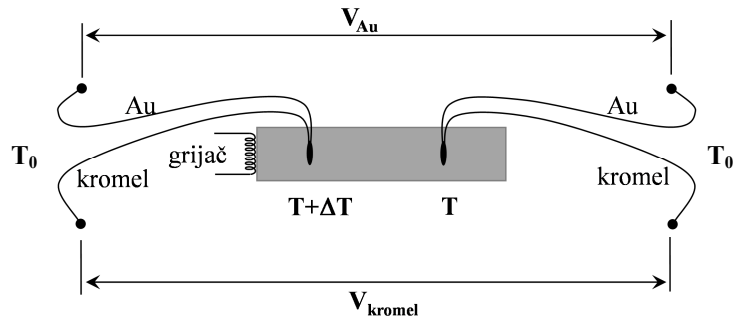
$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (2.3)$$

II.B. Mjerenje termostruje

Ako između dviju točaka uzorka postoji temperaturni gradijent (ΔT) između njih se uspostavlja termoelektrični napon (ΔV) zbog narušavanja ravnotežne elektronske raspodjele u uzorku. Koeficijent proporcionalnosti između termoelektričnog napona i temperaturnog gradijenta naziva se termostrujom ili Seebeckovim koeficijentom (S).

$$\Delta V = S \Delta T \quad (2.4)$$

Termoelektrični napon i temperaturni gradijent mogu se izmjeriti pomoću dva jednaka termočlanke; princip i metoda mjerenja prikazani su na slikama 2.2 i 2.3. U našoj eksperimentalnoj postavi koristimo termočlanke kromel-zlato gdje je zlato onečišćeno s 0,07 at. % željeza [35,36].

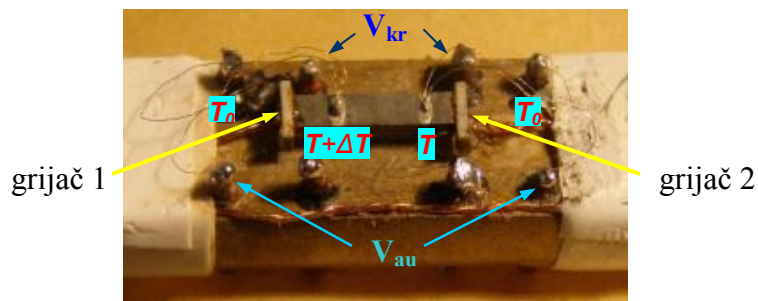


Slika 2.2. Shematski prikaz metode mjerenja termostruje.

Napon na jednoj od grana termočlanaka (primjerice kromelnoj, vidi sliku 2.2) je uz uspostavljeni temperaturni gradijent duž uzorka jednak :

$$\begin{aligned}
 V_{Kr} &= S_{Kr}(T + \Delta T - T_0) + S_u[T - (T + \Delta T)] + S_{Kr}(T_0 - T) \\
 V_{Kr} &= (S_{Kr} - S_u)\Delta T
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

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.



Slika 2.3. Prikaz metode mjerenja termostruje.

Relacija slična gornjoj važi za zlatnu granu termočlanaka:

$$V_{Au} = (S_{Au} - S_u)\Delta T
 \tag{2.6}$$

Pomoću izraza (2.5) i (2.6) računamo termostruju uzorka S_u , poznavajući temperaturnu ovisnost termostruje kromela (S_{Kr}) i zlata (S_{Au}) te mjereći njihove termoelektrične napone V_{Kr} i V_{Au} :

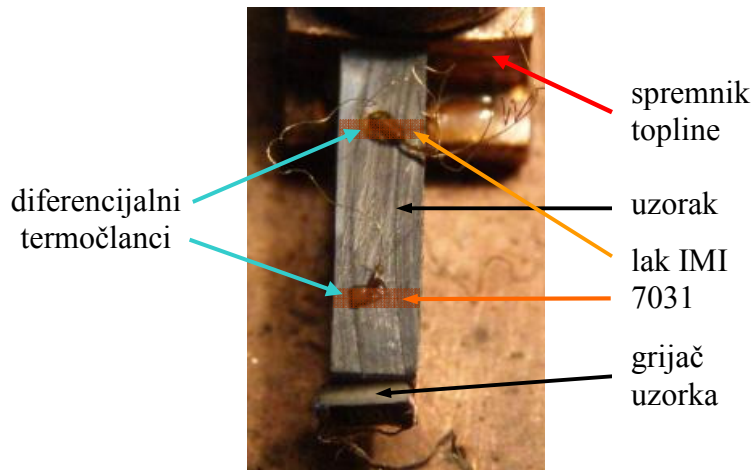
$$S_u = S_{Kr} + \frac{V_{Kr}}{V_{Au} - V_{Kr}} (S_{Kr} - S_{Au}). \quad (2.7)$$

II. C. Mjerenje toplinske vodljivosti

Kada nekom uzorku materijala dovodimo toplinu Q , kroz njega se uspostavlja toplinski tok Φ_0 i gradijent temperature ∇T . Veza između toka topline i temperaturnog gradijenta je toplinska vodljivost κ definirana relacijom:

$$\Phi_0 = \frac{Q}{A} = -\kappa \cdot \nabla T \quad (2.8)$$

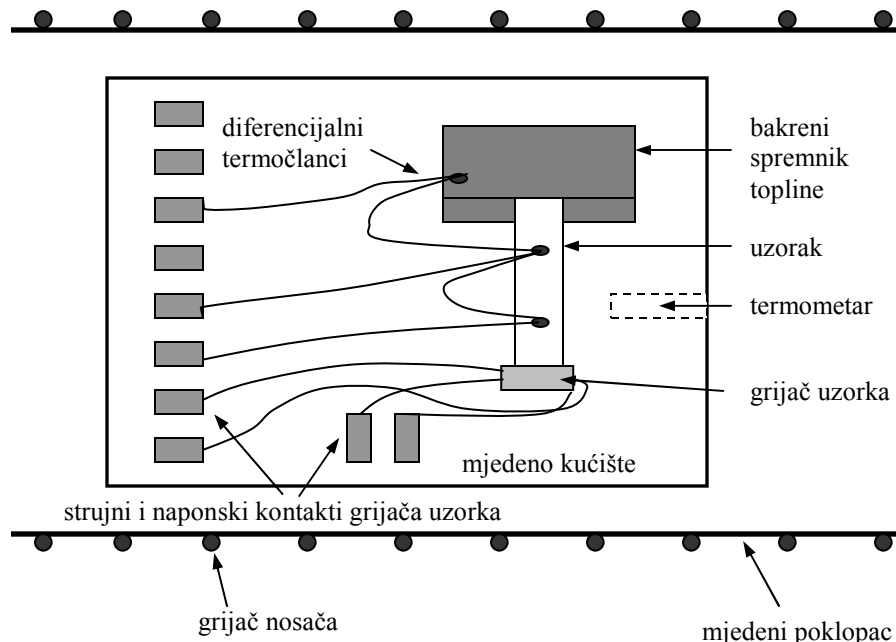
gdje je A površina poprečnog presjeka uzorka kroz kojega prolazi toplina. Za dobro i precizno mjerenje toplinske vodljivosti potrebno je točno poznavanje toplinske snage koja prolazi uzorkom, a koja se određuje prema metodi kojom se toplinska vodljivost mjeri.



Slika 2.4. Prikaz metode mjerenja toplinske vodljivosti.

Za dobivanje rezultata ovog rada korišten je uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti malih uzoraka [35,36], razvijen u *Laboratoriju za istraživanje toplinske vodljivosti* na Institutu za fiziku u Zagrebu kroz dugi niz godina, a koji koristi apsolutnu metodu određivanja toplinske vodljivosti. Kod ove metode grijač se stavlja izravno na uzorak. Toplinska snaga grijača jednaka je umnošku struje koja prolazi kroz grijač i napona na njemu, $Q=I \cdot \Delta V$. Shema mjerenja prikazana je na slikama 2.4 i 2.5.

Kao toplinski izvor koristi se grijač-otpornik načinjen od rutenij-oksida RuO_2 (otpora oko $1 \text{ k}\Omega$ 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-zlato (tipa E), gdje je zlato onečišćeno sa $0,07 \text{ at. } \%$ željeza, promjera žica od $25 \mu\text{m}$ i njihove duljine od 10 cm . Kromel je legura načinjena od 90% nikla i 10% kroma. 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 toplijeg kraja uzorka, te se time može odrediti i srednja temperatura uzorka T .



Slika 2.5. Shematski tlocrt nosača uzorka za mjerenje toplinske vodljivosti.

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

$$Q_{rad} = \tilde{\sigma} \cdot E \cdot A_{sit} \cdot (T^4 - T_{sit}^4) \quad (2.9)$$

gdje je $A_{\text{štit}}$ površina štita, E efektivna emisivnost, T temperatura, $T_{\text{štit}}$ 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 [37]

$$E = \frac{\varepsilon_{\text{štit}} \varepsilon_{\text{uzorak}}}{\varepsilon_{\text{uzorak}} + \frac{A_{\text{štit}}}{A_{\text{uzorak}}} (1 - \varepsilon_{\text{uzorak}}) \varepsilon_{\text{štit}}} \quad (2.10)$$

gdje su $\varepsilon_{\text{štit}}$ i $\varepsilon_{\text{uzorak}}$ emisivnost štita i uzorka, a $A_{\text{štit}}$ i A_{uzorak} jesu njihove površine. Prema Drudeu, $\varepsilon_{\text{uzorak}}$ možemo izraziti relacijom:

$$\varepsilon_{\text{uzorak}} = 365 \sqrt{\frac{\rho_{\text{uzorak}}}{\lambda_m}} \quad (2.11)$$

gdje je ρ_{uzorak} električna specifična otpornost uzorka (izražena u Ωm), a λ_m valna duljina zračenja (izražena u μm) za koju je intenzitet najveći i koja se određuje po Wienovu zakonu $\lambda_m T = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ Km}$, a na 300 K iznosi 9,7 μm .

Za električnu otpornost reda 1000 $\mu\Omega\text{cm}$, emisivnost uzorka po Drudeu je reda 0,370. Za emisivnost mjedi, od kojega je načinjen štit, postoje različiti podaci i poprima vrijednosti između 0,04 i 0,6 [38]. Tipične vrijednosti opsega i duljine uzorka su između 5-8,8 mm i 3-9 mm, pa je A_{uzorak} tipično između 15 i 80 mm^2 . Opseg štita može se procijeniti na 50 mm, a njegova duljina na 20 mm; dakle, $A_{\text{štita}}$ je reda 1000 mm^2 . Uvrštavanjem gornjih vrijednosti u jednadžbu (2.10) dobije se efektivna emisivnost reda 0.02. Na temperaturi kućišta (odnosno štita $T_{\text{štit}}$) od 300 K srednja temperatura uzorka T_{uzorak} je 300,1 K.

Na temelju ovih vrijednosti i jednadžbe (2.9) 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 (2.9)) 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 su temperaturna stabilizacija i samo vođenje eksperimenta doista korektno izvedeni te da su eventualni problemi u vezi sa zračenjem - zanemarivi.

Uz spominjanu kondukciju topline (vođenjem žicama termočlanaka) 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 pumpe) gubici konvekcijom vođenjem okolnim plinom postaju zanemarivi. Međutim, manji tlak znači i manje efikasno hlađenje prostora s uzorkom uporabom kriogenih tekućina.

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.

Temperatura se stabilizira proporcionalno-integracijsko-derivacijskim (PID) algoritmom kojim se snaga \mathcal{P} kroz grijač vrha nosača (prikazanog na slici 2.5) računa formulom:

$$\mathcal{P} = P \left[(T_0 - T) + I \int (T_0 - T) dt + D \frac{d}{dt} (T_0 - T) \right] \quad (2.12)$$

gdje je T_0 temperatura na koju sustav teži doći, T trenutna temperatura, t vrijeme, a P , I i D takozvani PID-parametri. Oni se, u principu, mogu odrediti računski, ali je puno lakša i

brža metoda pokušaja i pogreške. PID-parametri su na različitim temperaturama različiti i ovise o specifičnom toplinskom kapacitetu vrha nosača.

II. D. Mjerenje Hallovog efekta

Metoda mjerenja Hallovog efekta, kao što je istaknuto u uvodu, je unaprijeđena u okviru ovog rada i izradom novog nosača uzoraka, stoga će ona i nešto detaljnije biti opisana.

Hallovo efekta je pojava stvaranja transverzalnog napona na uzorku, kojim teče struja u magnetskom polju [39]. Pri određivanju Hallovog efekta u određenom materijalu koriste se uzorci u obliku dugačke i tanke pločice. Uzorak se postavlja u magnetsko polje tako da je polje $B=B_z$ okomito na ravninu uzorka (slika 2.6). Kada kroz uzorak u smjeru x prolazi električna struja gustoće j_x , zbog djelovanja magnetskog polja, javlja se transverzalna struja u y smjeru. Zbog te struje se na rubovima uzorka nakuplja višak naboja, budući da naboj ne može napustiti uzorak, te dolazi do stvaranja transverzalnog električnog polja E_y , tzv. Hallovog polja, odnosno Hallovog napona V_H . Veličina svojstvena materijalu koji ispitujeemo je Hallova otpornost ρ_H definirana kao:

$$\rho_H = \frac{E_y}{j_x}. \quad (2.13)$$

Pomoću veličina koje direktno mjerimo (struja I , Hallov napon V_H , debljina uzorka d , širina uzorka w) ρ_H je dano izrazom iz relacije (2.13):

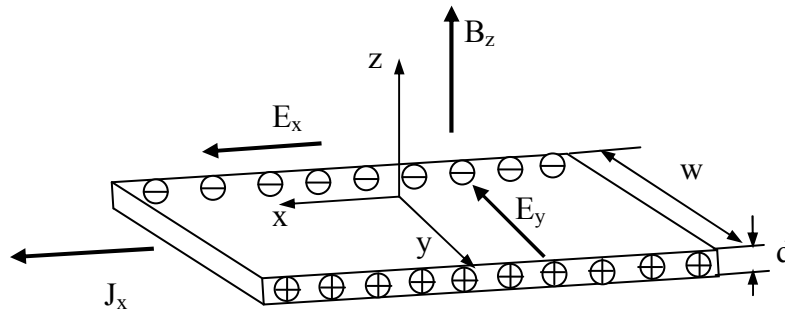
$$\rho_H = \frac{\frac{V_H}{w}}{\frac{I}{w \cdot d}} = \frac{V_H \cdot d}{I}. \quad (2.14)$$

Ukoliko je ρ_H linearna funkcija magnetskog polja, definiramo Hallov koeficijent R_H kao koeficijent proporcionalnosti između Hallove otpornosti i magnetskog polja:

$$\rho_H = R_H \cdot B, \quad (2.15)$$

odnosno

$$R_H = \frac{\rho_H}{B} = \frac{E_y}{j_x B}. \quad (2.16)$$



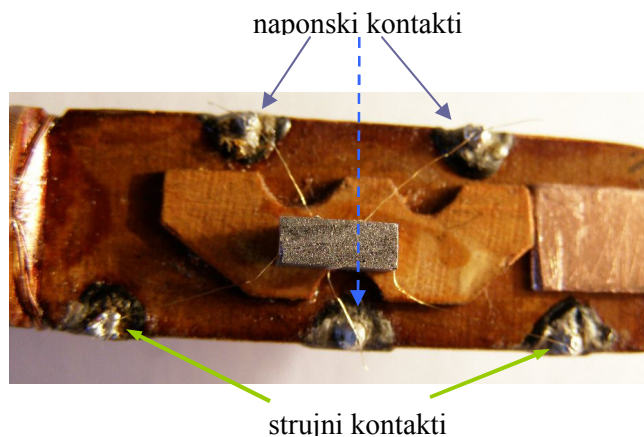
Slika 2.6. Hallov efekt.

Za mjerenje Hallovog efekta najprikladniji oblik uzoraka je u obliku duge i tanke pločice, kada su duljina i širina uzorka puno veće od njegove debljine [40,41]. Nažalost, ovaj uvjet nismo mogli ispuniti i oblikovati uzorke za eksperiment mjerenja Hallovog efekta jer je na uzorcima bilo potrebno izmjeriti i druga transportna svojstva. To za sada ostavlja otvorenim pitanje magnetizacije uzorka koje može uzrokovati probleme u određivanju pojedinih doprinosa (normalni i anomalni) Hallovom efektu. Na to pitanje ćemo se vratiti prilikom prikaza rezultata za paramagnetsku susceptibilnost (T, d)- $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe/Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) uzoraka (poglavlje *IV.E*).

Za mjerenje Hallovog efekta koristimo metodu kompenzacije s pet kontakata, tri naponska i dva strujna. Metoda kompenzacije koristi se zato što je samo dva naponska kontakta teško postaviti dovoljno točno jedan nasuprot drugom, a eksperimentalno je teško razlučiti malu promjenu velikog signala.

Kontakti se rade srebrnom pastom, a dovodne žice su od zlata i promjera 50 μm . Dobar električni kontakt između uzorka i zlatnih žica postiže se pečenjem srebrne paste na temperaturi od 400°C do pola sata. Time se postiže još jedan dodatni efekt, a to je da zagrijavanje zlatnih žica uzrokuje smanjenje njihove elastičnosti nakon čega ih je puno lakše mehanički savijati. Nadalje, smanjuje se i naprezanje žica tijekom hlađenja pa

kontakti ostaju mehanički i električki stabilniji. Srebrna pasta stavlja se na uzorak cijelom njegovom debljinom, da bi u vođenju struje (strujni kontakti) i mjerenju Hallovoeg efekta (naponski kontakti) imali doprinos cijele debljine uzorka, a ne samo njegove površine. Na uzorcima s Fe i Pd, strujni i naponski kontakti napravljeni su srebrnom pastom (DuPont 6838), dok su kod uzorka $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$, koji je termički manje stabilan, kontakti napravljeni srebrnom pastom (DuPont 4929) koja se ne peče nego se suši na sobnoj temperaturi. Najveći šum pri mjerenju Hallovoeg koeficijenta dolazio je od fluktuacije omskog pada napona. Mjerenja su pokazala da su zapečeni kontakti puno bolji jer daju manji šum, dok kontakti sušeni na sobnoj temperaturi predstavljaju veliki izvor šuma. Neodređenost u vrijednostima R_H u slučaju uzorka $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ iznosi oko $0.3 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$.

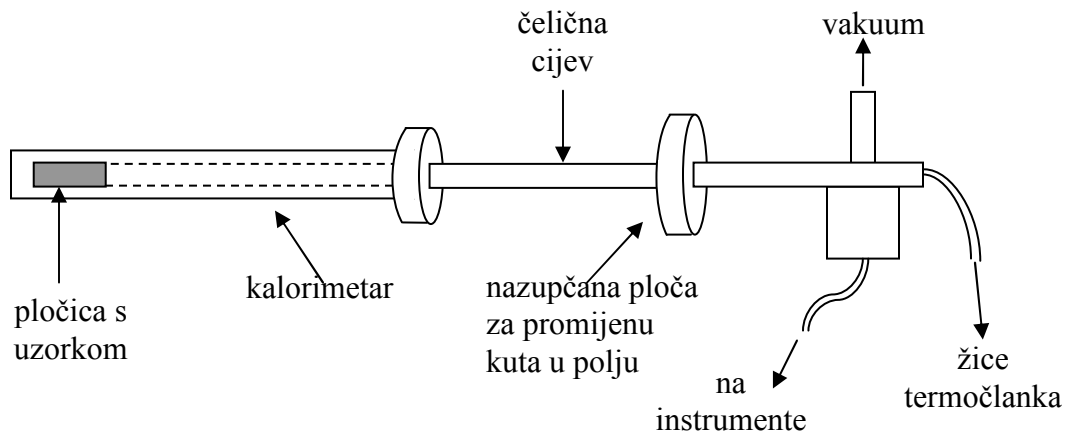


Slika 2.7. Uzorak na nosaču (slika jednog od uzoraka na nosaču sa svim kontaktima).

Uzorak nakon pečenja kontakata stavljam na nosač uzorka i zalijepimo ga lakom IMI 7031 (u laboratoriju se koristi izraz “GE varnish“ ili samo “GE“, a dolazi od imena proizvođača General Electric) koji dobro podnosi niske temperature i dobro vodi toplinu, a električki je izolator. Na nosaču se nalazi pet pinova za strujne i naponske kontakte na koje se spoje dvije strujne i tri naponske žice s uzorka (slika 2.7). Ovdje se spajanje zlatnih žica i pinova vrši srebrnom pastom (DuPont 4929) koja s bakrenim pinovima pravi dobar električni kontakt. S druge strane pinova spojene su bakrene žice (strujne i naponske) koje su provučene kroz glavnu cijev nosača uzorka do konektora za mjerne instrumente.

Nosač uzorka sastoji se od cijevi od nehrđajućeg čelika na čijem je vrhu spojište CuNi-NiCr termočlanka i razvodna kutija za električne kontakte, a na dnu bakreni

poluvaljak s grijačem, drugim spojištem termočlanka i kontaktima (pinovima) za žice s uzorka (slika 2.8). Donji dio nosača stavlja se u mjedeni kalorimetar koji se pričvršćuje za nosač pomoću poklopca. Da bi se postigao vakuum u kalorimetru, kao brtva između kalorimetra i poklopca postavlja se prsten od indija. Zatezanjem vijaka poklopac se priljubljuje uz kalorimetar, a indijev prsten biva spljošten te popuni prostor između kalorimetra i poklopca i na taj način jako dobro brtvi. Unutrašnjost kalorimetra ispumpava se rotacionom pumpom, a dobar tlak za mjerenje iznosi oko 10^{-3} mbar.

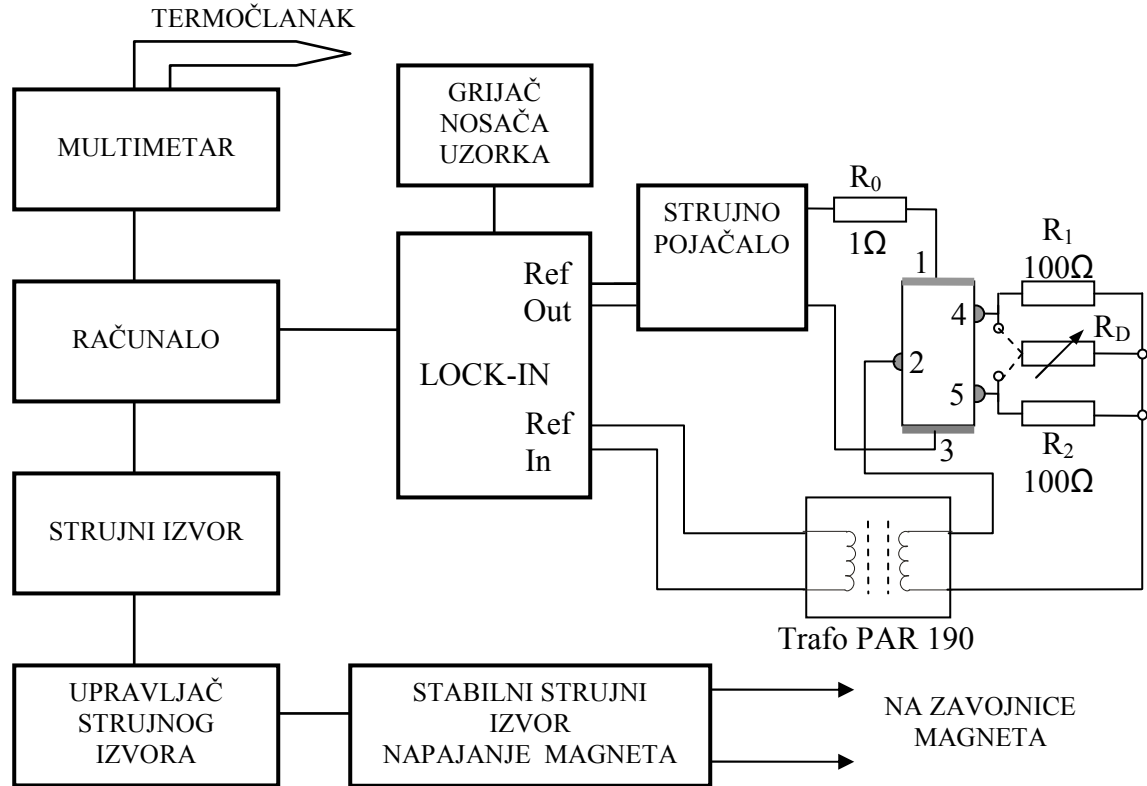


Slika 2.8. Nosač uzoraka.

Kalorimetar se smješta u Dewar posudu dvostrukih stijenki od nehrđajućeg čelika, a prostor između stijenki se ispumpava difuzionom pumpom do tlaka od oko 10^{-6} Pa. Time se osigurava termička izoliranost od okoline. Dewarova posuda ima suženi nastavak za smještanje između polova magneta. Posuda se ispunjava tekućim dušikom, a u nju se postavlja kalorimetar odnosno donji dio nosača na kojem je uzorak.

Schema uređaja za mjerenje Hallovo efekta prikazana je na slici 2.9. Glavnu jedinicu aparature čini fazno osjetljivo pojačalo (Lock-in SR530) koje posjeduje izvor referentnog signala od 1 V s unutrašnjim otporom od 600Ω . Ovaj instrument omogućava mjerenja u rasponu frekvencija od 0.1 do 10^4 Hz. Frekvencija mjerenja je 33 Hz i odabrana je jer ispunjava više zahtjeva. Ta frekvencija je daleko od harmonika električne mreže, a dovoljno je niska da se izbjegne doprinos kapacitivnih komponenti spojnih žica te da se umanje parazitski naponi koji nastaju zbog vibracija strujnih žica u magnetskom polju (a koji mogu biti u fazi s Hallovim naponom). Istovremeno je ta frekvencija

dovoljno visoka da se iskoriste prednosti fazno osjetljivog pojačala, a osim toga je u skladu s karakteristikama transformatora PAR 190 koji pri toj frekvenciji ima mali šum i daje mali fazni pomak.



Slika 2.9. Shematski prikaz mjerne aparature.

Izmjenična struja odabrane frekvencije šalje se kroz uzorak pomoću strujnog pojačala koje signal dobiva iz fazno osjetljivog pojačala. Iznos struje kroz uzorak određuje se čitanjem napona na standardnom otporniku R_0 od $1\ \Omega$. Hallov napon čita se preko kompenzacijskog kruga (R_1 , R_2 , R_D) i preko transformatora (PAR 190) dovodi se na ulaz fazno osjetljivog pojačala pojačan stotinu puta. Otpornici R_1 , R_2 , R_D moraju biti puno veći od otpora uzorka kako kroz njih ne bi prolazila znatna struja, ali ne smiju biti niti preveliki kako ne bi stvarali šum. Najvažnija karakteristika fazno osjetljivog pojačala je da od svih signala na ulazu propušta samo one čija je frekvencija jednaka izlaznoj (33 Hz) dok se fazni pomak ulaznog i izlaznog signala može podešavati. Napon termočlanka očitava se digitalnim multimetrom Keithley 2700 i preko baždarne krivulje pretvara u

temperaturu. Stabilizacija temperature postiže se uravnoteženjem hlađenja, od okolnog tekućeg dušika, i grijanja grijačem. Budući da u kalorimetru nema dobrog termalnog kontakta između tekućeg dušika (77 K) i bakrene pločice s uzorkom, a toplinski tok bakrenih žica (strujnih i naponskih te žica grijača) sa sobne temperature je relativno velik, nije moguće sa vakuumom u kalorimetru spustiti temperaturu uzorka niže od 90 K. Termalni kontakt između tekućeg dušika i uzorka izbjegavamo da bi olakšali grijanje do temperatura blizu sobne temperature.

Grijač se napaja iz stabiliziranog izvora struje. Struja grijanja čita se preko pada napona na otporniku od 1 Ω . Otpor grijača je 100 Ω , a žice su motane bifilarno da se izbjegne stvaranje magnetskog polja zbog struje koja njima prolazi.

Magnetom sa željeznom jezgrom upravlja se preko programabilnog strujnog izvora Keithley 220: za neku struju tog izvora dobiva se pad napona na otporu 100 Ω koji je analogna komanda za upravljač struje magneta (Current control Walker S.I.) kojim se postavlja struja kroz magnet potrebna za traženo magnetsko polje. Ovisnost magnetskog polja o struji određena je prethodnim baždarenjem. Magnetsko polje može se odabrati u rasponu od 0 do 1 T sa stabilnošću struje kroz zavojnice $\Delta I/I \sim 10^{-5}$. Magnetsko polje koje zaostaje zbog remanencije magneta (< 0.005 T) zanemarujemo s obzirom na veličinu ostalih pogrešaka nastalih zbog šuma.

Cijeli je proces mjerenja automatiziran preko IEEE 488 komunikacijske kartice koja povezuje sve instrumente s računalom i to direktno, ako su programibilni, ili preko izlaza/ulaza drugih programibilnih instrumenata, a kontrola se vrši preko vlastitog upravljačkog programa.

Za mjerenja Hallovog efekta koristimo metodu pet kontakata. Primjenom AC tehnike eliminiramo potrebu za okretanjem smjera struje radi ponštavanja parazitskih termalnih i kontaktnih napona.

Mjereni napon sastoji se od nekoliko doprinosa: od omskog pada napona na nekompenziranom dijelu radnog otpora, njegovog magnetootpora te Hallovog napona. Pri tome je važno to da se predznak nekompenziranog dijela radnog otpora i njegovog magnetootpora ne mijenja, dok se predznak Hallovog napona mijenja s promjenom smjera polja.

Neka je V_0 suma napona magnetootpora i nekompenziranog dijela radnog otpora, a V_H Hallov napon. Pri jednom smjeru polja mjerimo

$$V_1 = V_0 + V_H,$$

a pri suprotnom smjeru polja

$$V_2 = V_0 - V_H,$$

tako da je Hallov napon

$$V_H = \frac{V_1 - V_2}{2}.$$

Mjerenje se vrši na sljedeći način: stabilizira se temperatura i za nekoliko polja izmjere odgovarajući naponi $V_1(B)$, a zatim se smjer polja okrene i izmjere se $V_2(B)$, iz čega se odredi $V_H(B)$ za pojedinu temperaturu. Potom izračunamo Hallovu otpornost i ukoliko je $\rho_H(B)$ linearna funkcija magnetskog polja računamo R_H iz koeficijenta smjera pravca prema relaciji (2.15).

III. Teorijska pozadina

III. A. Elektronski transport naboja i topline

U kristalnim strukturama elektroni svojim prolaskom kroz strukturu nose naboj i toplinu. Transport naboja i topline opisujemo definiranjem struje naboja \mathbf{j} i toplinske struje \mathbf{j}^q . U formalizmu relaksacijskih vremena (eng. *relaxation-time approximation*) [42] možemo te struje pisati kao:

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

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

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

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

U prethodnom izrazu f_{FD} označava Fermi-Diracovu funkciju raspodjele, $\tau(\mathbf{k})$ je vrijeme koje elektron provede između dva sudara (vrijeme relaksacije elektrona), $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ je brzina elektrona, a \mathcal{E} je normalizirano električno polje definirano zbrojem električnog polja i gradijenta kemijskog potencijala kako slijedi:

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

Na temelju gornjih relacija, uobičajeno je jednačbe (3.1) i (3.2) pisati u obliku transportnih jednačbi:

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

Istom problemu može se pristupiti i termodinamički, razmatranjem velekanonskog 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 promjenama kemijskog potencijala μ i temperature T preko transportnih koeficijenata L^{ij} . Transportni koeficijenti definiraju se pomoću funkcije

$$\mathbf{L}^{(\alpha)} = e^2 \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E} \right) \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) (E_n(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha d\mathbf{k} \quad (3.6)$$

i dani su sljedećim relacijama:

$$\begin{aligned} L^{11} &= \mathbf{L}^{(0)} \\ L^{21} &= T \cdot L^{12} = -\frac{1}{e} \cdot \mathbf{L}^{(1)} \\ L^{22} &= \frac{1}{e^2 T} \cdot \mathbf{L}^{(0)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Transportni koeficijenti definirani prethodnim relacijama mogu nam poslužiti za definiranje određenih transportnih parametara, poput električne vodljivosti σ , termoelektrične struje S i elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti κ_{el} . Ako u promatranom sustavu nema temperaturnog gradijenta ∇T , ni gradijenta kemijskog potencijala $\nabla \mu$, iz prve transportne jednadžbe (3.5) slijedi $\mathbf{j} = L^{11} \cdot \mathbf{E}$, te prema tome identificiramo L^{11} kao električnu vodljivost σ :

$$\sigma = L^{11}. \quad (3.8)$$

Ako se u promatranom sustavu uspostavi gradijent temperature ∇T uz uvjet da nema protjecanja električne struje ($\mathbf{j}=0$) ni promjene kemijskog potencijala ($\nabla \mu=0$), iz već spomenute transportne jednadžbe dobivamo:

$$\mathbf{E} = \frac{L^{12}}{L^{11}} \cdot \nabla T = def. = S \cdot \nabla T, \quad (3.9)$$

dakle, omjer koeficijenata L^{12} i L^{11} definira termostruju:

$$S = \frac{L^{12}}{L^{11}}. \quad (3.10)$$

Pogledamo li uz iste uvjete ($\mathbf{j}=0$, $\nabla \mu=0$) drugu transportnu jednadžbu, za toplinsku struju dobivamo:

$$\mathbf{j}^g = \left(L^{22} - \frac{L^{12} \cdot L^{21}}{L^{11}} \right) \cdot (-\nabla T) = def. = \kappa_{el} \cdot (-\nabla T). \quad (3.11)$$

Drugi pribrojnik u zagradi (3.11) 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} Sommerfeldovim razvojem može se pokazati da vrijedi:

$$L^{22} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} \sigma \quad (3.12)$$

Usporedbom relacija (3.11) i (3.12), uz zanemarivanje drugog pribrojnika, dobivamo Wiedemann-Franzov zakon koji povezuje električnu i toplinsku vodljivost elektrona:

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} \cdot T \cdot \sigma \quad (3.13)$$

Konstantu proporcionalnosti nazivamo Lorentzovim brojem L_0 :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}/\Omega\text{K}^2 \quad (3.14)$$

Linearna veza električne i toplinske vodljivosti vrijedi, za metale, na niskim i na visokim temperaturama. Tada prevladavaju elastični procesi raspršenja elektrona, a L_0 je neovisan o temperaturi. Na niskim temperaturama dominantan izvor raspršenja elektrona čine elastična raspršenja na nečistoćama (broj fonona je malen). Na visokim temperaturama elektroni se raspršuju na fononima, a promjena u energiji svakog od elektrona pri raspršenju je mala u usporedbi s energijom fonona ($k_B T$) pa takvo raspršenje elektrona možemo smatrati elastičnim. Ukoliko imamo neelastična raspršenja elektrona, dio energije elektrona predaje se sustavu, a naboj ne, čime se gubi linearna veza u prijenosu naboja i topline te Wiedemann-Franzov zakon tada više nije valjan. L_0 nije više temperaturno neovisan i takvu situaciju opisujemo temperaturno ovisnim efektivnim Lorentzovim brojem:

$$\kappa_{el} = L_{eff}(T) \cdot T \cdot \sigma. \quad (3.15)$$

Omjer L_{eff}/L_0 daje informaciju o dominantnim oblicima elektronskog transporta u kristalima. Premda Wiedemann-Franzov zakon ne vrijedi niti za čiste metale u cijelom teperaturnom području, ipak se koristi radi procjene elektronskog doprinosa vođenju topline i u puno složenijim strukturama: kvazikristalima i kompleksnim metalnim slitinama.

III. B. Model spektralne vodljivosti

Temperaturna ovisnost transportnih koeficijenata ikozaedarskih Al-Mn kvazikristala može se dosljedno objasniti i analitički izračunati iz Kubo-Greenwoodove funkcije spektralne vodljivosti [43,44,45] (vidjeti Dodatak A):

$$\sigma_s(E) \sim e^2 \sum |\langle i|v|j \rangle|^2 \delta(E - E_i) \delta(E - E_j). \quad (3.16)$$

Spektralnu vodljivost možemo promatrati kao umnožak gustoće stanja na energiji E , $n(E)$, i difuzivnosti, $D(E)$:

$$\sigma_s(E) = n(E) \cdot D(E).$$

U poluklasičnoj Bloch-Boltzmannovoj (transportnoj) teoriji, $D(E)$ je umnožak srednje vrijednosti kvadrata brzine v , i relaksacijskog vremena τ .

$$D(E) = v_{el}^2(E) \cdot \tau(E) \approx v_F^2 \cdot \tau(E_F) = const.$$

Odstupanja od ovog izraza mogu se javiti u režimu niske vodljivosti gdje raspršenje postaje jako veliko [46]. Na Fermijevom nivou, spektralna vodljivost jednaka je DC vodljivosti u granici kada $T=0$:

$$\sigma_s(E_F) = \lim_{T \rightarrow 0} \sigma(T).$$

Temperaturno ovisni transportni koeficijenti mogu se odrediti iz Chester-Thellung Kubo-Greenwood (CTKG) teorije linearnog odziva ([47-49], vidjeti Dodatak A). Prema spomenutoj teoriji, najvažnije veličine koje sadrže informacije su kinetički koeficijenti. Kinetički koeficijenti \mathcal{L}_{ij} mogu se povezati sa spektralnom vodljivošću preko relacije:

$$\mathcal{L}_{ij}(T) = (-1)^{i+j} \int dE \cdot \sigma_S(E) \cdot (E - \mu)^{i+j-2} \cdot \left[-\frac{\partial f_{FD}(E, \mu, T)}{\partial E} \right]. \quad (3.17)$$

Električna vodljivost, termostruja (Seebeckov koeficijent) i elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti mogu se izraziti pomoću kinetičkih koeficijenata \mathcal{L}_{ij} na sličan način kao u relacijama (3.8), (3.10) i (3.13):

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \mathcal{L}_{11}(T) \\ S(T) &= \frac{1}{|e|T} \cdot \frac{\mathcal{L}_{12}}{\sigma(T)} \\ \kappa_e(T) &= \frac{1}{e^2 T} \mathcal{L}_{22}(T) - T \cdot \sigma(T) \cdot S^2(T) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Gornje relacije koristit ćemo pri našem modelu.

Važno je istaknuti da zadnja relacija u (3.18) služi za izračun elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti. Stoga nam više nije neophodan Wiedemann-Franzov zakon (vidi prethodno poglavlje *III.A.*) za procjenu istoga, već pomoću spomenute relacije možemo provjeriti njegovu valjanost. Definiramo li

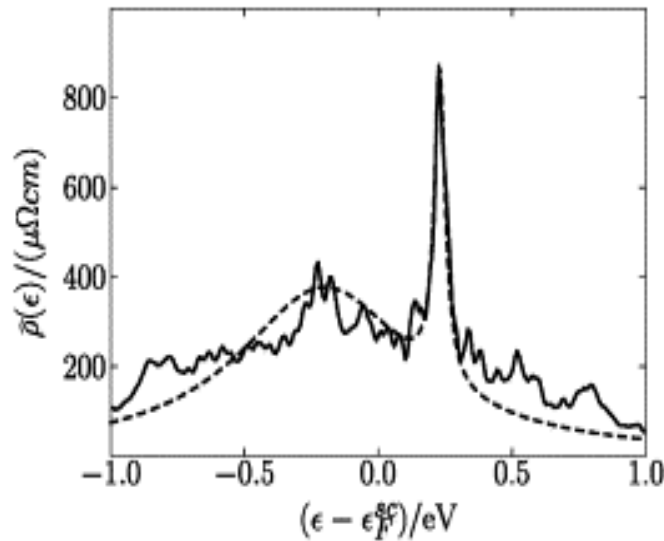
$$L_{eff}(T) = \frac{\kappa_e(T)}{T \cdot \sigma(T)}, \quad (3.19)$$

omjer $L_{eff}(T)/L_0$ dat će nam odstupanje od Wiedemann-Franzovog zakona. To je još jedan doprinos ovog modela.

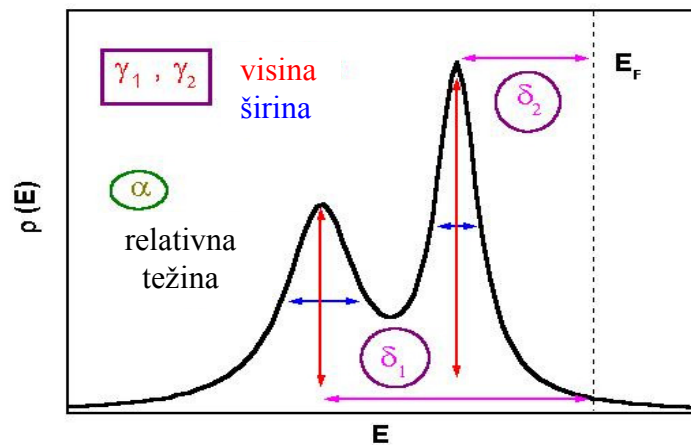
Bitno je primijetiti da $\sigma(\varepsilon)$ sadrži u sebi sva važna obilježja sustava, odnosno sva transportna svojstva promatranog sustava moraju imati podrijetlo u određenom obliku funkcije spektralne vodljivosti. Ideja je pronaći taj oblik i iz njega odrediti transportne parametre korištenjem CTKG formalizma. Za ikozaedarske kvazikristale [61] uspješno se

primjenjuje model spektralne vodljivosti, temeljen na *ab initio* proračunima za aproksimante malih jediničnih ćelija, oblika:

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{B}{\pi} \left\{ \frac{\gamma_1}{(\varepsilon - \delta_1)^2 + \gamma_1^2} + \alpha \frac{\gamma_2}{(\varepsilon - \delta_2)^2 + \gamma_2^2} \right\}^{-1}. \quad (3.20)$$



Slika 3.1. Usporedba spektralne otpornosti *i*-AlCuFe (1/1) dobivene *ab initio* računom (puna linija) i modelom spektralne otpornosti jed. (3.20) (crtkana linija) [61].



Slika 3.2. Model spektralne otpornosti, $\rho(\varepsilon) = \sigma^{-1}(\varepsilon)$, kao suma dvaju Lorentziana s parametrima γ , δ , α koji definiraju širinu i visinu, položaj maksimuma i relativnu težinu [62].

Ovaj model sastoji se od sume dvaju Lorentziana (slike 3.1 i 3.2), jednog širokog (karakterističan za amorfne faze) i jednog uskog (karakterističan za aproksimante). Svaki

je Lorentzian karakteriziran visinom $1/(\pi\gamma)$ i položajem δ . Transportni koeficijenti, jednadžbe (3.18), mogu se odrediti numeričkim integriranjem kinetičkih koeficijenata (3.17) uz primjenu gornjeg modela spektralne vodljivosti (3.20). Ovaj model pokazao se dobrim u opisu transportnih svojstava i -AlCu(Fe,Ru) kvazikristala, $1/1$ AlMnSi kvazikristalnog aproksimanta, ξ' -AlPdMn CMA, i -AlPdRe. No, model dvaju Lorentziana nije dobro opisivao sustave i -CdYb, i -ZnMgRe niti, kao što ćemo vidjeti, Taylorove faze Al₃Mn(Fe,Pd). Stoga smo funkciju spektralne vodljivosti odredili na drugi način, prilagodbom na eksperimentalne podatke za električnu vodljivost i termostruju, kako je opisano u poglavlju *IV.D*.

III. C. Toplinska vodljivost rešetke

Dominantni kanal toplinske vodljivosti rešetke je onaj od uobičajenog titranja atoma u rešetki koji opisujemo 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:

$$\mathbf{Q} = \sum_{n,\mathbf{q}} f_n(\mathbf{q}) \cdot \hbar\omega_n(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{q}) \quad (3.21)$$

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. Relaciju (3.21) možemo pojednostaviti pomoću Boltzmannove jednadžbe i aproksimacije vremena relaksacije. Boltzmannov uvjet pretpostavlja da se promjena neravnotežne funkcije raspodjele u vremenu uslijed raspršenja čestica kompenzira njihovim strujanjem, što možemo zapisati u obliku:

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t} \right)_{struja} + \left(\frac{\partial f_n}{\partial t} \right)_{raspršenje} = 0 \quad (3.22)$$

Aproksimacijom vremena relaksacije definira se karakteristično vrijeme raspršenja τ , kao vrijeme koje čestica provede između dva sudara, i pretpostavlja da je odmak od

ravnotežne raspodjele (za fonone to je Bose-Einsteinova funkcija f_{BE}) linearan i karakteriziran s τ :

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t}\right)_{\text{raspršenje}} = \frac{f_{BE} - f_n}{\tau} \quad (3.23)$$

Kako je fononska toplinska vodljivost dana s:

$$Q = -\kappa_{\text{fonon}} \cdot \nabla T$$

dobivamo:

$$\kappa_{\text{fonon}} = \frac{1}{3} \sum_{n,\mathbf{q}} \hbar \omega_n(\mathbf{q}) \cdot (v_n^{\parallel}(\mathbf{q}))^2 \tau_n(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial f_{BE}}{\partial T}\right) \quad (3.24)$$

gdje v_n^{\parallel} predstavlja brzinu fonona u smjeru temperaturnog gradijenta (širenja topline). Zbrajanje po valnim vektorima \mathbf{q} možemo zamijeniti integralom po frekvencijama ω čime izraz (3.24) postaje

$$\kappa_{\text{fonon}} = \frac{1}{3} \sum_n \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega_n(\mathbf{q}) \cdot (v_n^{\parallel}(\mathbf{q}))^2 \tau_n(\mathbf{q}) g(\omega_n(\mathbf{q})) \left(\frac{\partial f_{BE}}{\partial T}\right) d\omega_n \quad (3.25)$$

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 (3.25) reduciramo na:

$$\kappa_{\text{fonon}} = \frac{k_B}{2\pi^2 \bar{v}} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta/T} \tau(x) \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.26)$$

U izrazu (3.26) 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 $\tau_i(x)$, ukupno vrijeme relaksacije $\tau(x)$ može se izračunati primjenom Matthiessenovog pravila:

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (3.27)$$

Debyevim modelom može se izračunati i specifični toplinski kapacitet fonona C_{fonon} te toplinsku vodljivost (3.26) korištenjem C_{fonon} pišemo:

$$\kappa_{fonon} = \frac{\bar{v}^2}{3} \int_0^{\theta/T} \tau(x) \cdot C_{fonon}(x) dx = \frac{\bar{v}^{\theta/T}}{3} \int_0^{\theta/T} l(x) \cdot C_{fonon}(x) dx \quad (3.28)$$

gdje je $l(x)$ srednji slobodni put fonona. 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 Debyeve temperature ($T \gg \theta$) funkcija raspodjele se pojednostavljuje i glasi [42]:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (3.29)$$

Vrijeme relaksacije fonona je obrnuto proporcionalno njihovom broju, a obzirom da je toplinski kapacitet fononskog sustava tada u Dulong-Petitovom režimu (C_{fonon} =konstanta), može se pokazati da je toplinska vodljivost fonona proporcionalna s T^{-1} . Točnije proveden račun daje ovisnost T^{-n} gdje je vrijednost za n između 1 i 2.

U slučaju kada je $T \ll \theta$ glavnu ulogu u fonon-fonon međudjelovanju (vođenju topline) imaju tzv. umklapp procesi raspršenja kod kojih za fononske valne vektore vrijedi relacija očuvanja:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}'_1 + \mathbf{q}'_2 + \mathbf{Q} \quad (3.30)$$

gdje su \mathbf{q}_1 i \mathbf{q}_2 valni vektori fonona prije, \mathbf{q}'_1 i \mathbf{q}'_2 nakon raspršenja, a \mathbf{Q} je valni vektor recipročne rešetke. Obzirom da se za $T \ll \theta$ može pisati [42]:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \approx e^{-\frac{\theta}{T}} \quad (3.31)$$

rezultat (3.31) vodi na $\tau \sim e^{-\theta/T}$ što konačno daje toplinsku vodljivost oblika $\kappa_{fonon} \sim e^{\theta/T}$. Rigoroziije provedenim računom za toplinsku vodljivost u spomenutom režimu ($T \ll \theta$) može se pokazati da vrijedi:

$$\kappa_{umklapp} \sim \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 e^{\theta/\alpha T} \quad (3.32)$$

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

Iz (3.31) se vidi da se daljim snižavanjem temperature smanjuje i broj fonona. Zbog toga se povećava njihov srednji slobodni put, broj umklapp procesa se smanjuje i oni prestaju biti dominantni na niskim temperaturama. Daljnjim 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 :

$$\tau_{Cas} = \frac{l}{\bar{v}} \quad (3.33)$$

Ako (3.33) uvrstimo u Debyeov model toplinske vodljivosti (3.26) dobijemo za toplinsku vodljivost rešetke u Casimirovoj granici proporcionalnost s T^3 :

$$\kappa_{Cas} = \frac{2}{15} \frac{k_B^4 \pi^2}{\hbar^3} \frac{l}{\bar{v}^2} T^3 \quad (3.34)$$

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 [50]:

$$\tau_{sf}^{-1} = \frac{7}{10} \frac{a^2}{\bar{v}} \gamma^2 \omega^2 N_s \quad (3.35)$$

gdje a definira konstantu rešetke, \bar{v} srednju brzinu zvuka, γ Grünsenov parametar [42], a N_S linearnu gustoću defekata slaganja.

Određivanje vrijednosti uz ω^2 iz rezultata prilagodbe, uz fiksiranje Grünsenovog parametra 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.

Doprinos toplinskom transportu lokaliziranih titrajnih modova

Lokalizirani titrajni modovi kod hijerarhijski uređenih struktura, kao i kod amorfni struktura, znatnije modificiraju ponašanje toplinske vodljivosti.

Lokalizirana stanja titranja sama po sebi ne doprinose toplinskoj vodljivosti zbog svoje lokalne pojave. No, njihovo međudjelovanje s fononima rezultira širenjem takvih pobuđenja s jednog dijela rešetke na drugi, te mogu znatno utjecati na ponašanje toplinske vodljivosti na višim temperaturama.

Primijećeno je da amorfni materijali, kao i kvazikristali [51], 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 lokaliziranih titrajnih stanja toplinskoj vodljivosti amorfni materijala proporcionalan je temperaturi i eksperimentalno potvrđen [52]. S druge pak strane, u kvazikristalnim strukturama doprinos lokaliziranih titrajnih stanja vođenju topline (prema teorijskim razmatranjima [53]) proporcionalan je s $T^{1.5}$.

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

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau \quad (3.36)$$

uz supstituciju $v=l/\tau$ dobivamo:

$$\kappa_H = \frac{1}{3} C_H l^2 \tau_H^{-1} \quad (3.37)$$

gdje je κ_H toplinska vodljivost 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 izvode 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 [54]:

$$\tau_H^{-1} = |\psi(l)|^2 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}. \quad (3.38)$$

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 kompleksnim metalnim 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 (3.37) i (3.38) uz pretpostavku efektivnog l koji ne ovisi o temperaturi možemo pisati:

$$\kappa_H = \kappa_H^0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.39)$$

gdje E_a energija aktivacije lokalnih titranja, koja u sebi akumulira sve statistički moguće prijelaze. Treba primijetiti da se kanal vođenja definiran s (3.39) zasićuje porastom temperature.

III. D. Hallov efekt

Hallov efekt je pojava stvaranja transversalnog napona na uzorku, kojim teče struja u magnetskom polju, a opisan je Hallovom otpornošću ρ_H (jed. 2.13). Osnovni pojmovi opisani su ranije u poglavlju II.D. U magnetskim materijalima Hallov efekt se javlja zbog Lorentzove sile, koja daje normalni Hallov efekt, ali i zbog asimetričnog raspršenja elektrona suprotnih spinova, što rezultira anomalnim Hallovim efektom.

Normalni Hallov efekt

Normalni Hallov efekt posljedica je Lorentzove sile koja djeluje na elektrone koji vode električnu struju. U najjednostavnijoj slici, modelu slobodnih elektrona, na rubovima uzorka naboj se nakuplja sve dok se ne izjednače Lorentzova sila i Coulombovo odbijanje:

$$e \cdot E_y = e \cdot v_x \cdot B_z \quad (3.40)$$

Brzina elektrona v_x povezana je s gustoćom struje preko relacije $j_x = nev_x$, gdje je n gustoća elektrona, a e elementarni naboj. Uvrštavanjem u gornju jednadžbu dobivamo:

$$E_y = \frac{j_x}{ne} B, \quad (3.41)$$

a normalni Hallov koeficijent dan je izrazom (iz jednadžbi (2.16) i (3.41)):

$$R_0 = \frac{1}{ne}. \quad (3.42)$$

Iako vrlo jednostavan, ovaj se model slaže s eksperimentalnim rezultatima u velikom broju slučajeva (alkalijski i plemeniti metali, poluvodiči, amorfni i tekući metali i slitine). No, postoji još veći broj sustava u kojima model slobodnih elektrona ne može objasniti ni veličinu ni predznak Hallovog efekta.

Normalni Hallov efekt u kristalnim materijalima

Dinamička svojstva elektrona u kristalu određena su periodičnošću kristalne rešetke. Utjecaj interakcije elektrona s rešetkom opisan je relacijom disperzije $E=E(\mathbf{k})$ gdje je E energija, a \mathbf{k} valni vektor elektrona. Gibanje elektrona u vanjskom električnom i magnetskom polju određeno je jednadžbama [42]

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3.43)$$

$$\mathbf{v} = \hbar^{-1}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) \quad (3.44)$$

Istovremeno na elektrone djeluju različiti mehanizmi raspršenja koji su posljedica odstupanja od periodičnosti kristalne rešetke. Konačna distribucija elektrona, a s njome i električna struja u metalu, određena je dinamičkom ravnotežom između efekata raspršenja i utjecaja vanjskih polja. Ovdje nećemo prikazati detalje izračunavanja transportnih koeficijenata. Navest ćemo samo konačni rezultat za normalni Hallov koeficijent u granici slabih polja ($\omega_c\tau \ll 1$, ω_c je ciklotronska frekvencija, a τ vrijeme relaksacije elektrona) u sistemima s kubičnom simetrijom prema kojemu je [55]

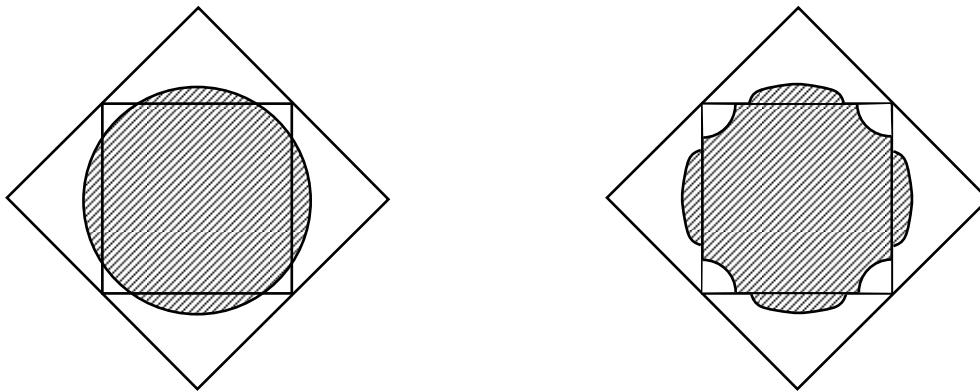
$$R_0 = \frac{12\pi^3}{e} \frac{\int \langle 1/r \rangle v^2 \tau^2 dS}{\left(\int v \tau dS \right)^2}, \quad (3.45)$$

gdje je r radijus zakrivljenosti Fermijeve plohe, a $\langle 1/r \rangle$ srednja vrijednost na elementu površine dS . Ovaj izraz za R_0 ekvivalentan je ostalim izrazima što se mogu naći u literaturi [56,57]. Na osnovu njega možemo zaključiti da je Hallov koeficijent u granici slabih polja određen sumom lokalnih dinamičkih svojstava elektrona izraženih preko lokalne zakrivljenosti Fermijeve površine i anizotropije vremena relaksacije τ . Iz temperaturne ovisnosti vremena τ ujedno slijedi i ovisnost normalnog Hallovog koeficijenta o temperaturi. Za izotropna vremena relaksacije, Hallov koeficijent dan izrazom (3.45) postaje neovisan o temperaturi, a u modelu slobodnih elektrona svodi se na relaciju (3.42).

U izrazu (3.45) sadržana je i činjenica da elektroni koji se nalaze na dijelovima Fermijeve plohe s negativnim radijusom zakrivljenosti daju pozitivan (šupljinski)

doprinos Hallovom efektu, dok elektroni koji se nalaze na dijelovima Fermijeve plohe s pozitivnim radijusom zakrivljenosti daju negativan (elektronski) doprinos. Takvo ponašanje je u skladu s osnovnim relacijama (3.43) i (3.44). Prilikom djelovanja magnetskog polja vektor brzine na konveksnim dijelovima Fermijeve plohe rotira u istom smjeru kao i valni vektor elektrona i elektroni se ponašaju normalno (kao negativno nabijene čestice). Na konkavnim dijelovima Fermijeve plohe, vektor brzine rotira u smjeru suprotnom od smjera rotacije valnog vektora iz čega slijedi da se elektroni na tim dijelovima Fermijeve plohe ponašaju kao pozitivno nabijene čestice.

Negativna zakrivljenost Fermijeve plohe, i sa njome povezan pozitivan doprinos Hallovom efektu su u kristalu posljedica periodične strukture kristalne rešetke. Uvjeti simetrije zahtijevaju da u pojedinim točkama na rubovima Brillouinove zone pojedine komponente gradijenta energije $E(\mathbf{k})$ iščezavaju. Ako je, na primjer, stranica Brillouinove zone paralelna s ravninom zrcaljenja, tada ekvienergetske plohe koje ju presijecaju moraju biti na nju okomite. U tom se slučaju konveksna sferna Fermijeva ploha, svojstvena slobodnim elektronima, modificira kao što je shematski prikazano na slici 3.3.



Slika 3.3. Shematski prikaz promjene oblika Fermijeve plohe u blizini ruba Brillouinove zone.

Na temelju ovih razmatranja, vidimo da se Hallov efekt može iskoristiti za određivanje elektronske strukture materijala. To je od posebne važnosti u slučajevima kada nisu primjenjive metode direktnog određivanja kao, na primjer, de Haas-van Alphenov efekt.

Anomalni Hallov efekt

U magnetskim materijalima transverzalna struja, osim zbog Lorentzove sile, nastaje i zbog asimetričnog raspršenja elektrona suprotnih spinova (spin \uparrow , spin \downarrow) kao posljedice spin-orbita međudjelovanja. Hallov efekt tih materijala sastoji se od normalnog i anomalnog (spontanog) Hallovog efekta, a Hallova otpornost sadrži član koji je proporcionalan magnetizaciji $M=M(B)$:

$$\rho_H = R_0 B + R_S \mu_0 M \quad (3.46)$$

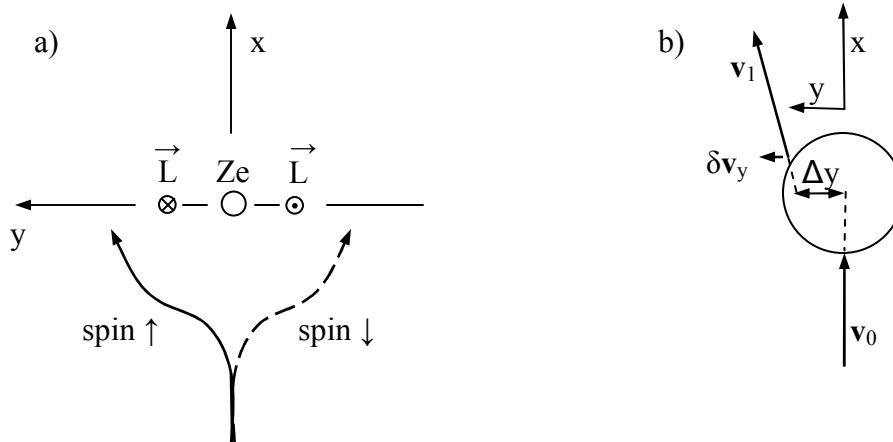
gdje je R_0 normalni, a R_S anomalni Hallov koeficijent. Jednadžba (3.46) vrijedi samo u granici slabih polja ($\omega_c \tau \ll 1$) u kojoj je normalni Hallov efekt linearan s poljem, a magnetizacija M mora biti homogena u prostoru (što vrijedi uvijek ako je $\chi \ll 1$, a za ostale slučajeve ako je debljina uzorka puno manja od ostalih dimenzija pa utjecaj nehomogene magnetizacije na rubovima uzorka možemo zanemariti).

U materijalima s Fermijevim nivoom u d -vrpci (a to su i $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd/Fe})_x$ slitine) dominantan oblik spin-orbita međudjelovanja je intrinzično spin-orbita međudjelovanje koje je u Hamiltonijanu opisano članom:

$$H_{SO} = \lambda_{SO} \mathbf{S} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) \quad (3.47)$$

gdje je V potencijal, \mathbf{S} spin elektrona, \mathbf{p} impuls elektrona, a λ_{SO} parametar spin-orbita međudjelovanja. Za sferno simetrični potencijal H_{SO} je proporcionalan s $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ gdje je \mathbf{L} zakretni impuls elektrona. Pri tome je bitno to da je H_{SO} antisimetričan u odnosu na ravninu definiranu upadnim impulsom i spinom elektrona. Raspršenje elektrona postaje asimetrično što znači da se elektroni suprotnih spinova gibaju prilikom raspršenja po različitim putanjama kao što je shematski prikazano na slici 3.4.

Ukupni utjecaj intrinzičnog spin-orbita međudjelovanja prilikom raspršenja elektrona manifestira se preko dva makroskopska efekta. Centar mase elektrona dobiva prilikom raspršenja komponentu brzine δv_y koja je okomita na upadnu brzinu i spin



Slika 3.4. a) Shematski prikaz putanja spin \uparrow i spin \downarrow elektrona određenih utjecajem spin-orbita međudjelovanja. b) Shematski prikaz dva makroskopska efekta raspršenja elektrona: koso raspršenje i skok u stranu.

elektrona. Osim toga trajektorija centra mase raspršenog elektrona pomaknuta je u stranu kao da je elektron za vrijeme raspršenja doživio skok za iznos Δy okomito na upadni smjer i spin. Ova se dva efekta u literaturi nazivaju koso raspršenje (eng. *skew-scattering*) i skok u stranu (eng. *side-jump*).

Iz ovog slijedi da će se, ukoliko postoji ukupna struja u x smjeru gustoće j_x i razlika u broju elektrona spina (\uparrow) i spina (\downarrow), javiti transverzalna struja j_y . Ta struja stvara anomalni Hallov efekt, jednako kao što struja zbog Lorentzove sile daje normalni Hallov efekt.

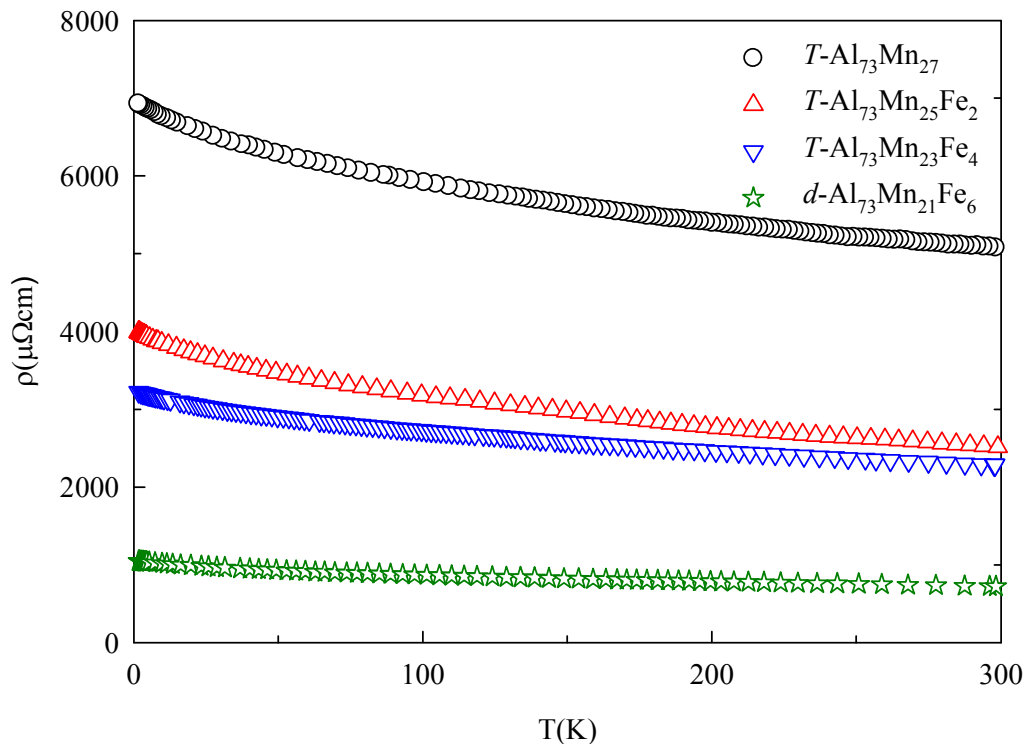
Utjecaj intrinzičnog spin-orbita međudjelovanja na s -elektrone u prijelaznim metalima i njihovim slitinama je zanemariv i ne primjećuje se u Hallovom efektu, dok je za d -elektrone taj utjecaj 10^4 puta veći [58,59].

Efekti spin-orbita međudjelovanja prikazani preko kosog raspršenja i skoka u stranu ujedno objašnjavaju ovisnost anomalnog koeficijenta o električnoj otpornosti. Doprinos od kosog raspršenja proporcionalan je električnoj otpornosti, a doprinos skoka u stranu proporcionalan je kvadratu otpornosti. Stoga se očekuje [60,41] da koso raspršenje dominira u anomalnom Hallovom efektu samo u čistim uzorcima bez defekata i to na niskim temperaturama. S druge strane, doprinos koji nastaje zbog skoka u stranu dominira na svim temperaturama u materijalima s velikom vrijednošću rezidualne otpornosti kao što su naše $Al_{73}Mn_{27-x}(Fe/Pd)_x$ slitine.

IV. Električna, termoelektrična i toplinska svojstva, te Hallov efekt spojeva $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$)

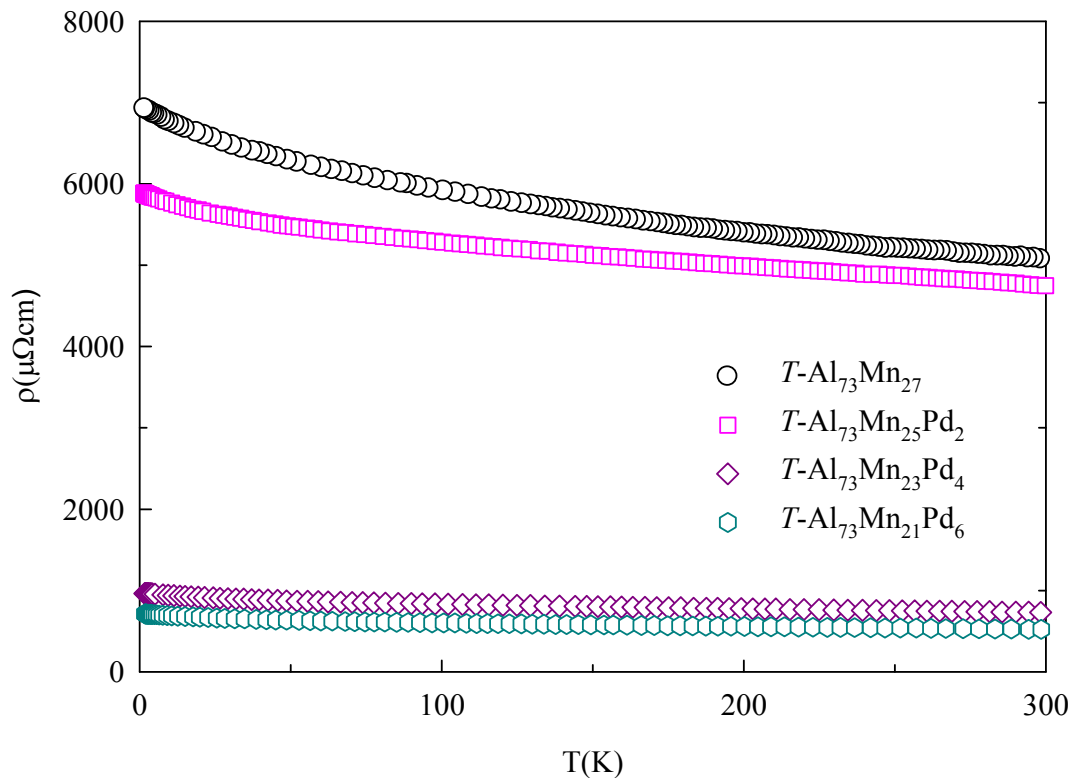
IV. A. Električna otpornost

Mjerenja električnog otpora $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) kompleksnih metalnih spojeva napravljena su standardnom DC tehnikom, metodom četiri kontakata (vidi poglavlje II.A.). Električna otpornost $\rho(T)$ izračunata je na temelju izmjerenog električnog otpora uzorka R i dimenzija uzorka: površine poprečnog presjeka A i udaljenosti između naponskih kontakata l prema jednadžbi (2.1). Mjerenja su rađena u intervalu temperatura od 1.5 do 300 K. Temperaturna ovisnost električne otpornosti $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe, Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) spojeva prikazana je na slikama 4.1. i 4.2.



Slika 4.1. Električna otpornost $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) spojeva kao funkcija temperature.

Vrijednosti električne otpornosti na sobnoj temperaturi (eng. *room temperature* R.T.) prikazane su u tablici 4.1. Djelomičnom zamjenom manganovih atoma (Mn) u binarnoj fazi $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ s atomima željeza (Fe) i paladija (Pd) iznos električne otpornosti opada. Otpornosti $\rho(T)$ na $T=300$ K iznose redom: $5071 \mu\Omega\text{cm}$ za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$; $2529 \mu\Omega\text{cm}$ za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$; $2283 \mu\Omega\text{cm}$ za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$; $720 \mu\Omega\text{cm}$ za $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$; $4747 \mu\Omega\text{cm}$ za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$; $732 \mu\Omega\text{cm}$ za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ i $520 \mu\Omega\text{cm}$ za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$. Vidimo da električna otpornost opada monotono s porastom udjela atoma Fe i Pd.



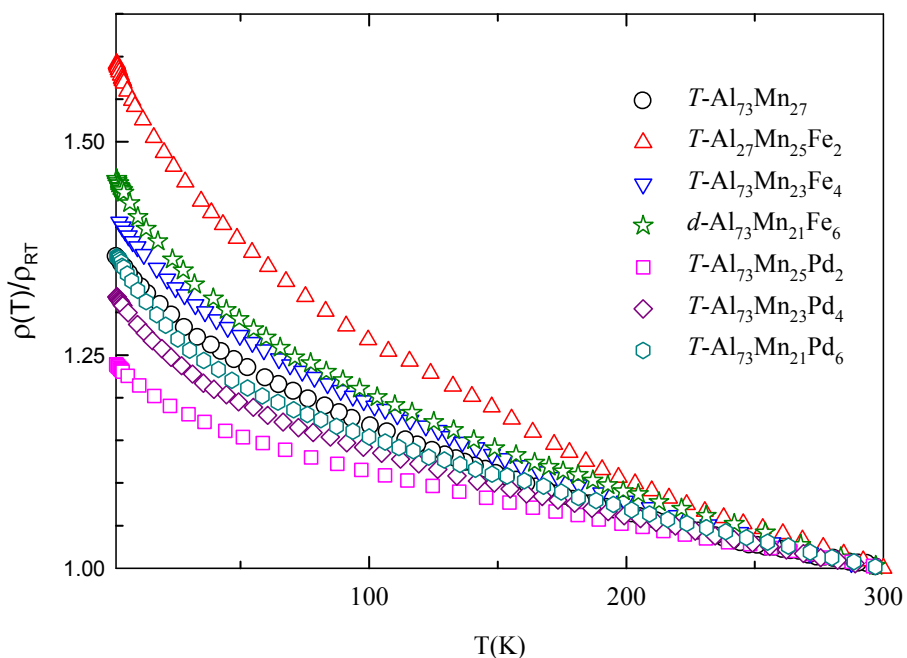
Slika 4.2. Električna otpornost $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) spojeva kao funkcija temperature.

Snižavanjem temperature električna otpornost svih uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) pokazuje porast i do 60 % (vidi tablica 4.1, slika 4.3). Otpornost koja raste s hlađenjem, tzv. NTC otpornost (od eng. *negative temperature coefficient*) uobičajeno se javlja u metalnim staklima i kvazikristalima. Porijeklo NTC-otpornosti kod spomenutih sustava je u postupnoj elektronskoj lokalizaciji koja nastaje tijekom hlađenja u sustavu s

Tablica 4.1. Električne otpornosti (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) spojeva.

| Sastav slitine | $\rho^{RT}(\mu\Omega\text{cm})$ | $\rho^{2K}(\mu\Omega\text{cm})$ | $(\rho^{2K}-\rho^{RT})/\rho^{2K}$ (%) |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | 5071 | 6916 | ~27 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ | 2529 | 3988 | ~37 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ | 2283 | 3217 | ~29 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ | 720 | 1047 | ~31 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 4747 | 5875 | ~19 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 732 | 964 | ~24 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 520 | 712 | ~27 |

neredom/kvaziperiodičnošću. Kod $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ [7], $\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$ [5], $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ [8,9] i ε -faza (Al-Pd-prijelazni metal [4]) kompleksnih metalnih spojeva uočeno je suprotno: pad električne otpornosti snižavanjem temperature (PTC-otpornost od eng. *positive temperature coefficient*) od par posto, te iznos otpornosti koji je jedan do dva reda veličine manji nego kod spojeva (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$). Zaključujemo da su veće vrijednosti otpornosti te pojava NTC-otpornosti kod (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) rezultat prisutnosti većeg nereda u istraživanim spojevima.



Slika 4.3. Električna otpornost normalizirana na vrijednost otpornosti na 300 K za (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitine kao funkcija temperature.

Na slici 4.3 prikazan je iznos otpornosti normaliziran na sobnu temperaturu $\rho(T)/\rho_{RT}$. Premda imamo NTC-otpornost koja je karakteristična za poluvodiče i izolatore, još uvijek smo u metalnom režimu. Kod poluvodiča i izolatora otpornost se mijenja eksponencijalno s temperaturom i u rasponu od niskih temperatura pa do sobne temperature promijeni se za nekoliko redova veličina, a teži u beskonačno kada $T \rightarrow 0$. Ovdje, kao što prikazuje slika 4.3, ta promjena je svega od 25 – 60 %. Što znači da otpornost ostaje konačna i kad temperatura ide u nulu, za razliku od poluvodiča i izolatora.

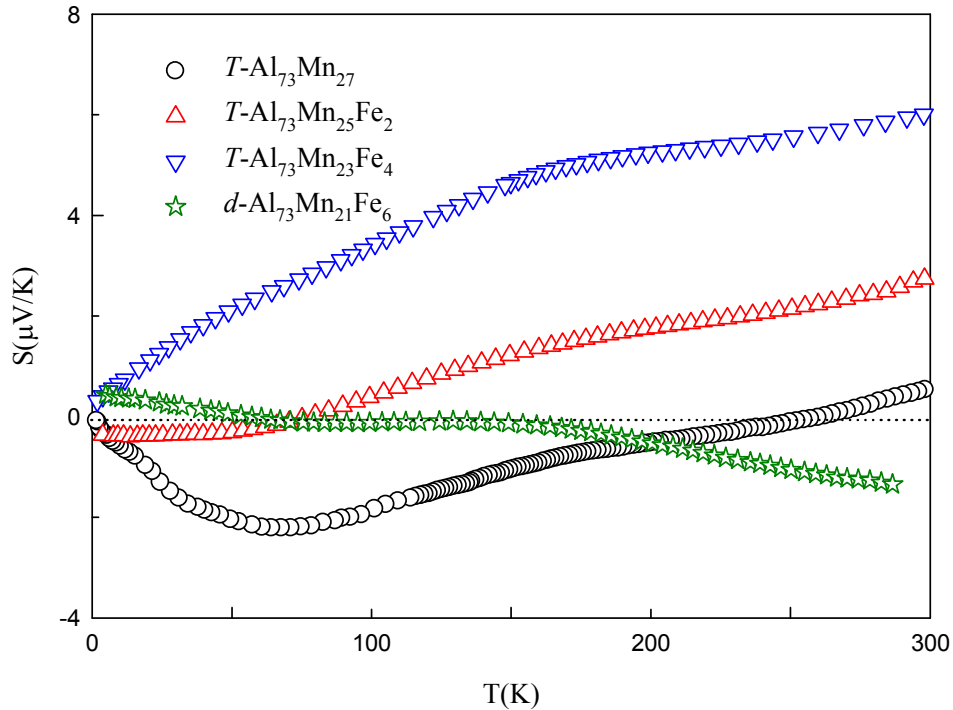
Važno je osvrnuti se i na magnetska svojstva spomenuta u poglavlju *I.C.* Na temperaturi oko $T_f=20$ K u uzorcima je uočen magnetski fazni prijelaz karakterističan za spinska stakla. Neuređena struktura spinova općenito utječe na otpornost materijala. Međutim, rezultati mjerenja električne otpornosti istraživanih uzoraka, kao i pripadne derivacije, ne pokazuju zamjetan učinak promjene spinskog uređenja, premda su ona izvedena kontinuirano i preko temperature zamrzavanja spinova T_f .

Vjerojatno je razlog neuočavanja magnetskog doprinosa u otpornosti „eksperimentalne“ prirode. Naime, otpornosti su reda veličine $1000 \mu\Omega\text{cm}$, a ako je signal koji dolazi od raspršenja elektrona na magnetskoj strukturi spinova reda veličine $1 \mu\Omega\text{cm}$, onda je to teško detektirati i razlučiti od šuma u mjerenjima. Naša mjerenja otpornosti izvodimo DC metodom četiri kontakta. Korištenjem AC metode s kompenzacijom, mogla bi se povećati osjetljivost metode i tada bi se možda mogla uočiti promjena u krivulji otpornosti u okolini temperature T_f .

IV.B. Termostruja

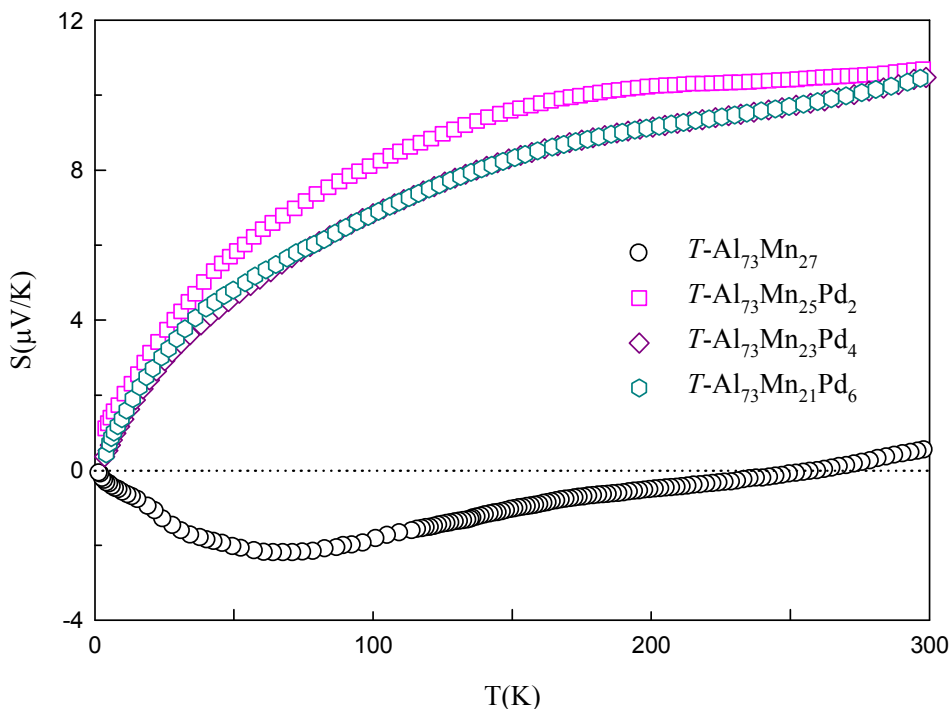
Termostruja $S(T)$ je mjerena na temperaturnom intervalu između 300 K i 2 K diferencijalnom metodom s dva identična termočlanka (chromel-zlato s 0,07 at. % željeza) zalijepljena na uzorak srebrnom pastom. Izmjereni podaci za termostruju uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe}, \text{Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) prikazani su na slikama 4.4. i 4.5. Termostruja je za binarni $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ uzorak mala, na 300 K je oko $+0.57 \mu\text{V/K}$, a snižavanjem

temperature se smanjuje te ispod 270 K postaje negativna sve do najnižih temperatura, ukazujući time da su elektroni dominantni nositelji naboja.



Slika 4.4. Temostruja slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o temperaturi. Točkasta linija predstavlja pravac $S=0$.

Djelomičnom zamjenom manganovi (Mn) atoma s atomima željeza (Fe) u binarnoj slitini $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$, temostruja dobivene ternarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2,4$) poprima veće vrijednosti na sobnoj temperaturi (tablica 4.2.). Vrijednosti temostruje rastu s porastom koncentracije željeza (2 i 4 at. %). Snižavanjem temperature temostruja se smanjuje, ali ostaje pozitivna u ispitivanom temperaturnom području. Slično ponašanje uočeno je kod kvazikristala $i\text{-AlCuFe}$ gdje se promjenom koncentracije željeza mijenja iznos i predznak temostruje [72,73]. Kod uzorka s 6 at. % željeza $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$, koji je dekagonalni kvazikristal, temostruja mijenja ponašanje i poprima malu negativnu vrijednost (slika 4.4). Ovakvo ponašanje karakteristično je za temostruju dekagonalnih kvazikristala u kvaziperiodičnoj ravnini [74].



Slika 4.5. Termostruja slitina $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o temperaturi. Točkasta linija predstavlja pravac $S=0$.

Ako se Mn atomi djelomično zamijene nemagnetskim Pd atomima, termostruja uzoraka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=2,4,6$) na sobnoj temperaturi je pozitivna i reda veličine $10 \mu\text{V/K}$. Iznos termostruje i njeno temperaturno ponašanje ne ovise o koncentraciji Pd atoma. Termostruja $S(T)$ pokazuje glatku promjenu s temperaturom, s nekoliko promjena u nagibu u ispitivanom temperaturnom području (slike 4.4 i 4.5).

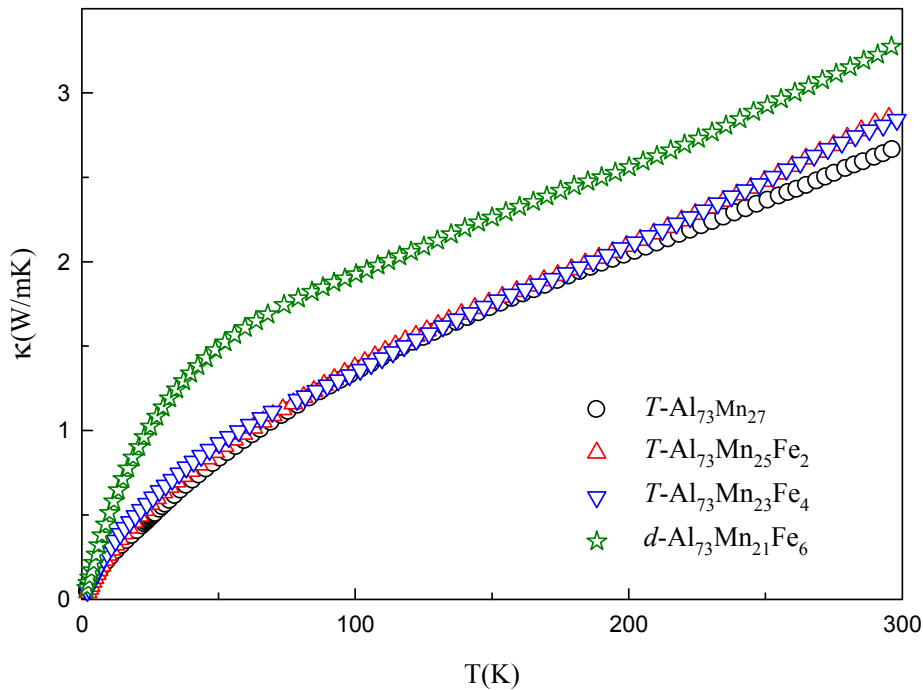
Eksperimentalni podaci električne otpornosti (sl.4.1 i 4.2) i termostruje (slika 4.4. i 4.5.) analiziraju se u okviru modela spektralne vodljivosti (poglavlje *IV.D.*).

IV. C. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost je mjerena između 2 K i 300 K koristeći apsolutnu metodu mjerenja sa stacionarnim tokom topline. Toplinski tok kroz uzorke stvoren je RuO_2 otpornikom otpora $1\text{k}\Omega$ zalijepljenim na jedan kraj uzorka, dok je suprotni kraj bio zalijepljen na spremnik topline. Temperaturni gradijent ΔT mjeran je diferencijalnim

termočlankom (chromel-zlato s 0,07 at. % željeza). Toplinska vodljivost κ izračunata prema jed. 2.8 uz poznatu snagu grijača uzorka $Q=I\cdot\Delta V$, razmak kontakata diferencijalnih termočlanaka l i razlike temperature između njih ΔT , $\kappa=(I\cdot\Delta V\cdot l)/(A\cdot\Delta T)$.

Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti $\kappa(T)$ za uzorke $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) slitina prikazana je na slikama 4.6. i 4.7, a u tablici 4.2 dane su vrijednosti κ na sobnoj temperaturi. Toplinska vodljivost promatranih uzoraka ima ponašanje karakteristično za kompleksne metalne slitine ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$, $\text{Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$, $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ i ε -faza (Al-Pd-prijelazni metal) [75], relativno malu vrijednost, promjenu nagiba na približno 50 K te porast vodljivosti iznad 100 K. Na sobnoj temperaturi iznos toplinske vodljivosti je u intervalu 2.7 – 3.7 W/mK, za sve uzorke $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$). Ovako mali iznos toplinske vodljivosti karakteristika je toplinskih izolatora kao što su SiO_2 [63] i Zr/YO_2 [64].

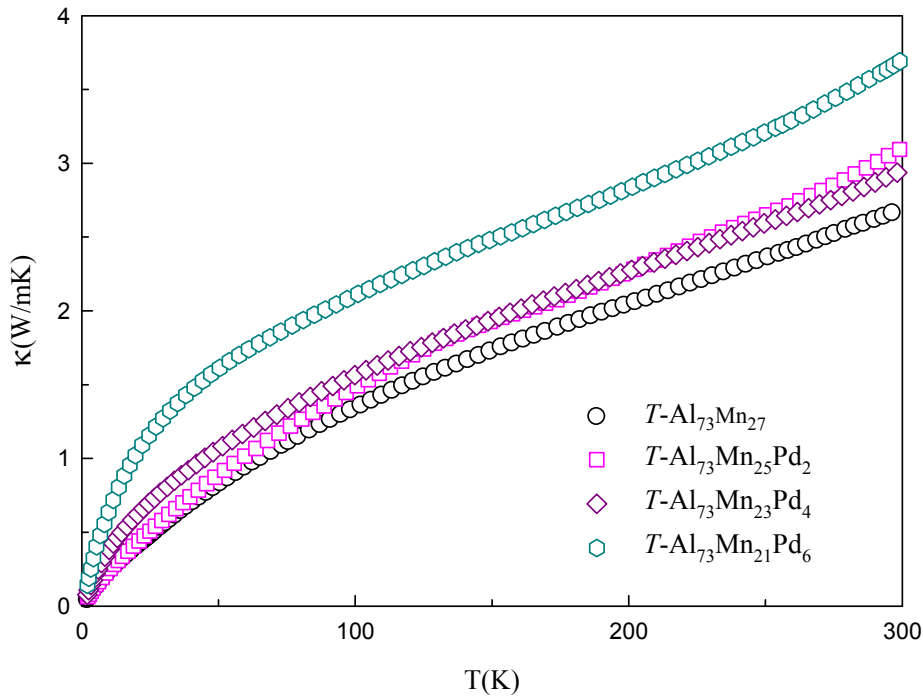


Slika 4.6. Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$).

Tako male vrijednosti toplinske vodljivosti nađene su i za ikozaedarske kvazikristale $i\text{-Al-Pd-Mn}$ [65,66], što je objašnjeno malim iznosom elektronske gustoće stanja na E_F (mali elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti) i neperiodičnošću rešetke

Tablica 4.2. Vrijednosti električne otpornosti ρ , termostruja S i toplinske vodljivosti κ na sobnoj temperaturi (RT).

| Sastav slitine | otpornost $\rho(\mu\Omega\text{cm})$ | termostruja $S(\mu\text{V/K})$ | toplinska vodljivost $\kappa(\text{W/mK})$ |
|---|--------------------------------------|--------------------------------|--|
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | 5071 | 0,57 | 2,69 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ | 2529 | 3,14 | 3,01 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ | 2283 | 6,0 | 2,83 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ | 720 | -1,82 | 3,28 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 4747 | 10,0 | 3,09 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 732 | 10,49 | 2,95 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 520 | 10,47 | 3,70 |



Slika 4.7. Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti slitina $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$).

(mali fononski doprinos toplinskom transportu). Uzorci $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) pokazuju veliku električnu otpornost obzirom na metale (tablica 4.2.) te je doprinos elektrona toplinskoj vodljivosti relativno malen spram doprinosa rešetke (fonona). Slabo vođenje topline može se kvalitativno objasniti utjecajem strukture (nereda) promatranih materijala na toplinski transport.

IV.D. Transportni koeficijenti u modelu spektralne vodljivosti $\sigma_S(E)$

a) Električna vodljivost i termostruja binarne slitine $Al_{73}Mn_{27}$

Eksperimentalni podaci električne vodljivosti, $\sigma(T)$, za binarnu slitinu $T-Al_{73}Mn_{27}$ prikazani na slici 4.8. pokazuju „nemetallno“ ponašanje električne vodljivosti u cijelom temperaturnom području, osim u granici $T=0$ K gdje električna vodljivost ima konačnu vrijednost što je karakteristično za metale. Neuobičajeno konveksno ponašanje električne vodljivosti uočeno je na niskim temperaturama, koje pokazuje \sqrt{T} ovisnost o temperaturi

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot \sqrt{T} + \sigma_2 \cdot T \quad (4.1)$$

U istraživanom temperaturnom području, prilagodba na eksperimentalne podatke prikazana na slici 4.10 daje koeficijente $\sigma_0 = 140 (\Omega\text{cm})^{-1}$, $\sigma_1 = 2.42 (\Omega\text{cm})^{-1}\text{K}^{-1/2}$ i $\sigma_2 = 0.0534 (\Omega\text{cm})^{-1} \text{K}^{-1}$. Ovi koeficijenti dobro se slažu s onima dobivenim za dekadagonalni aproksimant sličnog kemijskog sastava [24].

Slika 4.11. prikazuje rezultate mjerenja termostruje za $T-Al_{73}Mn_{27}$. Maksimalni iznos termostruje je reda $2 \mu\text{V/K}$, što je deset puta manji iznos nego kod kvazikristala obitelji Al-Cu-Fe [43,44,45]. Mali iznos termostruje kod $T-Al_{73}Mn_{27}$ ukazuje da se doprinos elektrona i šupljina gotovo poništava. Elektroni, tj. čestice iznad Fermijeva nivoa, i šupljine, tj. čestice ispod Fermijeva nivoa, daju doprinose termostruji suprotnih predznaka, te eksperimentalno nađena mala termostruja kod $T-Al_{73}Mn_{27}$ ukazuje da je asimetrija između elektrona i šupljina mala.

Iz temperaturne ovisnosti električne vodljivosti i termostruje želimo rekonstruirati spektralnu vodljivost $\sigma_S(E)$. *Ab initio* proračuni [43] spektralne vodljivosti $\sigma_S(E)$, a također i analize [44] transportnih svojstava nekih ikozaedarskih kvazikristala, ukazuju na postojanje dvije udoline u blizini Fermijevog nivoa. Ove udoline mogu se modelirati pomoću dvije Lorentzove krivulje, jedne uske i jedne široke, u spektralnoj otpornosti (inverznoj funkciji spektralne vodljivosti, vidjeti poglavlje III.B). Ovaj prošireni oblik spektralne vodljivosti može uspješno prilagoditi sve oblike temperaturnih ponašanja transportnih koeficijenata koji su uočeni u mnogim različitim kvazikristalnim uzorcima

(ali ne u svima). Analizom eksperimentalnih podataka mijenja se energijska ovisnost spektralne vodljivosti i dobivaju se parametri koji određuju krivulje Lorentziana. Važno je uočiti da je ovakva spektralna vodljivost analitička funkcija jednočestične energije E , i da zato vodljivost ima parabolično ponašanje $\sigma(T) \sim T^2$ na niskim temperaturama.

Međutim, ovaj analitički oblik spektralne vodljivosti ne može se primijeniti i za modeliranje transportnih svojstava $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe/Pd})_x$ kompleksnih intermetalika. Na primjer, električna vodljivost binarne Taylorove faze $(T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27})$, prikazana na slici 4.8, ukazuje na temperaturno ponašanje električne vodljivosti po zakonu $\sigma(T) \sim T^{1/2}$ nasuprot paraboličnom ponašanju $\sigma(T) \sim T^2$ koje slijedi iz Landau-Macia oblika spektralne vodljivosti [43,44]. Stoga zaključujemo da spektralna vodljivost za intermetalike $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe/Pd})_x$ nije analitička funkcija, barem ne na jako maloj skali blizu Fermijevog nivoa koja kontrolira niskotemperaturno ponašanje vodljivosti.

Ponašanje vodljivosti po zakonu $\sigma(T) \sim T^{1/2}$ poznato je od prije [67,68] i javlja se u jako koreliranim amorfnim i neuređenim materijalima. Kompleksne metalne sisteme možemo promatrati i kao hijerarhijski složene atomske klastere/grozdove koji mogu voditi do dodatnog člana $T^{1/2}$ u inače linearnoj električnoj vodljivosti [53,69].

Analizirajući eksperimentalne podatke električne vodljivosti i termostruje predmetnih uzoraka određujemo svojstva funkcije spektralne vodljivosti. Da bismo analizu učinili jednostavnijom, uvodimo niz bezdimenzionalnih veličina: e za energiju, $e=E/E_0$, t za temperaturu, $t=T/T_0$, i e_m za kemijski potencijal, $e_m=\mu/E_0$, gdje je $E_0=1$ eV, a $T_0=11594$ K. Spektralna vodljivost kao funkcija bezdimenzionalne energije, e , definirana je:

$$\sigma_s(e) = \sigma_s(E/E_0) = \hat{\sigma}(E).$$

Također pomičemo energijsku skalu tako da je $E_F=\mu(T=0)=0$. Vodljivost i termostruja mogu se izračunati iz:

$$\sigma(T) = \int de \frac{\sigma_s(e)}{4t \cosh^2\left(\frac{e-e_m}{2t}\right)}, \quad (4.2)$$

i

$$S(T) = -\frac{S_0}{4t\sigma(T)} \int de \frac{(e-e_m)\sigma_S(e)}{4t \cosh^2\left(\frac{e-e_m}{2t}\right)}, \quad (4.3)$$

gdje je

$$S_0 = \frac{k_B}{|e|} = 86,25 \frac{\mu V}{K}.$$

Važno je istaknuti da temperaturna ovisnost električne vodljivosti i termostruje u jednadžbama (4.2) i (4.3) dolazi eksplicitno od derivacije Fermi-Diracove funkcije raspodjele, $\{4t \cosh^2[(e-e_m)/2t]\}^{-1}$, ali također i implicitno preko temperaturne ovisnosti kemijskog potencijala $\mu(T)$, odnosno $e_m(t)$. U principu, temperaturna ovisnost kemijskog potencijala može se odrediti samodosljedno za dani nepromjenjivi broj elektrona u sustavu. Uobičajeni način za to je, u metalima s glatkom, nesingularnom elektronskom gustoćom stanja, preko Sommerfeldovog razvoja, koji vodi na pomak kemijskog potencijala proporcionalan s T^2 i višim potencijama od T . Ovaj T^2 član u kemijskom potencijalu podrazumijeva također T^2 član u električnoj vodljivosti. No, kako je već prije rečeno, T^2 i viši članovi ne pojavljuju se u električnoj vodljivosti T -Al₇₃Mn₂₇. To nam daje za pravo da možemo zanemariti temperaturnu ovisnost kemijskog potencijala i koristiti aproksimaciju $e_m = e_m(T=0) = 0$. S druge strane, u slučaju singularnog ponašanja elektronske gustoće stanja blizu Fermijevog nivoa, Sommerfeldov razvoj više ne vrijedi. Međutim, treba se prisjetiti da je, općenito, temperaturna ovisnost kemijskog potencijala posljedica asimetrije u gustoći stanja oko Fermijevog nivoa. Mali iznos izmjerene termostruje za T -Al₇₃Mn₂₇ ukazuje na činjenicu da je ova asimetrija mala, što potkrepljuje našu pretpostavku o konstantnom kemijskom potencijalu koju nadalje koristimo u našem radu, čime je olakšana analiza eksperimentalnih podataka. Električna vodljivost tada je u potpunosti određena simetričnim dijelom $\sigma_S(e)$ spektralne vodljivosti obzirom na Fermijev nivo:

$$\sigma_S^s(e) = \frac{\sigma_S(e) + \sigma_S(-e)}{2}, \quad (4.4)$$

dok termostruju određujemo iz njenog antisimetričnog dijela:

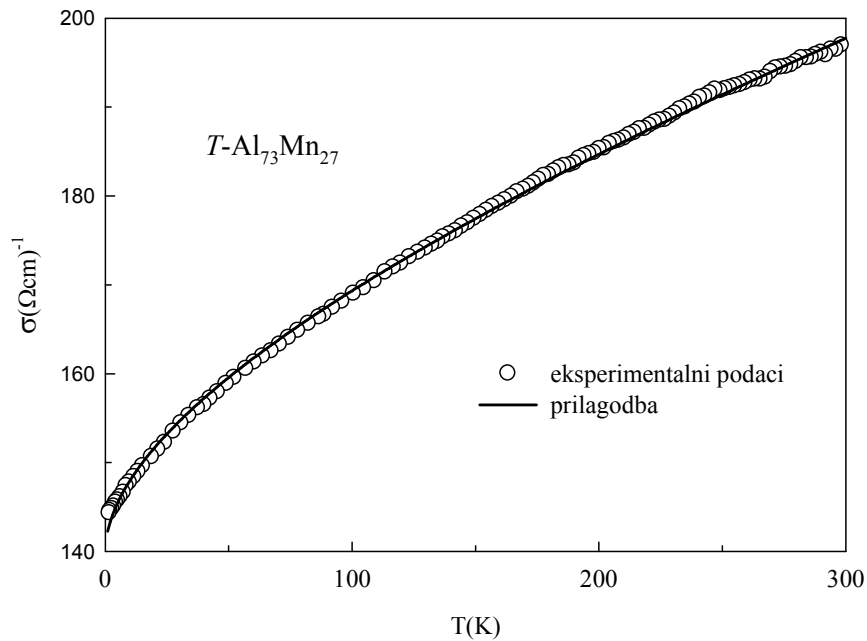
$$\sigma_s^a(e) = \frac{\sigma_s(e) - \sigma_s(-e)}{2}. \quad (4.5)$$

Isto tako, svaki dio spektralne vodljivosti može se odrediti zasebno iz različitih skupova eksperimentalnih podataka. Tako, simetrični dio spektralne vodljivosti određujemo iz prilagodbe na eksperimentalne podatke električne vodljivosti, a antisimetrični dio određujemo iz prilagodbe na eksperimentalne podatke termostruje.

Iz temperaturne ovisnosti električne vodljivosti u jednadžbi (4.1) može se dobiti izraz za simetrični dio $\sigma_s^s(e)$:

$$\sigma_s^s(e) = \sigma_0 + a \cdot \sqrt{|e|} + b \cdot |e| \quad (4.6)$$

Koeficijent σ_0 predstavlja granični iznos vodljivosti za $T=0$ K. Koeficijente σ_0 , a i b možemo numerički izračunati prilagodbom na eksperimentalne podatke (koristimo program *Mathematica*). Veza koeficijenata a i b s koeficijentima σ_1 i σ_2 iz jednadžbe



Slika 4.8. Električna vodljivost $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ slitine kao funkcija temperature i prilagodba simetričnog dijela funkcije spektralne vodljivosti na eksperimentalne podatke.

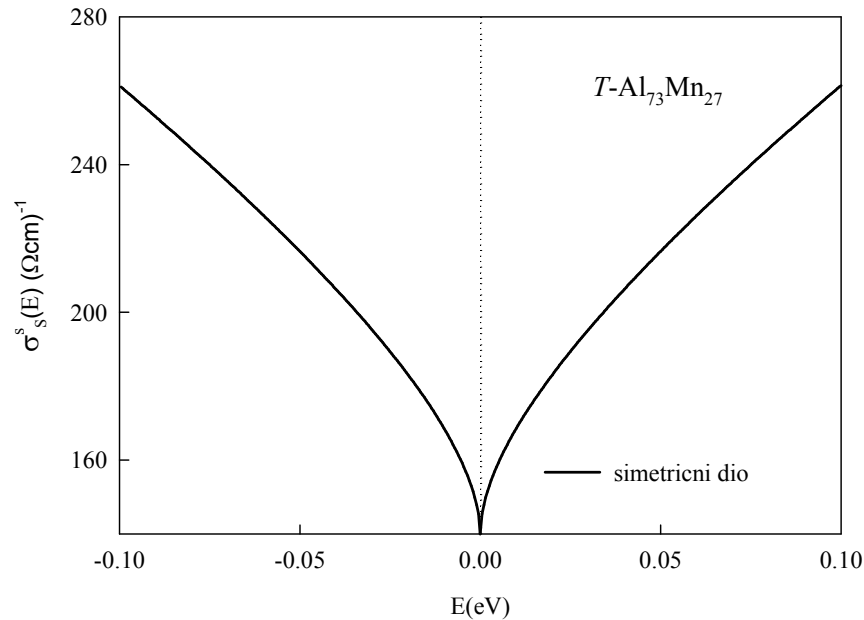
(4.1) dana je na sljedeći način:

$$a = \sigma_1 \cdot 101 \text{ K}^{1/2}$$

$$b = \sigma_2 \cdot 8.34 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

Rezultati prilagodbe simetričnog dijela funkcije spektralne vodljivosti (puna linija) na eksperimentalne podatke (simboli) za binarnu slitinu $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ prikazani su na slici 4.8. Vidimo da je prilagodba jako dobra na cijelom temperaturnom području mjerenja. Iznosi koeficijenta dani su u tablici 4.3, a dobiveni simetrični dio funkcije spektralne vodljivosti, prema relaciji (4.6), dan je na slici 4.9.

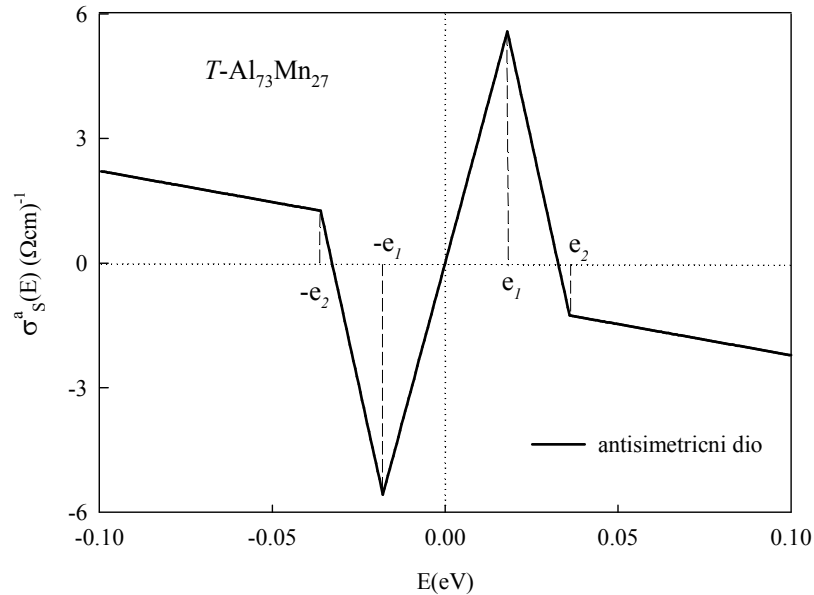
Najvažnije svojstvo spektralne funkcije na slici 4.9 je izrazit pseudoprocjep na Fermijevom nivou. Unutar energijskog područja ± 0.1 eV spektralna funkcija gubi oko 40% svoje spektralne težine. Štoviše, naša analiza, bazirana na transportnim mjerenjima na niskim temperaturama, ukazala je na postojanje fine strukture pseudoprocjepa, koji ima oblik $E^{1/2}$ singulariteta na Fermijevom nivou. Iako su slični singulariteti opaženi kod



Slika 4.9. Simetrični dio spektralne vodljivosti za binarnu slitinu $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$. Pogodnost ove parametrizacije je direktna interpretacija parametara kao širine karakterističnog energijskog prozora s karakterističnim vrijednostima $\sigma_s^s(E)$ unutar tog prozora.

nekoliko kvazikristala u eksperimentima tuneliranja na niskim temperaturama [70] izneseni koncept preko analize transportnih koeficijenata u širokom temperaturnom području prema našem saznanju do sada nije diskutiran.

Za asimetrični dio spektralne funkcije drugi pristup je podesniji. Poput električne vodljivosti, termostruja može biti prilagođena analitičkom funkcijom, tj. polinomnom funkcijom neparnih potencija od T . Međutim, da bi se dobila dobra prilagodba na eksperimentalne podatke, morali smo koristiti polinomnu funkciju visokog reda (barem do potencije 11). To znači da antisimetrični dio spektralne funkcije ima mnogo članova do visokog reda u energiji. Kao alternativu polinomnoj reprezentaciji, odabrali smo funkciju linearnu po segmentima (eng. *piecewise linear function*, PLF). PLF se sastoji od povezanih linearnih segmenata različitog nagiba (slika 4.10).



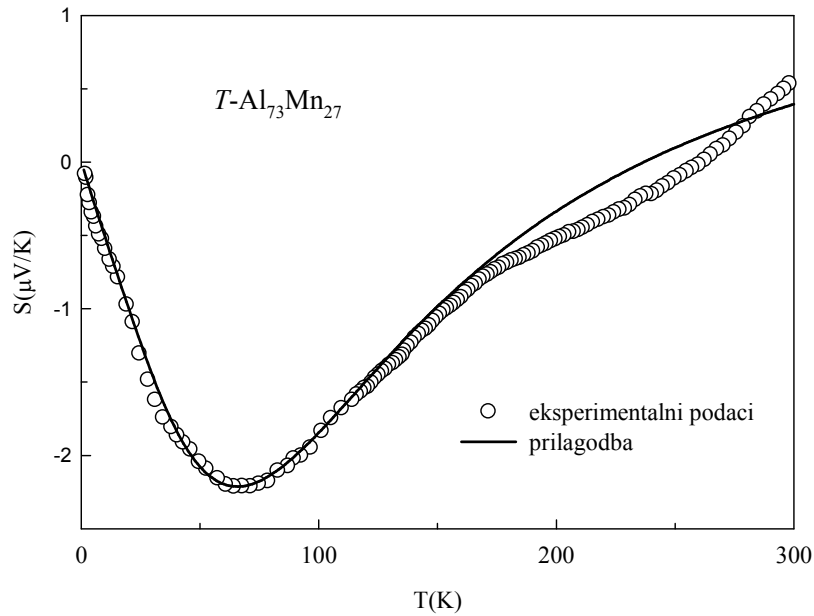
Slika 4.10. Antisimetrični dio spektralne vodljivosti za binarnu slitinu $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ Pogodnost ove parametrizacije je direktna interpretacija parametara kao širine karakterističnog energijskog prozora s karakterističnim vrijednostima $\sigma_s^a(E)$ unutar tog prozora.

Ovaj izbor ne samo da je praktičniji nego ima i prednost s fizikalnog stanovišta, jer svaka promjena nagiba linearnog segmenta sadrži energiju koja je direktno povezana s nekom karakterističnom temperaturom kod termostruje. U slučaju $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ parametrizacija zahtijeva samo dvije karakteristične energije e_1 i e_2 , te je PLF funkcija oblika:

$$\sigma_s^a(e) = \begin{cases} c \cdot e & \text{za } |e| \leq e_1 \\ d \cdot e + [e_1(c-d)] & \text{za } e_1 \leq e \leq e_2 \\ f \cdot e + [e_1(c-d) + e_2(d-f)] & \text{za } e_2 \leq e \\ -\sigma_s^a(-e) & \text{za } e \leq 0 \end{cases}, \quad (4.7)$$

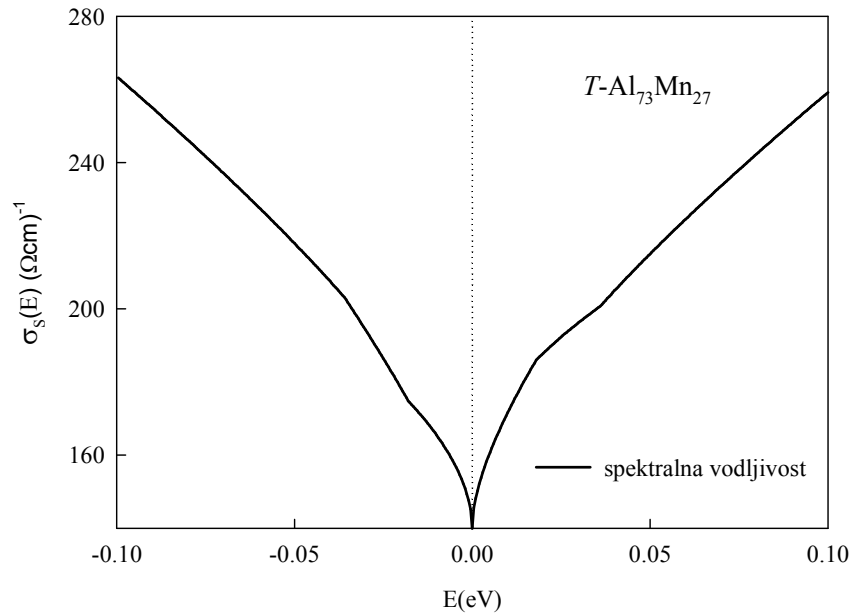
s koeficijentima c , d i f koji predstavljaju koeficijente nagiba pojedinog linearnog segmenta. Ovi koeficijenti, zajedno s energijama e_1 i e_2 , dobiveni su prilagodbom rezultirajućeg integrala za $S(T)$ u jed. (4.3) na eksperimentalne podatke za termostruju slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ (slika 4.11). I ova prilagodba antisimetričnog dijela funkcije spektralne vodljivosti na eksperimentalne podatke daje jako dobro slaganje u cijelom temperaturnom području mjerenja. Iznos koeficijenata dan je u tablici 4.3, a dobiveni antisimetrični dio spektralne funkcije, prema relaciji (4.7), prikazan je na slici 4.10. Promjene nagiba koja se pojavljuju na energijama 0.018 eV i 0.036 eV direktno su povezane s promjenama nagiba u temperaturnom ponašanju izmjerene termostruje $S(T)$ na temperaturama 70 K i 170 K što se može vidjeti na slici 4.11.

Sumirajući simetrični $\sigma_s^s(e)$ (slika 4.9) i antisimetrični $\sigma_s^a(e)$ (slika 4.10) doprinos, dobivamo ukupnu spektralnu vodljivost $\sigma_s(e)$ promatrane binarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ koja je prikazana na slici 4.12. Sa slike je uočljivo da dominira simetrični



Slika 4.11. Termostruja binarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ kao funkcija temperature i prilagodba antisimetričnog dijela funkcije spektralne vodljivosti na eksperimentalne podatke.

doprinos. Pogledaju li se iznosi simetričnog i antisimetričnog dijela spektralne vodljivosti, vidi se da je u intervalu energija ± 0.1 eV oko Fermijeveg nivoa amplituda simetričnog dijela približno 20 puta veća, što objašnjava dominaciju simetričnog dijela spektralne vodljivosti. Mala asimetrija spektralne vodljivosti oko Fermijeveg nivoa za posljedicu daje mali iznos termostruje. Na energiji Fermijeveg nivoa učava se singularno ponašanje spektralne vodljivosti što za posljedicu ima karakterističan oblik temperaturno ovisne električne vodljivosti $\sigma(T)$ na niskim temperaturama.

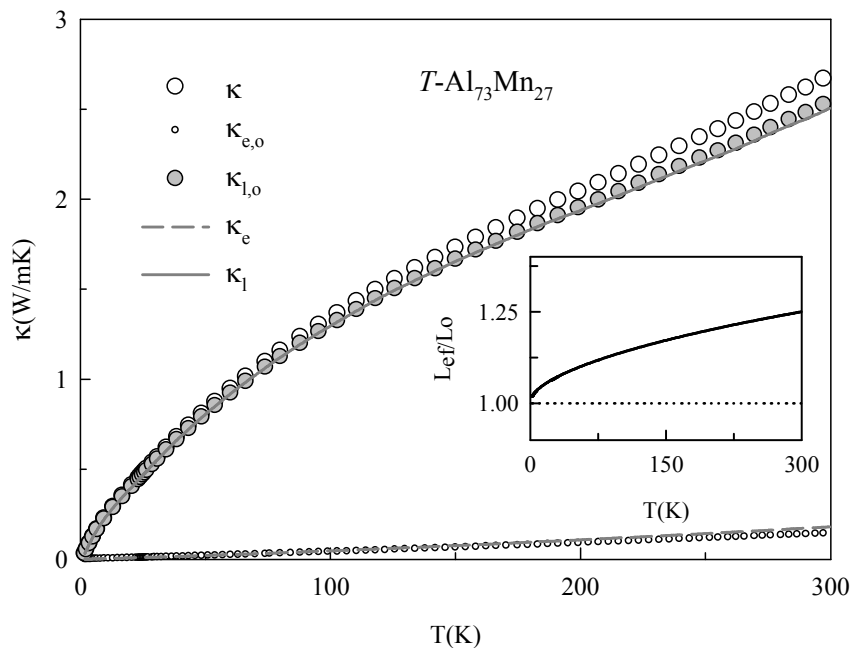


Slika 4.12. Spektralna vodljivost $\sigma_s(E)$ binarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$. Singularno ponašanje na Fermijevoj energiji je jasno izraženo. Dubina pseudoprocjepa direktno je povezana s konveksnim ponašanjem električne vodljivosti $\sigma(T)$ na niskim temperaturama. Simetrični dio očito dominira spektralnom funkcijom.

Drugim riječima, transportna svojstva materijala odražavaju se u obliku funkcije spektralne vodljivosti. Jednom kada nam je poznata ovisnost $\sigma(E)$, možemo iz nje izračunati transportne koeficijente prema relacijama (3.17) i (3.18). Doprinos modela spektralne vodljivosti je i u tome što možemo izračunati elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, kojeg je inače teško (nemoguće) samog izmjeriti. Time možemo odrediti i doprinos rešetke te poboljšati analizu toplinske vodljivosti danog sustava.

b) Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti binarne slitine $Al_{73}Mn_{27}$

Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_{eo} može se procijeniti uz pretpostavku valjanosti Wiedemann-Franzova zakona ($\kappa_{eo}=L_0T/\rho(T)$ gdje je $L_0=2,44\times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ Lorentzov broj) te mjerenih podataka električne otpornosti $\rho(T)$ (slika 4.13.). Međutim, analiza toplinskog transporta kvazikristala, napose i -Al-Cu-Fe [71], ukazala je da vrijednost Lorentzovog broja nije konstantna, već da može imati korekciju do 20%. Iz tog razloga, da bi pouzdanije procijenili elektronski doprinos $\kappa_e(T)$ toplinskoj vodljivosti binarne slitine $Al_{73}Mn_{27}$, računamo ga korištenjem spektralne vodljivosti prema jednadžbi (3.18). Iz elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti $\kappa_e(T)$, možemo odrediti temperaturnu ovisnost efektivnog Lorentzovog broja $L_{ef}(T)$ prema jed. (3.19) (umetak na slici 4.13). Vidljivo je da je Lorentzov broj na sobnoj temperaturi za slitinu T - $Al_{73}Mn_{27}$ 25% veći od L_0 (tablica 4.5).



Slika 4.13. Toplinska vodljivost binarne slitine T - $Al_{73}Mn_{27}$ u ovisnosti o temperaturi.

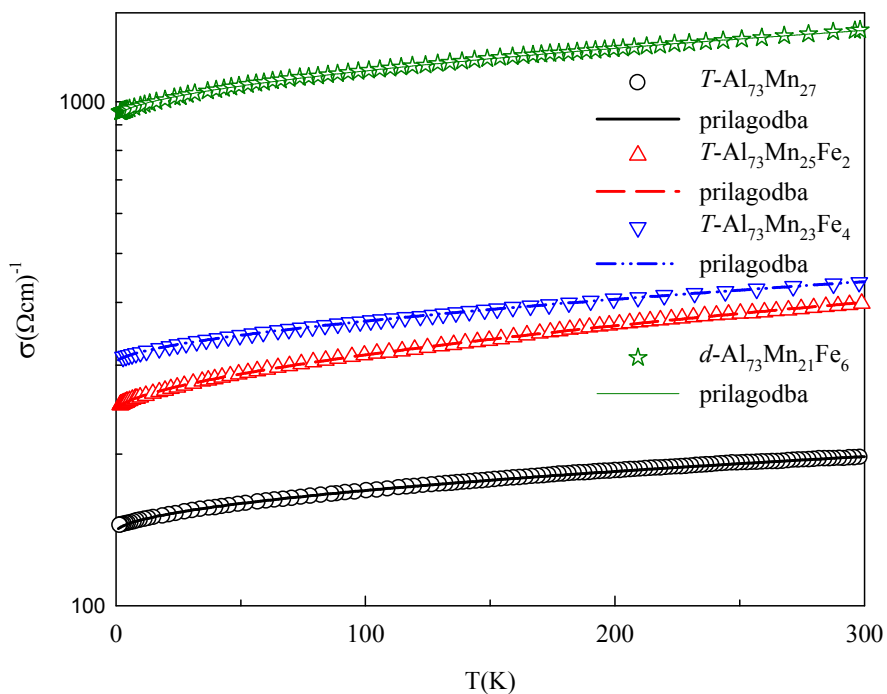
Stoga se može zaključiti da klasični Wiedemann-Franzov zakon ($\kappa_e=L_0\cdot\sigma(T)\cdot T$) ne vrijedi za istraživanu slitinu, premda se on standardno koristi za grubu procjenu elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti i kod kvazikristala, i kod kompleksnih

metalnih slitina. Korištenjem modela spektralne vodljivosti, može se odrediti elektronski doprinos vođenju topline κ_e , a time i provjeriti valjanost Wiedemann-Franzovog zakona, uspoređujući $L_{eff}(T) = \kappa_e(T)/T \cdot \sigma(T)$ s L_0 .

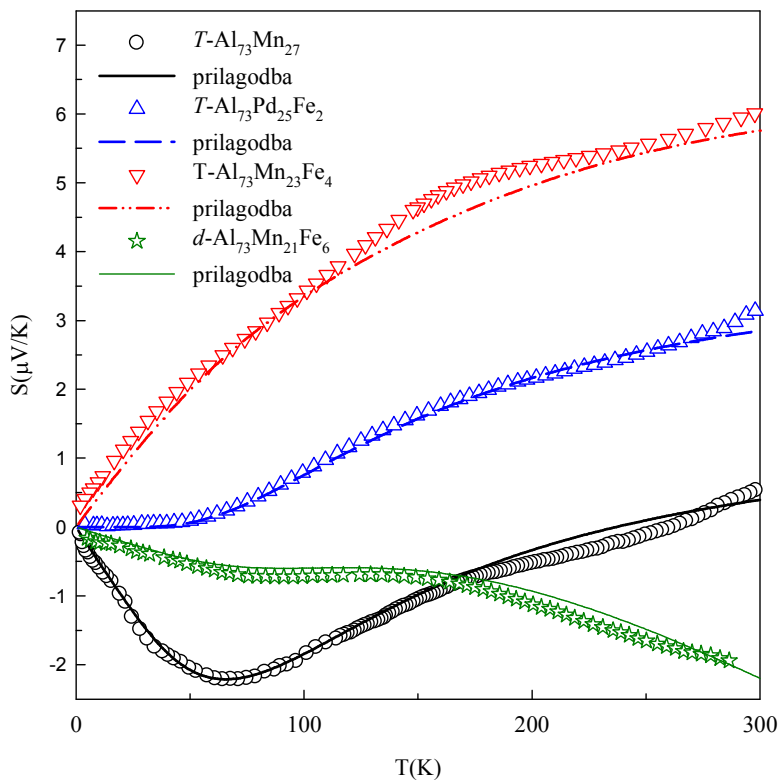
Na slici 4.13 prikazana je ukupna toplinska vodljivost binarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$, κ , elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti izračunat na temelju Wiedemann-Franzovog zakona κ_{eo} , elektronski doprinos izračunat iz modela spektralne vodljivosti κ_e , doprinos rešetke u oba slučaja: $\kappa_{l0} = \kappa - \kappa_{eo}$ (primjena Wiedemann-Franzovog zakona) i $\kappa_l = \kappa - \kappa_e$ (primjena modela spektralne vodljivosti), a u umetku je prikazan omjer L_{eff} / L_0 . Vidimo da su razlike u elektronskom doprinosu toplinskoj vodljivosti izračunate na temelju Wiedemann-Franzovog zakona κ_{eo} , i modela spektralne vodljivosti κ_e , jako male i uočljive tek pri sobnim temperaturama. Razlog je taj što je otpornost uzorka jako velika pa je time elektronski doprinos toplinskom transportu jako malen, a glavni doprinos vođenju topline dolazi od rešetke. Elektronski doprinos na sobnoj temperaturi, određen iz podataka u tablici 4.5., izračunat po modelu spektralne vodljivosti $\kappa_e/\kappa \approx 7\%$, dok je prema Wiedemann-Franzovom zakonu $\kappa_{eo}/\kappa \approx 6\%$. Razlika doprinosa je svega 1%, pa je Wiedemann-Franzov zakon valjan za procjenu elektronskog doprinosa ukupnoj toplinskoj vodljivosti binarne slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$. Poznavajući elektronski doprinos možemo procijeniti doprinos rešetke $\kappa_l = \kappa - \kappa_e$, koji je analiziran u poglavlju *IV.D.e*).

c) Električna vodljivost i termostruja slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$)

Kao što je pokazano na primjeru $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ slitine (vidjeti poglavlje *IV.D.a*), korištenje modela spektralne vodljivosti primijenjeno je za sve $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitine. Simetrični dio spektralne funkcije $\sigma^s_s(E)$ dobiven je prilagodbom na eksperimentalne podatke za električnu vodljivost $\sigma(T)$ (slike 4.14 i 4.16), dok je antisimetrični dio spektralne funkcije $\sigma^a_s(E)$ određen iz prilagodbe na eksperimentalne podatke za termostruju (slike 4.15 i 4.17). Koeficijenti dobiveni numeričkom integracijom prema relacijama (4.2) i (4.3) dani su u tablici 4.3. Na spomenutim slikama vidimo jako dobro slaganje krivulja prilagodbe (linije) s eksperimentalnim podacima (simboli) iz čega



Slika 4.14. Električna vodljivost $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) slitina kao funkcija temperature i krivulje prilagodbe prema relaciji (4.2).

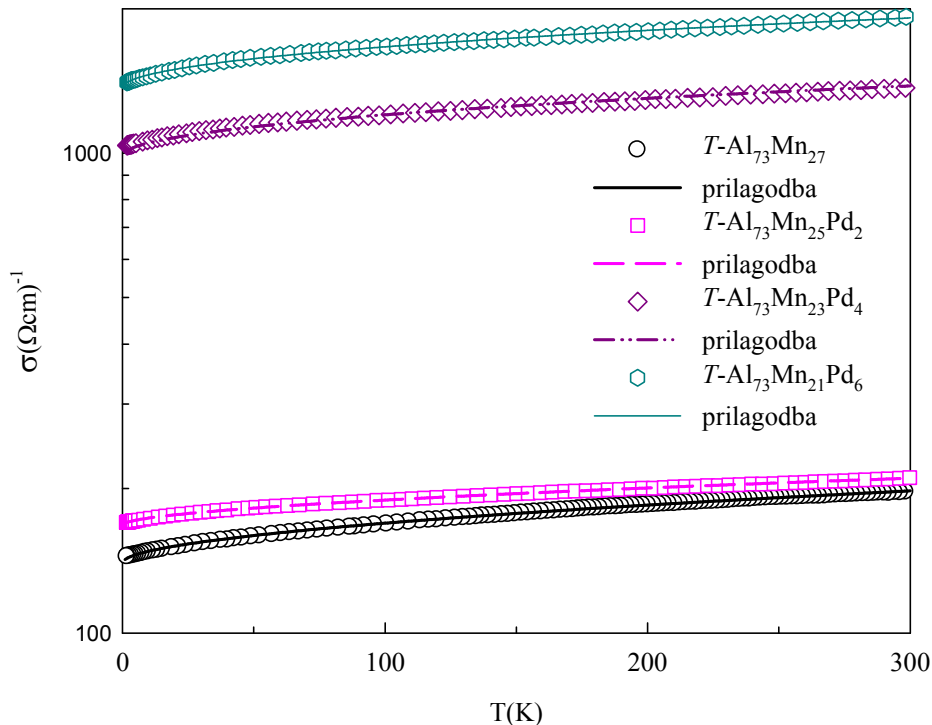


Slika 4.15. Termostruja $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) slitina kao funkcija temperature i krivulje prilagodbe prema relaciji (4.3).

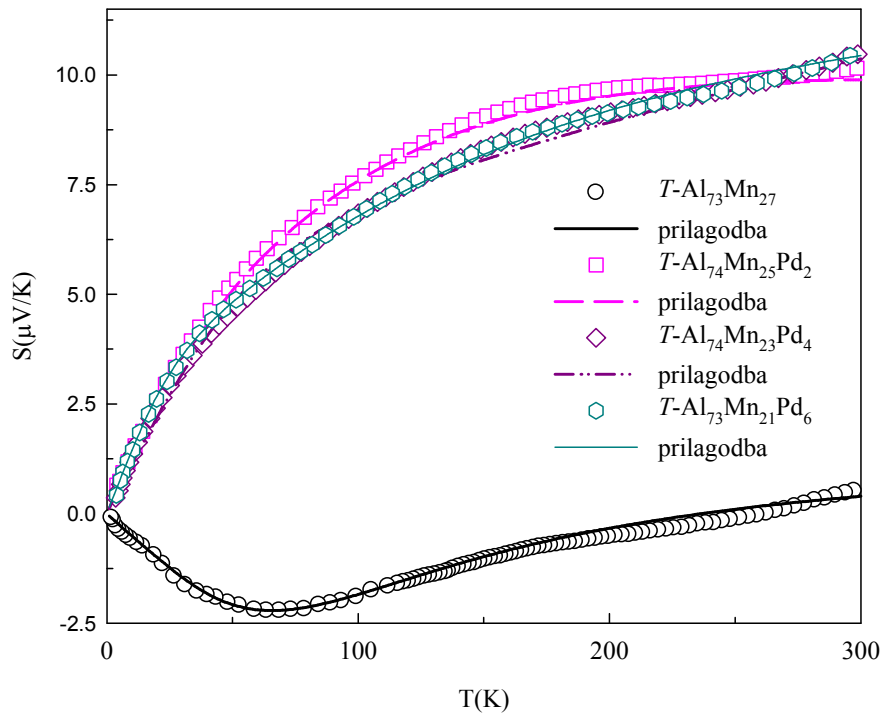
možemo zaključiti da su i oblici simetričnog i antisimetričnog dijela (slike 4.18 i 4.19) spektralne funkcije dobro određeni, a time i ukupna funkcija spektralne vodljivosti (slike 4.20 i 4.21).

Tablica 4.3. Koeficijenti spektralne vodljivosti za $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe},\text{Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitine. Jedinice parametara, σ_0 , a , b, c, d , i f su $(\Omega\text{cm})^{-1}$, a e_1 i e_2 su izraženi u (eV).

| Sastav slitina | σ_0 | a | b | c | e_1 | d | e_2 | f |
|---|------------|------|------|-------|-------|-------|----------|------|
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | 140 | 243 | 447 | 310 | 0.018 | -380 | 0.036 | -15 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ | 243 | 452 | 2192 | 1.0 | 0.021 | -500 | 0.040 | -80 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ | 303 | 442 | 1685 | -570 | 0.02 | -300 | 0.080 | -10 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ | 928 | 1691 | 4602 | 430 | 0.026 | -800 | 0.050 | 1400 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 168 | 177 | 339 | -850 | 0.012 | -320 | 0.040 | 5 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 957 | 1930 | 1379 | -6000 | 0.007 | -1900 | 0.050 | -500 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 1227 | 2474 | 1773 | -6000 | 0.015 | -1300 | ∞ | |

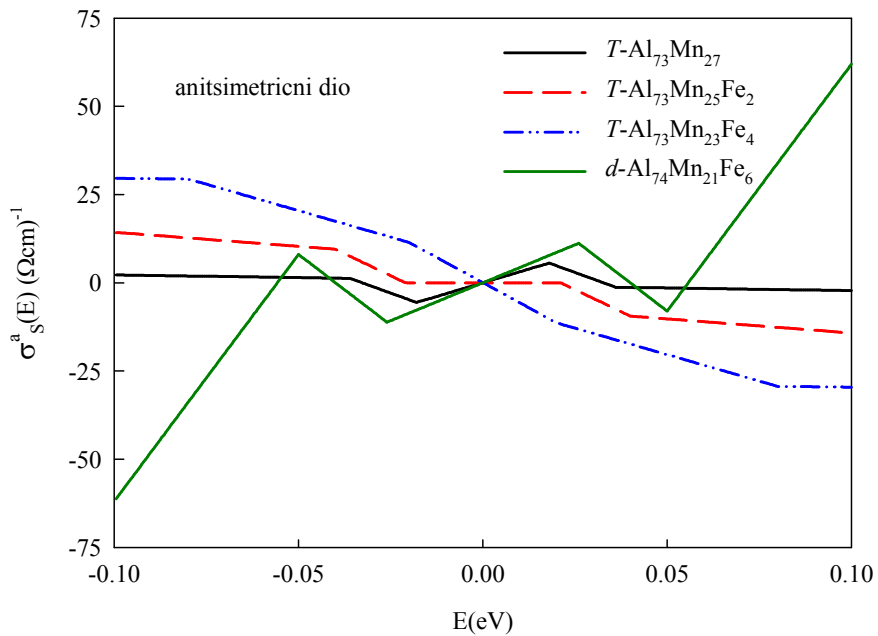


Slika 4.16. Električna vodljivost $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti temperaturi i krivulje prilagodbe prema relaciji (4.2).

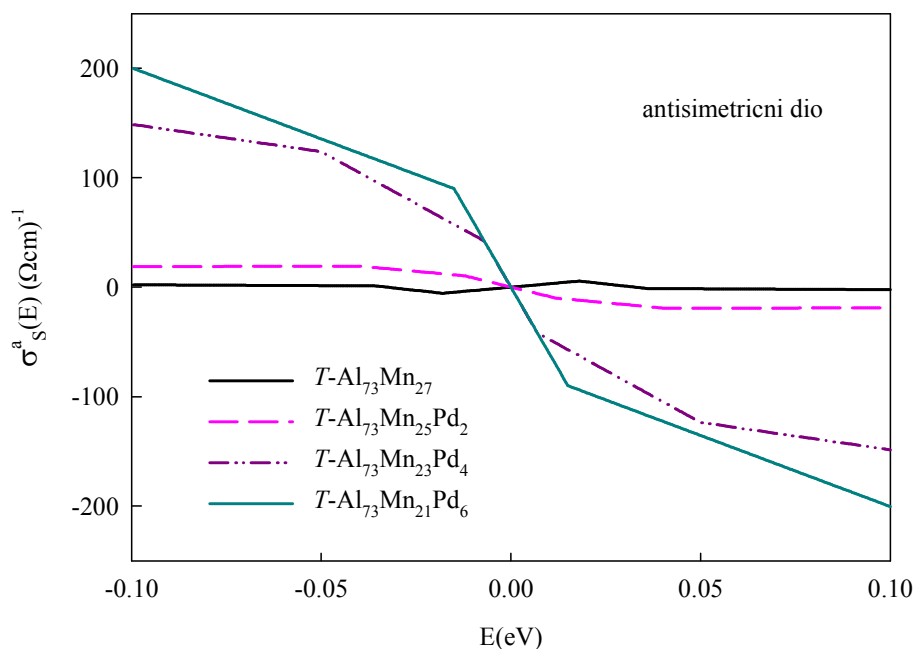


Slika 4.17. Temperaturna ovisnost termostruje za slitinu $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) i krivulje prilagodbe prema relaciji (4.3).

Koeficijenti dani u tablici 4.3 opisuju simetrični (σ_o , a , b) i antisimetrični dio (c , d , f , e_1 i e_2) funkcije spektralne vodljivosti prema relacijama (4.6) i (4.7). Antisimetrični dio $\sigma^a_S(e)$ sastoji se od linearnih segmenata čiji se nagib mijenja na energijama e_1 i e_2 . Ove energije

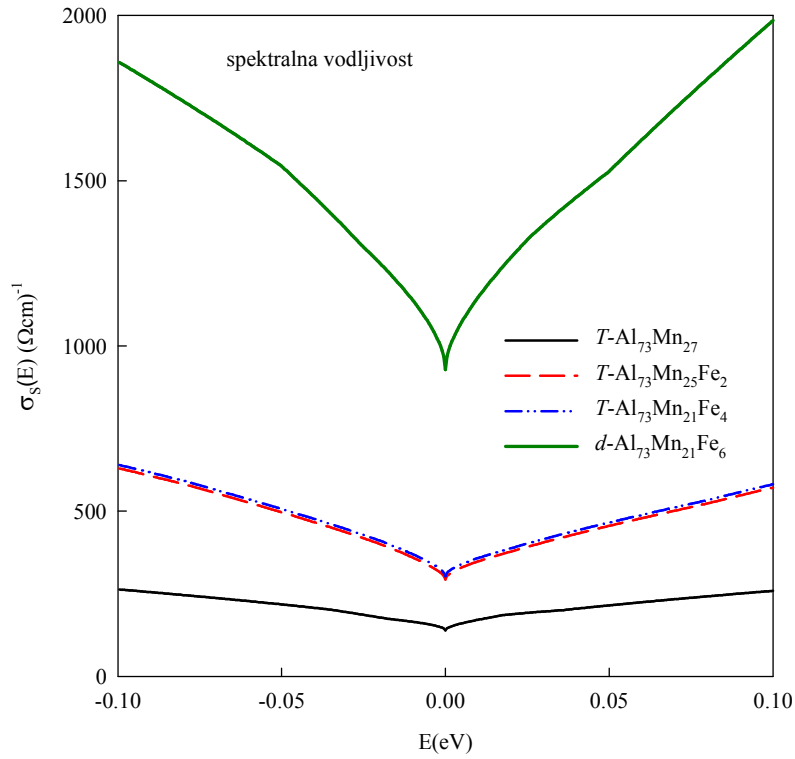


Slika 4.18. Antisimetrični dio spektralne vodljivosti za slitine $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$).

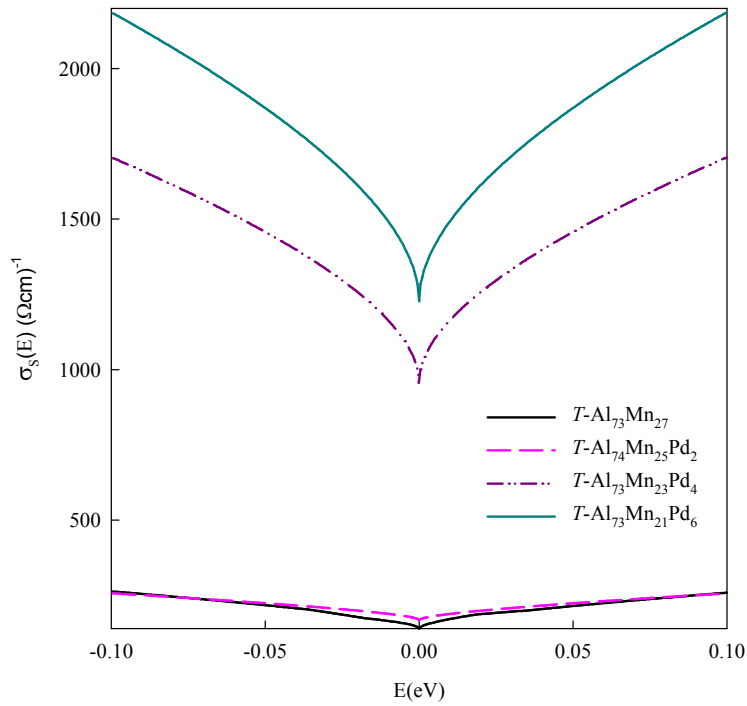


Slika 4.19. Antisimetrični dio spektralne vodljivosti za slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$).

odgovaraju promjeni u nagibu krivulje termostruje $S(T)$ na odgovarajućim temperaturama. Na slici 4.18, koja prikazuje antisimetrični dio spektralne vodljivosti slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$, krivulje za uzorke $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ i $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ mijenjaju nagib iz pozitivnog u negativni više puta. To odgovara njihovom ponašanju na eksperimentalnim krivuljama termostruje $S(T)$ (slika 4.15) koje prikazuju promjenu smjera i nagiba na temperaturama oko 70 K i 170 K. Krivulje $\sigma_s^a(e)$ za uzorke $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ mijenjaju nagib u intervalu ± 0.1 eV, a smjer im je negativan. Na eksperimentalnim krivuljama uočava se promjena nagiba krivulja $S(T)$, ali im je smjer uvijek pozitivan. Krivulje antisimetričnog dijela funkcije spektralne vodljivosti $\sigma_s^a(e)$ uzoraka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$, na intervalu energija ± 0.1 eV, prikazane su na slici 4.19 i njihova je karakteristika što iako mijenjaju nagib na energijama e_1 i e_2 , smjer im ostaje negativan. Krivulja uzorka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_6$ ima samo tri segmenta ($e_2 \rightarrow \infty$, f nije definiran), dok je za opis krivulja ostalih uzoraka potrebno pet segmenata. Krivulje $\sigma_s^a(e)$ uzoraka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ sličnog su nagiba na promatranom intervalu eksperimentalnih podataka $S(T)$. Malo odstupanje u ponašanju krivulje $S(T)$ uzorka



Slika 4.20. Spektralna vodljivost $\sigma_s(E)$ za slitinu $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$).



Slika 4.21. Spektralna vodljivost $\sigma_s(E)$ za slitinu $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$).

$T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ od prethodnih uzoraka, znatno je uočljivije u antisimetričnom dijelu spektralne vodljivosti.

Pogledamo li slike 4.20 i 4.21, koje prikazuju funkciju spektralne vodljivosti $\sigma_S(E)$ za uzorke $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$), vidimo na njima dosta sličnosti. Dominantno ponašanje je simetrično, dok je antisimetrija malog doprinosa. Za uzorke $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ simetrični dio je 20-tak puta veći od antisimetričnog, dok je za uzorke $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ taj omjer reda 10. Mala antisimetrija oko E_F (slike 4.18 i 4.20) znači da je termostruja malog iznosa, što nam i daju eksperimentalni rezultati. To, nadalje, znači da je mala i asimetrija između elektrona i šupljina. Krivulje $\sigma_S(E)$ pokazuju otvaranje pseudoprocjepa singularnog karaktera na E_F ($\sigma_S(E) \sim E^{1/2}$). Ukoliko pretpostavimo da je spektralna vodljivost proporcionalna gustoći stanja $n(E)$, vidimo da porastom udjela atoma Fe/Pd proporcionalno raste i gustoća stanja na E_F . Vodljivost zbog toga raste, odnosno otpornost pada, što pokazuju i eksperimentalni rezultati.

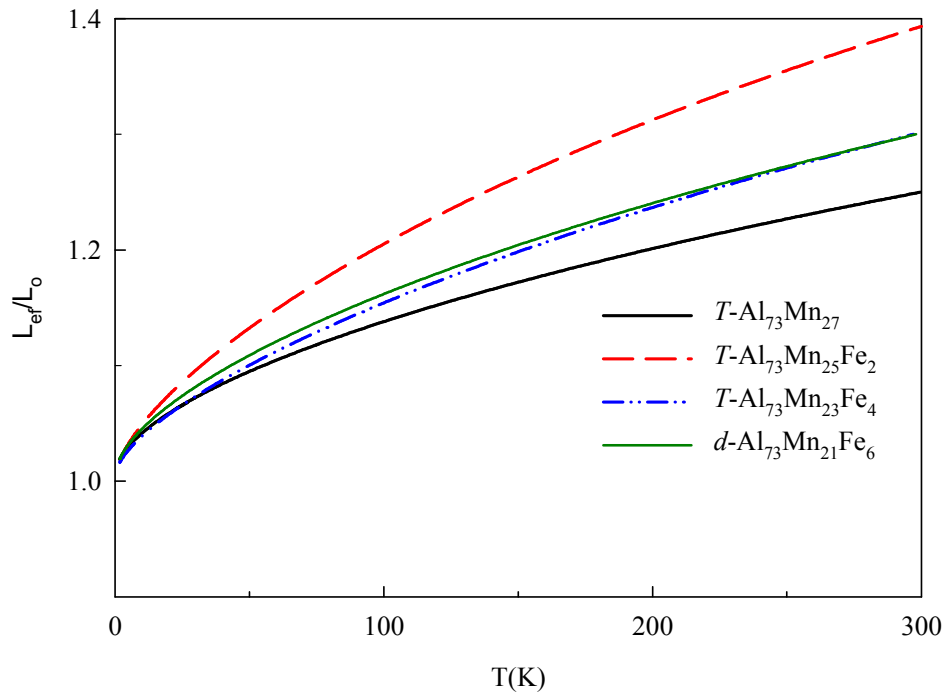
d) Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$)

Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_{e0} kod slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) analogno slučaju binarne slitine, procijenjen je uz pretpostavku valjanosti Wiedemann-Franzova zakona ($\kappa_{e0} = L_0 T / \rho(T)$ gdje je $L_0 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ Lorentzov broj) te mjerenih podataka električne otpornosti $\rho(T)$ (slika 4.1. i 4.2.). U tablici 4.4 nalaze se

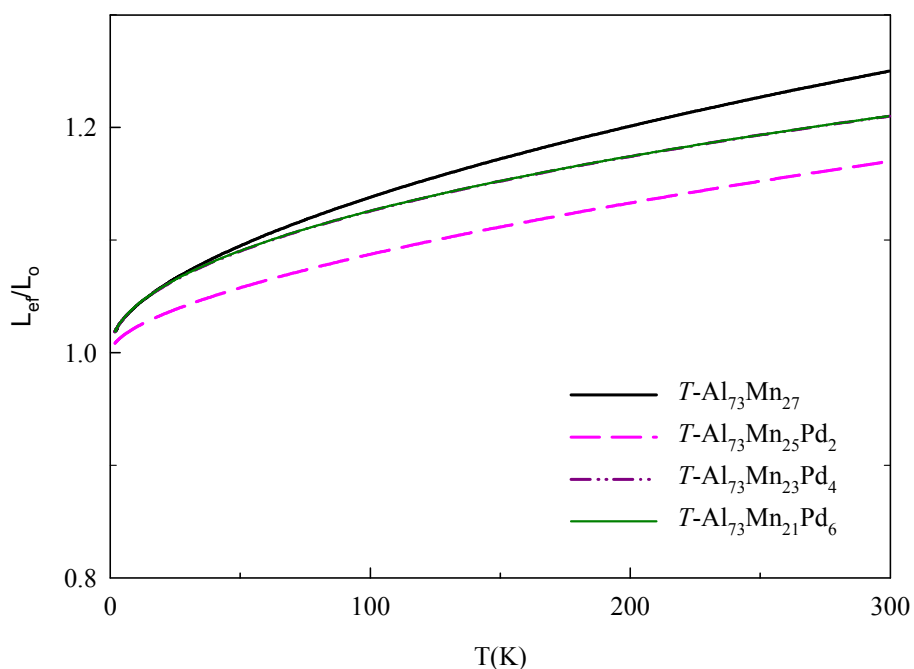
Tablica 4.4. Toplinska vodljivost κ , procijenjeni elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti $\kappa_{e,0}$ iz Wiedemman Franzovog zakona i doprinos rešetke toplinskoj vodljivosti $\kappa_l = \kappa - \kappa_{e,0}$.

| Sastav slitine | κ (W/mK) | $\kappa_{e,0}$ (W/mK) | $\kappa_{e,0}/\kappa$ (%) | κ_l (W/mK) |
|---|-----------------|-----------------------|---------------------------|-------------------|
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | 2,69 | 0,15 | 6 | 2,54 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ | 3,01 | 0,29 | 10 | 2,61 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ | 2,83 | 0,32 | 11 | 2,58 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ | 3,28 | 1,02 | 31 | 2,28 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 3,09 | 0,15 | 5 | 2,95 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 2,95 | 1,00 | 34 | 1,95 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 3,70 | 1,25 | 34 | 2,45 |

podaci za ukupnu toplinsku vodljivost κ , elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti izračunat iz Wiedemann-Franzova zakona, postotni udio elektronskog doprinosa ukupnoj toplinskoj vodljivosti ($\kappa_{e,o}/\kappa$) te doprinos rešetke $\kappa_l = \kappa - \kappa_{e,o}$, na $T=300$ K. Pogledamo li omjer $\kappa_{e,o}/\kappa$, vidimo da zamjenom atoma Mn atomima Fe/Pd raste elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti. Razlog je smanjenje električne otpornosti (slike 4.1 i 4.2), odnosno povećanje električne vodljivosti (slike 4.14 i 4.16). Za slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$, $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$, $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_2$ taj doprinos je do 10 %, dok je nešto značajniji za uzorke $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$, $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ 31-34% (tablica 4.4.) zbog veće električne vodljivosti u odnosu na spomenute uzorke. Stoga, zbog točnije procjene doprinosa rešetke toplinskoj vodljivosti, elektronski doprinos κ_e uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) određen je na temelju modela spektralne vodljivosti prema jed. (3.18), kako je prikazano u pogl. *IVD.b*). Iz temperaturne ovisnosti elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti $\kappa_e(T)$ određena je i temperaturnu ovisnost efektivnog Lorentzovog broja $L_{ef}(T)$ (slike 4.22. i 4.23.).



Slika 4.22. Temperaturna ovisnost efektivnog Lorentzovog broja za slitine $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$).

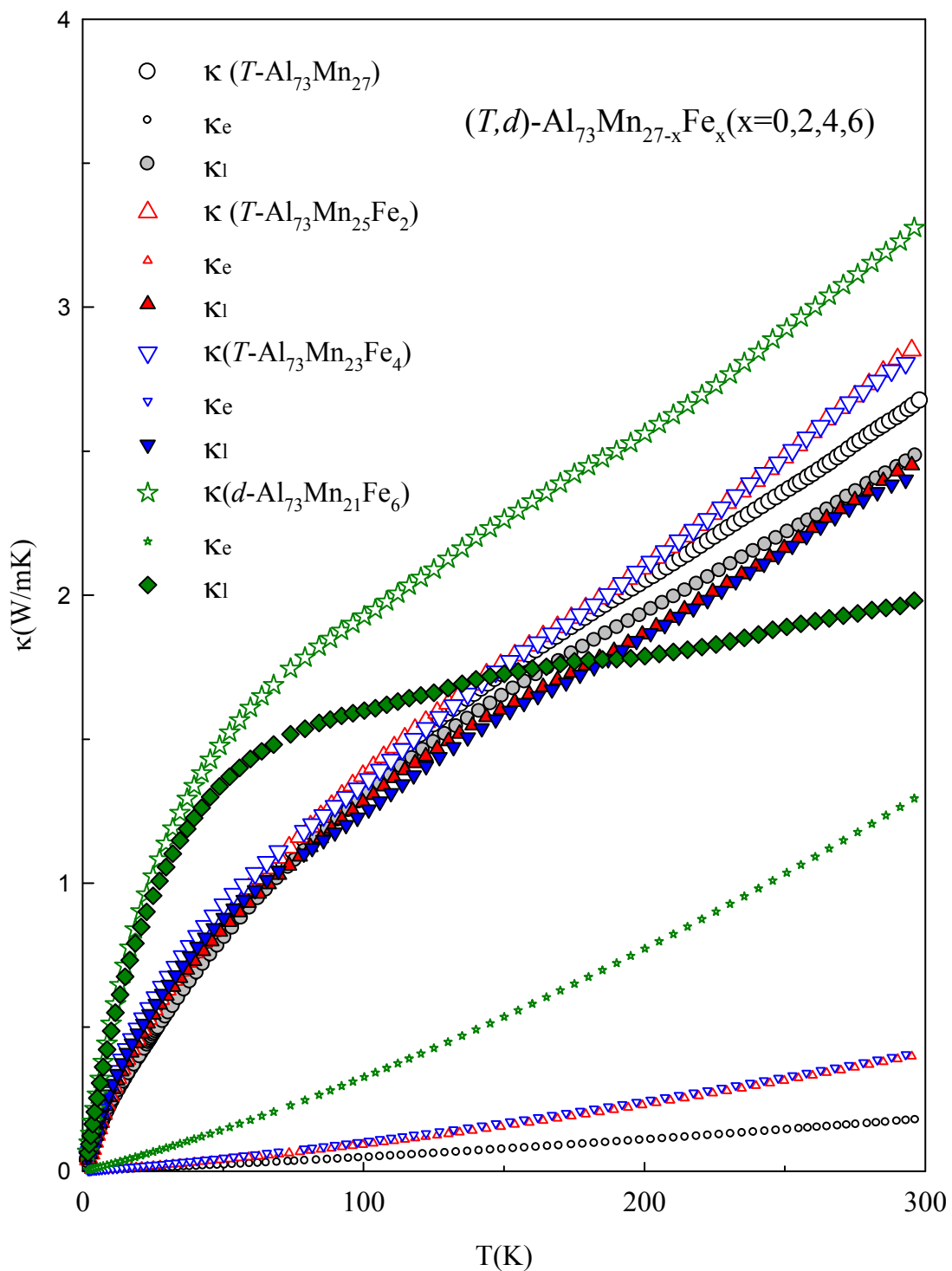


Slika 4.23. Temperaturna ovisnost efektivnog Lorentzovog broja za slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$).

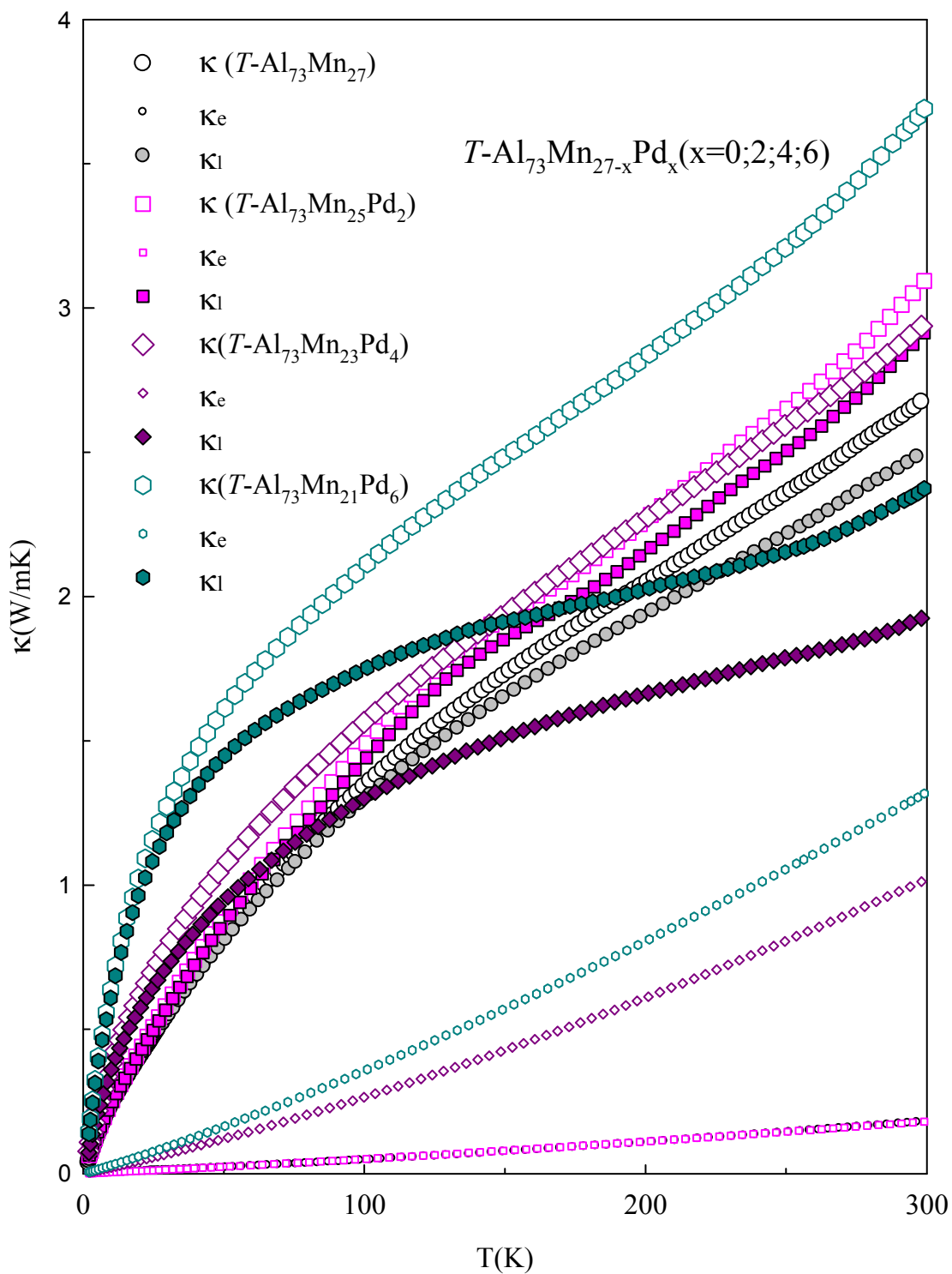
U tablici 4.5 prikazani su podaci za ukupnu toplinsku vodljivost κ , elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti izračunat iz modela spektralne vodljivosti κ_e , postotni udio elektronskog doprinosa ukupnoj toplinskoj vodljivosti (κ_e/κ), omjer efektivnog L_{eff} i standardnog Lorentzovog broja L_o , razlika elektronskih doprinosa toplinskoj vodljivosti te doprinos rešetke $\kappa_l = \kappa - \kappa_{e,o}$, na $T=300$ K. Pogledamo li elektronski doprinos κ_e/κ vidimo

Tablica 4.5. Toplinska vodljivost κ , elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_e izračunat iz modela spektralne vodljivosti, doprinos elektrona toplinskoj vodljivosti izražen u postocima, omjer efektivnog i pravog Lorentzovog broja L_{eff}/L_o , razlika elektronskih doprinosa toplinskoj vodljivosti $\kappa_e - \kappa_{e,o}$ i doprinos rešetke toplinskoj vodljivosti $\kappa_l = \kappa - \kappa_e$ na $T=300$ K.

| Sastav slitine | κ (W/mK) | κ_e (W/mK) | κ_e/κ (%) | L_{eff}/L_o | $\kappa_e - \kappa_{e,o}$ (%) | κ_l (W/mK) |
|---|-----------------|-------------------|-----------------------|---------------|-------------------------------|-------------------|
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | 2,69 | 0,18 | 7 | 1,25 | 1 | 2,51 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 3,01 | 0,43 | 14 | 1,40 | 4 | 2,58 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 2,83 | 0,41 | 14 | 1,30 | 3 | 2,42 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 3,28 | 1,30 | 40 | 1,30 | 9 | 1,98 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 3,09 | 0,19 | 6 | 1,17 | 1 | 2,90 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 2,95 | 1,02 | 35 | 1,21 | 1 | 1,43 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 3,70 | 1,32 | 36 | 1,21 | 2 | 2,51 |



Slika 4.24. Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti za slitine $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$).



Slika 4.25. Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti za slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$).

da je nešto veći za iste uzorke u odnosu na vrijednosti prikazane u tablici 4.4. Razlog je taj što model spektralne vodljivosti daje veći iznos elektronskog doprinosa. Iz tablice se jasno vidi da je omjer L_{eff} veći od L_0 i to za 17–40 %. Dakle, odstupanje od klasičnog Wiedemann-Franzovog zakona je znatno, za sve promatrane uzorke i možemo reći da za njih Wiedemann-Franzov zakon nije valjan. Ipak, pogledamo li kolika je razlika elektronskih doprinosa toplinskoj vodljivosti, izračunatih iz modela spektralne vodljivosti i korištenjem Wiedeman-Franzovog zakona, vidimo da ona ne prelazi 10 % (tablica 4.5). Dakle, možemo reći premda Wiedemann-Franzov zakon ne vrijedi za promatrane slitine, možemo ga koristiti za *grubu* procjenu elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti.

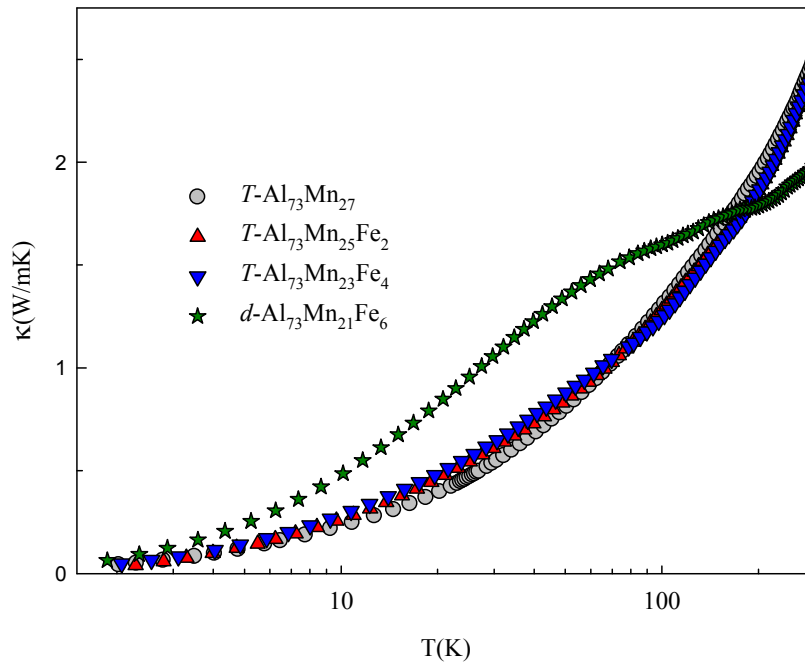
Na temelju temperaturene ovisnosti efektivnog Lorentzovog broja $L_{ef}(T)$ (slike 4.22 i 4.23.) zaključuje se da je za ispitivane uzorke Wiedemann-Franzov zakon valjan na niskim temperaturama. Kakvo je ponašanje $L_{ef}(T)$ na visokim temperaturama nije nam poznato jer su naša mjerenja izvedena samo do sobne temperature. Ona nisu moguća na višim temperaturama korištenjem postojeće metode zbog vezivnih sredstava, a i problema odvođenja topline zračenjem.

Slike 4.24 i 4.25 prikazuju toplinsku vodljivost κ , elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_e , i ostatak κ_l , koji se pripisuje vodljivosti rešetke za uzorke (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe})_x$ i T - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd})_x$ gdje je $x=0,2,4,6$. Uočljivo je odstupanje ponašanja doprinosa rešetke za uzoraka d - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ (slika 4.24.) od ostalih uzoraka T - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe})_x$ ($x=0,2,4$) što možemo pripisati činjenici da je spomenuti uzorak dekagonalni kvazikristal za razliku od ostalih uzoraka koji su Taylorove faze. Takvo temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti rešetke (porast toplinske vodljivosti s temperaturom, promjena nagiba na približno 40 K te porast iznad 100 K) karakteristično je za kvazikristale. Određeno odstupanje ponašanja toplinske vodljivosti uočeno je i kod uzoraka T - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ i T - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ koje možemo objasniti povećanim elektronskim doprinosom toplinskoj vodljivosti s porastom temperature, pa doprinos rešetke s povećanjem temperature raste sporije nego na nižim temperaturama. Analiza toplinskog transporta rešetke dana je u sljedećem poglavlju (*IV.D. e*).

e) Analiza rešetkinog doprinosa toplinskoj vodljivosti

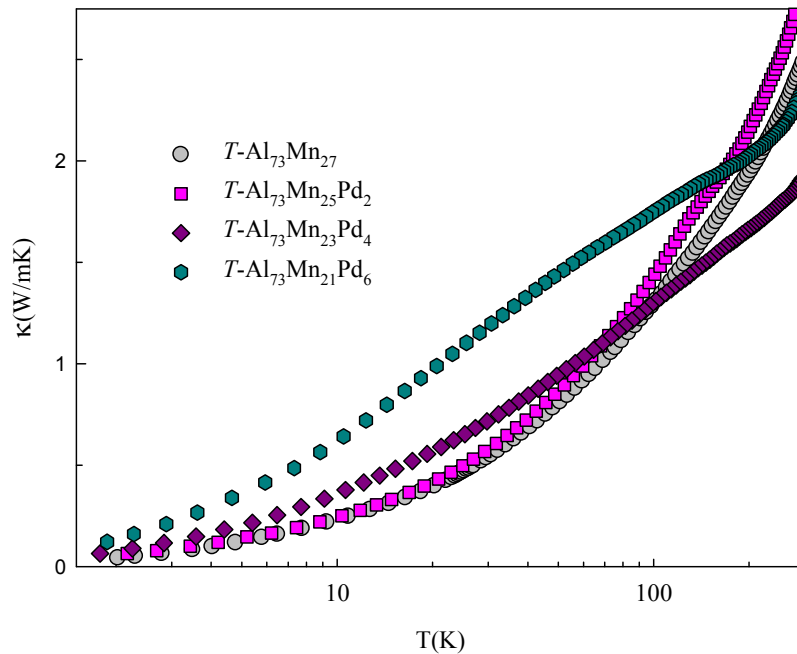
Doprinos toplinskog vođenja rešetke $\kappa_l(T)=\kappa_D(T)+\kappa_H(T)$ (slike 4.26. i 4.27.) analiziran je u analogiji s kvazikristalnim i amorfnim krutinama. Osnovna pretpostavka analize je da na niskim temperaturama u rešetki toplinu dominantno vode dugovalni fononi, a kako temperatura uzoraka raste uključuje se i tzv. *hopping* lokaliziranih titranja. Vođenje topline dugovalnih fonona analiziramo u okviru Debyevega modela, a *hopping* termički pobuđenih lokaliziranih titranja možemo kvalitativno opisati njihovom aktivacijskom energijom E_a . U okviru takvog modela, *hopping* član, koji doprinosi vođenju rešetke, dan je izrazom (3.39). Izraz (3.26) daje tzv. Debyeovu toplinsku vodljivost, gdje su različiti procesi raspršenja fonona uključeni u relaksacijsko vrijeme $\tau(x)$, uz pretpostavku valjanosti Matthiessenova pravila.

U amorfnim krutinama i kvazikristalima prisutna su dva dominantna raspršenja fonona na niskim temperaturama; Casimirovo raspršenja na granicama uzorka i raspršenje na tunelirajućim stanjima. Obzirom da su predmetni eksperimenti izvedeni između 300 K i 2 K, zapravo ne “ulazimo” s rezultatima u stvarni niskotemperaturni



Slika 4. 26. Temperaturna ovisnost rešetkinog doprinosa toplinskoj vodljivosti za slitine (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$).

režim te spomenute 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 (3.35) i ne ovisi eksplicitno o temperaturi. Drugi mehanizam raspršenja dolazi od tzv. *umklapp* procesa raspršenja (3.32). Taj mehanizam raspršenja u kvazikristalnim aproksimantima može se opisati preko relaksacijskog vremena raspršenja kao $\tau_{um}^{-1} \propto \omega^2 T^4$ [76]. 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 našoj analizi odlučujemo za fenomenološki opis *umklapp* raspršenja prema izrazu $\tau_{um}^{-1} \propto \omega^\alpha T^{4-\alpha}$, gdje je eksponent $\alpha=1$ (što je procijenjeno prilagodbom na eksperimentalne podatke), a izraz za relaksacijsko vrijeme raspršenja zapisuje se i kao $\tau_{um}^{-1} = BxT^4$ ($x = \hbar\omega/k_B T$) dok se parametar B određuje postupkom prilagodbe na eksperimentalne podatke.

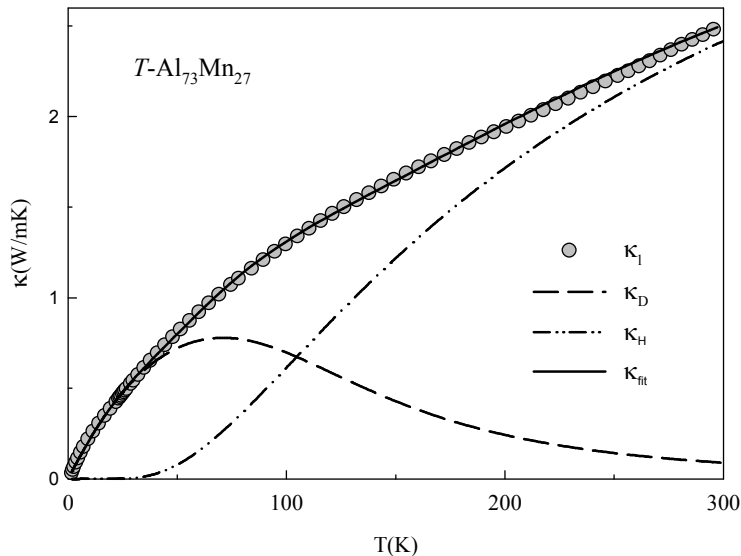


Slika 4.27. Temperaturna ovisnost rešetkinog doprinosa toplinskoj vodljivosti za slitine $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$).

Eksperimentalne podatke prikazane na slikama 4.26. i 4.27. prilagođavamo iterativnom prilagodbom izrazu $\kappa_l(T)=\kappa_D(T)+\kappa_H(T)$ za ukupnu toplinsku vodljivost (uz korištenje izraza (3.26) i (3.39) gdje se u izrazu (3.26) koristimo Matiensenovim pravilom

za prije spomenuta dva procesa raspršenja, tj. $\tau^{-1} = \tau_{sf}^{-1} + \tau_{um}^{-1}$. Za potrebe prilagodbe pretpostavili smo da je iznos Debyeve temperature približan vrijednosti kao kod ζ^a i ψ faze Al-Pd-Mn ($\theta_D = 500$ K). Obzirom da su mjerenja vršena do 300 K, pokazalo se da je prilagodba neosjetljiva na male promjene vrijednosti θ_D . Konstanta integracije $C_D = k_B^4 / 2\pi^2 \bar{v} \hbar^3$ izračunata je korištenjem brzine zvuka 4000 m/s dobivene ultrazvučnim mjerenjima za kvazikristale *i*-Al-Pd-Mn [77].

Rezultati prilagodbe izraza $\kappa_l(T) = \kappa_D(T) + \kappa_H(T)$ na eksperimentom dobivene vrijednosti prikazani su za *T*-Al₇₃Mn₂₇ (slika 4.28); *T*-Al₇₃Mn₂₅Fe₂ (slika 4.29.) i *d*-Al₇₃Mn₂₃Fe₆ (slika 4.30) u različitim skalama radi preglednosti. Parametri dobiveni za sve uzorke istom prilagodbom prikazani su u tablici 4.6. Sa predhodnih slika vidljivo je da 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 [42]. Parametar *A* koji opisuje raspršenje na defektima u slaganju za sve uzorke je reda veličine $10^7 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Iz njega je moguće procijeniti linearnu gustoću spomenutih defekata N_s . Ako



Slika 4. 28. Rezultat prilagodbe na model iz izraza $\kappa_l = \kappa_D + \kappa_H$ raščlanjeni po doprinosima toplinskom vođenju: κ_D – Debyeov doprinos, κ_H – hopping doprinos, dok puna linija predstavlja njihovu sumu.

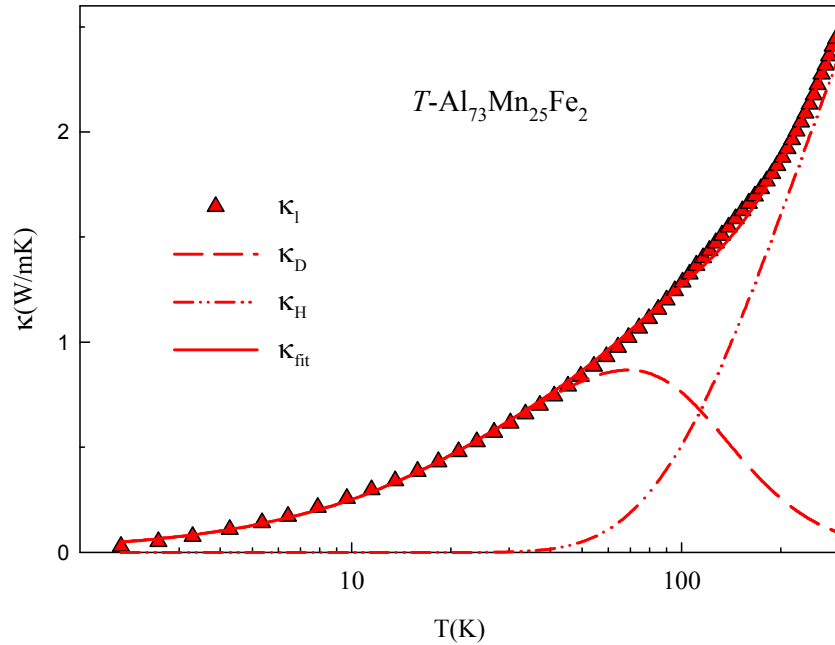
uzmemo kao tipičnu vrijednost parametra rešetke a oko 1.4 nm, Grüneisenovog parametra $\gamma \approx 2$ iz izraza (3.35) dobijemo $N_S = 10A\bar{v}\hbar^2 / 7a^2\gamma^2k_B^2 \approx 1-2 \mu\text{m}^{-1}$. Vrijednost N_S na mikrometerskoj skali je usporediva s prije nađenim vrijednostima za ψ -Al-Pd-Mn [5], i -Al-Pd-Mn [78] kao i za dekadagonalni kvazikristalni d -Al-Mn-Pd [79]. Prema tome strukturni defekti koji nastaju kao pogreške u slaganju mogu se smatrati izvorom raspršenja fonona na niskim temperaturama za uzorke (T,d) -Al₇₃Mn_{27-x}(Fe,Pd)_x (x=0,2,4,6). Parametar B definira fononsko raspršenje u okviru fenomenološki opisana *umklapp* procesa. Za sve uzorke *hopping* doprinos $\kappa_H(T)$ postaje značajan iznad temperature 100 K. Aktivacijska energija E_a za sve uzorke je reda veličine 10 meV. Ta vrijednost je za faktor 2 manja od aktivacijske energije nađene kod ψ -Al-Pd-Mn [5]. Manja aktivacijska energija za (T,d) -Al₇₃Mn_{27-x}(Fe,Pd)_x (x=0,2,4,6) očituje se i u značajno manjem porastu ukupne toplinske vodljivosti $\kappa(T)$ u temperaturnom području iznad 100 K nego što je to slučaj za ψ -Al-Pd-Mn. S druge strane, vrijednosti aktivacijskih

Tablica 4. 6. Parametri prilagodbe na model iz izraza $\kappa_l = \kappa_D + \kappa_H$

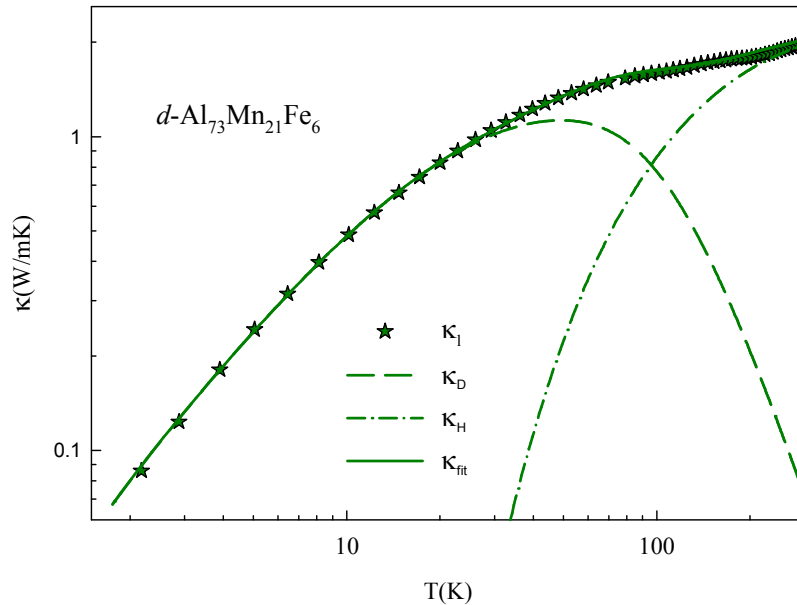
| Sastav slitine | A ($10^7 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$) | B (10^4 s) | κ_{H0} (W/mK) | E_a (meV) |
|---|---|---------------------------|-------------------------|----------------|
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | 5,6 | 1,8 | 4,8 | 17,7 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ | 4,8 | 1,7 | 5,2 | 19,6 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ | 4,4 | 2,1 | 4,9 | 18,5 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ | 2,3 | 2,3 | 3,3 | 11,3 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | 5,8 | 8,0 | 6,8 | 23,8 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | 3,2 | 4,7 | 2,4 | 9,4 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | 1,8 | 2,4 | 4,0 | 11,8 |

energija E_a za uzorke (T,d) -Al₇₃Mn_{27-x}(Fe,Pd)_x (x=0,2,4,6) vrlo dobro koreliraju s vrijednostima nađenim neelastičnim raspršenjem neutrona [36] i raspršenjem X-zraka [80] na ikozaedarskim kvazikristalima i -Al-Pd-Mn, gdje su nađena ne-disperzivna vibracijska stanja za energije veće od 12 meV. U kompleksnim metalnim spojevima takva ne-disperzivna stanja indiciraju lokalizirana titranja i smatra se da nastaju kao posljedica guste raspodjele energijskih procjepa u eksitacijskom spektru fonona. To sprječava propagiranje fonona kroz rešetku s jedne strane, dok se spomenuta lokalizirana titranja mogu propagirati *hopping*-om kroz rešetku. Čini se prema svemu da su

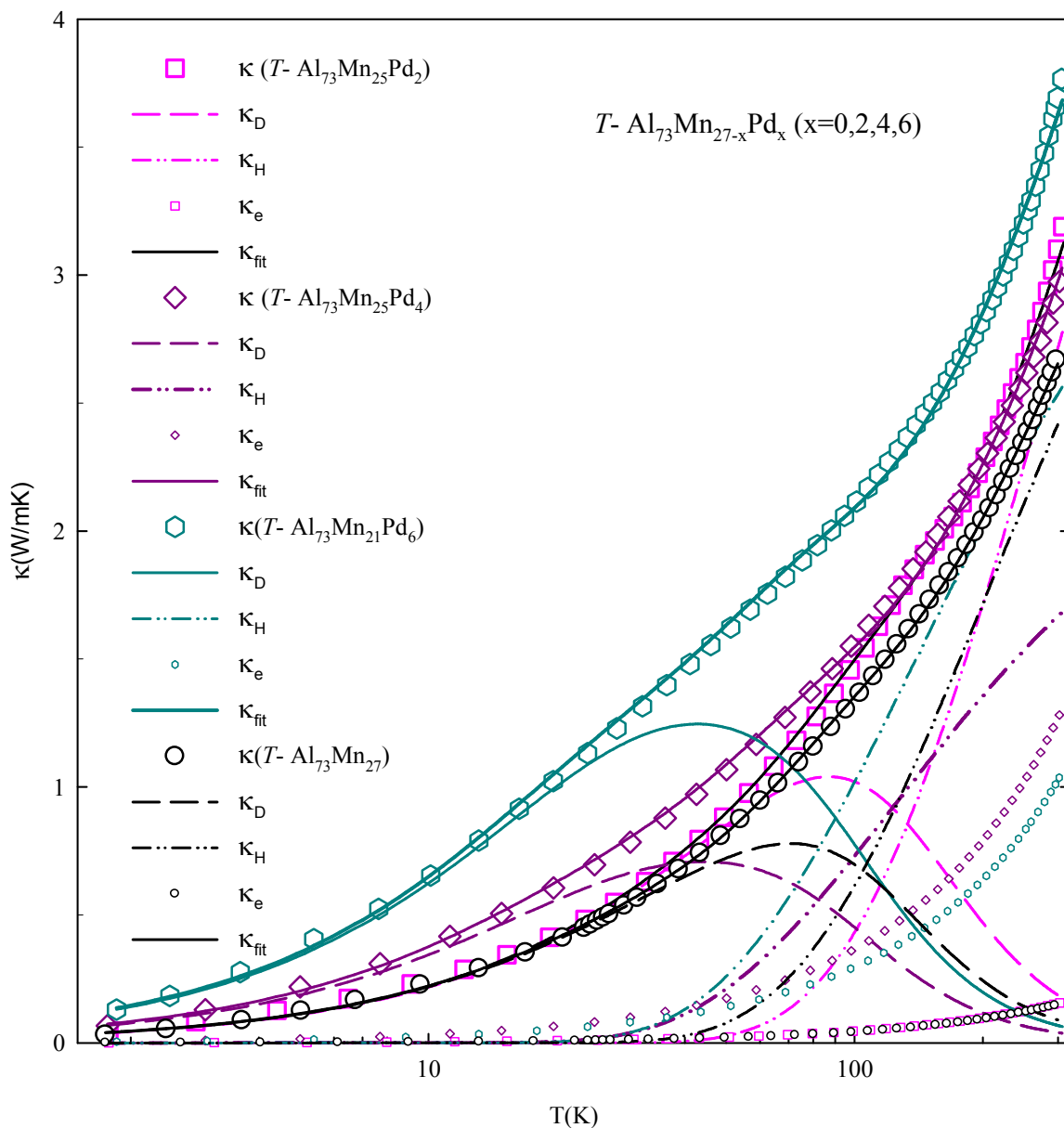
lokalizirani titranja prisutna i u slitinama $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe})_x$ i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd})_x$, a njihovo porijeklo treba tražiti u ikozaedarskoj podstrukturi klastera.



Slika 4.29. Rezultat prilagodbe na model iz izraza $\kappa_l = \kappa_D + \kappa_H$ raščlanjeni po doprinosima toplinskom vođenju: κ_D – Debyeov doprinos, κ_H – hopping doprinos, dok puna linija predstavlja njihovu sumu.



Slika 4.30. Rezultat prilagodbe na model iz izraza $\kappa_l = \kappa_D + \kappa_H$ raščlanjeni po doprinosima toplinskom vođenju: κ_D – Debyeov doprinos, κ_H – hopping doprinos, dok puna linija predstavlja njihovu sumu.

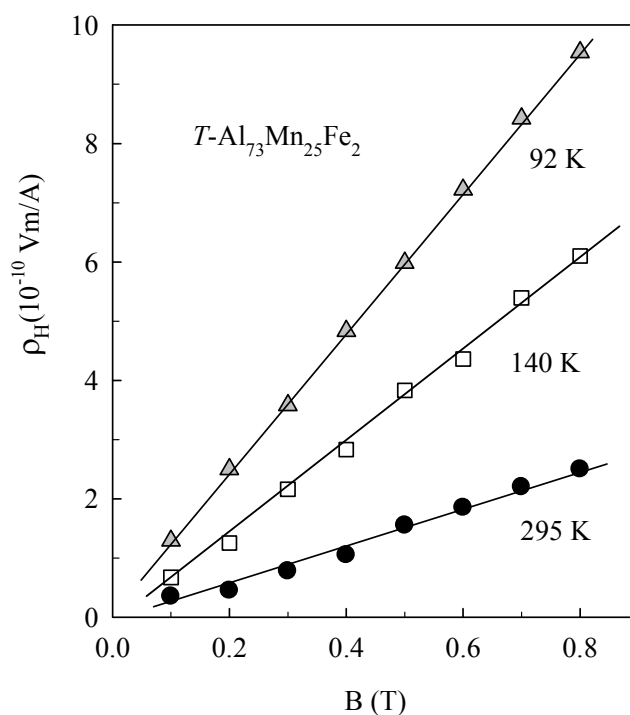


Slika 4.31. Rezultat prilagodbe eksperimentalnih podataka za $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) na model iz izraza $\kappa=\kappa_e+\kappa_D+\kappa_H$ raščlanjeni po doprinosima toplinskom vođenju: κ_D – Debyeov doprinos, κ_H – hopping doprinos i κ_e –elektronski doprinos vođenju topline, dok puna linija predstavlja njihovu sumu.

Na kraju interesantno je napraviti i rasčlambu svih doprinosa vođenju topline κ_e , κ_D i κ_H kao što je prikazano za uzorke $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) na slici 4. 31. Prilagodba eksperimentalnih vrijednosti na $\kappa(T)=\kappa_e(T)+\kappa_D(T)+\kappa_H(T)$ je vrlo dobra na cijelom temperaturnom području, no ipak parametre dobivene takvom prilagodbom (tablica 4.6) treba smatrati samo orijentacijskim vrijednostima.

IV.D. Hallov efekt

Mjerenja Hallovog koeficijenta R_H uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) kompleksnih metalnih slitina izvedena su standardnom AC tehnikom, metodom pet kontakata (vidi potpoglavlje II.D.) u magnetskom polju do 1 T. Hallova otpornost ρ_H izračunata je iz razlike transverzalnog napona za pozitivni i negativni smjer magnetskog polja. Mjerenja su izvedena u intervalu temperatura između 90 i 370 K. Na slici 4.32 prikazana je ovisnost izmjerene Hallove otpornosti o magnetskom polju na tri proizvoljno odabrane temperature.

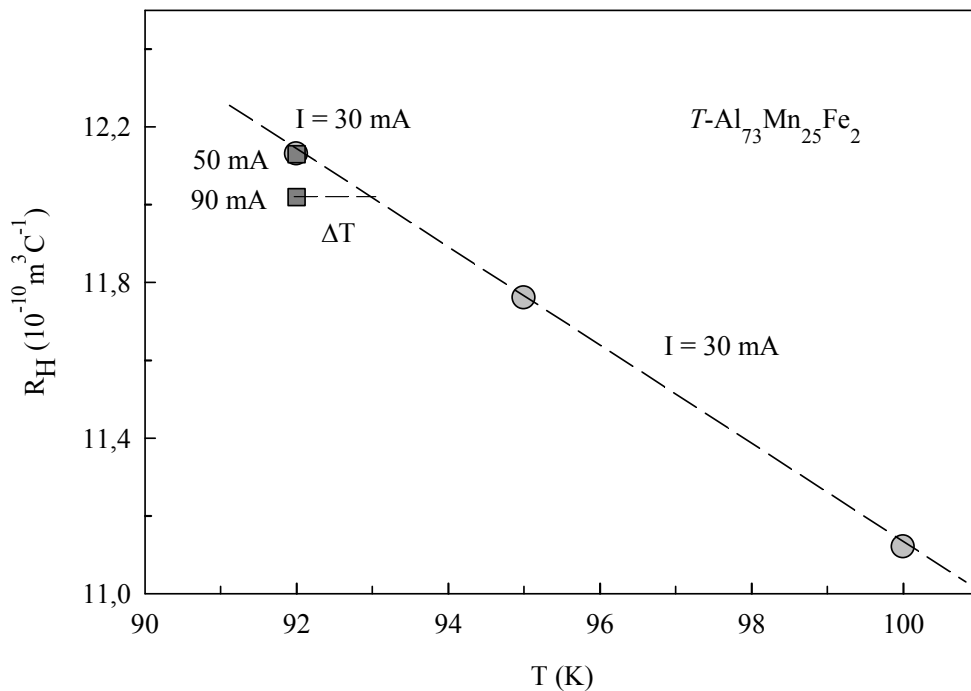


Slika 4.32. Hallova otpornost $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ slitine kao funkcija magnetskog polja s temperaturom kao parametrom.

U promatranom temperaturnom intervalu i magnetskim poljima do 1 T, Hallova otpornost ρ_H svih uzoraka linearna je funkcija magnetskog polja B i stoga možemo odrediti Hallov koeficijent $R_H = \rho_H/B$. Na svakoj temperaturi za konačnu vrijednost R_H uzeta je srednja vrijednost niza od pet mjerenja. Prije no što nastavimo s prikazivanjem

rezultata reći ćemo nešto o ograničenjima postavljenim na struju kroz uzorak zbog mogućeg grijanja uzorka kao posljedice velike otpornosti ρ i male toplinske vodljivosti κ promatranog uzorka. Struja kroz uzorke bila je u intervalu od 10 do 50 mA, a izabrana vrijednost ispunjavala je zahtjev da zagrijavanje uzorka zbog prolaska struje ne poveća temperaturu uzorka iznad temperature nosača za više od 1 K.

Kod stalne temperature termočlanak na nosaču, izmjerena vrijednost Hallovog koeficijenta pada s porastom struje zbog toga što temperatura uzorka raste, kako je prikazano na slici 4.33. Iz slike također možemo zaključiti da je kod struje od 90 mA temperatura uzorka oko 1 K veća od temperature uzorka kod struje od 30 mA. Interpolacijom procjenjujemo (za $\Delta T \sim I^2$) da je kod struje od 30 mA temperatura uzorka $1 \cdot 3^2 / (9^2 - 3^2) = 0.1$ K iznad one koju pokazuje termočlanak. Da je ovisnost izmjerenog R_H o struji doista posljedica grijanja, a ne induciranih parazitskih signala, slijedi iz toga što je ovisnost R_H o struji istovremeno proporcionalna s ovisnošću o temperaturi tj. s $\Delta R_H / \Delta T$ (a to je potvrđeno rezultatima na nekim drugim materijalima veće električne otpornosti, a time i većeg utjecaja struje na grijanje uzorka).



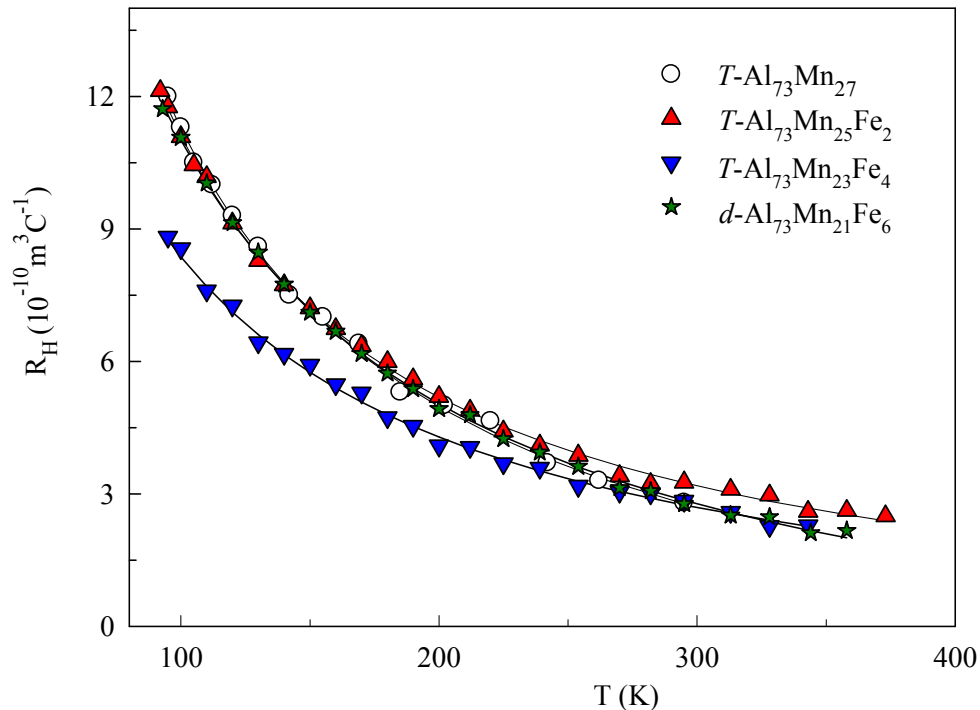
Slika 4.33. Hallov koeficijent $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ slitine kod struja kroz uzorak od 30, 50 i 90 mA.

Hallov koeficijent uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o temperaturi prikazan je na slikama 4.34 i 4.35. Opći oblik krivulja ovisnosti $R_H(T)$ ukazuje na to da su uzorci paramagnetski, te da je anomalni (spontani) magnetski doprinos Hallovom efektu dominantan. Općenito, u magnetskim materijalima, Hallova otpornost slijedi empirijsku relaciju [41]

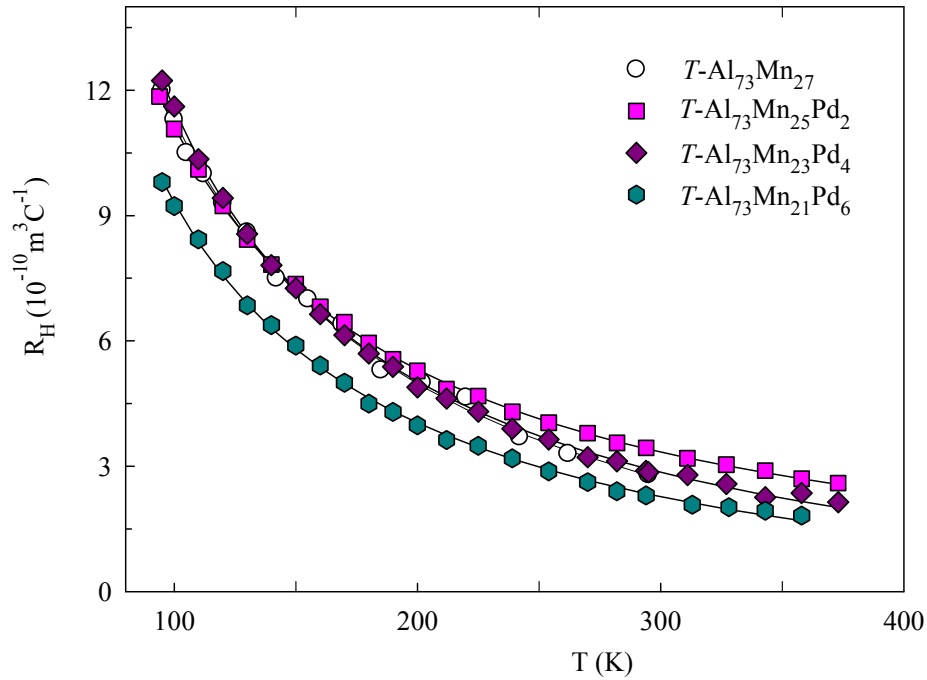
$$\rho_H = R_0 B + \mu_0 M R_S \quad (4.8)$$

gdje su R_0 i R_S normalni i anomalni (spontani) Hallovi koeficijenti, a M je magnetizacija.

Kao što je navedeno u poglavlju III.D. normalni i anomalni doprinosi imaju različita podrijetla. Normalni Hallov efekt dolazi zbog Lorentzove sile koja djeluje na elektrone koji vode električnu struju. U kristalnim krutinama direktno je povezan s detaljima Fermijeve plohe i relaksacijskim vremenima elektrona (vidi jednadžbu (3.45) u potpoglavlju III.D.). Anomalni ili spontani Hallov efekt nije posljedica Lorentzove sile, već nesimetričnog raspršenja koje dolazi zbog spin-orbita međudjelovanja [41,81,82].



Slika 4.34. Hallov koeficijent uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o temperaturi.



Slika 4.35. Hallov koeficijent uzoraka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o temperaturi.

Nesimetrično raspršenje prisutno je i u nemagnetiziranom uzorku, a magnetsko polje pojačava posljedice nesimetrije na makroskopski nivo dajući konačnu magnetizaciju uzorka. Ispravnost relacije (4.8) za kvazikristalne materijale potvrđena je detaljno za $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ i $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ faze [83].

Na slikama 4.36 i 4.37 prikazana je magnetska susceptibilnost uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) hlađenih u nultom magnetskom polju u ovisnosti o temperaturi (vidi poglavlje *I.C*). Ovi materijali pripadaju klasi magnetski frustriranih spinskih sustava [30]. Temperature zamrzavanja spinova svih uzoraka duboko su ispod temperatura važnih za razdvajanje R_0 i R_S postupkom koji primjenjujemo u paramagnetskoj fazi. Na višim temperaturama (>77 K) paramagnetska susceptibilnost ne ovisi bitno o postupku hlađenja/grijanja i dana je izrazom:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (4.9)$$

gdje je χ_0 mali i temperaturno slabo ovisan Pauliev paramagnetizam vodljivih elektrona, C je Curie-Weissova konstanta, a θ je Curie-Weissova paramagnetska temperatura (koja je za ove materijale negativna kao kod antiferomagneta). Drugi član u (4.9) slijedi Curie-Weissov zakon, a budući je χ_0 malo ($<10^{-5}$), prvi član možemo zanemariti i reći da za naše uzorke paramagnetska susceptibilnost slijedi taj zakon.

Budući da naši uzorci nemaju najpovoljniju geometriju (nisu duge i tanke pločice) za mjerenje Hallovog efekta, potrebno je obratiti pažnju na utjecaj magnetizacije na polje u uzorku. Neka se naš uzorak nalazi u primijenjenom magnetskom polju \mathbf{B}_0 koje u njemu stvara magnetizaciju \mathbf{M} , polje indukcije \mathbf{B} , odnosno jakosti polja \mathbf{H} . Relacije koje povezuju spomenute veličine su:

$$\mu_0 \mathbf{H} = \mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M} \quad (4.10)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (4.11)$$

gdje je $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Tm/A permeabilnost vakuuma, μ_r relativna permeabilnost materijala, a \mathbf{H} je jakost magnetskog polja. Iz ovih relacija slijedi

$$\mu_0 \mathbf{M} = \frac{\mu_r - 1}{\mu_r} \mathbf{B}. \quad (4.12)$$

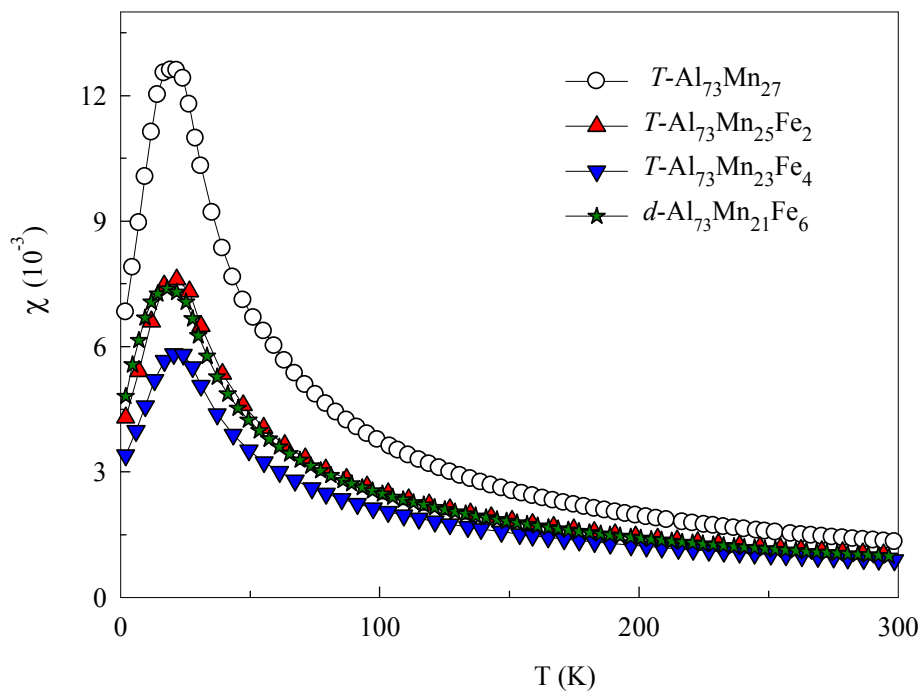
Relativna permeabilnost materijala μ_r obično se zamjenjuje s $(1+\chi)$, gdje je $\chi = \partial M / \partial H$ paramagnetska susceptibilnost.

Ono što je vrlo važno za našu analizu je to da je susceptibilnost (T/d)- $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitina mala (za $T > 90$ K je reda veličine 10^{-3}). Prema tome, usprkos neidealnoj geometriji uzoraka za mjerenja Hallovog efekta, u potpunosti možemo zanemariti efekte demagnetizirajućeg polja i razliku između unutrašnjeg i vanjskog polja B i B_0 . Zbog toga jednadžba (4.12) postaje:

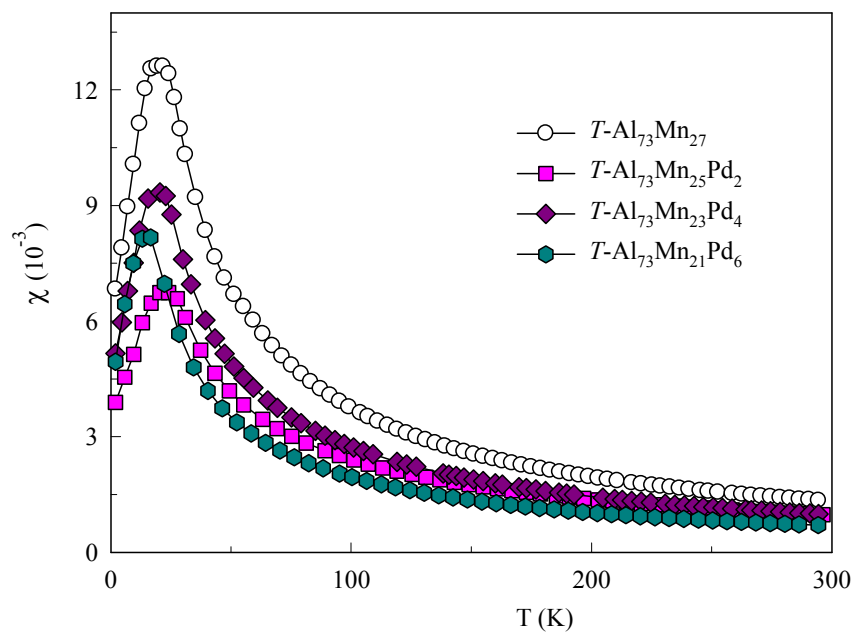
$$\mu_0 M = \frac{\chi}{1 + \chi} B \approx \chi B_0 \quad (4.13)$$

a iz relacije (4.8) slijedi

$$R_H = R_0 + \chi \cdot R_S. \quad (4.14)$$



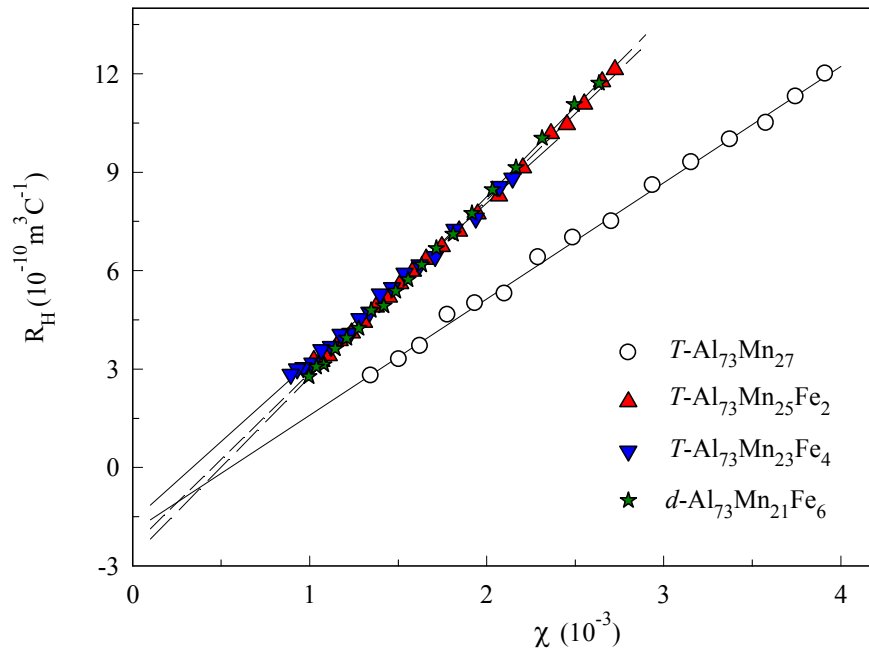
Slika 4.36. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) uzoraka hlađenih u nultom magnetskom polju.



Slika 4.37. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) uzoraka hlađenih u nultom magnetskom polju.

Ako R_0 i R_S ne ovise o temperaturi, R_H je linearno u χ i normalni Hallov koeficijent izračuna se iz presjecišta pravca $R_H(\chi)$ s osi R_H , a anomalni Hallov koeficijent iz nagiba istoimenog pravca.

Hallov koeficijent R_H uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) i $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o magnetskoj susceptibilnosti dan je na slikama 4.38 i 4.39. Možemo zaključiti da je R_H gotovo linearan s χ i to nam omogućava određivanje vrijednosti R_0 i R_S koje su dane u tablici 1. Ovim rezultatima vratit ćemo se kasnije nakon što raspravimo moguću pogrešku u određivanju koeficijenata, a koja može nastati zbog

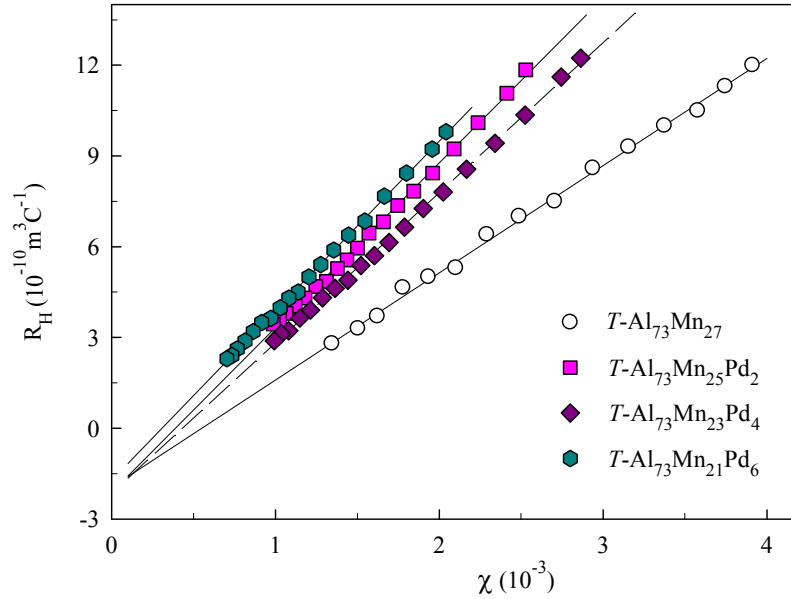


Slika 4.38. Hallov koeficijent uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o paramagnetskoj susceptibilnosti χ .

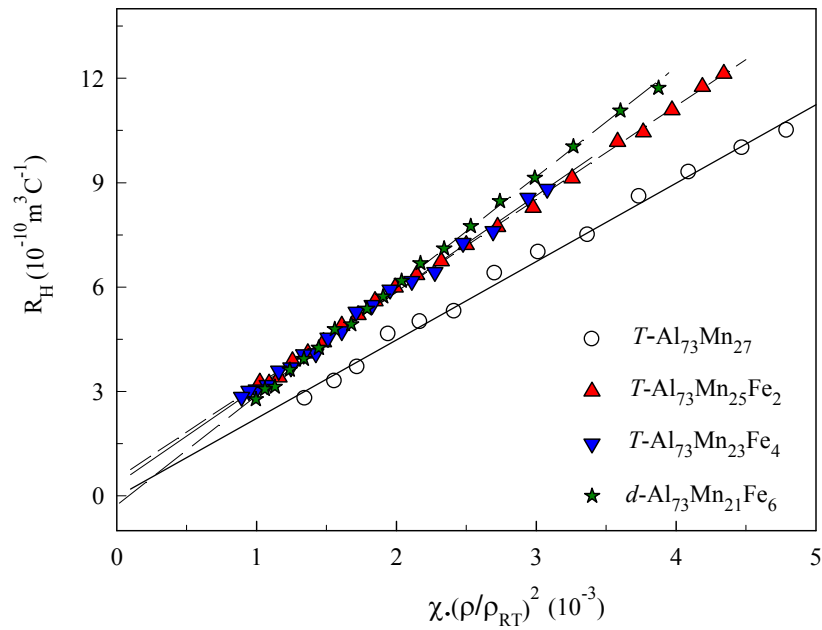
ovisnosti anomalnog Hallovog koeficijenta R_S o temperaturi. Glede temperaturne ovisnosti R_0 , očekujemo da će biti zanemariva, kao što je za materijale s metalnom vodljivošću i iznad temperature tekućeg dušika.

Glede anomalnog Hallovog efekta, općenito je prihvaćeno [81,60] da je u sustavima s visokom otpornošću dominantan mehanizam skoka u stranu, tj. lateralni pomak elektrona uslijed raspršenja uz prisustvo spin-orbita međudjelovanja [59]. U tom slučaju bi anomalni Hallov koeficijent R_S trebao biti proporcionalan s kvadratom otpornosti. Druga posljedica spin-orbita međudjelovanja, koso raspršenje, kao posljedica

dobivanja transverzalne brzine tijekom raspršenja, daje ovisnost $R_S \sim \rho$ i očekuje se da je dominantan u materijalima s malom otpornošću kao što su čisti metali (npr. Fe, Co, Ni)

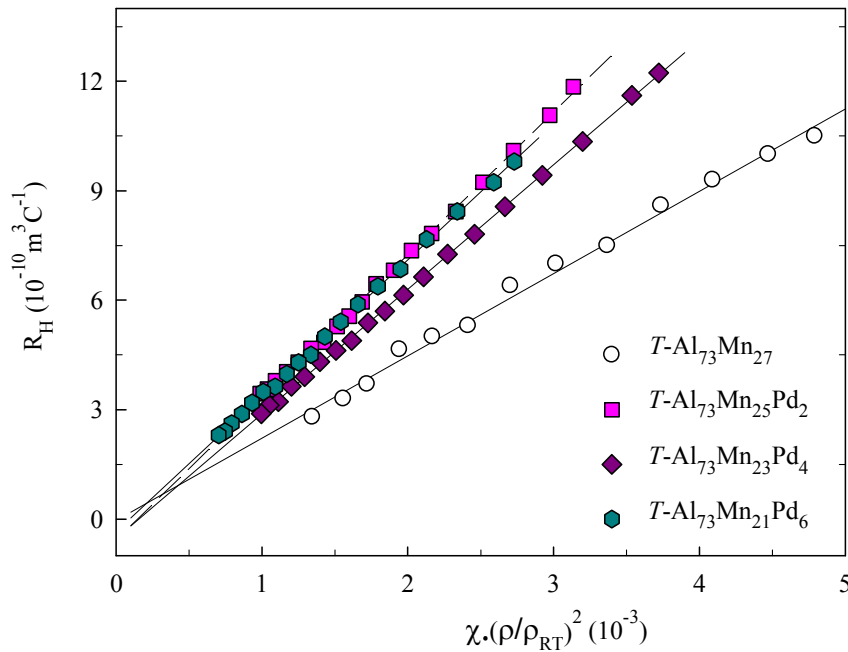


Slika 4.39. Hallov koeficijent uzoraka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o paramagnetskoj susceptibilnosti χ .



Slika 4.40. Hallov koeficijent uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Fe}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o $\chi \cdot (\rho/\rho_{RT})^2$.

na niskim temperaturama. Pretpostavljamo da je u našim materijalima $R_S \sim \rho^2$. Električna otpornost uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o temperaturi dana je u poglavlju *IV.A.* na slikama 4.1 i 4.2. Vrijednosti otpornosti prilično su velike, a temperaturna ovisnost otpornosti, iako mala, nije zanemariva. Zbog toga smo na slikama 4.40 i 4.41 prikazali ovisnost R_H o $\chi(\rho/\rho_{RT})^2$, gdje je otpornost normalizirana na iznos na sobnoj temperaturi ρ_{RT} .



Slika 4.41. Hallov koeficijent uzoraka $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}\text{Pd}_x$ ($x=0,2,4,6$) u ovisnosti o $\chi(\rho/\rho_{RT})^2$.

Može se reći da grafovi ovisnosti R_H o $\chi \cdot \rho^2$ i grafovi R_H vs. χ izgledaju vrlo slično. Međutim, ovdje možemo istaknuti da, izuzev binarne $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ slitine, grafovi $R_H(\chi)$ pokazuju malu konkavnu zakrivljenost, dok grafovi $R_H(\chi(\rho/\rho_{RT})^2)$ pokazuju bolju linearnost. No, najznačajnija razlika između grafova na slikama 4.38 i 4.39 i grafova na slikama 4.40 i 4.41 je pomak presjecišta pravaca s osi R_H (što je iznos R_0) od negativnog iznosa (oko $-2 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$) prema pozitivnim vrijednostima ili nuli.

Rezultati za R_0 dobiveni iz grafova $R_H(\chi)$ i $R_H(\chi(\rho/\rho_{RT})^2)$ nalaze se u tablici 1. Mogli bismo reći da, za svaku pojedinu slitinu, prikazane dvije vrijednosti za R_0 daju donju i gornju granicu prave vrijednosti normalnog Hallovog koeficijenta koja, zbog nepoznavanja točne ovisnosti R_S o T , ostaje nepoznata. No bez obzira na tu neodređenost

($\pm 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$) dobiveni rezultati daju jednu od osnovnih informacija o elektronskoj strukturi, a to je red veličine gustoće vodljivih elektrona. Radi orijentacije, podsjetimo se da je efektivni broj elektrona za slučaj jedne vrpce, koji odgovara vrijednosti normalnog Hallovog koeficijenta $R_0 = -1 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$, jednak $0.6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ i karakterističan je za metale. Međutim, apsolutna vrijednost R_0 niža od $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$ ne znači veću koncentraciju nositelja naboja, već međusobno dokidanje doprinosa elektronskih i šupljinskih područja Fermijeve površine. Napomenimo na kraju da ni za jedan ni za drugi postupak odijeljivanja koeficijenata R_0 i R_S nije otkrivena značajna ovisnost R_0 o sastavu slitine.

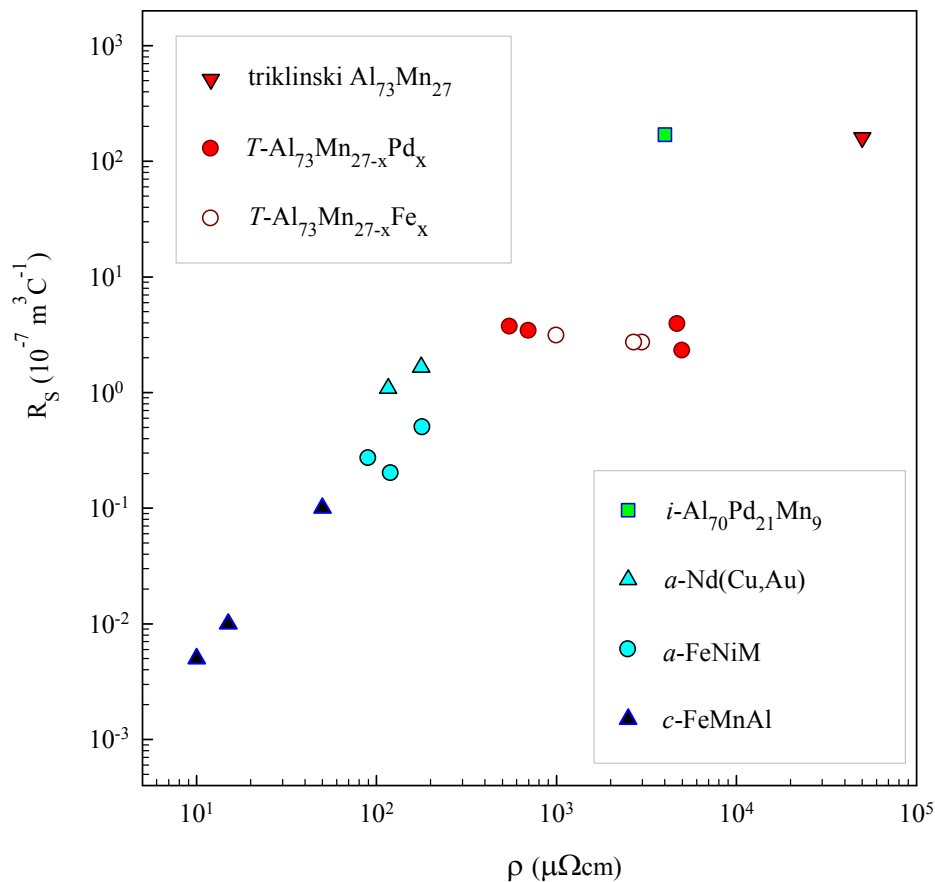
Tablica 4.7. Normalni Hallov koeficijent R_0 i anomalni Hallov koeficijent R_S (295 K) dobiveni iz grafova $R_H(\chi)$ i $R_H(\chi \cdot (\rho/\rho_{RT})^2)$ grafova.

| Sastav slitine | R_0 ($10^{-10} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$) | | R_S ($10^{-7} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$) | |
|---|---|---|--|---|
| | iz $R_H(\chi)$ | iz $R_H(\chi \cdot (\rho/\rho_{RT})^2)$ | iz $R_H(\chi)$ | iz $R_H(\chi \cdot (\rho/\rho_{RT})^2)$ |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ | -1.9 | 0.0 | 3.5 | 2.3 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_2$ | -2.4 | 0.5 | 5.3 | 2.7 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ | -1.6 | 0.3 | 4.8 | 2.7 |
| $d\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ | -2.7 | -0.3 | 5.5 | 3.1 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{25}\text{Pd}_2$ | -2.1 | -0.6 | 5.4 | 3.9 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Pd}_4$ | -2.1 | -0.5 | 5.0 | 3.4 |
| $T\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Pd}_6$ | -1.7 | -0.3 | 5.6 | 3.7 |

Tablica 4.7 također sadrži i iznose anomalnog Hallovog koeficijenta R_S . Vrijednosti određene iz grafova $R_H(\chi \cdot (\rho/\rho_{RT})^2)$ su vrijednosti na sobnoj temperaturi. Prvo, moramo istaknuti da je anomalni Hallov koeficijent svih uzoraka prilično velik, a to je zasigurno zbog njihove velike otpornosti. Vrijednosti R_S su blizu onih određenih za $T\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ i $T\text{-Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ faze (3.2 i $4.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$) [83]. U visokotemperaturnoj paramagnetskoj fazi feromagnetske $\text{Al}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}$ slitine određena je vrijednost $R_S =$

$8.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{C}^{-1}$ [84]. Nedavno je za ikozaedarske kvazikristale $\text{Al}_{70.4}\text{Pd}_{20.8}\text{Mn}_{8.8}$ određen veliki iznos $R_S = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{C}^{-1}$ [85]. Radi usporedbe, u amorfnim feromagnetskim slitinama s otpornošću $150 \mu\Omega\text{cm}$ R_S je obično reda veličine oko $10^{-8} \text{ m}^3 \text{C}^{-1}$ [60].

Radi preglednosti usporedbe na slici 4.42 prikazana je ovisnost anomalnog Hallovog koeficijenta o električnoj otpornosti za $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe/Pd})_x$ slitine, kristalne FeMnAl [59], amorfne FeNiM i amorfne $\text{Nd}(\text{Cu,Al})$ slitine [60], ikozaedarske $\text{Al}_{70.4}\text{Pd}_{20.8}\text{Mn}_{8.8}$ kvazikristale i triklinisku $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27}$ slitinu [86].



Slika 4.42. Anomalni Hallov koeficijent odabranih slitina kao funkcija električne otpornosti (prema literaturnim navodima u tekstu).

Kristalni i amorfni materijali su izabrani prema (u literaturi nađenim) najvećim vrijednostima anomalnog Hallovog koeficijenta za dane vrijednosti otpornosti. Vidimo da se R_S i ρ vrijednosti $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitina s porastom koncentracije

primjesa (smanjenjem otpornosti) približavaju pravcu nagiba 2 (u log-log skali) koji je određen tim vrijednostima jednostavnih kristalnih i amorfnih slitina. Istovremeno u T - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe},\text{Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitinama R_S praktički ostaje isti u uzorcima čija se otpornost razlikuje gotovo za red veličine. Taj podatak može sadržavati informacije o istovremenim promjenama elektronske strukture koje dokidaju utjecaj otpornosti na anomalni Hallov koeficijent. Moguće je da smanjenje gustoće stanja $N(E_F)$ na Fermievom nivou E_F , koje dovodi do povećanja električne otpornosti u AlMn slitinama sa smanjenjem Fe i Pd primjesa, istovremeno smanjuje transversalnu struju koja nastaje zbog asimetričnog raspršenja, odnosno smanjuje omjer R_S/ρ^2 [59]. Neosjetljivost R_S na koncentraciju slitina nije u suprotnosti s našom pretpostavkom da R_S svakog pojedinog uzorka ovisi o ρ^2 .

Na temelju gore navedenih rezultata zaključuje se da donja granica normalnog Hallovog koeficijenta u (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe},\text{Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitinama, određena iz ovisnosti Hallovog koeficijenta R_H o paramagnetskoj susceptibilnosti χ , iznosi $-2 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$. Toj vrijednosti R_0 odgovara visoka metalna gustoća vodljivih elektrona reda 10^{23} cm^{-3} . Kada se uzme u obzir moguća ovisnost R_S o temperaturi, koja se javlja zbog ovisnosti električne otpornosti o temperaturi, vrijednosti za R_0 (određene iz R_H vs. $\chi \cdot \rho^2$ grafičkih prikaza) su oko nule. Ovo znači da se doprinosi elektronskih i šupljinskih područja Fermijeve plohe međusobno poništavaju. Ni za jedan ni za drugi postupak odijeljivanja koeficijenata R_0 i R_S nije otkrivena značajna ovisnost R_0 o sastavu slitine.

Nadalje, anomalni Hallov koeficijent ovih slitina jako je velik, zbog velike otpornosti, i reda veličine $10^{-7} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$. Međutim, dok otpornost ovih slitina jako ovisi o sastavu, anomalni Hallov koeficijent ne ovisi. To upućuje na to da se, uslijed legiranja, istovremeno zbivaju brojne promjene elektronskih svojstava (efektivna masa, vrijeme raspršenja, itd.). Porast otpornosti sa smanjenjem koncentracije Fe i Pd primjesa i istovremeni pad omjera R_S/ρ^2 najvjerojatnije su posljedice smanjenja gustoće elektronskih stanja na Fermievom nivou do kojeg, što je karakteristično za kompleksne metalne slitine, dolazi s porastom uređenja kristalne rešetke.

Zaključak i osvrt na dobivene rezultate

Napravljeno je istraživanje električnih, termoelektričnih i toplinskih svojstva, te Hallovog efekta kompleksni metalnih slitina $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) s velikom jediničnom ćelijom. Uzorci su dobiveni su metodom levitacijskog indukcijskog taljena u atmosferi argona, i pokazalo se da su koncentracijski homogenog sastava, bez primjesa drugih faza.

Električna otpornost $\rho(T)$ za sve uzorke snižavanjem temperature raste i pokazuje promjenu 25-60 % na mjerenom temperaturnom intervalu između 300 K i 1.5 K. Vrijednosti otpornosti reda veličine od 1000 $\mu\Omega\text{cm}$ su dva ili tri reda veličine veće nego kod jednostavnih metala i legura, te po prilici jedan red veličine manje nego kod kvazikristala. Termostruja $S(T)$ je na sobnoj temperaturi reda veličine 1-10 $\mu\text{V/K}$ ovisno o sastavu materijala. Tako mala apsolutna vrijednost ukazuje na nisku koncentraciju nositelja naboja. Temperaturno ponašanje električne vodljivosti, termostruje i elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti uzoraka analizirano je u okviru modela spektralne vodljivosti. Dobivena funkcija spektralne vodljivosti $\sigma(E)$ ukazuje na postojanje pseudoprocjepa na Fermijevom nivou, a porastom udjela Fe/Pd atoma raste i gustoća stanja na E_F . Mala asimetrija oko E_F znači da je mala asimetrija između elektrona i šupljina što za posljedicu daje mali iznos termostruje.

Toplinska vodljivost uzoraka $(T,d)\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) 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 slabi transport topline. Elektronski doprinos vođenju topline κ_e određen je u modelu spektralne vodljivosti, a doprinos vođenja rešetke κ_l može se reproducirati sumom dva člana: Debyevim članom κ_D i članom koji opisuje vođenje topline pobuđenjem lokaliziranih titranja (*hopping*)– κ_H . Analize pokazuju da je *hopping* član dominantan za temperature iznad 100 K, dok Debye član dominira u niskotemperaturnom dijelu s promjenjivim nagibom u κ_D na oko 40 K. Na najnižim temperaturama na kojima je napravljeno mjerenje (oko 2 K) strukturni defekti u slaganju ograničavaju transport topline na način da postaju dominantni centri raspršenja fonona u okviru Debyeva člana, dok na visokim

temperaturama imamo isto ograničenje radi *umklapp* procesa raspršenja. Nađeno je da su vrijednosti doprinosa same rešetke u procesu vođenja topline na sobnoj temperaturi veće ili usporedive od doprinosa elektrona, što predmetne materijale razlikuje od jednostavnih metala i na aluminiju zasnovanih slitina.

Mjerenja Hallovog efekta pokazuju da donja granica normalnog Hallovog koeficijenta u (T,d) - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe,Pd})_x$ ($x=0,2,4,6$) slitinama, određena iz ovisnosti Hallovog koeficijenta R_H o paramagnetskoj susceptibilnosti χ iznosi $-2 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$. Toj vrijednosti R_0 odgovara visoka metalna gustoća vodljivih elektrona reda 10^{23} cm^{-3} . Kada se uzme u obzir moguća ovisnost R_S o temperaturi, koja se javlja zbog ovisnosti električne otpornosti o temperaturi, vrijednosti za R_0 (određene iz R_H vs. $\chi\rho^2$ grafičkih prikaza) su oko nule. Ovo znači da se doprinosi elektronskih i šupljinskih područja Fermijeve plohe međusobno poništavaju, na što ukazuju i rezultati za termostruju. Ni za jedan ni za drugi postupak odijeljivanja koeficijenata R_0 i R_S nije otkrivena značajna ovisnost R_0 o sastavu slitine.

Anomalni Hallov koeficijent ovih slitina jako je velik, zbog velike otpornosti, i reda veličine $10^{-7} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$. Međutim, dok otpornost ovih slitina jako ovisi o sastavu, anomalni Hallov koeficijent ne ovisi. To upućuje na to da se, uslijed legiranja, istovremeno zbivaju brojne promjene elektronskih svojstava (efektivna masa, vrijeme raspršenja, itd.). Porast otpornosti sa smanjenjem koncentracije Fe i Pd primjesa i istovremeni pad omjera R_S/ρ^2 najvjerojatnije su posljedice smanjenja gustoće elektronskih stanja na Fermijevom nivou do kojeg, što je karakteristično za kompleksne metalne slitine, dolazi sa porastom uređenja kristalne rešetke.

Na kraju sumiramo, porastom udjela Fe/Pd atoma električna vodljivost se povećava za red veličine, a toplinska vodljivost svih uzoraka pokazuje kvalitativno isto ponašanje, karakteristično za kompleksne metalne slitine: mali iznos vodljivosti, promjenu nagiba na oko 50 K i porast iznad 100 K, dok d - $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Fe}_6$ koji ima karakteristično ponašanje za dekalgonalne kvazikristale. Hallov efekt u istraživanom temperaturnom području ne pokazuje ovisnost o koncentraciji za razliku od termostruje. Za potpuniju sliku utjecaja koncentracije Fe,Pd na transportna svojstva nužna su mjerenja na monokristali te mjerenja Hallovog efekta na nižim temperaturama.

Summary and conclusion

The $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd,Fe})_x$ giant-unit-cell complex metallic alloys are 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 $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd,Fe})_x$ is an excellent approximant to the icosahedral *i*-Al-Pd-Mn quasicrystals, 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 seven high-quality, concentrationally homogeneous $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Pd,Fe})_x$ polycrystalline samples, free of grain boundaries and of secondary phases. The electrical resistivity increases by decreasing temperature within up to 20 % in the investigated interval between 300 and 1.5 K. The ρ value of about 1000 $\mu\Omega\text{cm}$ is two or three orders of magnitude larger than the resistivities of simple metals and alloys and one order (or same order) smaller from those of *i*-Al-Pd-Mn quasicrystals. The thermoelectric power order of magnitude 1 -10 $\mu\text{V/K}$ at room temperature is small, compatible with low concentration of charge carriers. The temperature behaviour of the resistivity and thermopower 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 samples is small, comparable in magnitude to that of *i*-Al-Pd-Mn quasicrystals. 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_e can be described by the Wiedemann-Franz law with temperature dependent Lorentz number, 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 (2 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 lattice thermal conductivities were found of higher than electron contributions for all samples, which is different from both simple metals and Al-based quasicrystals.

Investigation of Hall effect shows that the lower bound of the normal Hall coefficient in Mn rich $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe/Pd})_x$ alloys is determined to be $-2 \times 10^{-10} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$, and this value corresponds to the high metallic conduction electron density of the order 10^{23} cm^{-3} . When the possible dependence of R_S on temperature that is due to the temperature dependence of electrical resistivity is taken into account the values for R_0 are around zero. This would imply the mutual cancellation of the contributions from the electron-like and hole-like regions of the Fermi surface. In either case no significant composition dependence of R_0 was deduced. The anomalous Hall coefficient of these alloys is very large, due to the high resistivity, and of the order $10^{-7} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$. However, while the resistivity of these alloys strongly depends on the composition, the anomalous Hall coefficient does not. This indicates that, upon the alloying, a number of changes in the electronic properties (effective mass, scattering time etc.) are taking place simultaneously.

Dodatak A

A.1. Kubo-Greenwoodova vodljivost

Ovdje ćemo dati kratak izvod formule za Kubo-Greenwoodovu vodljivost koji se temelji na referencama [43,87]. U okviru teorije linearnog odziva za elektron u vanjskom električnom polju, $\hat{e}_z E \cos(\omega t)$, Fermijevo zlatno pravilo daje vjerojatnost prijelaza elektrona iz početnog stanja $|i\rangle$ (energije ε_i) u konačno stanje $|j\rangle$ (energije ε_j) kao:

$$\gamma_{ji}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 |E|^2 |\langle j|z|i\rangle|^2 \left(\delta(\hbar\omega - \varepsilon_{ji}) + \delta(\hbar\omega + \varepsilon_{ji}) \right), \quad (\text{A.1})$$

gdje je $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$. Srednja brzina gubitka energije dana je s

$$P = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \left\{ (1 - f_j) f_i \gamma_{ji} - (1 - f_i) f_j \gamma_{ij} \right\}, \quad (\text{A.2})$$

gdje je f_i Fermi-Diracova funkcija raspodjele s energijom ε_i . Uvrštavanjem (A.1) u (A.2) dobivamo:

$$P = \left\{ \pi \hbar e^2 \sum_{i,j} |\langle j|v|i\rangle|^2 \frac{f_i - f_j}{\hbar\omega} \delta(\hbar\omega - \varepsilon_{ji}) \right\} |E|^2, \quad (\text{A.3})$$

gdje je v z-komponenta operatora brzine.

S druge strane, Ohmov zakon daje $P = \sigma_1(\omega) \Omega |E|^2$ (Ω je volumen sustava), usporedbom s (A.3) možemo AC vodljivost pisati kao:

$$\sigma_1(\omega) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int d\varepsilon \left\{ \sum_{i,j} |\langle j|v|i\rangle|^2 \left(-\frac{f_j - f_i}{\hbar\omega} \right) \delta(\varepsilon + \hbar\omega - \varepsilon_j) \right\} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i). \quad (\text{A.4})$$

Faktor 2 znači da su uzete u obzir obje orijentacije spina. Promatrajući limes kada $\omega \rightarrow 0$, dobivamo da je $-(f_j - f_i)/(\hbar\omega) \rightarrow -(\partial f / \partial \varepsilon)$, i temperaturna ovisnost DC vodljivosti dana je

$$\sigma(T) = \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \hat{\sigma}(\varepsilon), \quad (\text{A.5})$$

gdje je $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ spektralna vodljivost dana Kubo-Greenwoodovom relacijom

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = 2 \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \sum_{i,j} |\langle i|v|j\rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon_j). \quad (\text{A.6})$$

U limesu kada $T \rightarrow 0$, dobivamo $-(\partial f / \partial \varepsilon) \rightarrow \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$, a iz jednačbe (A.5) slijedi da je $\sigma(T = 0) = \hat{\sigma}(\varepsilon_F)$, tj. spektralna vodljivost na Fermijevom nivou.

A.2. Veza između kinetičkih i transportnih koeficijenata

Kinetički koeficijenti

U teoriji linearnog odziva [43,88] struje \mathbf{J}_i teku kao rezultat sila \mathbf{X}_i na sustav. Ove sile mogu biti gradijenti temperature ∇T , električna polja $\mathbf{E} = -\nabla V$, ili gradijenti koncentracije koji se obično označavaju kao gradijenti kemijskog potencijala $\nabla \mu$. Na primjer, neka homogeno električno polje \mathbf{E} i gradijent temperature ∇T , stvaraju električnu struju \mathbf{j} i struju topline \mathbf{j}^q . Tada se odgovor sustava na \mathbf{E} i ∇T , do linearnog člana, može pisati (uz pretpostavku da nema gradijenta koncentracije)

$$\begin{aligned}\mathbf{j} &= \mathcal{L}_{11} \mathbf{E} - \frac{1}{|e|T} \mathcal{L}_{12} \nabla T \\ \mathbf{j}^q &= \frac{1}{|e|} \mathcal{L}_{21} \mathbf{E} - \frac{1}{e^2 T} \mathcal{L}_{22} \nabla T\end{aligned}\tag{A.7}$$

Pomoću kinetičkih koeficijenata \mathcal{L}_{ij} računaju se transportni koeficijenti. Onsagerove relacije određuju da je bez magnetskog polja $\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21}$. Međutim, općenito Onsagerove relacije ne vrijede za proizvoljan izbor struja i sila, već ih je potrebno pogodno grupirati. Kriterij za izbor struja i sila dao je de Groot (1952) [3]. U neravnotežnom procesu dolazi do stvaranja entropije, tako da je $\partial S / \partial t > 0$. Ako to napišemo u obliku

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i,\tag{A.8}$$

tada vrijede Onsagerove relacije, kao što je to slučaj u relacijama (A.7). Koeficijenti \mathcal{L}_{ij} su korelacijske funkcije operatora struje. Računaju se pomoću Chester-Thellung-Kubo-Greenwoodovog formalizma u teoriji linearnog odziva [47,48,49]. Za čestice bez međudjelovanja reduciraju se na

$$\mathcal{L}_{ij}(T) = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left(-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right)\tag{A.9}$$

gdje je

$$f_{FD}(\varepsilon, \mu, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{A.10})$$

Fermi-Diracova funkcija raspodjele, $\mu(T) \approx \varepsilon_F - \xi T^2$ je kemijski potencijal, a $\xi = (\pi^2 / 6) [(d\hat{n} / d\varepsilon) / \hat{n}]_{\varepsilon_F} k_B^2$ [Ashcroft, 42].

Transportni koeficijenti

Ako u promatranom sustavu nema temperaturnog gradijenta ($\nabla T=0$), iz prve relacije u (A.7) slijedi proporcionalnost između gustoće električne struje i električnog polja (Ohmov zakon). Konstanta proporcionalnosti je električna vodljivost dana kinetičkim koeficijentom \mathcal{L}_{11} :

$$\sigma(T) = \mathcal{L}_{11}(T) \quad (\text{A.11})$$

Električno polje nastalo zbog temperaturnog gradijenta u otvorenom krugu poznato je kao Seebeckov efekt. Konstanta proporcionalnosti između električnog polja i gradijenta temperature naziva se termostruja ili Seebeckov koeficijent. Ako u jednadžbi (A.7) stavimo da je $\mathbf{j}=0$, dobivamo:

$$S(T) = \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}(T)}{\sigma(T)} \quad (\text{A.12})$$

Uz iste uvjete, iz druge relacije u (A.7) dobivamo elektronski dio toplinske vodljivosti

$$\kappa_e(T) = \frac{1}{e^2 T} \mathcal{L}_{22}(T) - T \sigma(T) S^2(T). \quad (\text{A.13})$$

Lorentzov broj

$$L(T) = \frac{\kappa_e(T)}{T \cdot \sigma(T)} \quad (\text{A.14})$$

trebao bi biti temperaturno neovisan, ukoliko vrijedi empirijski Wiedemann-Franzov zakon. Njegova valjanost analiziran je u ovom radu.

Lista literaturnih navoda:

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2777-2780
- [2] L. Pauling, Am. Sci. 43 (1955) 285
- [3] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1951-1953
- [4] A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, B. Grushko, S. Balanetsky, Z. Jagličić, S. Vrtnik, J. Dolinšek, J. Alloy. Comp. 450 (2008) 92-102
- [5] Dolinšek, J.; Jeglič, P.; McGuinness, P.; Jagličić, Z.; Bilušić, Ante; Bihar, Željko; Smontara, Ana; Landauro, C.; Feuerbacher, M.; Grushko, B.; Urban, K., Physical Review B, 72 (2005) 064208-11.
- [6] N. C. Shi, X. Z. Li, Z. S. Ma, K. H. Kuo, Acta Cryst. B 50 (1994) 22-30
- [7] Urban K, Feuerbacher M. J. Non-Cryst. Solids 334 (2003) 143.
- [8] G. Bergman, L. T. Waugh, L. Pauling Acta Crystallogr. 10 (1957) 254
- [9] S. Samson, Acta Crystallogr. 19 (1965)
- [10] S. Samson in Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, edited by B. C. Giessen, Plenum, New York, 1969, p. 65
- [11] G. Kreiner, H. F. Franzen, J. Alloys Comp. 261 (1997) 83
- [12] F. J. Edler, V. Gramlich, W. Steurer, J. Alloys Comp. 269 (1998) 7
- [13] Y. Matsuo i K. Hiraga, Philos. Mag. Lett. **70**, 155 (1994)
- [14] M. Yurechko, A. Fattah, T. Velikanova, i B. Grushko. J. Alloys Compd. **329**, 173 (2001)
- [15] M. Boudard, H. Klein, M. de Boissieu, M. Audier, H. Vincent, Philos. Mag. A **74**, 939 (1996)
- [16] H. Klein, M. Audier, M. Boudard, M. de Boissieu, L. Behara, M. Duneau, Philos. Mag. A **73**, 309 (1996)
- [17] S. Balanetsky, B. Grushko, T. Ya. Velikanova, K. Urban, J. Alloys Compd. **376**, 158 (2004)
- [18] M. Yurechko, B. Grushko, T. Velikanova, K. Urban, J. Alloys Compd. **337**, 172 (2002)
- [19] S. Balanetsky, B. Grushko, T. Ya. Velikanova, Z. Kristallogr. **219**, 548 (2004)
- [20] Hafner J, Krajci M. Phys Rev B 57(1998) 2849.

- [21] Hippert F, Simonet V, Trambly de Laissardiere G, Audier M, Calvayrac Y. J. Phys. B Condens Matter 11(1999) 10419.
- [22] Simonet V, Hippert F, Audier M, Calvayrac Y. Mater. Sci. Eng. 625 (2000) 294-296
- [23] Simonet V, Hippert F, Audier M, Trambly de Laissardiere G. Phys. Rev. B 58 (1998) R8865
- [24] Volkov P, Poon S. J. Phys. Rev. B 52 (1995) 12685.
- [25] Feuerbacher M, Heggen M. Philos. Mag. 86 (2006) 985.
- [26] Balanetskyy et al, Intermetallics 16 (2008), 71-87
- [27] L. Bendersky, Phys. Rev. Lett. 55, 14 (1985) 1461
- [28] Hiraga K, Kaneko M, Matsuo Y, Hashimoto S. Philos. Mag. B 67, (1993) 193-205
- [29] Taylor M.A. Acta. Crystallogr. 14 (1961) 84
- [30] J. Dolinšek et al. Phys. Rev. B 77, 064430 (2008)
- [31] Klein H, Boudard M, Audier M, de Boissieu M, Vincent H, Beraha L, et al. Philos. Mag. Lett. 75 (1997) 197
- [32] Massalski T.B., editor, Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. Materials-Park, OH: ASM International 2, 1990.
- [33] F. Hippert, V. Simonet, G. Trambly de Laissardiere, M. Audier, and Y. Calvayrac, J. Phys. Condens. Matter 11, (1999) 10419
- [34] J. Slanovec et al. Acta Physica Polonica A, 113 (2008) 19
- [35] A. Bilušić, *Proučavanje procesa toplinskog transporta u kvazikristalima, niskodimenzionalnim sistemima i fulerenima*, doktorska disertacija, Zagreb, 2003.
- [36] Ž. Bihar, *Istraživanje transportnih i magnetskih svojstava novih kvazikristalnih spojeva iz obitelji ζ' -Al-Pd-Mn*, doktorska disertacija, Zagreb, 2005.
- [37] K. Gianni et al., Phys. Rev. B 62, 1 (2000) 292
- [38] www.newportus.com/Products/Technical/MetlEmty.htm
- [39] J. S. Dugdale, The Electrical Properties of Metals and Alloys, Edward Arnold (Publishers) Limited, London, 1977.
- [40] J. Ivkov, *Halloffekt u amorfnim slitinama prijelaznih metala*, doktorska disertacija, Zagreb, 1991.
- [41] C. M. Hurd, *The Hall effect in metals and Alloys*, Plenum, New York, 1972.

- [42] N. W. Aschcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [43] C. V. Landauro Sáenz, Ph.D. thesis, Fakultä für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz genehmigte (2002),
- [44] C. V. Landauro, E. Maciá, and H. Solbrig, *Phys. Rev. B* **67**, 184206 (2003),
- [45] E. Maciá, T. Takeuchi, and T. Otagiri, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72**, 174208 (pages 8) (2005),
- [46] G. T. de Laissardiere, J.-P. Julien, and D. Mayou, *Physical Review Letters* **97**, 026601 (2006)
- [47] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 570 (1957),
- [48] D. A. G. and, *Proceedings of the Physical Society* **71**, 585 (1958), ISSN 0370-1328,
- [49] G. V. Chester and A. Thellung, *Proceedings of the Physical Society* **77**, 1005 (1961),
- [50] P. G. Klemens, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* Academic Press, New York, 1958., Vol. 7, p. 1
- [51] Ž. Bihar, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara, P. Jeglič, P. McGuinness, J. Dolinšek, Z. Jagličić, J. Janovec, V. Demange, J. M. Dubois, *J. Alloys Comp.* **407** (2006) 65-73
- [52] G. Bergman, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 515
- [53] C. Janot, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 181
- [54] C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*, Claredon Press, Oxford, 1997.
- [55] K. Böning, K. Pfänder, P. Rosner, B. Lengler, J. M. Walter, *Zeit. Phys. B* **34** (1979) 243
- [56] J. H. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1972.
- [57] M. Tsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **13** (1958) 979
- [58] L. Berger, G. Bergman, *The Hall Effect and its Applications*, ed. C. L. Chien and C. R. Westgate, Plenum, New York, 1980.
- [59] L. Berger, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 4559
- [60] T. R. McGuire, R. J. Gambino and R. C. O'Handley, *The Hall Effect and its applications*, ed. C. L. Chien and C. R. Westgate, Plenum, 1980, New York, p. 137
- [61] C. V. Landauro, H. Solbrig, *Physica B*, **301** (2001) 267-275
- [62] E.B. Macia, <http://cma2008.ifs.hr/presentations/>

- [63] D. M. Zhu, Phys. Rev. B 50 (1994) 6053
- [64] R. Mevrel, J. C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange, J. Eur. Cer. Soc. 24, (2004) 3081
- [65] A. Bilušić, Ž Budrović, A. Smontara, J. Dolinšek, P. C. Canfield, I. R. Fisher, J. Alloys Compd. **342**, (2002) 413
- [66] A. Bilušić, A. Smontara, J. Dolinšek, P. McGuinness, H. R. Ott, J. Alloys Compd. **432**, (2007) 1-6
- [67] W. L. McMillan, Phys. Rev. B **24**, 2739 (1981).
- [68] G. S. Grest and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **50**, 693 (1983).
- [69] C. Janot, Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 1493 (1997),
- [70] R. Escudero, J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, M. Boudard, J. Phys.: Condensed Matter 11 (1999) 383
- [71] C. V. Landauro i H. Solbrig, Physica B **301** (2001) 267
- [72] F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo, S. J. Poon, Phys. Rev. B 47, 10 (1993) 5670
- [73] P. Lindqvist, C. Berger, T. Klein, P. Lanco, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B 48, 1 (1993) 630
- [74] L. Shuyuan, L. Guohong, Z. Dianlin, Phys. Rev. Lett. 77, 10 (1996) 1998
- [75] A. Smontara, A. Bilušić, Ž. Bihar, I. Smiljanić, *Properties and Application of complex Metallic Alloys*, Esther Belin-Ferre (ur.), London WC2H 9HE, ENGLAND : World Scientific Publishing (UK) Ltd., 2009. str. 1-36.
- [76] P. A. Kalugin, M. A. Chernikov, A. Bianchi, H. R. Ott, Phys. Rev. B 53 (1996) 14145
- [77] Y. Amazit, M. de Boissieu, A. Zarembowitch, Europhys. Lett. 20 (1992) 703
- [78] S. Legault, B. Ellman, J. Strom-Olsen, L. Taillefer, T. Lograsso, D. Delaney, Quasicrystals, Proceedings of the 6th International Conference, Tokyo, Japan, 1997 (world Scientific, Singapore, 1998), p. 475
- [79] M Matsukawa, M Yoshizawa, K. Noto, Y. Yokoyama, A. Inoue, Physica B 263-264 (1999) 146
- [80] M. Kirsch, R. A. Brand, M. Chernikov, H. R. Ott, Phys. Rev B 65 (2002) 134201

- [81] Hurd, C. M. 1980: in *The Hall Effect and Its Applications*, edited by C. L. Chien and C. R. Westgate, Plenum, New York, p. 1.
- [82] Sinitsyn, N. A., J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 023201-1-17.
- [83] Gozlan, A., Berger, C., Fourcaudot G., Omari R., Lasjaunias, J. C., Préjean, J. J., Phys. Rev. B 44 (1991) 575-583.
- [84] Babić, B., Stojić, M., Konstantinović, J., Napijalo, M., Novaković, L., J. Phys. F 14 (1984) 3015-3022.
- [85] Poddar, A., Das, S., Plachke, D., Carstanjen, H. D., J. Magn. Magn. Mater. 300, (2006) 263-272.
- [86] Ivkov, J., Stanić, D., Smontara, A., Jagličić, Z., Dolinšek, J., Heggen, M., Feuerbacher, M., Croatica Chemica Acta, u tisku.
- [87] N.F. Mott, *Conduction in non-crystalline materials*, Oxford Univ. Press., New York, 1987.
- [88] G. D. Mahan, *Many Particle Physics*, Plenum, New York, 1990.

Životopis i popis objavljenih radova

Rođen sam 25. ožujka 1972. godine u Osijeku. Osnovnu i srednju školu pohađao sam u Ivanovcima i Valpovu. Na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (smjer dipl. inž. fizike) diplomirao sam 1999. godine. Nakon odsluženja vojnog roka 2000. godine zaposlio sam se na Pedagoškom fakultetu u Osijeku u svojstvu znanstvenog novaka na projektu MZOS "Radioaktivnost i aerosoli u okolišu; radon" (0122005) pod mentorstvom prof. J. Planinića. Iste godine upisao sam Poslijediplomski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, polje fizika, smjer fizika čvrstog stanja te započeo znanstvena istraživanja predviđena planom projekta. Nakon dvije godine, zbog preseljenja i gubitka radioaktivne komore započeta istraživanja nisu nastavljena, te se početkom 2003. godine priključujem istraživanjima magnetskih svojstava amorfnih materijala u grupi prof. E. Babića na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu i 2005. godine upisujem doktorski studij.

U jesen 2006. godine pridružujem se grupi dr. Ane Smontara, kao vanjski suradnik Instituta za fiziku u Zagrebu, te započinjem istraživanja transportnih svojstava kompleksnih metalnih slitina pod njenim mentorstvom. Početkom 2008. godine postajem znanstveni novak na projektu MZOS-a „Transport topline i naboja u jako frustriranim magnetima i srodnim materijalima“ (035-0352826-2848) Instituta za fiziku voditeljice dr. Ane Smontare.

Aktivno sam sudjelovao u realizaciji bilateralnog HR-SLO projekta Instituta za fiziku „Kompleksni metalni sistemi“ (2007.-2008.) (voditeljica dr. Ana Smontara). Sudjelujem u realizaciji tekućeg bilateralnog HR-SLO projekta „Fizikalna svojstva kompleksnih intermetalika baziranih na aluminiju“ (2009.-2010.) (voditeljica dr. Ana Smontara).

Do sada sam objavio u koautorstvu 12 znanstvenih radova od čega 9 u časopisima koje registrira Current Contents, 3 u drugim časopisima s međunarodnom recenzijom, a 3 rada su prihvaćena za objavljivanje u CC časopisima.

Sudjelovao sam na tri međunarodne škole „European School in Material Science“ europskog projekta izvrsnosti „Complex metallic alloys“ u Ljubljani, 2006., 2007. i 2008. godine, na posljednjoj sam sudjelovao s posterom. Rezultate znanstvenih istraživanja

prezentirao sam do sada na tri međunarodne konferencije kao usmeno izlaganje (2) ili poster (1). Pored toga sudjelovao sam na četiri domaće konferencije s posterima. Bio sam član organizacionog odbora međunarodnog skupa „Frontiers in complex metallic alloys“, 1. do 4. listopada 2008. godine u Zagrebu.

Aktivno sudjelujem u izvođenju nastave Odjela za fiziku Sveučilišta J. J. Strossmayer u Osijeku iz kolegija Praktikum iz osnova fizike A, te vježbi i praktikuma iz Osnova elektronike.

Znanstveni radovi u CC časopisima

1. Batišćić, Ivo; **Stanić, Denis**; Tutiš, Eduard; Smontara, Ana.
Transport and spectral properties of Taylor-phase T-Al₇₃Mn₂₇ complex intermetallic
Croatica chemica acta. (2009) u tisku.
2. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gille, P.
Hall coefficient of the Y-Al-Ni-Co decagonal approximant
Croatica Chemica Acta (2009) u tisku.
3. Dolinšek, J.; Komelj, M.; Jeglič, P.; Vrtnik, S.; **Stanić, Denis**; Popčević, Petar; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Jagličić, Z.; Gille, P.; Grin, Yu Y.
Anisotropic magnetic and transport properties of the orthorhombic Al₁₃Co₄ decagonal approximant, *Physical Review B* (2009) u tisku.
4. Ivkov, Jovica; **Stanić, Denis**; Smontara, Ana; Jagličić, Z.; Dolinšek, J.; Heggen, M.; Feuerbacher, M.
Hall effect of the triclinic Al₇₃Mn₂₇ and T-Al₇₃Mn_{27-x}Pd_x (0 ≤ x ≤ 6) complex metallic alloys, *Croatica Chemica Acta* (2009) u tisku.
5. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Jagličić, Z.; Dolinšek, J.; Heggen, M.; Feuerbacher, M.
Hall effect in Taylor-phase and decagonal Al₃(Mn, Fe) complex intermetallics, *Zeitschrift für Kristallographie* 224 (2009) 71-74.
6. Smontara, Ana; **Stanić, Denis**; Smiljanić, Igor; Dolinšek, J.; Gille, P.
Anisotropic electrical and thermal conductivities of the Al₇₆Co₂₂Ni₂ decagonal approximant, *Zeitschrift für Kristallographie* 224 (2009) 56-58.
7. Smiljanić, Igor; Smontara, Ana; Bilušić, Ante; Lukatela, Jagoda; **Stanić, Denis**; Barišić, Neven; Dolinšek, J.; Feuerbacher, M.; Grushko, B.
Thermal and electrical conductivities in Al-based complex metallic alloys, *Philosophical Magazine* 78 (2008) 2155-2162 .
8. Miklavčić, Igor; Radolić, Vanja; Vuković, Branko; Poje, Marina; Varga, Maja; **Stanić, Denis**; Planinić, Josip.
Radon anomaly in soil gas as an earthquake precursor, *Applied Radiation and Isotopes* 66 (2008) 1459-1466.
9. Smontara, Ana; Smiljanić, Igor; Ivkov, Jovica; **Stanić, Denis**; Barišić, Osor-Slaven; Jagličić, Z.; Gille, P.; Komelj, M.; Jeglič, P.; Dolinšek, J.
Anisotropic magnetic, electrical and thermal transport properties of Y-Al-Ni-Co decagonal approximant, *Physical Review B* 78 (2008) 104204 (13).

10. Dolinšek, J.; Jeglič, P.; Komelj, M.; Vrtnik, S.; Smontara, Ana; Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Ivkov, Jovica; **Stanić, Denis**, Zijlstra, E. S.; Bauer, B.; Gille, P. Origin of anisotropic nonmetallic transport in Al₈₀Cr₁₅Fe₅ decagonal approximant, *Physical Review B* 76 (2007) 174207-174220.

11. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; **Stanić, Denis**; Katić, Miroslav; Faj, Zdravko; Šuveljak, Božica; Lukačević, Igor; Faj, Dario; Lukić, Marko; Planinić, Josip. National survey of indoor radon levels in Croatia, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 269 (2006) 87-90.

12. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; Šmit, Goran; **Stanić, Denis**; Planinić, Josip. Radon in the spas of Croatia, *Journal of environmental radioactivity*. 83 (2005) 191-198.

Radovi u ostalim časopisima

13. **Stanić, Denis**; Smiljanić, Igor; Barišić, Neven; Dolinšek, J.; Bilušić, Ante; Lukatela, Jagoda; Leontić, Boran; Smontara, Ana. Low temperature transport properties of the epsilon-phase Al-Pd-(Mn, Fe, Co, Rh...), *Materials and Technology*. 42 (2008) 105-110.

14. Sabolek, Stjepan; Babić, Emil; Kušević, Ivica; Šušak, Marko; **Stanić, Denis** The origin of the surface field enhanced coercive field in nanophase Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{15.5}B₇ ribbon, *Fizika A* 15 (2006) 1-16.

15. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; **Stanić, Denis**; Planinić, Josip. Radon chaotic regime in the atmosphere and soil, *Fizika A*. 14 (2005) 195-206.

Radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

16. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; **Stanić, Denis**; Miklavčić, Igor; Planinić, Josip. An overview of radon measurements in Croatia, *Proceedings of the 11th Radon investigations in the Czech Republic and the 8th international workshop on the Geological Aspects of Radon Risk Mapping*, Barnet, Ivan ; Neznal, Matej ; Pacheroova, Petra (ur.) Prague : Czech Geological Survey, Radon v.o.s., Joint Research Center IES REM Ispra (2006) 202-209

17. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; **Stanić, Denis**; Miklavčić, Igor; Planinić, Josip. Radon in houses and soil of Croatia, *Proceedings of The 2nd European IRPA Congress on Radiation protection : From knowledge to action*, Pariz : La Societe Francaise de Radioprotection (SFRP) (2006).

18. Planinić, Josip; Faj, Dario; Vuković, Branko; Faj, Zdravko; Radolić, Vanja; Čulo, Dominika; Krajina, Z.; Šmit, Goran; Šuveljak, Božica; **Stanić, Denis** Indoor radon and lung cancer risk in Osijek, *Proceedings of IRPA Regional Congress on*

Radiation Protection in Central Europe, Obelić, B. Ranogajec-Komor, M.; Miljanić, S.; Krajcar Bronić, I (ur.). Zagreb :Croatian Radiation Protection Association (2002) 5-6 .

Ostali radovi u zbornicima skupova

19. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; **Stanić, Denis**; Planinić, Josip.
Radonske razine u hrvatskim toplicama, *Zbornik radova šestog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja*, Garaj-Vrhovac, Verica; Kopjar, Nevenka; Miljanić, Saveta (ur.), Zagreb : Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja (2005) 248-252.

20. Planinić, Josip; Vuković, Branko; Radolić, Vanja; Faj, Zdravko; **Stanić, Denis**
Deterministic chaos in radon time variations, *Zbornik radova petog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja*, Krajcar Bronić, Ines; Miljanić, Saveta; Obilić, Bogomil (ur.) Zagreb, Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja (2003) 349-354.

Sažeci u zbornicima skupova i neobjavljeni radovi

1. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana.

Halloff efekt u *T*-fazama $Al_{73}Mn_{27-x}(Fe/Pd)_x$ ($x \leq 6$), *15. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika*, Varaždin, 4. lipnja 2008., p.8.

2. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana

Anizotropija transportnih svojstava dekaagonalnog aproksimanta $Y-Al_{76}Co_{22}Ni_2$, *15. Međunarodni sastanak, Vakuumska znanost i tehnika*, Varaždin, 4. lipnja 2008., p.11.

3. Bilušić, Ante; Smontara, Ana; **Stanić, Denis**; Pajić, Josip.

Mjerenje toplinske vodljivosti uzoraka milimetarskih dimenzija, *15. Međunarodni sastanak, Vakuumska znanost i tehnika*, Varaždin, 4. lipnja 2008., p. 22.-23.

4. Batistić, Ivo; **Stanić, Denis**; Smiljanić, Igor; Tutiš, Eduard.

Modeling the transport properties of Taylor-phase and decagonal $Al_3(Mn, Fe)$ complex intermetallics, *Frontiers in Complex Metallic Alloys*, Institut za fiziku, Zagreb, 1.- 4.10. 2008., p.36.

5. Ivkov, Jovica; **Stanić, Denis**; Smontara, Ana; Jagličić, Z.; Dolinšek, J.; Heggen, M.; Feuerbacher, M.

Hall effect of the triclinic $Al_{73}Mn_{27}$ and $T-Al_{73}Mn_{27-x}Pd_x$ ($0 \leq x \leq 6$) complex metallic alloys, *Frontiers in Complex Metallic Alloys*, Institut za fiziku, Zagreb, 1.- 4. 10. 2008., p. 54.

6. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gille, P.

Hall coefficient of the $Y-Al-Ni-Co$ decagonal approximant, *Frontiers in Complex Metallic Alloys*, Institut za fiziku, Zagreb, 1.- 4.10. 2008., p. 63.

7. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gille, P.
Hall coefficient of the Y-Al-Ni-Co decagonal approximant, *Frontiers in Complex Metallic Alloys*, Institut za fiziku, Zagreb, 1.- 4.10. 2008. , p. 63.
8. **Stanić, Denis**; Bilušić, Ante; Smiljanić, Igor; Barišić, Neven; Bihar, Željko; Lukatela, Jagoda; Ivkov, Jovica; Leontić, Boran; Smontara, Ana.
Niskotemperaturna transportna svojstva kompleksnih metalnih spojeva, *Knjiga sažetaka 5. znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, 5.-8. listopada 2007., p. 53.
9. Radolić, Vanja; Vuković, Branko; **Stanić, Denis**; Lukačević, Igor; Miklavčić, Igor; Poje, Marina; Varga, Maja; Planinić, Josip.
Izrada radonskog zemljovida za Republiku Hrvatsku, *Knjiga sažetaka 5. znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, 5.-8. listopada 2007., p. 70.
10. Smontara, Ana; Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Lukatela, Jagoda; **Stanić, Denis**; Dolinšek, J.; Feuerbacher, M.; Grushko, B.
Low thermal conductivity of Al-based complex metallic alloys, *Euromat 2007.*, Nurnberg, Njemačka, 10.-13. 9. 2007.
11. **Stanić, Denis**; Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Barišić, Neven; Lukatela, Jagoda; Smontara, Ana.
Low temperature transport properties of the epsilon-phase AlPd (Mn, Fe, Co, Rh) *Zbornik povzetkov*, Bled, Slovenija 1. 6. 2007., p.11.
12. Smontara, Ana; Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Lukatela, Jagoda; **Stanić, Denis**; Dolinšek, J.; Feuerbacher, Balanetsky, S.
Heat Transport in the Al-based Complex Metallic Alloys, *Quasicrystals, The Silver Jubilee*, Tel Aviv, Israel, 14.-19. listopada 2007., p.74.
13. Vuković, Branko; Radolić, Vanja; Faj, Zdravko; **Stanić, Denis**; Planinić, Josip.
Deterministički kaos u vremenskim varijacijama atmosferskog radona, *Knjiga sažetaka s 4. Znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva*, Kumerički, 13.-15. studenog 2003., p. 56.
14. **Stanić, Denis**.
Transport properties of Al-Mn-(Fe, Pd) complex metallic alloys, *3rd European School in Materials Science Complex Metallic Alloys: Surfaces and Coatings*, Ljubljana, Slovenia, 26.-31. svibnja 2008., (http://euroscool-cma.ijs.si/poster_session/Posterji-web.pdf).

Diplomski rad

Stanić, Denis.

Kritične struje viševlaknastih Bi-Sr-Ca-Cu-O supravodiča, Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 06.05. 1999, 55 str. Voditelj: Babić, Emil.

Radovi u postupku objavljivanja

1. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana.
Hall Effect in $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{27-x}(\text{Fe}/\text{Pd})_x$ ($x \leq 6$) T phases, *Strojarstvo*(2008).
2. **Stanić, Denis**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana.
Anisotropic transport properties of decagonal Y- $\text{Al}_{76}\text{Co}_{22}\text{Ni}_2$ approximant, *Strojarstvo* (2008).
3. Bilušić, Ante; Smiljanić, Igor; Bihar, Željko; **Stanić, Denis**; Smontara, Ana.
Heat Conduction in Complex Metallic Alloys, *Croatica Chemica Acta* (2008).
4. Bilušić, Ante; Smontara, Ana; **Stanić, Denis**; Pajić, Josip.
Measurement of the thermal conductivity of milimeter-size samples, *Strojarstvo* (2008).
5. Lukatela, Jagoda; **Stanić, Denis**; Popčević, Petar; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gille, P.
Anisotropic transport properties of the orthorombic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ decagonal approximant *Croatica chemica acta* (2008).