



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

Željko Bihar

**TRANSPORTNA SVOJSTVA KVAZIKRISTALA
IZ SKUPINE Al-Cr-Fe**

Magistarski rad

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

Zagreb, veljača 2004.

Ovaj rad napravljen je na Institutu za fiziku pod voditeljstvom **dr. sc. Ane Smontare**. Na ovom mjestu želim naglasiti da bez njezine želje, htijenja i strpljenja sasvim sigurno ovaj rad ne bi bio završen. Naime, nakon gotovo 10 godina "izbivanja" iz fizike i rada na sasvim komplementarnim područjima, njen poziv da završim "započeto" bio je gotovo nestvaran, a i sam cilj teško dohvataljiv tim više što je obuhvaćao i promjenu područja istraživanja započetog ranih 90-tih upisom poslijediplomskog studija.

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

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

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj suprudi **Mirni** koja je osiguravala logističku potporu i svojoj djeci **Danielu, Veroniki, Brigitu i Mariji** koji su zajedno s mojom malenkosti polagali zaostale ispite, računali i pisali ovaj rad, te pri tom trpili moj (pre)naglašeni temperament.

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

SADRŽAJ

I.	UVOD	5
II.	KRISTALI I KVAZIKRISTALI.....	6
	A. Uvod.....	6
	B. Kristalna struktura.....	6
	C. Kvazikristalna struktura	9
	C.1 Matematički opis kvazikristala.....	10
	C.2 Ikozaedarski kvazikristali.....	15
	C.3 Aproksimanti.....	19
III.	STRUKTURNΑ I MAGNETSKΑ SVOJSTVA Al-Cr-Fe.....	20
	A. Dobivanje uzoraka.....	20
	B. Strukture.....	21
	B.1 γ -faza.....	21
	B.2 Aproksimant.....	23
	B.3 Ikozaedarska+ γ -faza.....	25
	C. Magnetska svojstva.....	26
IV.	EKSPERIMENTALNE METODE.....	30
	A. Mjerenje električne otpornosti	30
	B. Mjerenje toplinske vodljivosti	31
V.	ELEKTRIČNI I TOPLINSKI TRANSPORT – TEORIJSKI UVOD.....	39
	A. Elektronski transport naboja i topline.....	39
	B. Toplinska vodljivost rešetke	41
	C. Električni transport karakterističan za lokalizirana elektronska stanja	44
	D. Toplinski transport lokaliziranih titrajnih modova	45
	E. Modificirani Umklapp procesi u kvazikristalnim strukturama.....	47
	F. Fenomenološki pristup određivanju relaksacijskih vremena raspršenja fonona.....	48

VI.	REZULTATI MJERENJA I ANALIZA.....	50
A.	Električna otpornost	50
	A.1 Električna otpornost aproksimanta.....	51
	A.2. Električna otpornost uzorka γ -faze i iko. $+\gamma$ -faze.....	53
	A.3 Zaključak	55
B.	Toplinska vodljivost	55
	B.1 Samosuglasni postupak analize toplinske vodljivosti.....	56
	B.2 Mjereni podaci i rezultati prilagodbe	58
	B.3 Objašnjenje parametara prilagodbe	61
	B.4 Zaključak.....	62
	 SAŽETAK.....	 64
	 SUMMARY.....	 66
	 LITERATURA.....	 68
	 ŽIVOTOPIS.....	 70

TRANSPORTNA SVOJSTVA KVAZIKRISTALA

IZ SKUPINE Al-Cr-Fe

I. UVOD

Nakon uspješne prve sinteze kvazikristala 1984. g. [1] i stišavanjem početnog ushita izazvanog postojanjem neočekivane i "zabranjene" simetrije petog reda, unaprijeđeni kvazikristalni materijali bivaju široko industrijski primjenjivani. Embrionalna tehnologija kvazikristala razvila se dovoljno za ozbiljnu industrijsku primjenu što nije čest slučaj kod novih materijala.

Vremenom su općenita teorijska razmatranja polagano zamijenjena studijama koje za cilj imaju razumijevanje tehnološki primjenjivih fizikalnih svojstava. Tako i studije električnog i toplinskog transporta materijala bitno odlučuju o njegovoj specifičnoj primjeni.

Područje primjene kvazikristalnih materijala najlakše je promatrati u svjetlu patentiranih tehnologija. S napretkom u postupcima sinteze javljaju se i zahtjevi za patentima na korištenje kvazikristalnih materijala i njima srodnih materijala.

Upotrebu kvazikristalnih struktura nalazimo poglavito u materijalima za toplinsku zaštitu US 6183887 [2], materijalima za toplinske barijere ES 2131451 [2] u plinskim ili avionskim turbinama ili se takvim materijalima oblažu elementi strojeva kako bi se ublažio termalni šok u motorima FR 2745300 [2]. Radi svoje tvrdoće kvazikristali nalaze primjenu u premazima koji pokazuju izuzetna anti-abrazivna svojstva, vidjeti US 6242108 [2], a u poslijednje vrijeme i za izradu elektro-kirurških skalpela i sličnih proizvoda US 6294030 [2].

Ovom radu cilj je razjašnjenja toplinskog i električnog transporta kvazikristalnih spojeva iz skupine Al-Cr-Fe: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_7$, $\text{Al}_{77.5}\text{Cr}_{16.5}\text{Fe}_6$ i $\text{Al}_{74.5}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20.5}$ sličnih po postotnim udjelima konstituenata ali vrlo različite građe. $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{16.5}\text{Fe}_7$ je po svojoj građi kompleksan kristal romboedarske γ -faze, $\text{Al}_{77.5}\text{Cr}_{16.5}\text{Fe}_6$ je sastavljen od dvije ortorombske faze, a $\text{Al}_{74.5}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20.5}$ pokazuje prisutnost γ -faze i kvazikristalne ikozaedarske faze.

Specifično, promatrani materijali pokazuju gotovo metalnu električnu vodljivost, a istovremeno toplinsku vodljivost usporedivu s onom kod amorfnih metala koji se koriste kao toplinski izolatori. Također, visok postotni udio aluminija čini spomenute materijale izuzetno zanimljivim za primjenu.

Jedno od pitanja na koje želimo odgovoriti jest u kojoj mjeri građa materijala modificira ponašanje električnog i toplinskog taransporta, te postoji li jedinstven teorijski pristup problemu razjašnjenja razlika u ponašanju.

II. KRISTALI I KVAZIKRISTALI

A. Uvod

Pregled u cijelosti preuzimamo od autora koji su ranije izvršili sistematizaciju kvazikristalne građe [3]. Obzirom da svrha ovog rada nije samo davanje originalnog znanstvenog doprinosa nego i davanje pregleda za one koji su u cijelosti novi na području proučavanja kvazikristalnih struktura, nešto više prostora bit će posvećeno ponavljanju elementarnih definicija vezanih za kristale i kvazikristale. Kvazikristali posjeduju fizikalne različitosti kojima su karakterizirani, ukratko:

- struktura kvazikristala pokazuje rotacijske simetrije zabranjene kod kristalnih sustava [1,4],
- difrakcijski maksimumi su, kao kod kristalnih sustava, izraženi i uski [1, 4-7], za razliku od amorfnih sustava koji pokazuju male i široke maksimume,
- pokazuju nešto manju električnu vodljivost od metala [8] i toplinsku vodljivost kao amorfni metali iako su sastavljeni od metalnih konstituenata (tablica I),

Usporedba transportnih svojstava metala, poluvodiča, amorfnih metala i kvazikristala dana je tablicom I. Izmjerene vrijednosti su na sobnoj temperaturi.

Tablica I - pregled električne i toplinske vodljivosti

	<i>Električna vodljivost</i> [$\Omega^{-1} m^{-1}$]	<i>Toplinska vodljivost</i> [$W m^{-1} K^{-1}$]
Metali	$10^6 - 10^8$	$10 - 100$
Poluvodiči	$10^1 - 10^5$	$10 - 100$
Amorfni metali	$10^5 - 10^6$	$1 - 10$
Kvazikristali	$10^4 - 10^5$	$1 - 10$

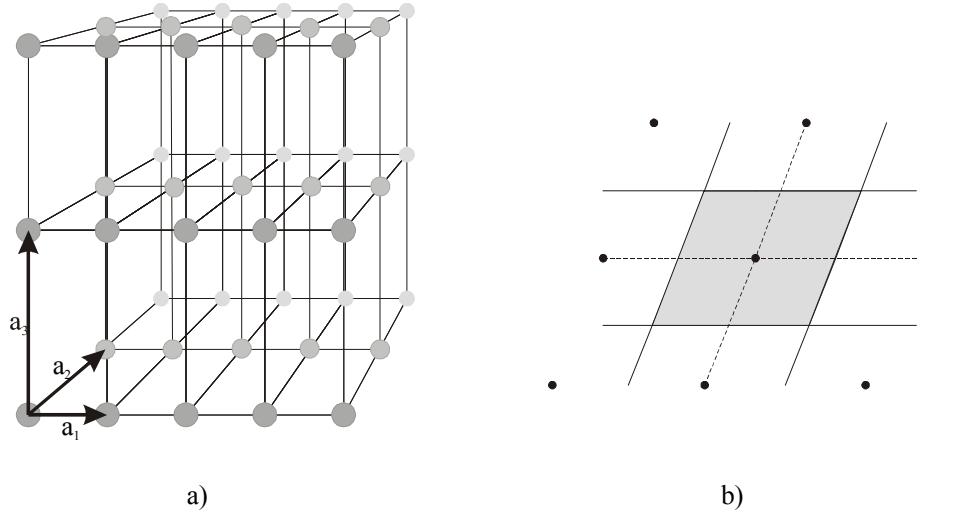
B. Kristalna struktura

Radi boljeg razumijevanja kvazikristalne strukture, podsjetimo se nekih osnovnih pojmova vezanih za kristale. Za opis kristala bitan je pojam Bravaisove rešetke kojom je definirana periodična mreža točaka na kojima se ponavlja strukturni motiv (baza), što može biti atom, skupina atoma, molekula, ion(i), itd. Dvije ekvivalentne definicije Bravaisovu rešetku definiraju kao [9]:

- a) beskonačnu mrežu točaka čiji položaj i orijentacija gledano iz bilo koje točke Bravaisove rešetke izgledaju potpuno jednako, ili
- b) skup točaka čiji su vektori položaja dani relacijom (2.1):

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad (2.1)$$

gdje su vektori \mathbf{a}_i linearno nezavisni i nazivaju se primitivnim vektorima Bravaisove rešetke, a n_i su cijeli brojevi.



Slika 2.1 a) - tipična kristalna struktura s označenim primitivnim vektorima
Slika 2.1 b) - općenita jedinična čelija za dvodimenzionalnu rešetku

Slika 2.1 a) prikazuje tipičnu kristalnu strukturu. Na njoj su naznačeni primitivni vektori $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \text{ i } \mathbf{a}_3\}$, a baza je monoatomna. Pojam jedinične čelije definira se kao dio prostora koji, kada se translatira za sve vektore Bravaisove rešetke, pokriva cijeli prostor bez preklapanja pojedinih jediničnih čelija i to na način da ne ostavlja niti jedan dio prostora praznim.

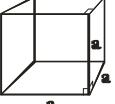
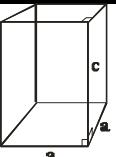
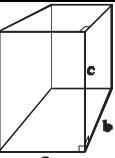
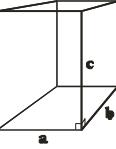
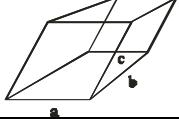
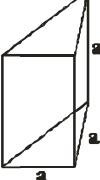
Način na koji se može definirati jedinična čelija nije jednoznačan. Najčešće se koristi takozvana Wigner-Seitzova jedinična čelija. To je dio prostora oko neke točke Bravaisove rešetke kojemu je promatrana točka Bravaisove rešetke najbliža. Na slici 2.1 b) je prikazana općenita jedinična čelija za dvodimenzionalnu rešetku.

U prirodi se javlja ukupno četrnaest tipova trodimenzionalnih Bravaisovih rešetki koje tvore sedam kristalnih sustava. U tablici II (na sljedećoj stranici) prikazani su kristalni sustavi i Bravaisove rešetke koje oni daju.

Bravaisova rešetka može biti *jednostavna*, u kojoj se strukturni motivi nalaze samo u vrhovima geometrijskog tijela karakterističnog za neki kristalni sustav, *volumno centrirana* gdje se strukturni motiv nalazi i u njegovom geometrijskom središtu, *plošno centrirana* kad sadrži strukturne motive na geometrijskim središtima ploha, te *bazno centrirana* kod koje je strukturni motiv sadržan u geometrijskom središtu baze tijela.

Treći stupac tablice II prikazuje rotacijske simetrije koju posjeduju pojedini kristalni sustavi. Rotacijska simetrija definira se izborom osi rotacije i kuta za koji je potrebno zakrenuti Bravaisovu rešetku oko te osi da se ona preslika sama u sebe. Takve osi se nazivaju n -terostrukim rotacionim osima, gdje n opisuje kut zakretanja ϕ_n na način $\phi_n = 2\pi/n$. Važno je istaknuti da Bravaisova rešetka može posjedovati isključivo 2-, 3-, 4- ili 6-terostruku rotacionu os. (Svako tijelo posjeduje i trivijalnu 1-struku rotacionu os.)

Tablica II – pregled sedam kristalnih sustava

Kristalni sustav	Bravaisova rešetka	Rotaciona simetrija
Kubicni	 jednostavna	2,4
	volumno centrirana	
	plošno centrirana	
Tetragonalni	 jednostavna	4
	volumno centrirana	
Ortorompski	 jednostavna	2
	bazno centrirana	
	volumno centrirana	
	plošno centrirana	
Monoklinski	 jednostavna	2
	volumno centrirana	
Triklinski	 jednostavna	1
Trigonalni	 jednostavna	3
Heksagonalni	jednostavna	2,3,6

Recipročna rešetka je važno pomagalo prilikom teorijskih istraživanja kristalnih sustava. Definira se kao skup svih ravnih valova opisanih valnim vektorima \mathbf{K} koji imaju periodičnost kao i promatrana Bravaisova rešetka, što pišemo:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (2.2)$$

gdje je \mathbf{r} vektor realnog prostora, a \mathbf{R} neki vektor Bravaisove rešetke. Svaki vektor recipročne rešetke određen je primitivnim vektorima \mathbf{b}_i i pripadajućim cijelobrojnim koeficijentima k_i :

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^3 k_i \mathbf{b}_i \quad (2.3)$$

tada izrazi (2.1), (2.2) i (2.3) daju definiciju primitivnih vektora recipročne rešetke, u tri dimenzije na način:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.4)$$

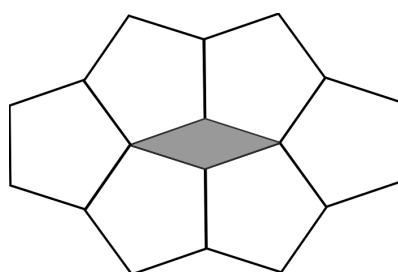
Prilikom razmatranja svojstava kristala, važan pojam je "prve Brillouinove zone". Ona se definira kao Wigner-Seitzova celija recipročnog prostora. Svojstvo periodičnosti Bravaisove rešetke povlači da niti jedna njena točka ne može biti superiorna u odnosu na druge što vodi da su elektronske i fononske valne funkcije periodične s periodom jednakim periodu Bravaisove rešetke. Posljedica te periodičnosti je pojavljivanje valnih vektora u njihovim valnim funkcijama, a može se pokazati da su stanja (opisana valnim vektorom) koja se nalaze u prvoj Brillouinovoj zoni ekvivalentna stanjima uvećanim za bilo koji vektor recipročne rešetke [9].

C. Kvazikristalna struktura

Vidjeli smo da trodimenzionalne kristalne strukture mogu biti opisane jednom od Bravaisovih rešetki koja ima dozvoljenu 2- ili 3- ili 4- ili 6-erostruku os rotacione simetrije.

Difraktogrami prvih kvazikristala ukazivali su na postojanje rotacijskih osi zabranjenih kod kristalnih sustava (5-erostrukе kod ikozaedarskih kvazikristala [1], 10-erostrukе kod dekagonalnih [10], 8-struke u oktogonalnim i 12-struke u dodekagonalnim [11] kvazikristalima).

Jednostavno objašnjenje opaženih zabranjenih rotacijskih osi vodi na činjenicu da bi se ploha mogla popločati pravilnim peterokutima (ako se radi npr. o 5-strukoј rotacijskoј osi simetrije - slika 2.2). Ta mogućnost definitivno nije izvodiva, niti je opažena kod poznatih kristalnih struktura.

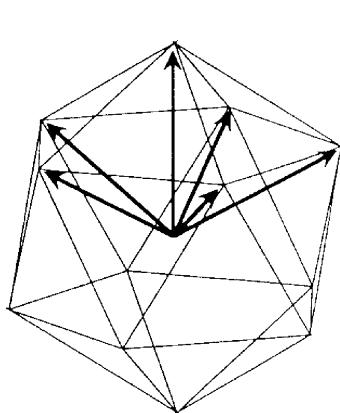


Slika 2.2 - nemogućnost "popunjavanja" ravnine pravilnim peterokutima

Nužno je stoga za opis kvazikristalnih struktura koristiti druge pristupe (o nekima će biti više govora u ovom poglavlju). Takvi pristupi koji odstupaju od uobičajenih opisa karakterističnih za kristale imaju za posljedicu nemogućnost točnog definiranja recipročne rešetke čime je otežan opis fizikalnih svojstava kvazikristala.

C.1 Matematički opis kvazikristala

Kako ćemo detaljnije vidjeti kasnije, osnovna strukturalna jedinica ikozaedarskog kvazikristala pokazuje veliku složenost. No, radi jednostavnosti analizirajmo za početak ikozaedar prikazan na slici 2.3.



Slika 2.3 - 6 vektora koji definiraju bazu ikozaedarskog sustava

Da bi se jednoznačno odredio položaj atoma u ikozaedarskom kvazikristalu potrebno je definirati bazu sa šest linearne zavisnosti vektora koji su naznačeni na slici 2.3. To se pravilo ponavlja kod svih kvazikristala: broj vektora potreban za indeksiranje položaja atoma veći je od prostorne dimenzije promatranog kvazikristala.

Iz matematičkog modela koji to opisuje proizlazi da je kvazikristalna struktura nižedimenzionalna projekcija strukture koja je periodična (kristalna) u višedimenzionalnom hiperprostoru. Tako se primjerice ikozaedarski kvazikristali definiraju kao trodimenzionalne projekcije šesterodimenzionalne jednostavne kubične kristalne strukture. Zbog toga je i potrebno šest vektora baze za indeksiranje položaja atoma u njima.

Da bi bolje vizualizirali spomenuti model, promotrimo jednodimenzionalne "kvazikristale". Ovdje izraz "kvazikristal" stavljamo u navodnike jer nije potpuno ispravno govoriti o kvazikristalima u jednoj dimenziji. Tu se prije radi o aperiodičkim, prostorno uređenim strukturama, te će od sada pa dalje u tekstu, a da bi se izbjegla zabuna, za jednodimenzionalni slučaj vezati pojma aperiodičnosti.

Jednodimenzionalna aperiodična struktura se može dobiti projekcijom dvodimenzionalne periodične strukture na pravac [12]. Jednodimenzionalne aperiodičke strukture ("kvazikristali") uočene su kod spojeva Al-Cu-Ci, Al-Ni-Si i Al-Cu-Mn [13]. Struktura se sastoji od ravnina u kojima je razmještaj atoma periodičan, a gdje same ravnine tvore Fibonaccijev niz.

Fibonaccijev niz ima definirana dva prva člana: prvi označen sa ‘S’ a drugi s ‘L’; n -ti član Fibonaccijevog niza nastaje spajanjem $(n-1)$ -og i $(n-2)$ -og člana, s tim da je $(n-1)$ -vi član smješten lijevo od $(n-2)$ -og.

Drugi način na koji se može opisati nastajanje n -og člana niza jest da se u $(n-1)$ -om članu ‘L’ zamijeni s ‘LS’, a ‘S’ s ‘L’: $\{ L \rightarrow LS, S \rightarrow L \}$. Najbolje je spomenutu supstituciju i postupak formiranja Fibonaccijevog niza sagledati u tablici III. Broj članova u n -tom članu Fibonaccijevog niza, F_n , zadovoljava rekurzivnu relaciju:

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \quad (2.5)$$

Tablica III – nastajanje Fibonacijskoga niza

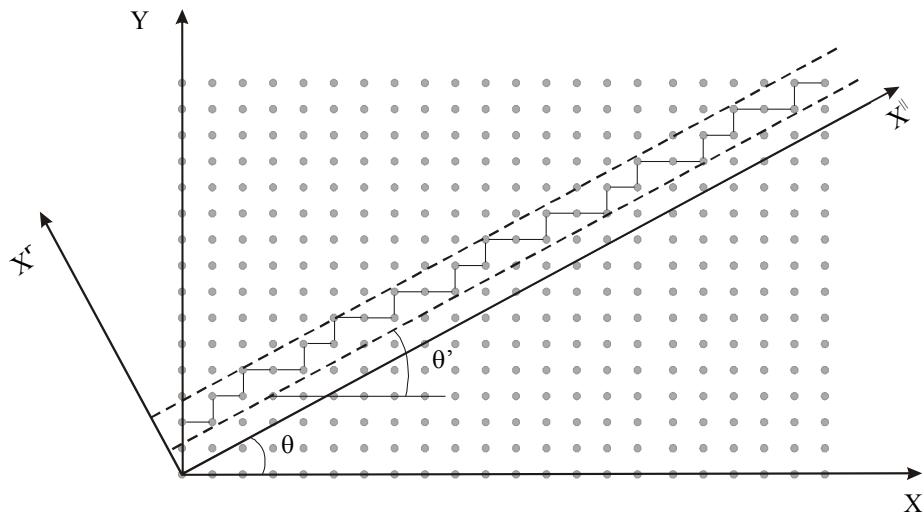
Redni broj elementa Fibonaccijevog niza, n	n -ti član Fibonaccijevog niza, τ_n supstitucije $\{ L \rightarrow LS, S \rightarrow L \}$.	Broj elemenata u n -tom članu, F_n
1	S	1
2	L	1
3	LS	2
4	LSL	3
5	LSLLS	5
6	LSLLSLSL	8
7	LSLLSLSLLSLLS	13
8	LSLLSLSLLSLLSLLSLLS	21
...

Struktura koja odgovara n -tom članu Fibonaccijevog niza opisana je s τ_n . Beskonačna jednodimenzionalna Fibonaccijeva struktura se može označiti s τ_∞ .

Jednodimenzionalna aperiodička struktura se može dobiti pomoću dvodimenzionalne periodičke tako da se definira prostor projiciranja čime se određuju točke periodičke strukture koje se projiciraju na pravac (slika 2.4).

Na slici 2.4 prikazana je dvodimenzionalna periodička struktura s koordinatnim osima X i Y. Prostor (u ovom slučaju se radi o pravcu) na kojeg se vrši projekcija naziva se fizikalnim prostorom i označava se s X^{\parallel} . Uz fizikalni prostor postoji i prostor ortogonalan na njega, te se on označava s X^{\perp} . Fizikalni prostor u našem primjeru s osi X zatvara kut θ čiji je kotangens jednak zlatnom rezu τ , odnosno:

$$\operatorname{ctg} \theta = \tau \Rightarrow \theta \approx 31^\circ 43' \quad (2.6)$$



L S [L S L S L S L L S L S L S L S L] L S [L S L S L S L L S L]

Slika 2.4 - formiranje jednodimenzionalne aperiodičke strukture pomoću dvodimenzionalne periodičke

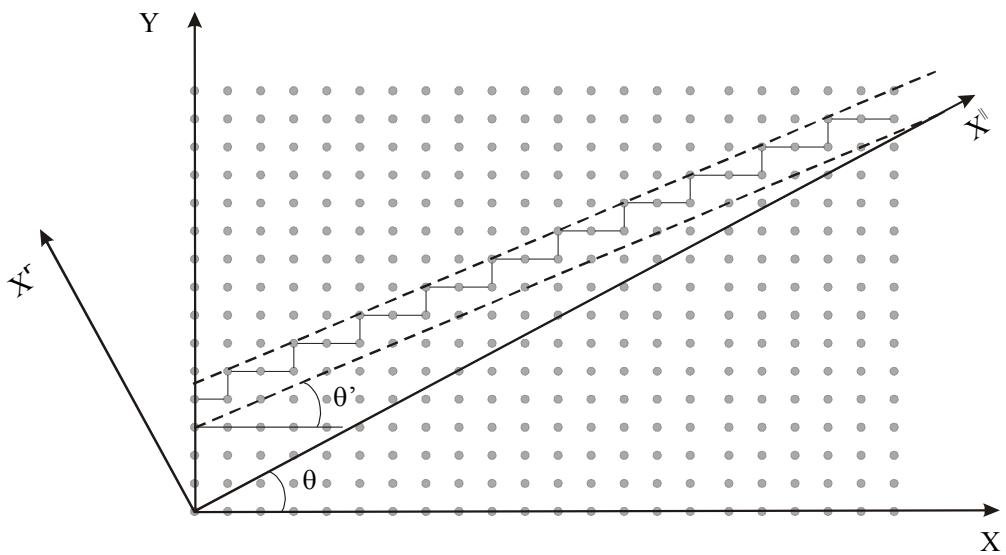
Prostor projiciranja na slikama 2.4, 2.5 i 2.6 je beskonačna traka između dviju isprekidanih linija. Na slici 2.4 naznačeno je dobivanje jednodimenzionalne aperiodičke strukture.

Prostor projiciranja zatvara s osi X kut θ' . Sve točke dvodimenzionalne Bravaisove rešetke koje se nalaze unutar prostora projiciranja spojene su linijom i projiciraju se na fizikalni prostor X^{\parallel} . Linije koje su paralelne s osi X projiciraju se u liniju koja je duža nego ona nastala projekcijom linije okomite na os X. Duže linije označimo oznakom ‘L’ (od engleske riječi *long*, dugo), a kraće sa ‘S’ (*short*, kratko). Na dnu slike je napisan niz koji se dobije projekcijom. Označeni dijelovi čine dio Fibonaccijevog lanca.

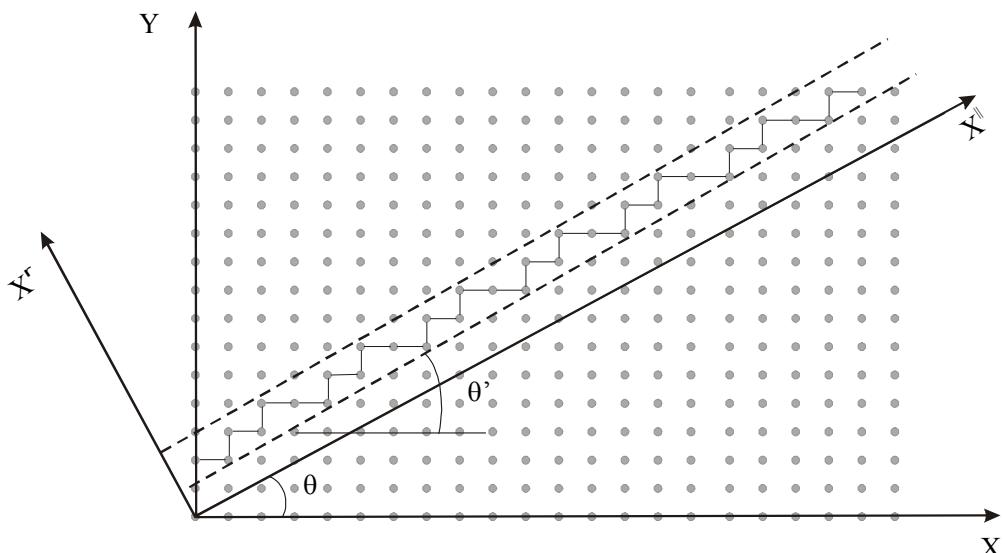
Na slikama 2.5 i 2.6 prikazano je dobivanje periodičke jednodimenzionalne strukture – aproksimanta (vidjeti definiciju na strani 19) iz dvodimenzionalne periodičke strukture jednake onoj na slici 2.4.

Razlika u odnosu na sliku 2.4 je u kutu između prostora projiciranja i osi X, θ' . Na slici 2.5 kotangens kuta θ' je jednak 2, odnosno:

$$\operatorname{ctg} \theta'_{2/1} = 2 \Rightarrow \theta'_{2/1} \approx 26^\circ 34' \quad (2.7)$$



Slika 2.5



L S L S L | L S L S L | L S L S L | L S L S L | L S L S L | L S L S L | L S L

Slika 2.6

Slike 2.5 i 2.6 - formiranje periodičke jednodimenzionalne strukture – aproksimanta iz dvodimenzionalne periodičke strukture jednake onoj na slici 2.4. s ponavljanjem sekvencom LSL (slika 2.5) odnosno LSLSL (2.6).

Uz kut θ' je napisan indeks 2/1 koji označava iznos njegovog kotangensa, a ovaj se aproksimant naziva 2/1 aproksimantom. Broj 2 nije slučajno napisan u tom obliku. Time je naznačeno da je on jednak omjeru iznosa dvaju susjednih elemenata Fibonaccijevog reda, F_3 i F_2 . Na dnu slike je napisana struktura koja nastaje projekcijom prostora projiciranja. Ona je periodička, a baza strukture je uokvirena i sačinjavaju je tri elemenata ('LSL'). Slika 2.6 prikazuje dobivanje 3/2 aproksimanta. Kotangens kuta θ' je jednak $3/2 (F_4/F_3)$, tj.:

$$\operatorname{ctg} \theta'_{3/2} = \frac{3}{2} \Rightarrow \theta'_{3/2} \approx 33^\circ 41' \quad (2.8)$$

Period i baza ('LSLSL') ovog aproksimanta je veći nego kod 2/1 aproksimanta. Lako možemo vizualizirati i nastajanje 1/1 aproksimanta (F_2/F_1). Kut θ' je jednak 45° a bazu čini kombinacija 'LS'. Iz ovoga se može zaključiti da postoje samo p/q aproksimanti, gdje su q i p sukcesivni elementi Fibonaccijevog reda, iako su otkriveni i aproksimanti (primjerice kod Al-W-Fe kvazikristala, [12]) gdje brojevi q i p nisu elementi Fibonaccijevog reda.

Na sličan način se objašnjavaju strukture i ostalih tipova kvazikristala. Za ikozaedarske kvazikristale hiperprostor iz kojeg se vrši projiciranje je šesterodimenzionalan, a periodička struktura u njemu je jednostavna kubična. Prostor projiciranja razapinje matrica X^{\parallel}

$$X^{\parallel} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \tau & \tau & 0 \\ \tau & \tau & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\tau & \tau & 1 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

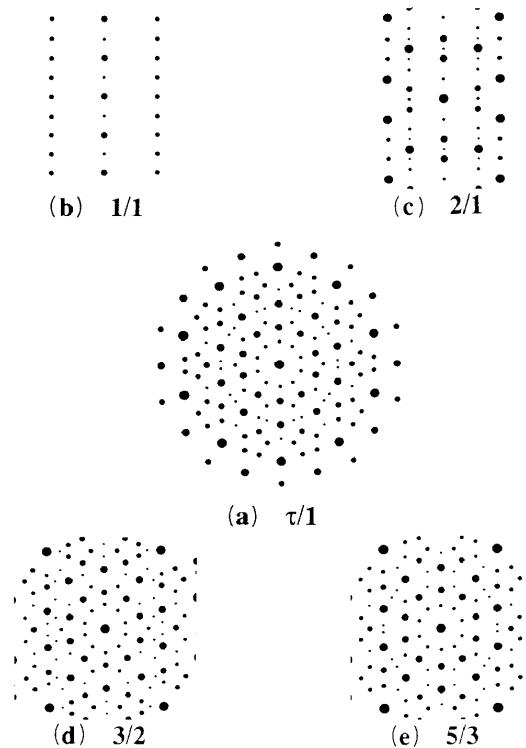
a ortogonalni prostor matrica:

$$X^r = \frac{1}{(2\tau^3 + 2)^{1/2}} \begin{bmatrix} -\tau & \tau & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -\tau & 0 & 0 & -\tau \\ 0 & 0 & 1 & -\tau & \tau & 1 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

U redcima obju matrica dane su koordinate vektora u šesterodimenzionalnom prostoru.

U slučaju da se želi dobiti aproksimant, u matricama danima jednadžbama (2.9) i (2.10) umjesto τ treba napisati omjer dvaju susjednih elemenata Fibonaccijevog reda, q/p . Sve primjedbe izrečene za jednodimenzionalan slučaj vrijede i za predmetni. Što su q i p dalje u Fibonaccijevom redu struktura aproksimanta je bliža kvazikristalnoj. To se vidi i u difrakcijskoj slici takvih struktura.

Izračunate difrakcijske slike za savršenu ikozaedarsku strukturu i odgovarajuće aproksimante prezentirane su na slici 2.7 [12].



Slika 2.7 - izračunate difrakcijske slike za savršenu ikozaedarsku strukturu i odgovarajuće aproksimante

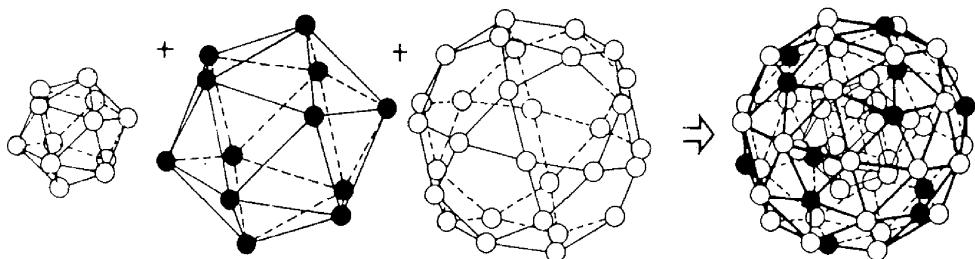
Na slici 2.7 (a) je prikazana difrakcijska slika savršenog ikozaedarskog kvazikristala, dok se pod (b), (c), (d) i (e) vide difrakcijske slike pojedinih aproksimanata. Lako se može uočiti da se povećavanjem reda aproksimanta (odnosno položaja p i q u Fibonaccijevom redu) difrakcijska slika postaje sve bliža kvazikristalnoj.

U uvodu poglavlja spominjemo da za kvazikristale nije moguće točno definirati recipročnu rešetku. Međutim, iz gornjeg modela kvazikristala vidi se da postoji recipročna hiperrešetka (ona je kod ikozaedarskih kvazikristala šesterodimenzionalna), te se i za recipročnu rešetku mogu definirati ortogonalni i realni recipročni prostor u kojemu se promatraju samo projekcije stvarnih recipročnih vektora, koje se koriste prilikom teorijskih opisa fizičkih svojstava kvazikristala.

C.2 Ikozaedarski kvazikristali

Od svih tipova kvazikristala trenutno se najviše proučavaju (i primjenjuju) ikozaedarski kvazikristali. Uz Al-Cr-Fe obitelj kvazikristala, ikozaedarska kvazikristalna svojstva nađena su kod Al-Mn, Al-Li-Cu, Ga-Mg-Zn, Al-Cu-Ru i Al-Mn-Pd sustava.

Struktura ikozaedarskih kvazikristala je prilično kompleksna. Ikozaedarski kvazikristali mogu se opisati hijerarhijskom strukturom pseudo Mackayevih ikozaedara (dalje u tekstu PMI), sastavljenih od ukupno 54 atoma. Tvorba je prikazana na slici 2.8 [12].



Slika 2.8 – formiranje pseudo Mackayevih ikozaedara (PMI) od 54 konstituenta (atoma na nivou 1)

Osnovni PMI je sačinjen od volumno centrirane manje ikozaedarske strukture s 12 atoma koju obavija veći ikozaedar s također 12 atoma, oko kojeg se pak nalazi ikozadodekaedar s 30 atoma u svojim vrhovima. Više PMI služu se u veće PMI koji kao konstituente u svojim vrhovima imaju 54 obična PMI. Promjer tog većeg pseudo Mackayevog ikozaedra je τ^3 puta veći od manjeg PMI, gdje je τ jednak $2 \cdot \cos 36^\circ$ odnosno odgovara tzv. "zlatnom rezu". To formira prvi korak uvećavanja u hijerarhijskoj strukturi.

PMI iz prvog koraka uvećavanja se organiziraju također u PMI i čine drugi korak uvećavanja. Takvo uvećavanje sebi slične strukture se nastavlja unedogled. Na slici 2.9 prikazan je poprečni presjek hijerarhijske strukture nastale uvećavanjem ikozaedarskog kvazikristala [14]. Presjek je okomit na peterostruku rotacijsku os. Lijevi dio slike crtkano naznačava pojedine osnovne PMI. Desni dio slike prikazuje istu strukturu, ali su istaknuti pojedini koraci uvećavanja; u središtu je prvi korak uvećavanja koji ujedno tvori vrh novog PMI iz drugog koraka uvećavanja.

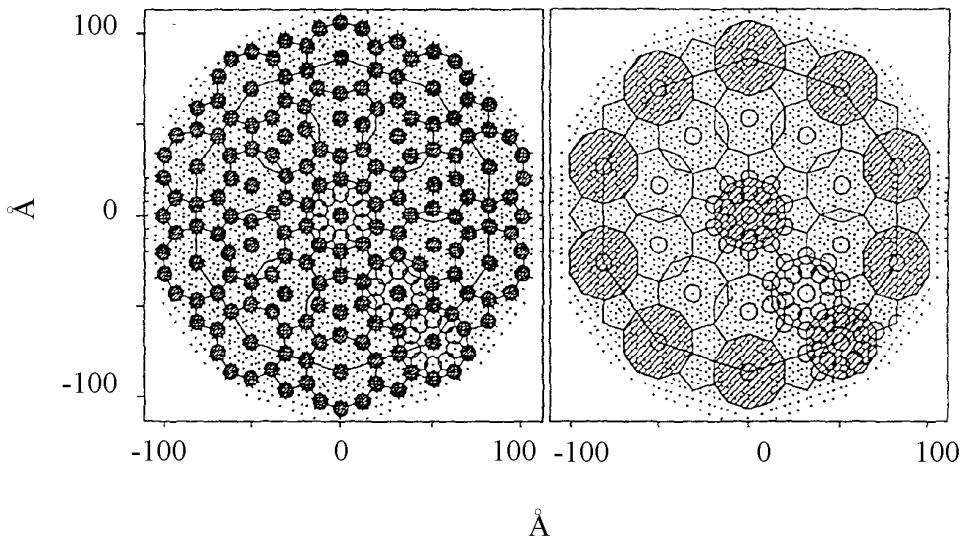
Razlozi koji dovode do formiranja jedne ovakve hijerarhijske strukture mogu se tražiti u slobodnim atomskim grozdovima [14], koji su pronađeni i proučavani u molekulskim snopovima.

Teorijski modeli koji objašnjavaju svojstva viđenih slobodnih atomskih grozdova pokazuju da mogu postojati slobodni atomski grozovi samo s određenim brojem atoma u njima. Ti brojevi nazvani su magičnim brojevima, i jesu: 2, 8, 18, 20, 40, 58, 92, ... Slobodni atomski grozovi imaju strukturu energetskih stanja poput slobodnog atoma, te se nerijetko nazivaju i superatomima. Oni mogu stvoriti hijerarhijsku strukturu ukoliko su ispunjeni vrlo strogi uvjeti. Zamislimo jedan atomski groz s N atoma i n valentnih elektrona po atomu. Prepostavimo da se ukupan broj valentnih elektrona u grozdu, Nn , razlikuje od magičnog broja M upravo za n , odnosno:

$$Nn = M + n \quad (2.11)$$

Tih n "viška" valentnih elektrona sprečavaju grozd da bude slobodan, te grozd može graditi kemijske veze s drugim grozgovima. Grozd se, u smislu valentnih elektrona, ponaša poput atoma konstituanta grozda, te se može vezati s $N-1$ drugih grozova i graditi jedan veliki grozd - supergrozd. Sada po grozdu postoji n valentnih elektrona i ponovno je ispunjena jednadžba (2.5). To omogućuje stvaranje još većeg grozda, supersupergrozda.

Takav rast može ići u unedogled, a rezultat je stvaranje kvazikristalne, sebi slične strukture.



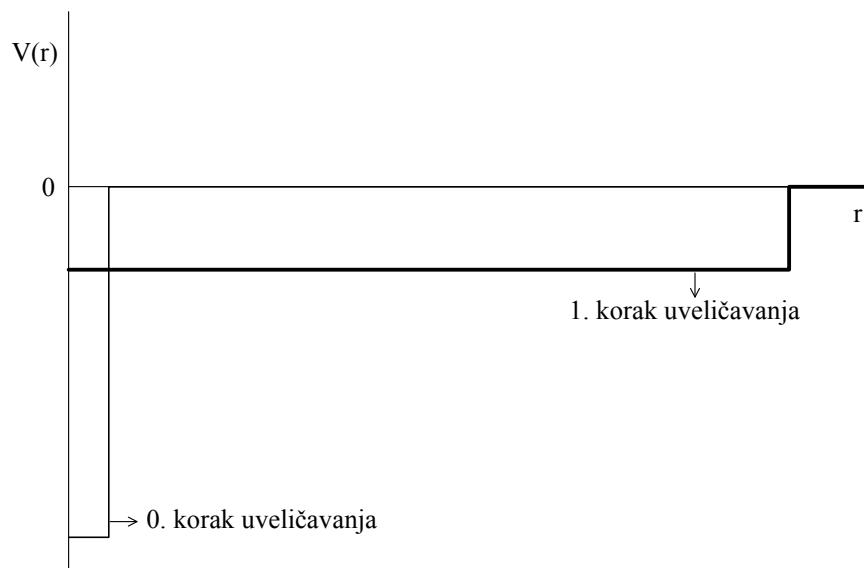
Slika 2.9 - poprečni presjek hijerarhijske strukture nastale uveličavanjem ikozaedarskog kvazikristala [14]

Ovako uređena struktura reflektira se na elektronska stanja valentnih elektrona. Privlačna sila pozitivno nabijenih iona u grozdu (odnosno PMI), ili pozitivno nabijenih grozova u supergrozdu se može aproksimirati sferičnom potencijalnom jamom [15]. Rješenje Schrödingerove jednadžbe za sferičnu potencijalnu jamu [16] za energetske nivoje elektrona u jami daje izraz:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \chi_{n,l}^2 \quad (2.12)$$

gdje su n i l uobičajeni kvantni brojevi, m_e masa elektrona, a širina potencijalne jame, a $\chi_{n,l}$ su nule Besselovih funkcija $J_{l+1/2}$.

Na slici 2.10 je dan grafički prikaz hijerarhije sferičnih potencijalnih jama od kojih je svaka iduća u hijerarhiji šira za τ^3 puta od prethodne. Razlog tome je što dijametar a PMI je τ^3 puta veći od prethodnoga u hijerarhiji. Također, potencijalna jama je plića τ^6 puta zbog faktora a^{-2} u jednadžbi (2.12). Potencijalna jama osnovnog PMI je na slici 2.10 označena kao potencijalna jama nultog koraka uveličavanja.



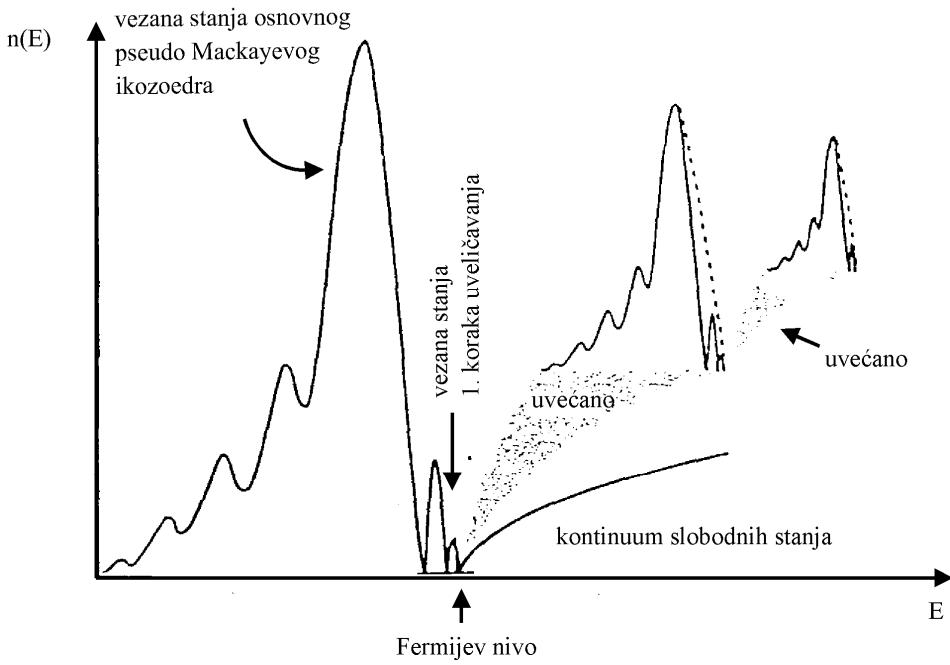
Slika 2.10- prikaz hijerarhije sferičnih potencijalnih jama od kojih je svaka iduća šira za τ^3 puta od prethodne

Gibanje elektrona kroz kvazikristal odvija se preskocima u iduće hijerarhijske strukturne stupnjeve.

Činjenica da je prosječni broj elektrona po osnovnom elementu hijerarhijskog stupnja jednak, bez obzira o kojemu se hijerarhijskom stupnju radi, znači da je velika većina elektrona lokalizirana unutar odgovarajućeg hijerarhijskog stupnja (odnosno njihovih potencijalnih jama).

Gustoća elektrona po atomu čini padajući niz $1/\tau^{9n}$ (gdje je ‘ n ’ stupanj u hijerarhijskoj strukturi, eksponent ‘ $9n$ ’ se javlja zbog povećanja volumena, odnosno $a^{3n} \propto (\tau^3)^{3n} = \tau^{9n}$, a njihovi srednji slobodni putovi grade rastući niz $\tau^{3n}l$ (gdje je l srednji slobodni put u osnovnom PMI i reda je veličine a koji odgovara dijametru PMI)).

Gustoća elektronskih stanja shematski je prikazana na slici 2.11.



Slika 2.11 - shematsizirana gustoća elektronskih stanja u hijerarhijski uređenoj PMI strukturi

Oblak krivulje gustoće stanja koji vrijedi za osnovni PMI ponavlja se za iduće hijerarhijske stupnjeve, uz smanjivanje širine τ^6 puta (zbog faktora a^{-2} u jednadžbi (2.12)) i smanjivanje amplitude τ^9 puta (zbog povećanja dijametra PMI τ^3 puta, radi povećanja volumena τ^9 puta) u odnosu na krivulju koja vrijedi za prethodni hijerarhijski stupanj. Širina krivulja hijerarhijskih stupnjeva čini opadajući niz, te se Fermijeva energija može odrediti zbrajanjem širina svih krivulja:

$$E_F = \Delta E_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\tau^{6n}} = \Delta E_0 \frac{\tau^6}{\tau^6 - 1} \approx |\tau = 2 \cdot \cos 36^\circ \approx 1,618| \approx 1,059 \cdot \Delta E_0 \quad (2.13)$$

gdje je ΔE_0 područje energija u kojima mogu biti elektroni u osnovnom PMI.

C.3 Aproksimanti

Aproksimantima se nazivaju materijali čija je struktura na skalama dimenzija reda veličine nekoliko desetaka angstrema jednaka kvazikristalnoj, dok na većim skalamama pokazuje periodičnost. Proučavanje aproksimanata je korisno zbog sličnosti njihovih svojstava sa svojstvima kvazikristala, a zbog njihove periodičnosti mnogo ih je lakše teorijski opisati.

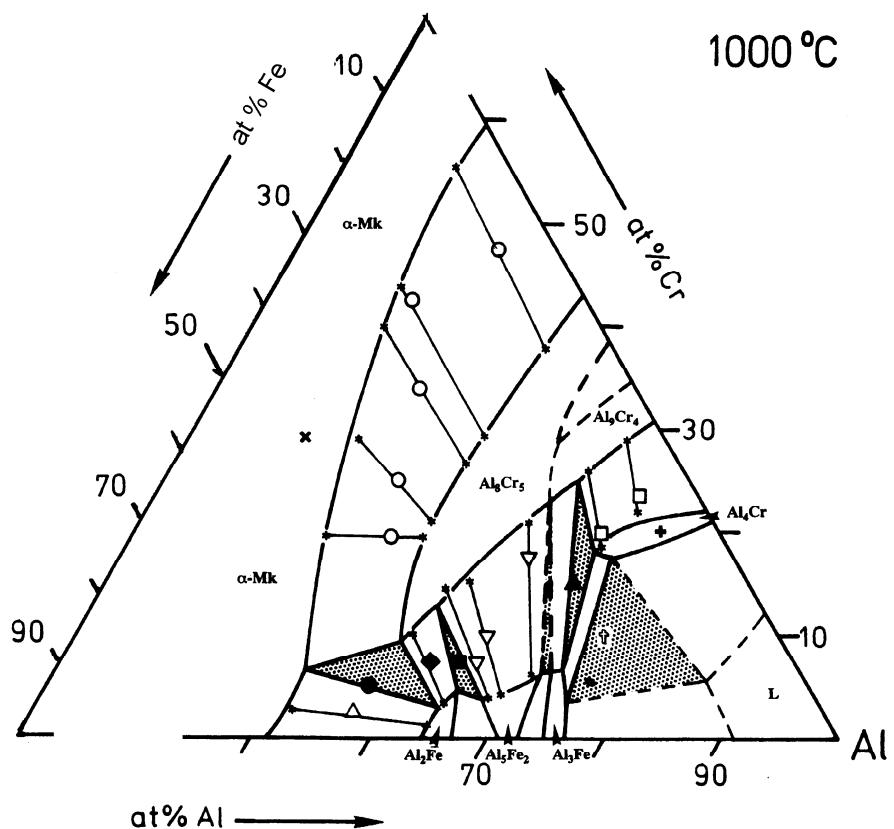
III. STRUKTURNA I MAGNETSKA SVOJSTVA Al-Cr-Fe

A. Dobivanje uzorka

Sinteza uzorka izvršena je na "Departement des Sciences Chimiques", Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy, u okviru EU projekta "Complex metallic alloys", CMA 500140-1. Uzorci su priređeni topljenjem čistih konstituenata (Al, Cr, Fe) u atmosferi helija u indukcijskoj peći s hladnim bakrenim lončićem. Izliveni ingoti su nakon toga drobljeni u prah kako bi se dobile granule veličina od 20 do 50 μm , koje su nakon toga prešane u grafitne čelije. Sinteriranje je vršeno u atmosferi čistog helija korištenjem tlaka od 15 MPa (usmjerenog duž jedne osi) kako bi se formirali ingoti od otrilike 30 mm u promjeru.

Temperatura sinteriranja praćena je na samoj površini ingota i iznosila je između 980°C za aproksimant (O_1/O_2 -Al-Cr-Fe fazu; sastav: $\text{Al}_{77.5}\text{Cr}_{16.5}\text{Fe}_6$) i 1060°C za dobivanje γ -Al-Cr-Fe (sastav: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{16.5}\text{Fe}_7$). Po hlađenju, vršeno je napuštanje u trajanju od 2 sata na 100 °C manjoj temperaturi od temperature sinteriranja kako bi se eliminirali tragovi neželjenih faza i formirali što je moguće bolji kristali.

Fazni dijagram promatranog Al-Cr-Fe sustava prikazan je na slici 3.1. [17].



Slika 3.1 – fazni dijagram Al-Cr-Fe napravljen na $T=1000^\circ\text{C}$

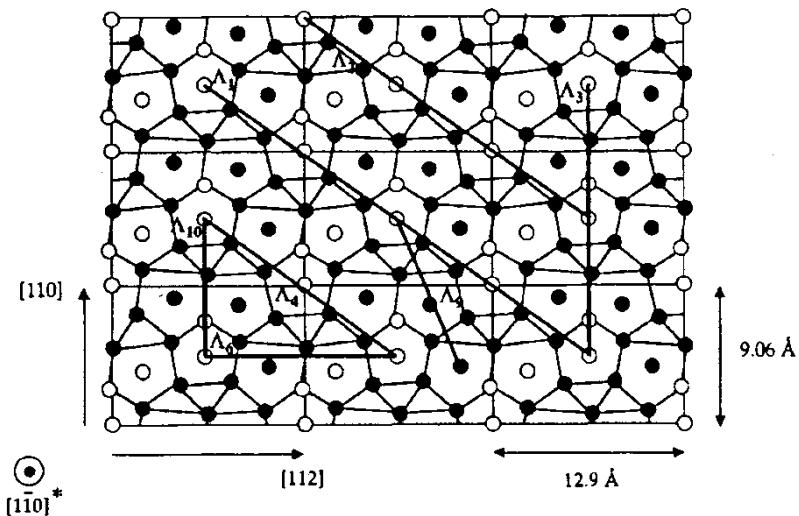
B. Strukture

Predmet studije ovog rada jesu tri uzorka Al-Cr-Fe porodice: $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_7$, $\text{Al}_{77.5}\text{Cr}_{16.5}\text{Fe}_6$ i $\text{Al}_{74.5}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20.5}$. Uzorci su za potrebu promatranja njihove strukture i čistoće priređeni na standardan način, razrezani su dijamantnom pilom u kocke približnih dimenzija 5mm x 5mm x 5mm, nakon toga montirani i polirani standardnim metalografskim postupkom. Konačna priprava sadržavala je uporabu 1/4- μm dijamantske paste kako bi se dobile površine bez zareza. Za potrebe određivanja difrakcije X-zraka na prahu, predmetni uzorci su u tarioniku priređeni u prah veličine čestica $\leq 100 \mu\text{m}$.

Skaniрајућа elektronsка mikroskopija vršena je uz pomoć mikroskopa Jeol JSM 5800 na Institutu «J. Stefan» u Ljubljani. Kemijski sastav individualnih faza uzorka napravljen je korištenjem EDXS analize (spektroskopija X-zrakama koja promatra disperziju energije) s fokusiranim snopom. Spektar je uzorkovan pod 20 kV kroz 100 s i na 35° (*take-off angle*) uz Link ISIS 300 SemQuant programom koji koristi ZAF matrično-korekcijski postupak i virtualnu standardnu bazu podataka. Difrakcija pomoću X-zraka izvedena je na Bruker D4 Endeavor difraktometru uz karakteristično Cu-K_α zračenje.

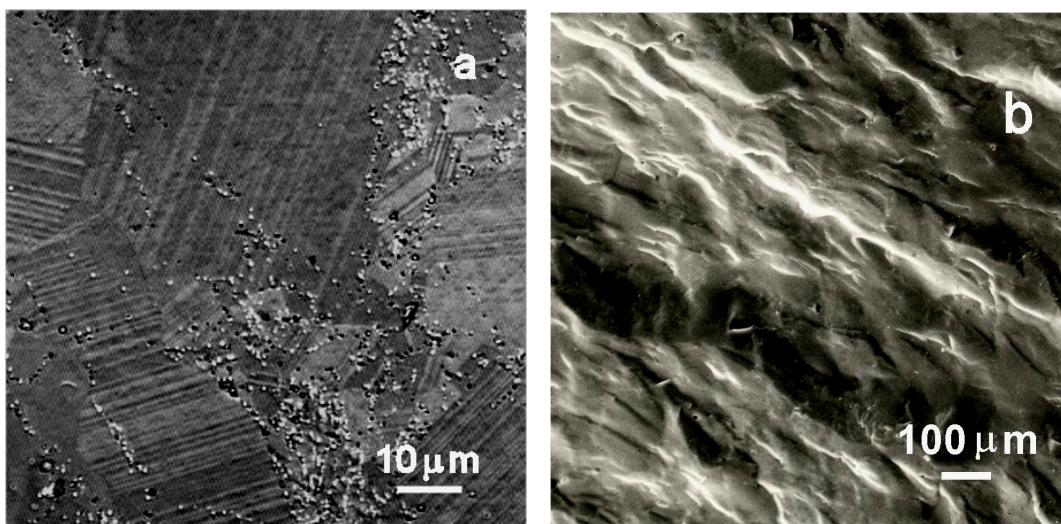
B.1 γ -faza

Pod pojmom "γ-bronca" ili "γ-faza" metalurški se smatra međufaza slitine bakra i cinka kod koje se koncentracija cinka kreće ozmeđu 60 i 67 tež.%. Ta je dosta komplikirana BCC struktura s oko 52 atoma po celiji [18]. Zato i naziv γ -faza za uzorak s 61.3% Al. Na slici 3.2. prikazan je presjek kroz strukturni model romboedarske γ -faze sastava $\text{Al}_{61.30}\text{Cr}_{31.07}\text{Fe}_{7.63}$ napravljen na $[1\bar{1}0]_R$ osi (zacrnjeni kružići predstavljaju Al atome, obični kružići prijelazne metale). Mjereni parametar rešetke iznosi $a=7,811\text{\AA}$, a kut $\alpha = 109,13^\circ$ [19].



Slika 3.2 – struktura γ -faze [19]

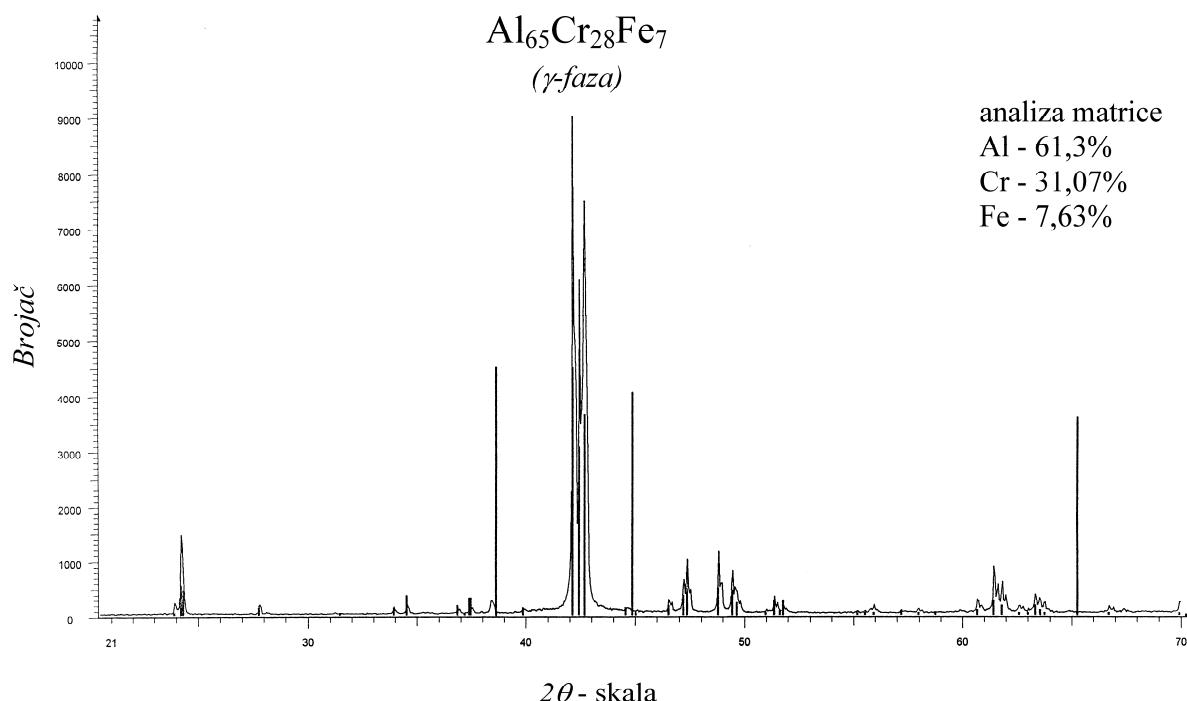
Upotreba BSE vizualizacije (vizualizacija unazad raspršenih elektrona) na $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_7$ uzorku pokazala je da se radi o jednoj fazi, s manjim naznakama poroznosti na granicama zrna. Rezultati metalografske mikroskopije svjetлом i fraktografska analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom uzorka γ -faze pokazani su na slici 3.3.



Slika 3.3 (a) – metalografska mikroskopija γ -faze svjetлом

Slika 3.3 (b) - fraktografska analiza γ -faze skenirajućom elektronskom mikroskopijom

S druge pak strane, EDXS analiza matrice daje za fazu sastav $\text{Al}_{61,30}\text{Cr}_{31,07}\text{Fe}_{7,63}$, dakle nešto različit od željenog $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_7$. U daljem tekstu koristimo za ovaj uzorak naziv **γ -faza**.

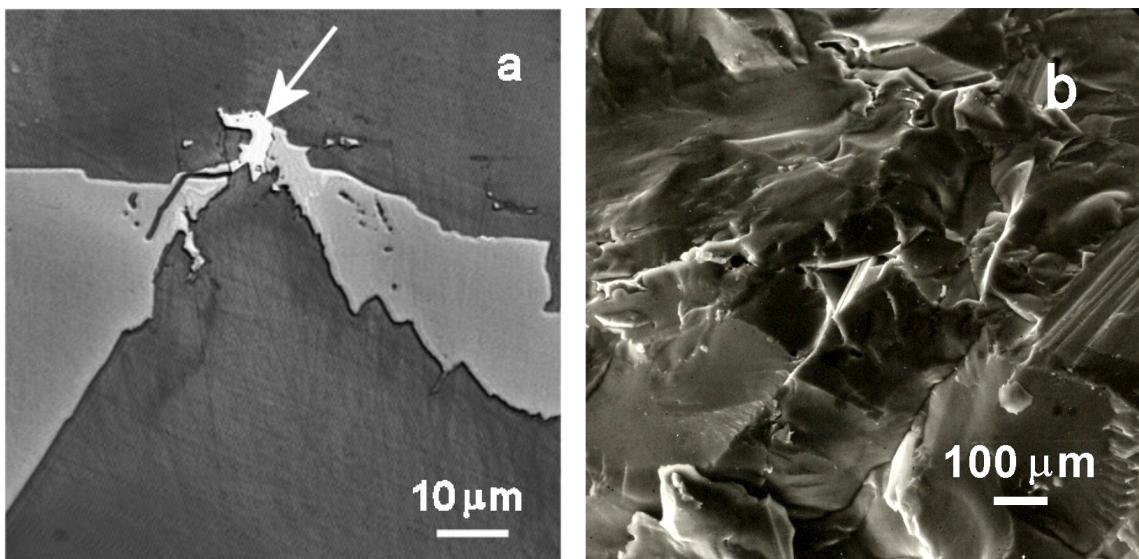


Slika 3.4 – difraktogram i parametri matrice γ -faze

Tako određen sastav korespondira gotovo egzaktno s $\text{Al}_8(\text{CrFe})_5$. Difrakcijski spektar može se također usporediti s onim u Al_8Cr_5 , no evidentno je da nema drugih faza. Slika 3.4 prikazuje difraktogram za $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{28}\text{Fe}_7$ koji već svojim oštrim maksimumima pokazuje visok stupanj čistoće γ -faze.

B.2. Aprokismant

BSE vizualizacija aproksimanta - $\text{Al}_{77,5}\text{Cr}_{16,5}\text{Fe}_6$ uzorka s najvećim udjelom aluminija od promatranih pokazuje strukturu koja se sastoji od dvije faze. Tzv. "svjetlija faza" (vidjeti sliku 3.5a) posjeduje srednji sastav $\text{Al}_{74,5}\text{Cr}_{18,2}\text{Fe}_{7,3}$ (faza 1) dok "tamnija faza" ima kao što je i za očekivati sastav manje atomske težine - $\text{Al}_{75,7}\text{Cr}_{18,5}\text{Fe}_{5,8}$ (faza 2) Rezultati metalografske mikroskopije svjetlom i fraktografska analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom uzorka pokazani su na slici 3.5.

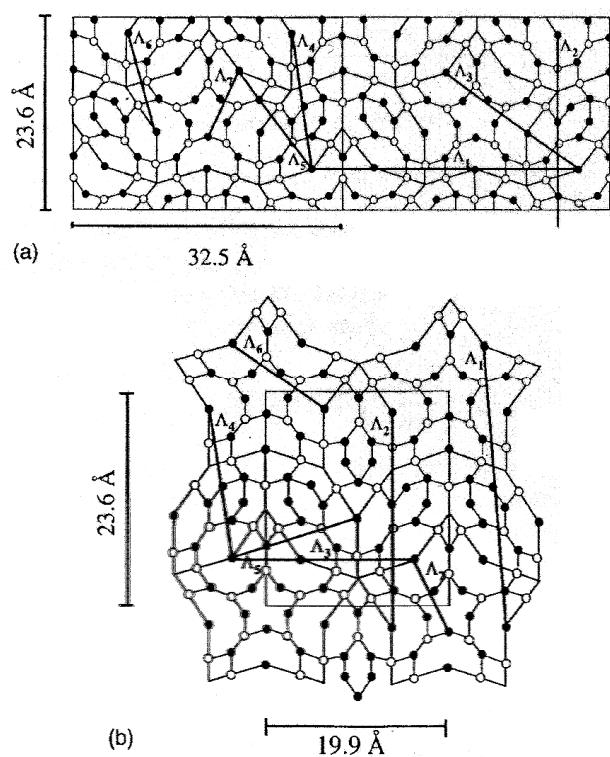


Slika 3.5 (a) - metalografska mikroskopija aproksimanta svjetлом

Slika 3.5 (b) - fraktografska analiza aproksimanta skenirajućom elektronskom mikroskopijom

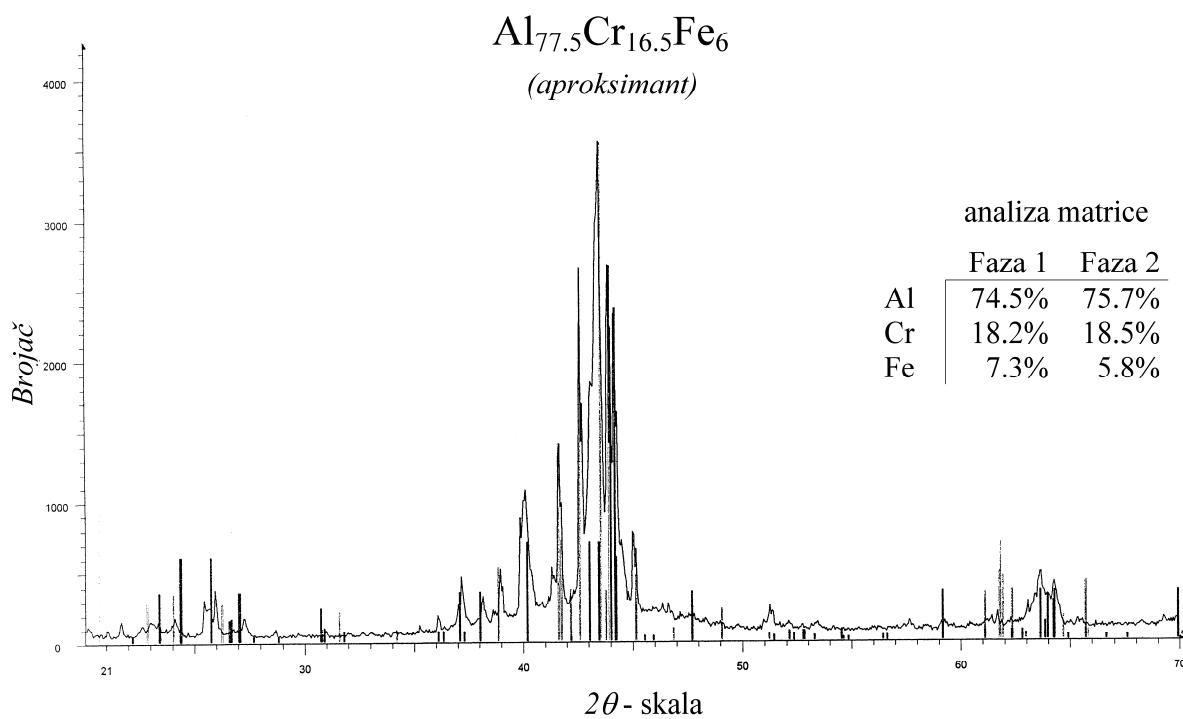
Opažen je mali broj pora veličine oko μm ili dijelova gdje je došlo do izvlačenja materijala. Činjenica da je sistem dvofazan konzistentna je s ranijim opažanjima na dva aproksimanta dekagonalne faze u materijalu istog sastava: ortorombske faze O_1 ($a=32,5 \text{ \AA}$, $b=12,4 \text{ \AA}$, $c=23,6 \text{ \AA}$) (tzv. 3/2; 2/1 aproksimant) i ortorombske faze O_2 s parametrima ($a=19,9 \text{ \AA}$, $b=12,4 \text{ \AA}$, $c=23,6 \text{ \AA}$) (2/1; 2/1 aproksimant). Ovaj dvofazni sustav dalje u tekstu nazivat ćemo **aproksimant** gdje smo ime izveli iz njegovih sastavnih faza.

Na slici 3.6 prikazana je struktura gdje zacrnjeni kružići predstavljaju Al atome, a obični kružići prijelazne metale [19]. Difrakcijski spektar dan je slikom 3.7.



Slika 3.6 (a) - model O₁faze prema [20]

Slika 3.6 (b) - model O₂faze prema [20]

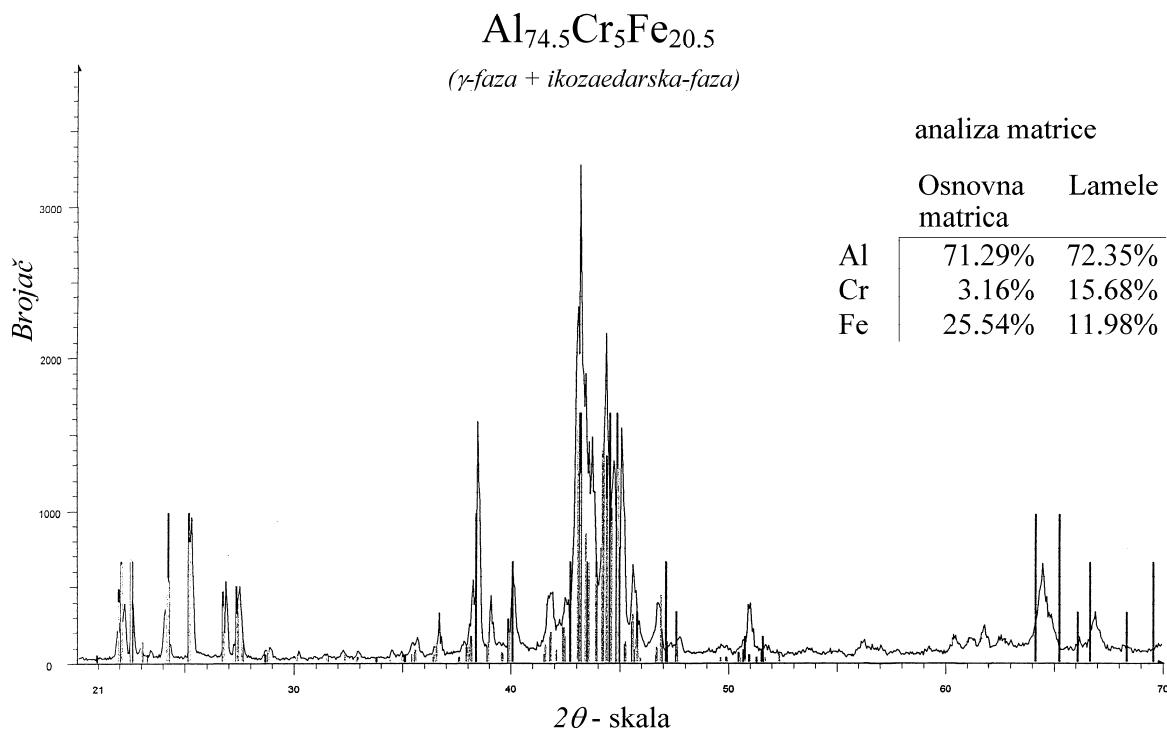


Slika 3.7 – difraktogram i parametri faza kod aproksimanta

B.3 Ikozaedarska+ γ faza

Treći materijal $\text{Al}_{74.5}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20.5}$ koji je također predmet izučavanja ovog rada posjeduje kompleksniju strukturu od dva ranije razmatrana. Analize pokazuju da je glavnina uzorka faza sastava $\text{Al}_{71.29}\text{Cr}_{3.16}\text{Fe}_{25.54}$ dok dodatne faze uključuju lamele sastava $\text{Al}_{72.35}\text{Cr}_{15.68}\text{Fe}_{11.98}$ kao i gotovo čiste otoke aluminija. Bez obzira na brižnu sintezu nađeno je da uzorak sadrži brojne napukline i dijelove gdje je materijal "izvučen" iz taline.

Difraktogram takvog sistema koji sadrži i ikozaedarsku fazu sastavljen od PMI i γ -fazu dan je na slici 3.8.



Slika 3.8 – difraktogram i parametri osnovne matrice i lamela za iko.+ γ fazu

Difrakcijski spektar radi "miješanja" nema jasno izražene maksimume kao što je to primjerice u slučaju uzorka γ -faze (slika 3.3.) koji se odlikuje velikom čistoćom.

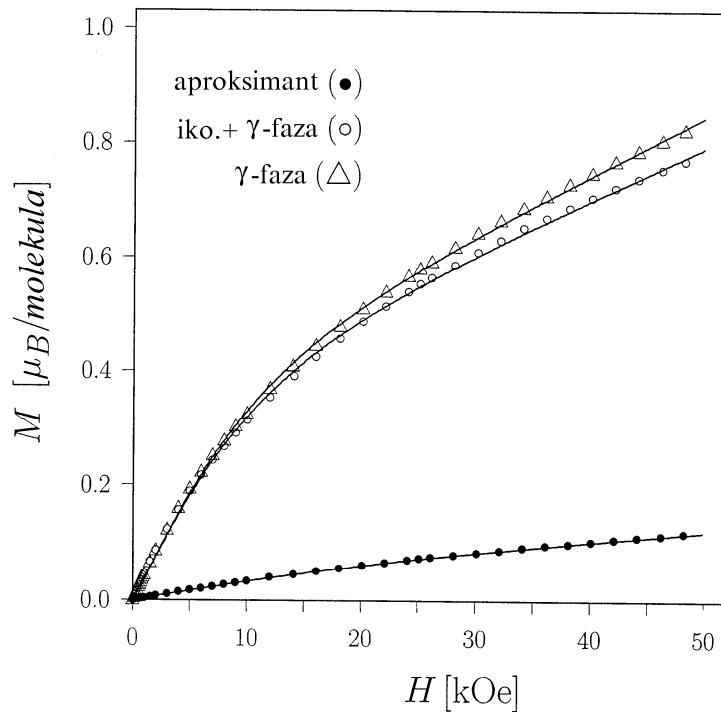
Na ovom mjestu treba ipak ukazati da se usporedbom difraktograma sa slike 3.8 i onog danog na slici 3.4 za γ -fazu mogu uočiti slični vrhovi za karakteristične 2θ vrijednosti što je i razumljivo imajući u vidu sastav materijala $\text{Al}_{74.5}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20.5}$ kojem dio čini i γ -fazu.

Dalje u tekstu o $\text{Al}_{74.5}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20.5}$ ćemo nazivati **iko.+ γ -faza**.

C. Magnetska svojstva

Mjerenje magnetskih svojstava prethodilo je mjerjenjima transporta topline i naboja. Znano je da bolje poznavanje magnetskih svojstava materijala doprinosi boljem razumijevanju električnog transporta [9].

Magnetska svojstva - magnetizacija $M(H)$ i susceptibilnost χ mjerena su Quantum Design SQUID međutrometrom na Institutu «J. Stefan» u Ljubljani. Magnetizacija $M(H)$ na približno 2K prikazana je na slici 3.9. Uočljiva je linearna zavisnost M o polju H za mala polja, a za polja preko 20 kOe primjećuje se nelinearno ponašanje za sve mjerene uzorke.



Slika 3.9 – magnetizacija $M(H)$ na približno 2K

Mjereni podaci mogu se dobro prilagoditi modelu koji je suma Brillouinove funkcije $B(J,H,T)$ i linearne zavisnosti o polju $M = k \cdot H$:

$$M(H) = M_0 \cdot B(J, H, T) + k \cdot H \quad (3.1)$$

Prvi član u (3.1) - $M_0 \cdot B(J, H, T)$ opisuje magnetizaciju skupa identičnih iona koji nose kutnu količinu gibanja J , poznatiju kao Curieov zakon [7], a $B(J, H, T)$ predstavlja Brillouinovu funkciju. Drugi član potječe od

Paulijeva paramagnetskog doprinosa [9] i Landauova dijamagnetizma [9] vodljivih elektrona koji se direktno "vežu" na polje.

Parametri prilagodbe na (3.1) za veličine M_0 , J , i k dani tablicom 3.1:

Tablica 3.1 - parametri prilagodbe na izraz (3.1)

Uzorak	$J(p_{eff})$	M_0	k
Aproksimant	0,85 ($p_{eff}=2,5$)	0,043 μ_B /molekula	$1,6 \cdot 10^{-6} \mu_B$ /(Oe molekule)
Iko.+ γ -faza	2,7 ($p_{eff}=6,1$)	0,36 μ_B /molekula	$8,8 \cdot 10^{-6} \mu_B$ /(Oe molekule)
γ -faza	2,6 ($p_{eff}=6,2$)	0,37 μ_B /molekula	$9,7 \cdot 10^{-6} \mu_B$ /(Oe molekule)

Efektivni Bohrov magneton $p = g \cdot \sqrt{J(J+1)}$ računat je uz $g=2$. Ako usporedimo p za sva tri uzorka s vrijednostima Cr i Fe iona u literaturi nalazimo da $p_{eff} \approx 6$ u uzorku koji sadrži iko.+ γ -fazu i uzorku koji sadrži samo γ -fazu potječe od Fe^{+3} iona ($p_{eff} \approx 5,9$, [9]). Nadalje, vrijednost od 2,5 kod aproksimanta ne može sa sigurnošću biti pridružena niti jednom od ionskih stanja Fe ili Cr atoma. U referenci [9] nalazimo vrijednosti efektivnog Bohrova magnetona za ione željeza i kroma:

Tablica 3.2 - vrijednosti Bohrova magnetona

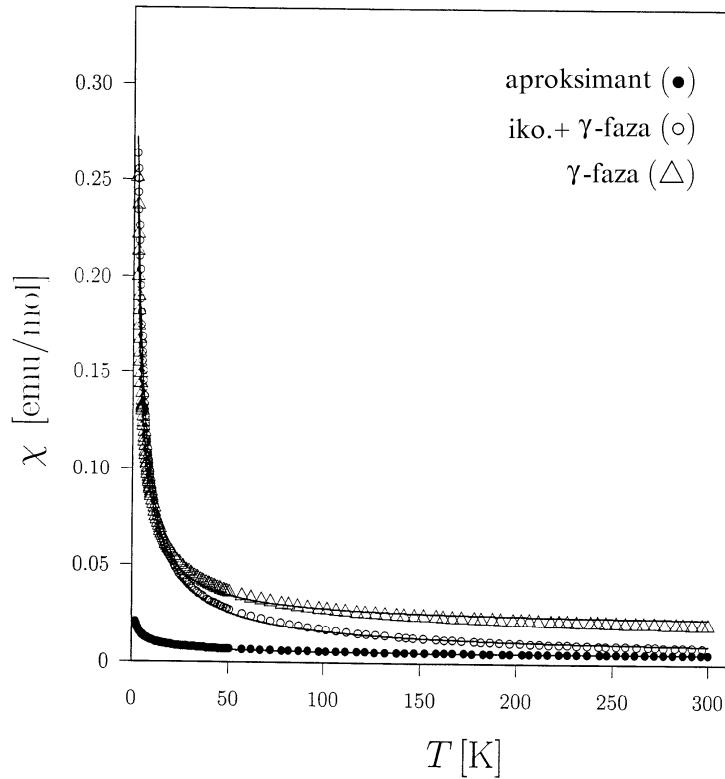
Ion	p - izračunat	p - mjereno
Cr^{3+}	3,87	3,7
Cr^{2+}	4,90	4,8
Fe^{3+}	5,92	5,9
Fe^{2+}	4,90	5,4

Parametri prilagodbe J i M_0 za sam aproksimant nisu naročito točni radi činjenice da je Brillouinov paramagnetski doprinos mnogo manji od linearne Paulijeva. Mala saturacija magnetizacije M_0 za sve uzorce znači da su samo mali dio Cr i Fe atoma nositelji magnetskog momenta. U uzorku s Iko.+ γ -fazom i onom s γ -fazom to iznosi oko 0,1% svih Cr i Fe atoma koji imaju magnetski moment različit od nula, dok je u promatranom aproksimantu taj broj red veličine manji.

Kako je $M(H)$ u polju $H < 5$ kOe još uvijek linearna, mjerena je magnetizacija u temperaturnom području od 2K do 300K za $H=1$ kOe.

U linearnom rješenju susceptibilnost je definirana kao $\chi = M/H$ i prikazana slikom 3.10. Slijedeći gornju interpretaciju za $M(H)$, s dvije funkcije možemo opisati i izmjerenu susceptibilnost $\chi(T)$. Jedna funkcija ima Curie-ovisnost (što korespondira s Brillouinovim doprinosom u $M(H)$), dok je druga temperaturno neovisna χ_0 (koja korespondira s linearnim dijelom $M(H)$); vidjeti relaciju (3.2):

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 \quad (3.2)$$



Slika 3.10 - susceptibilnost $\chi(T)$ u ovisnosti o temperaturi mjerena za $H=1kOe$

Parametri modela (3.2) C , θ , i χ_0 za eksperiment prikazan na slici 3.10 dani su tablicom 3.3:

Tablica 3.3 - parametri modela (3.2) za mjerene materijale

Uzorak	C	θ	χ_0
aproksimant	$85 \cdot 10^{-3}$ (emu K)/mol	-4 K	$5,0 \cdot 10^{-3}$ emu/mol
iko.+ γ -faza	$1000 \cdot 10^{-3}$ (emu K)/mol	-2 K	$6,0 \cdot 10^{-3}$ emu/mol
γ -faza	$700 \cdot 10^{-3}$ (emu K)/mol	-2 K	$22,0 \cdot 10^{-3}$ emu/mol

Postoje dva doprinosa χ_0 (i linearnom dijelu $M=kH$) koja su temperaturno neovisna; prvi dolazi od Paulijevog paramagnetizma vodljivih elektrona a drugi od dijamagnetizma niskoležećih elektronskih stanja χ_{diam} . Veličina χ_{diam} može se proračunati iz Pascalovih tablica [21], i ta veličina je negativna i u apsolutnom iznosu oko 10% od χ_0 određene prilagodbom eksperimentalnih podataka za sva tri uzorka. Doprinos Paulijevog paramagnetizma

može se dobiti kao $\chi_{Pauli} = \chi_0 - \chi_{diam}$ i iznosi redom $5,4; 6,5$ i $20,5 \cdot 10^{-3}$ emu/mol za aproksimant, uzorak s iko.+ γ -fazom i uzorak s γ -fazom. Vrijednosti χ_{Pauli} doprinosa vodljivih elektrona mnogo je veći od χ_{diam} . To je u vrlo dobrom slaganju s činjenicom da je električna vodljivost rečenih uzoraka relativno velika.

Male negativne vrijednosti θ treba promatrati samo kao parametre modela koji se prilagođava mjerenim podacima. Niti jedan drugi rezultat ne upućuje na antiferomagnesko međudjelovanje između magnetskih momenata.

Curieva konstanta je oko deset puta veća u uzorku s iko.+ γ -fazom i uzorku s γ -fazom nego kod rečenog aproksimanta. Isti rezultat dobiven je uspoređujući saturacijsku magnetizaciju M_0 iz $M(T)$ mjerena.

Sličnosti dobivene za J , M_0 i C za uzorke koji nisu aproksimant ukazuju da su magnetska svojstva nezavisna od udjela Cr/Fe atoma koji je različit u uzorku sa iko.+ γ -fazom i uzorkom s γ -fazom. To ukazuje da u spomenutim materijalima nemagnetski Fe atomi bivaju zamijenjeni s nemagnetskim Cr atomima i obrnuto. Prema tome, pojava magnetskog momenta u atomima Cr i Fe kod istraživanih materijala povezana je s kemijskom ili strukturnom okolinom atoma. Slično je opaženo i kod i-AlPdMn kvazikristala [22].

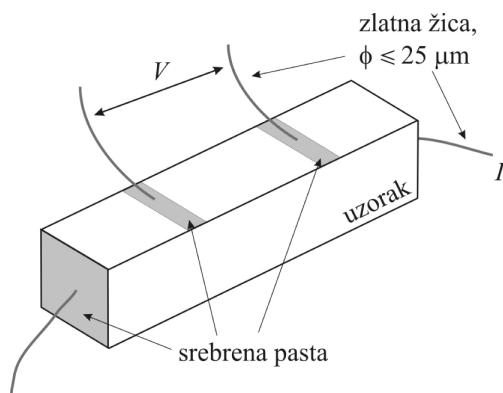
IV. EKSPERIMENTALNE METODE

Za izradbu ovoga rada korišten je relativno novi uređaj za mjerjenje toplinske vodljivosti konstruiran i testiran u cilju postizanja veće preciznosti mjerjenja u temperaturnom području od temperature ključanja tekućeg dušika do temperature ključanja tekućega helija. Uređaj mjeri u temperaturnom području 8-330 K.

Uređaj za mjerjenje toplinske vodljivosti detaljno je opisan u ovome poglavlju, a radi pregleda predstavljen je osnovni princip mjerjenja električne otpornosti gdje rezultate te metode koristimo pri određivanja elektronskog doprinosa vodenju topline.

A. Mjerjenje električne otpornosti

Na slici 4.1 je shematski prikazan princip mjerjenja električne otpornosti.



Slika 4.1 - shematski prikaz postava za mjerjenje električne otpornosti

Na uzorak se srebrenom pastom (koja je dobar električni vodič) zalijepe četiri zlatne žice (po dvije strujne i naponske) promjera do $25 \mu\text{m}$. Električni otpor uzorka računa se relacijom $R = U/I$ (gdje je U izmjereni napon, a I struja koja prolazi presjekom uzorka). Kako je struja koja se šalje istosmjerna (otuda i naziv DC), kroz uzorak se šalje u oba smjera u cilju poništavanja parazitnih otpora koji se javljaju na spoju zlatnih žica i uzorka. Električna otpornost ρ dana je relacijom (4.1):

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (4.1)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka uzorka, a l udaljenost između dva naponska kontakta. Nesigurnost u točnom određivanju ove dvije geometrijske veličine unosi i najveću sistematsku pogrešku u mjerjenje (koje je, u pravilu, oko desetak posto).

B. Mjerenje toplinske vodljivosti

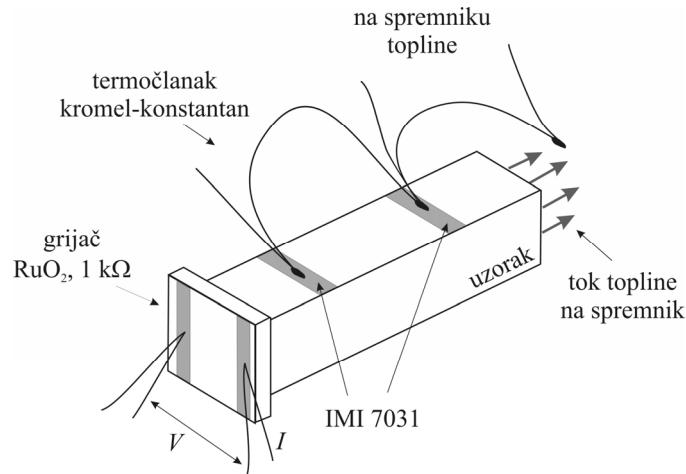
Kada kroz neki materijal protječe toplina, duž njega se stvara temperaturni gradijent; toplinska vodljivost κ je veličina definirana relacijom (4.2):

$$\Phi_Q = \frac{Q}{A} = -\kappa \cdot \nabla T \quad (4.2)$$

gdje je Φ_Q toplinski tok definiran kao omjer toplinske snage Q i površine poprečnog presjeka A kroz kojega toplina prolazi, a ∇T temperaturni gradijent. Za dobro i precizno mjerenje toplinske vodljivosti potrebno je točno poznavanje toplinske snage koja prolazi uzorkom, a koja se određuje ovisno o metodi kojom se toplinska vodljivost mjeri. Kod *poredbene* metode (detaljno opisane izvorima [3, 23]) između izvora topline (grijača) i ispitivanog uzorka nalazi se poredbeni uzorak čije je temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti - poznato. Mjerenjem temperaturnog gradijenta stvorenog protjecanjem topline poredbenim uzorkom može se izračunati toplinska snaga; za nju se prepostavlja da sva s poredbenog prijeđe na ispitivani uzorak.

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

Za dobivanje rezultata ovog rada korišten je uređaju za mjerenje toplinske vodljivosti malih uzoraka, razvijan na Institutu za fiziku u Zagrebu kroz dugi niz godina, a koji koristi apsolutnu metodu određivanja toplinske vodljivosti. Principijelna shema mjerenja (montaže) prikazana je na slici 4.2 [22].



Slika 4.2 - shematski prikaz postava za mjerenje toplinske vodljivosti

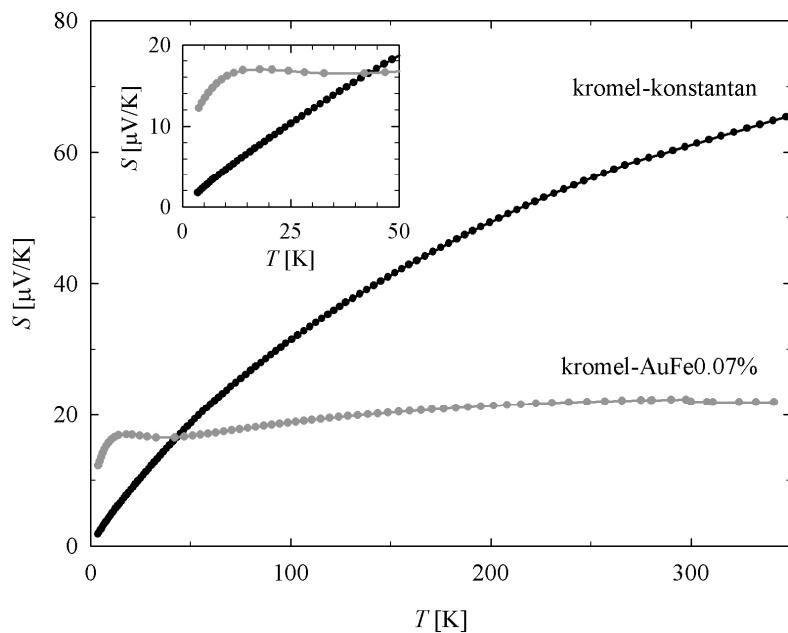
Kao toplinski izvor koristi se grijač-otpornik načinjen od rutenij-oksida RuO_2 (otpora oko $1\text{k}\Omega$ na sobnoj temperaturi) lijepljen na uzorak lakom IMI 7031. Drugi kraj uzorka je lakom IMI 7031 zalijepljen na bakreni toplinski spremnik. Za termometriju uzorka koristi se dvostruki diferencijalni termočlanak kromel-konstantan

(tipa E) promjera žica od $25\mu\text{m}$ i njihove duljine od 10 cm. Kromel je legura načinjena od 90% nikla i 10% kroma, a konstantan legura od 55% bakra i 45% nikla. Dva "tvrda" spojišta termočlanka su lakom IMI 7031 fiksirana na uzorak, a treći na bakreni spremnik topline. Time se, osim temperaturne razlike na uzorku (ΔT), mjeri i razlika temperature između spremnika topline (za kojeg se pretpostavlja da je jednak temperaturi čitavoga kućista) i hladnijeg kraja uzorka, te se time može odrediti i srednja temperatura uzorka T .

U mjerenu je korišten spomenuti termočlanak kromel-konstantan. Osjetljivost termočlanka S definirana je kao omjer razlike potencijala ΔU i razlike temperature ΔT između dva njegova "tvrda" spojišta:

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (4.3)$$

Na slici 4.3 su radi usporedbe prikazane osjetljivosti termočlanaka kromel-konstantan i kromel-AuFe0.07% u ovisnosti o temperaturi:



Slika 4.3 - usporedne osjetljivosti termočlanka u ovisnosti o temperaturi

Iznad 40K osjetljiviji je termočlanak kromel-konstantan; suprotno pak na temperaturi tekućeg helija termočlanak kromel-AuFe0.07% je osjetljiviji oko šest puta. Na temperaturi od oko 8K tipična vrijednost temperaturnog gradijenta duž uzorka je oko 0,3 K; a to odgovara naponu od $1\mu\text{V}$ za termočlanak kromel-konstantan, odnosno $6\mu\text{V}$ u slučaju kromel-AuFe0.07%. Dakle, logično je za mjerena na niskim temperaturama, odabrat osjetljiviji termočlanak.

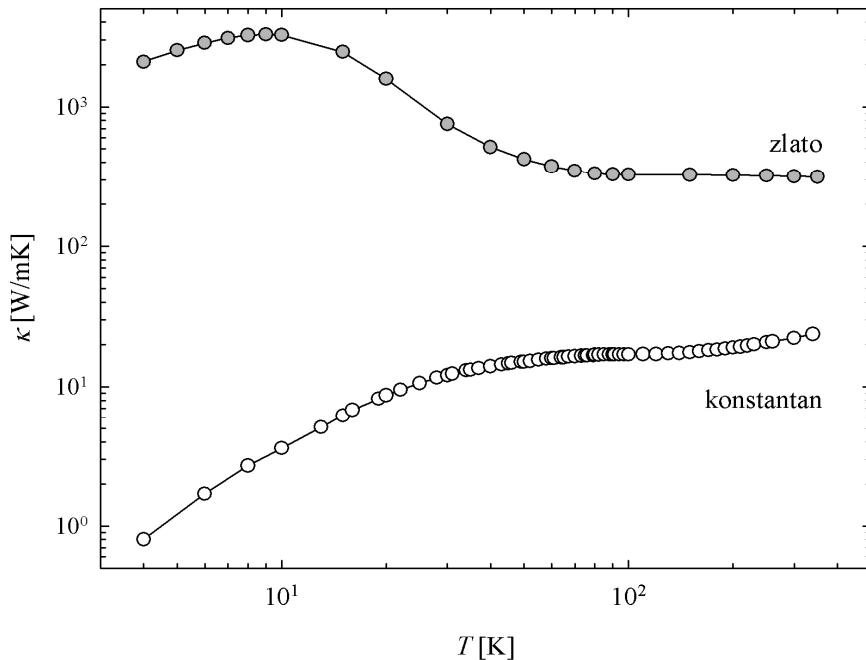
Važno je ispravno procijeniti i odgovarajuće gubitke jer dio topline koja prolazi uzorkom jednim dijelom se gubi i kroz žice termočlanaka.

Pri procjeni gubitaka koristimo jednadžbu (4.2) i dobijemo (4.4):

$$Q_{gubici} = \kappa_{term.} \cdot \frac{A_{term.}}{l_{term.}} \cdot \Delta T \quad (4.4)$$

gdje je $A_{term.}$ površina poprečnog presjeka žice a $l_{term.}$ njena duljina. Tablica 4.1 pokazuje procjenu gubitaka topline preko žica termočlanaka kromel-konstantan i kromel-AuFe0.07% na temperaturama od 10K i 100K. Pretpostavljen je razmak između spojišta termočlanka od otprilike 0,2 K, a promjer žica oko 25 μm .

Račun je izvršen pomoću relacije (4.4), a za duljine žica termočlanaka od 5 i 15 cm i uz pomoć podataka o toplinskoj vodljivosti slika zlata i konstantana sa slike 4.4:



Slika 4.4 - toplinske vodljivosti zlata i konstantana u ovisnosti o temperaturi

konačno dobijemo tražene podatke toplinskih gubitaka:

Tablica 4.1 procjena toplinskih gubitaka na termočlancima

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

Tipične snage koje se stvaraju na grijajuću reda su nekoliko stotina mikrovata. Vrijednosti dane u tablici 4.1 govore da gubici topline u slučaju termočlanka kromel-konstantan su dva do tri reda veličine manje nego kod termočlanka kromel-AuFe0.07%, kod kojega, prema ukupnoj toplini, ti gubici znaju narasti i do desetak posto. To bi se moglo smanjiti korištenjem dužih i tanjih žica, ali treba pri umu imati i skučenost prostora u kojega termočlanci trebaju biti smješteni. Zato je, unatoč većoj osjetljivosti termočlanka kromel-AuFe0.07% na niskim temperaturama (slika 4.3), odabran termočlanak kromel-konstantan s duljinama žica od 10 cm.

Uvezši u obzir sve navedeno logičan izbor je nosač mjernog uzorka kako je shematski dan na slici 4.5. sa svim kontakti su u odličnoj toplinskoj vezi sa spremnikom.

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

$$Q_{rad} = \tilde{\sigma} \cdot E \cdot A_{štita} \cdot (T^4 - T_{štita}^4) \quad (4.5)$$

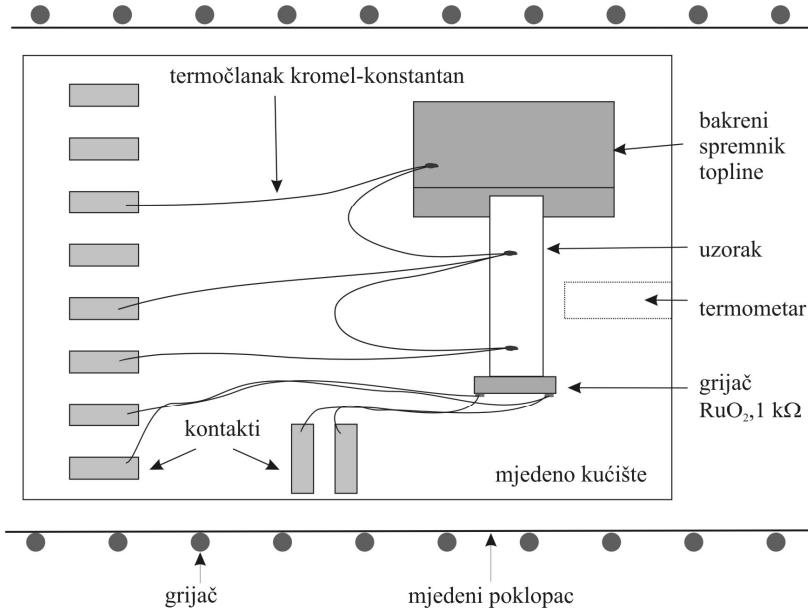
gdje je $A_{štita}$ površina štita, E efektivna emisivnost, T temperatura, $T_{štita}$ temperatura štita, a $\tilde{\sigma} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ je Stefan-Boltzmanova konstanta.

Svaka ozbiljna analiza mjerjenja 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 prema [24] dana relacijom (4.6):

$$E = \frac{\varepsilon_{štita} \cdot \varepsilon_{uzorak}}{\varepsilon_{uzorak} + \frac{A_{štita}}{A_{uzorak}} \cdot (1 - \varepsilon_{uzorak}) \varepsilon_{štita}} \quad (4.6)$$

gdje su $\varepsilon_{štita}$ i ε_{uzorak} emisivnost štita i uzorka, a $A_{štita}$ i A_{uzorak} jesu njima korespondirajuće površine.



Slika 4.5 - razmještaj eksperimentalnog postava na toplinskom spremniku

Prema Drudeu, ε_{uzorak} možemo izraziti relacijom (4.7):

$$\varepsilon_{uzorak} = 365 \cdot \sqrt{\frac{\rho_{uzorak}}{\lambda_m}} \quad (4.7)$$

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

Za električnu otpornost reda $50 \mu\Omega\text{m}$, emisivnost uzorka po Drudeu je reda 0,8. Za emisivnost mjeri, od kojega je načinjen štit, postoje različiti podaci i poprima vrijednosti između 0,04 i 0,6 [25]. Tipične vrijednosti opseg i duljine uzorka su između 2 i 3 mm, pa je A_{uz} tipično između 5 i 10 mm^2 . Opseg štita se može procijeniti na 50 mm, a njegova duljina na 20 mm; dakle, $S_{štita}$ je reda 1000 mm^2 . Uvrštavanjem gornjih vrijednosti u jednadžbu (4.6) dobije se efektivna emisivnost reda 0,03. Na temperaturi kućišta (odnosno štita $T_{štita}$) od 300K srednja temperatura uzorka T_{uz} je 300,1 K.

Na temelju ovih vrijednosti i jednadžbe (4.5) snaga zračenja, Q_{rad} , na 300 K procijenjena je između 10 i $20 \mu\text{W}$. Tipična snaga grijaca 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 (jednadžba (4.5)) te se može zaključiti da su gubici toplinske snage zbog zračenja praktički zanemarivi.

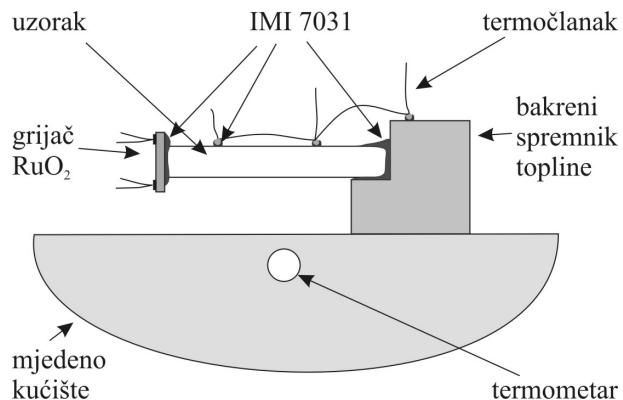
No ipak, ako pretpostavimo suprotno tj. da gornja procjena nije valjana, te napravimo dva mjerena na npr. 300 K i to u režimu grijanja kad vjerujemo da je štit topliji od spremnika ("vučemo" sistem prema višim temperaturama) i u režimu hlađenja kad je štit nešto hladniji od spremnika uz iste geometrijske uvjete možemo razlučiti "pogreške" koje dolaze radi "problema" kondukcije radijacijom, bilo da uzorak bude "pumpan" toplinom toplijeg štita ili da štit kao hladniji odvodi toplinski tok s uzorka.

Takav eksperiment pokazuje da nema opaženih razlika i prema tome zaključujemo da temperaturna stabilizacija i samo vođenje eksperimenta su doista korektno izvedeni te da su problemi u vezi s zračenjem - zanemarivi.

Uz kondukciju (vođenjem žicama termočlanka) i radijaciju (zračenje), konvekcija plinom koji okružuje uzorak je još jedan izvor gubitaka u toplinskom toku kroz uzorak. Zbog toga je potrebno održavati tlak u okolini uzorka što je moguće nižim, a to se postiže pumpanjem.

Testovi pokazuju da pri tlakovima manjima od $5 \cdot 10^{-6}$ mbara (tlakomjer je smješten na vrhu turbine crpke) gubici konvekcijskim vođenjem okolnim plinom postaju zanemarivi. Međutim, manji tlak znači i manje efikasno hlađenje prostora s uzorkom uporabom kriogenih tekućina.

Na slici 4.6 je shematski prikazan bokocrt vrha nosača uzorka sa slike 4.5. Uzorak je jednim svojim krajem lakov IMI 7031 zalijepljen na bakreni spremnik topline; i grijач uzorka (RuO_2) i termočlanci su na njega zalijepljeni na isti način. U mjedenom kućištu se nalazi termometar željezo-rodij radi mogućnosti očitanja absolutne temperature toplinskog spremnika.



Slika 4.6 - bokocrt nosača prikazanog na slici 4.5

Naročita pozornost usmjerenja je na izvedbu temperaturne stabilizacije sistema mjerjenja 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 mjernog postava stabilizira se proporcionalno-integracijsko-derivacijskim (PID) algoritmom kojim se snaga P_{grijac} kroz grijac vrha nosača (prikazanog na slici 4.5) računa empirijskom formulom (4.8):

$$P_{grijac} = P \cdot \left[(T_0 - T) + I \cdot \int (T_0 - T) dt + D \cdot \frac{d}{dt} \cdot (T_0 - T) \right] \quad (4.8)$$

T_0 označava željenu temperaturu sustava, a T trenutnu temperaturu sustava. Konstante P , I i D ovise o priličnom broju parametara (mase sustava, specifičnog toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti, tlaka rezidualnih plinova, ...) te je najsretnije iste odrediti empirijski i promatrati stabilizaciju sustava u vremenu. Ukoliko je povratna veza sustav (grijan grijacem) \Leftrightarrow hladna okolina (hlađena utekućenim plinom) prevelika - sustav oscilira, ukoliko je preslaba - sustav se stabilizira na nižoj temperaturi od željene.

Cjeli sustav je smješten u međuprostor koji se ispumpava rotacijskom crpkom i u kojeg se, po potrebi, upušta plinoviti helij kao izmjenjivač topline (slika 4.7), čime se pospješuje hlađenje.

Kad se sustav ohladi na približno 70 K počinje se s transferom tekućeg helija kao krio-tekućine. U već spominjani međuprostor dodaje se plinovit helij (reda desetak cm³) i cijeli se sustav ohladi na približno 7,5K kroz 1-1,5 sat.

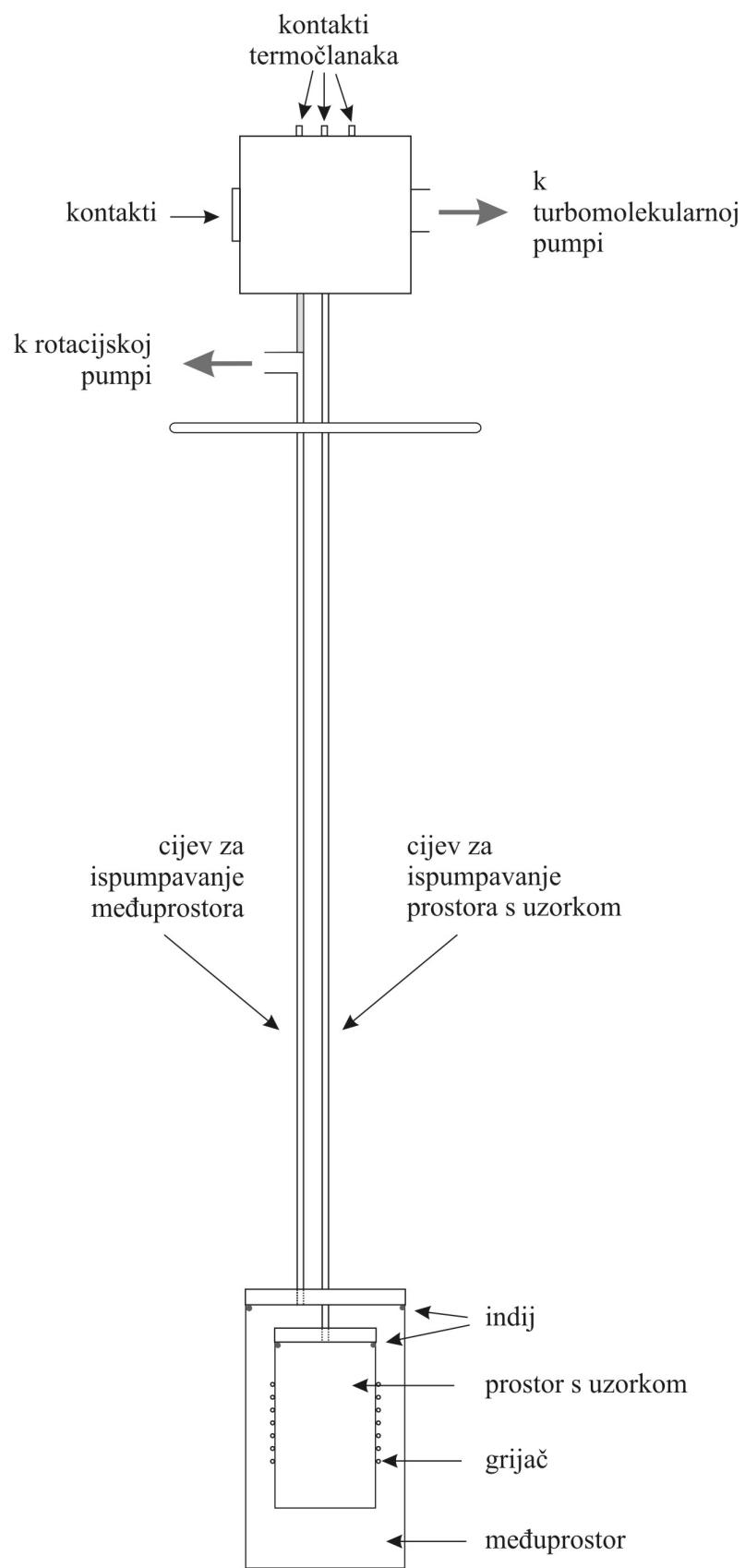
Nakon dostignute najniže temperature koja je određena konstrukcijom nosača odnosno toplinskim kontaktom (izolacijom) sa sobnom temperaturom dobivaju se uvjeti za vršenje mjerena na niskim temperaturama.

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

Kompletno praćenje stanja sustava mjerena vrši se kompjutorskim akvizicijom podataka s instrumenata koji mjerene veličine pretvaraju u napone (ili baš mjere napone) pa analogno/digitalnom pretvorbom mjerenu veličinu pretvaraju u digitalni zapis.

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

Slika 4.7. prikazuje konstrukciju nosača i komora. Može se uočiti da su brtvljena izvedena u metal-metal varijanti (indijem) što omogućava vrlo sigurno brtvljenje i pouzdan rad u širokom temperaturnom opsegu.



Slika 4.7 konstrukcija nosača uzorka i pripadajućih komora

V. ELEKTRIČNI I TOPLINSKI TRANSPORT – TEORIJSKI UVOD

A. Elektronski transport naboja i topline

U kristalnim strukturama elektroni svojim prolaskom kroz strukturu nose i naboj i toplinu. Opis transporta naboja i topline vršimo definiranjem vektora struje naboja \mathbf{j} i toplinske struje \mathbf{j}^q . U formalizmu relaksacijskih vremena možemo te struje pisati kao [9]:

$$\mathbf{j} = \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (5.1)$$

$$\mathbf{j}^q = \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int (E_n(\mathbf{k}) - \mu) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (5.2)$$

gdje n označava vrpcu, \mathbf{k} valni vektor, \mathbf{v} brzinu elektrona, a $g_n(\mathbf{k})$ je neravnotežna funkcija raspodjele elektronskih stanja koja se u poluklasičnoj aproksimaciji može napisati (5.3):

$$g_n(\mathbf{k}) = f_{FD}(\mathbf{k}) + \tau(\mathbf{k}) \cdot \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{F}} \right) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left(-e\mathbf{F} + \frac{E(\mathbf{k}) - \mu}{T} \cdot (-\nabla T) \right) \quad (5.3)$$

U izrazu (5.3) f_{FD} označava Fermi-Diracovu funkciju raspodjele, $\tau(\mathbf{k})$ vrijeme koje elektron proveđe između dva sudara, $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ brzinu elektrona, μ kemijski potencijal, a normalizirano električno polje \mathbf{F} definirano je zbrojem električnog polja \mathbf{E} i gradijenta kemijskog potencijala μ :

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{1}{e} \nabla \mu \quad (5.4)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= L^{11} \mathbf{F} + L^{12} (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q &= L^{21} \mathbf{F} + L^{22} (-\nabla T) \end{aligned} \quad (5.5)$$

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

Koeficijenti L^{ij} koji povezuju struje (5.5) s normaliziranim poljem i temperaturnim gradijentom dani su izrazom (5.6):

$$\begin{aligned}
L^{11} &= \mathbf{L}^{(0)} \\
L^{21} &= T \cdot L^{12} = -\frac{1}{e} \cdot \mathbf{L}^{(1)} \\
L^{22} &= \frac{1}{e^2 T} \cdot \mathbf{L}^{(0)}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

s definicijom $\mathbf{L}^{(\alpha)}$ kao u (5.7):

$$\mathbf{L}^{(\alpha)} = e^2 \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) (E_n(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha g_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \tag{5.7}$$

Koeficijentima L^{ij} definiramo električnu vodljivost σ , termoelektričnu struju S i elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti κ_{el} . Ako u promatranom sustavu nema temperaturnog gradijenta ∇T i gradijenta kemijskog potencijala $\nabla \mu$, iz prve relacije (5.5) proizlazi $\mathbf{j} = \mathbf{L}^{11} \cdot \mathbf{E}$, te prema tome identificiramo \mathbf{L}^{11} kao električnu vodljivost σ . Kad se uspostavi gradijent temperature ∇T nad promatranim sustavom, uz uvjet da nema protjecanja električne struje i promjene kemijskog potencijala ($\mathbf{j} = 0$ i $\nabla \mu = 0$), iz prije spomenute relacije dobivamo:

$$\mathbf{E} = \frac{L^{12}}{L^{11}} \cdot \nabla T = def. = S \cdot \nabla T \tag{5.8}$$

i vidimo da je $S = L^{12}/L^{22}$ - definicija termostruje. Sa druge pak strane, za \mathbf{j}^q iz (5.5) uz uvjete $\mathbf{j} = 0$ i $\nabla \mu = 0$ dobivamo:

$$\mathbf{j}^q = \left(L^{22} - \frac{L^{12} \cdot L^{21}}{L^{11}} \right) \cdot (-\nabla T) = def. = \kappa_{el} \cdot (-\nabla T) \tag{5.9}$$

Drugi pribrojnik u zagradi (5.9) je puno manji od prvog radi množitelja koji je proporcionalan s $(k_B T/E_F)^2$ te se prema prvom članu može zanemariti. Za koeficijent L^{22} se Somerfeldovim razvojem može pokazati da vrijedi:

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

Usporedbom (5.9) i (5.10), uz zanemarivanje drugog pribrojnika, dobivamo Wiedemann-Franzov zakon koji povezuje električnu i toplinsku vodljivost elektrona:

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} \cdot T \sigma \tag{5.11}$$

Konstantu linearne veze nazivamo Lorentzovim brojem L_0 :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}/\Omega\text{K}^2 \quad (5.12)$$

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

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

$$\kappa_{el} = L_{eff.} \cdot T\sigma \quad (5.13)$$

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

B. Toplinska vodljivost rešetke

Dominantni kanal toplinske vodljivosti rešetke je titranje samih atoma u rešetki (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 istu možemo pisati:

$$\mathbf{Q} = \sum_{n,\mathbf{q}} f_n(\mathbf{q}) \cdot \hbar\omega_n(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{q}) \quad (5.14)$$

gdje je $f_n(\mathbf{q})$ neravnotežna funkcija raspodjele fonona, $\hbar\omega_n(\mathbf{q})$ energija fonona, a $\mathbf{v}_n(\mathbf{q})$ odgovarajuća fononska brzina. Izraz (5.14) možemo svesti na jednostavniji oblik pomoću Boltzmannove jednadžbe i aproksimacije vremena relaksacije. Boltzmanov uvjet prepostavlja da se promjena neravnotežne funkcije raspodjele u vremenu radi raspršenja čestica kompenzira njihovim strujanjem, ili:

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t} \right)_{struja} + \left(\frac{\partial f_n}{\partial t} \right)_{rasp} = 0 \quad (5.15)$$

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

$$\left(\frac{\partial f_n}{\partial t} \right)_{rasp} = \frac{f_{BE} - f_n}{\tau} \quad (5.16)$$

Kako je fononska toplinska vodljivost dana s:

$$\mathbf{Q} = -\kappa_{fon} \cdot \nabla T \quad (5.17)$$

dobivamo:

$$\kappa_{fon} = \frac{1}{3} \sum_{n,q} \hbar \omega_n(\mathbf{q}) \cdot (v_{||n}^{\parallel}(\mathbf{q}))^2 \tau_n(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial f_{BE}}{\partial T} \right) \quad (5.18)$$

gdje $v_{||n}^{\parallel}$ predstavlja brzinu fonona u smjeru temperaturnog gradijenta. Zbrajanje po valnim vektorima \mathbf{q} možemo zamijeniti integralom po frekvencijama ω , čime izraz (5.18) postaje:

$$\kappa_{fon} = \frac{1}{3} \sum_n \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega_n(\mathbf{q}) \cdot (v_{||n}^{\parallel}(\mathbf{q}))^2 \tau_n(\mathbf{q}) g(\omega_n(\mathbf{q})) \left(\frac{\partial f_{BE}}{\partial T} \right) d\omega_n \quad (5.19)$$

gdje $g(\omega_n(\mathbf{q}))$ predstavlja funkciju gustoće fononskih stanja. Ako iskoristimo Debyev 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 (5.19) reduciramo na:

$$\kappa_{fon} = \frac{k_B}{2\pi^2 \bar{v}} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta/T} \tau(x) \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.20)$$

U izrazu (5.20) x ima ulogu bezdimenzionalnog parametra $x = \hbar \omega / k_B T$, a Θ je Debyeva temperatura. Relaksacijsko vrijeme $\tau(x)$ u sebi sadrži informacije o fononskim procesima raspršenja i ima značenje vremena između dva raspršenja fonona. Ako se radi o međusobno nezavisnim procesima raspršenja karakteriziranih s različitim $\tau_i(x)$, ukupno vrijeme relaksacije $\tau(x)$ može se izračunati primjenom Matthiessenovog pravila (5.21):

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (5.21)$$

Kako Debyevim modelom možemo definirati i specifični toplinski kapacitet fonona C_{fon} prepisujemo (5.20) s uključenim C_{fon} :

$$\kappa_{fon} = \frac{\bar{v}^2}{3} \int_0^{\Theta/T} \tau(x) \cdot C_{fon}(x) dx = \frac{\bar{v}}{3} \int_0^{\Theta/T} l(x) \cdot C_{fon}(x) dx \quad (5.22)$$

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

Uobičajeno je promatrati ovisnost o temperaturi u dvije karakteristične granice: $T \gg \theta$ i $T \ll \theta$, te podimo u analizi prvo od "visokotemperaturne granice". Na temperaturama koje su puno veće od karakteristične Debyeve temperature ($T \gg \theta$) funkcija raspodjele se pojednostavljuje i glasi:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (5.23)$$

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

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

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}'_1 + \mathbf{q}'_2 + \mathbf{Q} \quad (5.24)$$

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

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}}} \approx e^{-\frac{\Theta}{T}} \quad (5.23a)$$

Rezultat (5.23a) vodi na $\tau \propto e^{-\frac{\Theta}{T}}$ što daje za toplinsku vodljivost $\kappa_{fon} \propto e^{\frac{\Theta}{T}}$. Rigoroznije provedenim računom za toplinsku vodljivost u spomenutom režimu ($T \ll \theta$) može se pokazati da vrijedi [26]:

$$\kappa_{fon} \propto \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 e^{\frac{\Theta}{\alpha T}} \quad (5.25)$$

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

Iz (5.23a) se može vidjeti da se daljim snižavanjem temperature smanjuje i broj fonona. Njihov slobodni put se povećava, broj Umklapp procesa se smanjuje i isti prestaju na niskim temperaturama biti dominantni.

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

$$\tau_{Cas} = \frac{l}{\bar{v}} \quad (5.26)$$

Ako (5.26) uvrstimo u Debyev model toplinske vodljivosti (5.20) dobijemo za toplinsku vodljivost rešetke u Casimirovoj granici proporcionalnost s T^3 [24]:

$$\kappa_{Cas} = \frac{2}{15} \frac{k_B^4 \pi^2}{\hbar^3} \frac{l}{\bar{v}^2} T^3 \quad (5.27)$$

Također na ovom mjestu treba spomenuti i druge (d)efekte koji mogu dodatno raspršiti fonone. Takav mehanizam koji će i u ovom radu biti 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 (5.28) [26]:

$$\tau_{sf}^{-1} = \frac{7}{10} \cdot \frac{a^2}{\bar{v}} \cdot \gamma^2 \omega^2 N_s \quad (5.28)$$

gdje a definira konstantu rešetke, γ Grünenov parametar [9], a N_s linearu gustoću defekata slaganja.

C. Električni transport karakterističan za lokalizirana elektronska stanja

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

Kod ikozaedarske strukture (vidjeti poglavlje II.C.) koja je organizirana kao hijerarhijski PMI omogućeno je razmjerno jednostavno zaključivanje o karakteru elektronskih stanja koji prate takvu strukturu. Potencijal atoma u PMI na elektrone djeluje kao potencijalna jama s "dubinom" obrnuto proporcionalnom kvadratu njene širine a ($E \propto 1/a^2$). Obzirom da susjedni koraci u struktturnom uvećavanju jesu skalirani s τ^3 , odgovarajući a jame raste upravo s τ^3 što povećava volumen jame za τ^9 a dubinu smanjuje τ^6 puta. Slijedom toga, broj energetskih stanja za svaki korak struktturnog uvećavanja u jednom PMI jednak je, pa se prema tome može zaključiti da se gustoća

elektronskih stanja po PMI smanjuje za τ^9 svakim uvećanjem strukture. Iz ovog zaključujemo da su elektroni lokalizirani unutar jednog PMI te se njihov broj smanjuje za τ^9 svakim uvećanjem strukture. Ako problem prebacimo u sferne koordinate i iskoristimo činjenicu da gustoća elektronskih stanja korakom uvećanja za τ^3 opada s faktorom koji je proporcionalan s τ^9 dobivamo (ψ -valna funkcija elektronskog stanja):

$$\tau^{-9} \cdot (4\pi r^2 |\psi(r)|^2) = 4\pi (\tau^3 \cdot r)^2 |\psi(\tau^3 \cdot r)|^2 \quad (5.29)$$

odnosno:

$$\psi(r) \propto \frac{1}{r^{5/2}} \quad (5.30)$$

Prema tome, lokalizacija elektronskih stanja može voditi na ponašanja već od ranije poznata kao Mottova vodljivost zamijećena kod amorfnih struktura. Do vođenja dolazi kad integral preklapanja elektronskih valnih funkcija lokaliziranih na različitim mjestima nije nula. Za električnu vodljivost σ Mottova tipa može se pokazati da je proporcionalna $\exp(-T_0/T)^{1/4}$ [27].

Za PMI se može pokazati da (5.30) vodi daljim razmatranjem na otpornost koja se može zapisati [23]:

$$\rho(T) \propto T^{-1/2} \quad (5.31)$$

Ono što je važno istaknuti jest da efekti lokalizacije, bilo Mottova načina vođenja kod amorfnih struktura, bilo vođenja u hijerarhijski uređenim materijalima promoviraju tzv. NTC ponašanje otpornosti $\rho(T)$ (eng. *negative temperature coefficient*) gdje je $(\delta\rho(T)/\delta T < 0)$. Na ovom mjestu samo podsjećamo da "klasična" metalna otpornost promovira PTC ponašanje, tj. $(\delta\rho(T)/\delta T > 0)$.

D. Toplinski transport lokaliziranih titračnih modova

Transport topline kroz materijale koji su predmet studije detaljno ćemo prezentirati u poglavljju VI. Naime, ono što se očekuje jest da priroda prije opaženih lokaliziranih titračnih modova hijerarhijski uređene strukture kao i lokaliziranih titračnih modova amorfnih struktura znatnije modificiraju ponašanje toplinske vodljivosti.

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

Primjećeno je da amorfni materijali, kao i kvazikristali [28-30], posjeduju znatnije povećanje u toplinskoj vodljivosti na temperaturama iznad 100 K a radi doprinosa lokaliziranih stanja titranja koja preskaču s jednog na

drugo mjesto (eng. *hopping*) otvarajući takvom svojom komunikacijom kroz materijal novi kanal vođenja topline.

Doprinos fraktona toplinskoj vodljivosti proporcionalan je temperaturi i eksperimentalno potvrđen [36]. S druge pak strane, u kvazikristalnih struktura doprinos lokaliziranih titračnih stanja vođenju topline (prema teorijskim razmatranjima) proporcionalan je s $T^{l.5}$ [28].

Promotrimo toplinsku vodljivost općenitog lokaliziranog titranja. Iz osnovne relacije za toplinsku vodljivost:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau \quad (5.32)$$

uz standardnu supsticiju:

$$v = l/\tau \quad (5.33)$$

prelazi u:

$$\kappa_{hopp} = \frac{1}{3} C_{hopp} \lambda^2 \tau_{hopp}^{-1} \quad (5.34)$$

gdje je κ_{hopp} doprinos toplinskoj vodljivosti lokaliziranog titranja, C_{hopp} je specifični toplinski kapacitet lokaliziranog titranja, l je udaljenost koju "preskoči" lokalizirano titranje, a $1/\tau_{hopp}$ je frekvencija preskakivanja.

Dva "čvora" rešetke koja mogu izvoditi lokalizirano titranje međusobno su udaljena. Potencijalna barijera prijeći 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 (5.35) [28]:

$$\tau_{hopp}^{-1} = |\psi(l)|^2 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (5.35)$$

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 pribлизно konstantan jer na temperaturama kad zapažamo "otvaranje" novog kanala vođenja (a to je iznad 100 K i u amorfnim i u kvazikristalnim strukturama) već vrijedi Dulong-Petitov režim ($k_B T > \hbar \omega_{ph}$). U slučaju lokaliziranih titranja možemo pretpostaviti da je početno i konačno stanje identično pa prema tome ta stanja ne doprinose toplinskom kapacitetu.

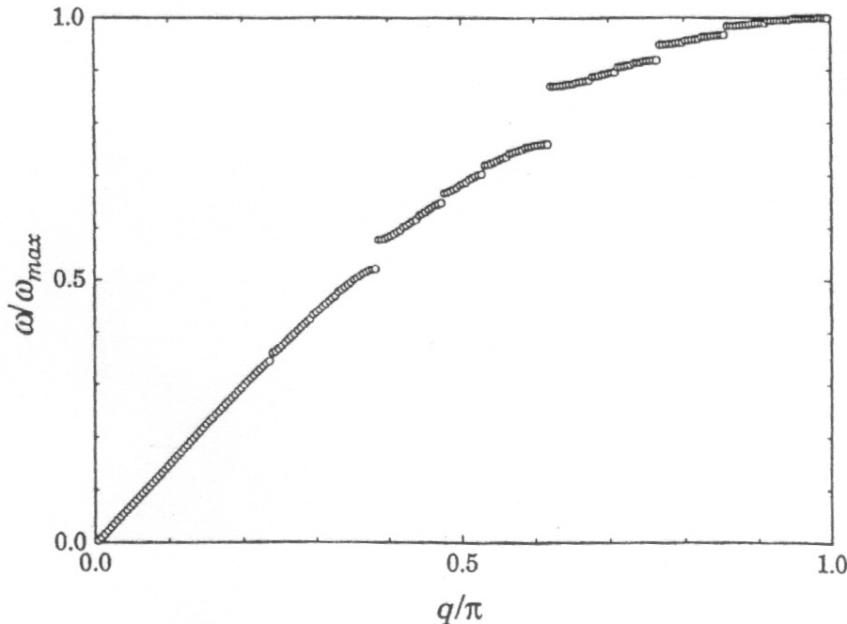
Kombinacijom (5.34) i (5.35) uz prepostavku efektivnog l koji ne ovisi o temperaturi možemo pisati:

$$\kappa_{hop} = \kappa_{\max} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad (5.36)$$

gdje E_0 u sebi kumulira sve statistički moguće prijelaze. Kao što ćemo vidjeti, izraz (5.36) prilično dobro opisuje kanal vođenja uzrokovani propagacijom lokaliziranih titračnih pobudjenja kroz rešetku na cijelom temperaturnom području. Također treba primijetiti da se kanal vođenja definiran s (5.36) saturira porastom temperature.

E. Modificirani Umklapp procesi u kvazikristalnim strukturama

U slučaju kvazikristalnih struktura napravljene su teorijske studije [31] koje polaze od prepostavki da je disperzivna relacija kvazikristala ispunjena energetskim procijepima različitih širina - slika 5.1.



Slika 5.1 - disperzivna relacija za Fibonaccijev lanac [31]

Kada se valni vektor raspršenog fonona nađe u blizini procijepa, fonon biva raspršen unazad. Kod takve vrste raspršenja bitni su samo procijepi s većom širinom; oni se nalaze na valnim vektorima q_n koji se u ikozaedarskim kvazikristalima skaliraju s τ^{-3n} (to je posljedica strukturnog skaliranja s τ^{3n} ; kod Fibonaccijevog lanca vektori q_n se skaliraju s τ^{-n} jer je Fibonaccijev lanac topološki invarijantan na faktor skaliranja τ).

Vjerojatnost strukturnog raspršenja fonona - modificiranog *Umklapp* procesa (dalje u tekstu MU-proces) proporcionalna je s ω . Frekvancija pojave takvog procesa raspršenja dana je umnoškom udarnog presjeka trofononskog procesa s vjerojatnosti raspršenja što vodi na relaciju (5.37) [31]:

$$\tau_{mu}^{-1} \propto \omega^2 T^4 \quad (5.37)$$

Može se pokazati uvrštavanjem (5.37) u (5.20) (Debyev model) da toplinska vodljivost pokazuje temperaturnu ovisnost s $1/T^3$.

F. Fenomenološki pristup određivanju oblika relaksacijskih vremena raspršenja fonona

Kod kvazikristala kao i kod amorfnih materijala pojmovi "struktura" i "rešetke" treba shvatiti uvjetno. Kod određenih tipova kvazikristala MU-procesi združeni s procesima raspršenja na defektima dobro opisuju utjecaj fonon-fonon međudjelovanja na vođenje topline.

No, u kompleksnim materijalima za koje su egzaktni računi teško provedivi, nađemo je da ponašanje $1/T^3$ prebrzo "trne" u usporedbi s podacima mjerjenja. Tako neki autori [32] nalaze da fononske procese vođenja (prema Debyevom) modelu najbolje opisuju fenomenološkim *Umklapp* procesom (dalje u tekstu FU-proces) čije relaksacijsko vrijeme možemo pisati (5.38):

$$\tau_{fu}^{-1} \propto \omega^3 T \quad (5.38)$$

a uz uvođenje bezdimenzionalnog parametra $x = \hbar\omega/k_B T$ izraz (5.38) prelazi u (5.39):

$$\tau_{fu}^{-1} \propto x^3 T^4 \quad (5.39)$$

Za razliku od (5.37) što rezultira ponašanjem toplinske vodljivosti s T^{-3} , relacija (5.39) uvrštena u (5.20) daje za ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi - $1/T$.

Zaključeno je [33] da obzirom da račun ne uključuje disperziju fononskog spektra, za očekivati je da eksponent frekvencijske ovisnosti u relaciji (5.39) bude u realnim sustavima manji od 3.

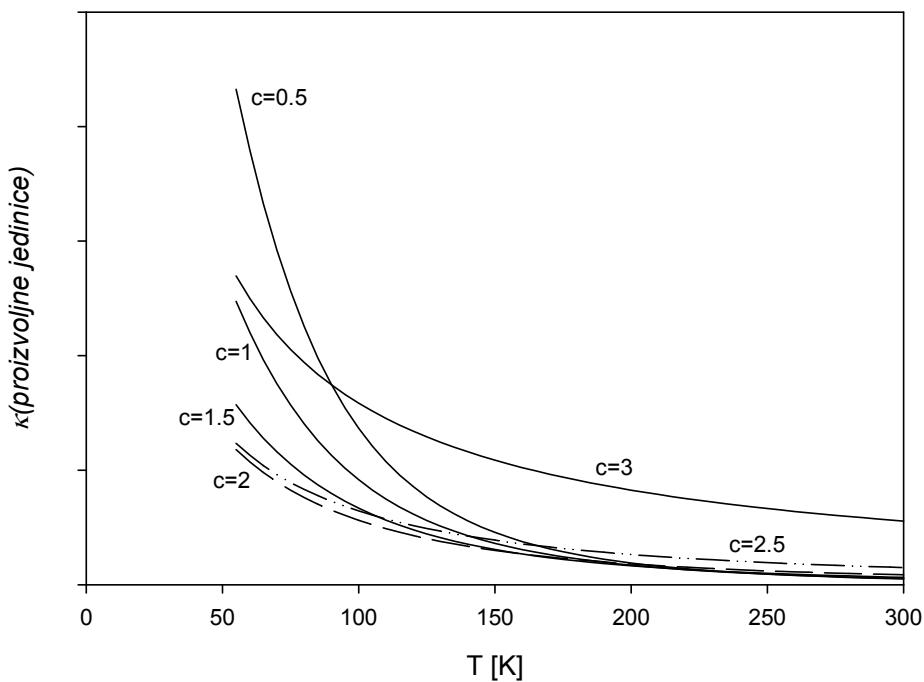
Ovaj rad slijedi taj pristup. Naime, pretpostavka ovog rada je mogućnost dobrog prikaza FU procesa slijedećim izrazom za relaksacijska vremena (5.40):

$$\tau_{fu}^{-1} \propto x^c T^4 \quad (5.40)$$

gdje je veličina c eksponent za koji očekujemo da vrijedi: $c < 3$.

Interesantno je pogledati rezultate računa Debyeva modela (5.20) s relaksacijskim vremenom definiranim kao u (5.40) za različite vrijednosti parametra c .

Račun je proveden na skupu vrijednosti $c \in \{0,5; 1; 1,5; 2; 2,5, 3\}$, uz sve konstante koje prethode integralu izjednačene s jedinicom te uz θ - Debyevu temperaturu od 400 K u izrazu (5.20). Rezultati računa dani su na slici 5.2:



Slika 5.2 -toplinska vodljivost uz fenomenološki Umklapp s promjenjivim "c" parametrom

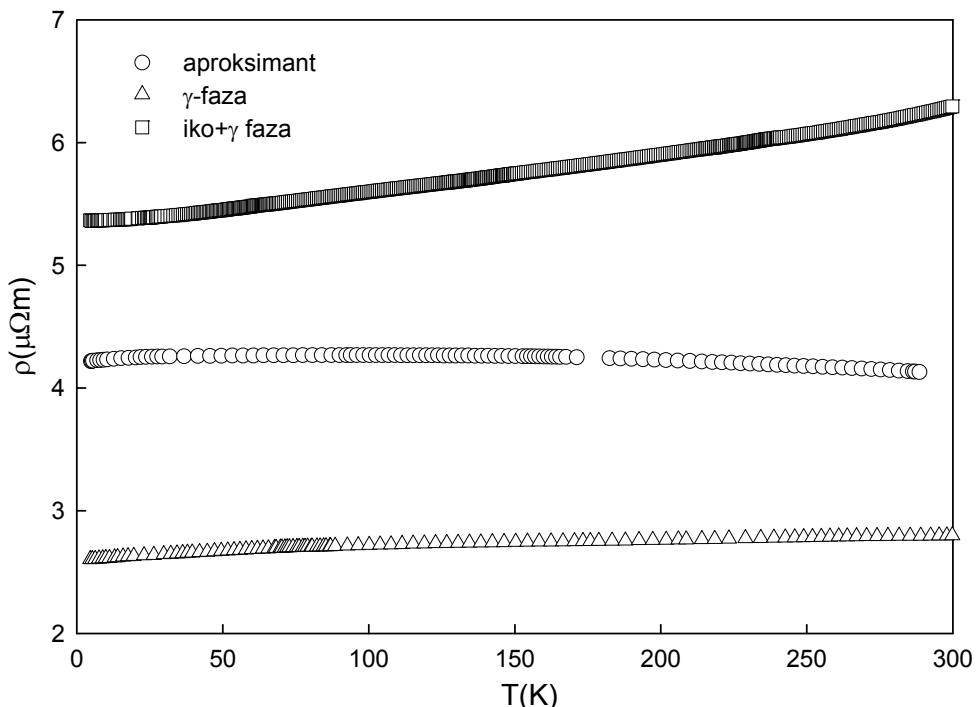
Vidljivo je da vrijednosti za parametar c između 1,5 i 3 gotovo da ne uzrokuju kvalitativne razlike u toplinskome vođenju za $T > 100$ K osim što je potrebno faktore proporcionalnosti skalirati odgovarajućim multiplikacijskim parametrom. Razlika postaje značajna tek u niskotemperaturnom području.

Analize u poglavlju VI pokazat će prihvatljivost ovakvog fenomenološkog načina određivanja fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti. No, treba istaknuti problem nemogućnosti jednostavnog povezivanja konstanti koje odredimo postupkom prilagodbe rezultatima mjeranja s drugim (npr. strukturnim) parametrima mjerenih sustava.

VI. REZULTATI MJERENJA I ANALIZA

A. Električna otpornost

Rezultate mjerena električnog otpora koristimo za analizu toplinske vodljivosti pri postupku određivanja elektronskog doprinosa vođenju topline. Električni otpor triju uzoraka mјeren je uobičajenom DC tehnikom na način izložen u eksperimentalnom dijelu (poglavlje IV.A). Mјereni uzorci pokazuju gotovo konstantnu otpornost s promjenom temperature, posebice se to odnosi na uzorke γ -faze i uzorke iko.+ γ faze. Slika 6.1 detaljno prikazuje rezultate mjerena.



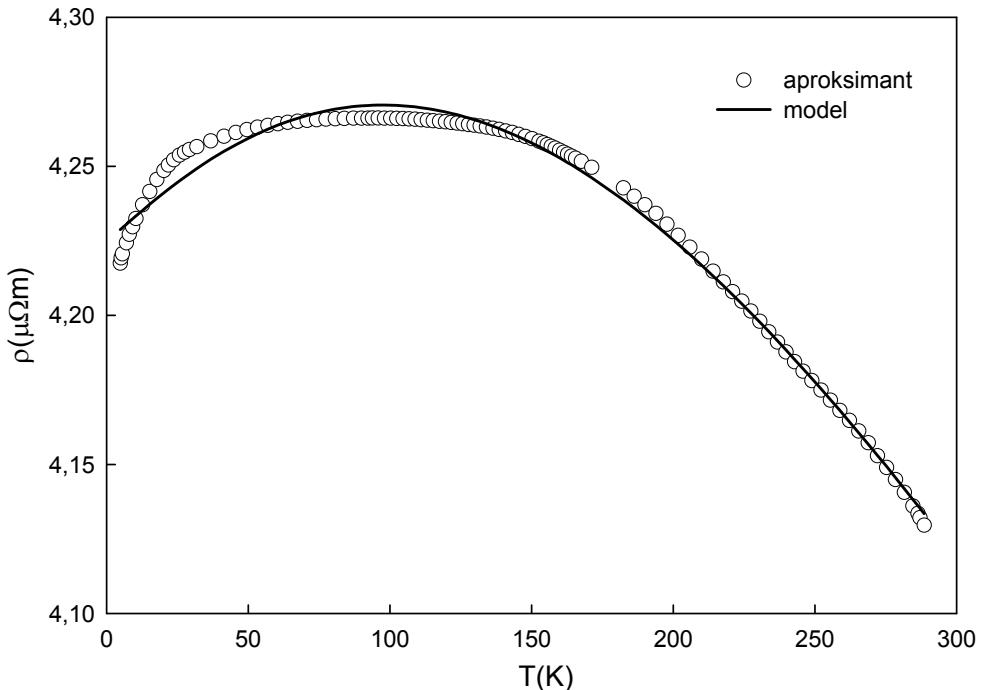
Slika 6.1 - rezultati mjerena otpornosti uzorka u ovisnosti o temperaturi

Na prvi pogled uočavamo dvije različite klase ponašanja; PTC ($\delta\rho(T)/\delta T>0$) za uzorke γ -faze i iko.+ γ faze i NTC ($\delta\rho(T)/\delta T<0$) ponašanje za aproksimant.

Kako je pokazano u više radova ranije [npr. 30], analiza ovisnosti električnog otpora o temperaturi predstavlja vrlo složen problem. U ovom radu služit ćemo se fenomenološkim modelima kojima nije cilj dati točnu sliku mehanizma raspršenja koji utječe na električni transport u kvazikristalima već po prilici kvalitativno opisati i razumjeti opažene vrijednosti.

A.1 Električna otpornost aproksimanta

Za analizu $\rho(T)$ uzorka kojeg nazivamo aproksimant (slika 6.2) važno je uočiti da posjeduje maksimum električne otpornosti na otprilike 100K. Slika 6.2 prikazuje i vrijednosti primijenjenog teorijskog modela.



Slika 6.2 - mjerena otpornost za aproksimant i prilagodba modelom kvantne interferencije

Iz ranije napravljenih magnetskih mjerena (poglavlje III.C) zapaženo je da oko 0,01% svih Cr i Fe atoma u aproksimantu ima magnetski moment različit od nula. Taj podatak zajedno s opaženim maksimumom u podacima mjerene otpornosti vodio je na zaključak da bi fenomenološki model Korringa i Gerritsena [34] (u daljem tekstu KG-model) mogao dobro opisivati temperaturno ponašanje otpornosti kod aproksimanta. Naime, pretpostavljeni KG model fenomenološki opisuje postojanje maksimuma u krivuljama električne otpornosti kristalnih metalnih slitina plemenitih metala koje u sebi sadrže rijetko raspoređene primjese magnetskih prijelaznih metala (mangan, željezo). Rezultati prilagodbe nisu bili uspješni. Pokušaj reproduciranja opaženog maksimuma uvjetovao je velika odstupanja i drugačiju zakrivljenosti funkcije prilagodbe u području temperatura nakon maksimuma, dakle za $T > 100$ K. Vjerojatni razlog neuspjeha prilagodbe treba tražiti u činjenici da KG model pretpostavlja periodičnost rešetke. U ovom uzorku s dvije faze to nije slučaj.

Drugi model koji smo pokušali primijeniti jest model kvantne interferencije [35,36] (u daljem tekstu KI-model) razvijen posebno za amorfne strukture. Pod kvantnom interferencijom podrazumijevaju se dva različita efekta, koji mijenjaju bilo elektronsku difuzivnost (učinci slabe lokalizacije) bilo gustoću elektronskih stanja na

Fermijevom nivou (međudjelovanje elektron-elektron). Pod pojmom slabe lokalizacije podrazumijevaju se mnogobrojna slučajna elastična raspršenja elektrona koja mogu dovesti do toga da njihova putanja postane zatvorenom petljom. Time je vjerojatnost povratka elektrona na početni položaj veća nego kod slučajnog hoda; i elektron se ponaša kao da je (slabo) lokaliziran. Da bi učinci slabe lokalizacije bili vidljivi, elektronska raspršenja moraju biti elastična jer ih termičke fluktuacije ili neki drugi neelastični procesi elektronskog raspršenja uništavaju. U neuređenim sustavima je, zbog slučajnih fluktuacija u gustoći iona, Coulombovsko međudjelovanje elektron-elektron manje zasjenjeno nego u uređenima. Time se utječe na gustoću stanja na Fermijevom nivou, zbog čega se javlja dodatni doprinos električnoj vodljivosti proporcionalan korjenu temperature. Poput slabe lokalizacije, termičke fluktuacije narušavaju i učinke elektron-elektron međudjelovanja.

KI-model predviđa temperaturno ponašanje električne otpornosti koje ima maksimum [37]. Za $\rho(T)$ daje (doduše komplikiran) slijedeći popravak:

$$\rho^{-1}(T) = \sigma(T) = \sigma(0) + \Delta\sigma_{EEI}(T) + \Delta\sigma_{WL}(T) \quad (6.1)$$

gdje je $\sigma(0)$ vodljivost za $T=0$; $\Delta\sigma_{EEI}(T)$ popravak uslijed učinaka elektron-elektron međudjelovanja koje je proporcionalno s \sqrt{T} [38,39]. Popravak uslijed učinaka slabe lokalizacije $\Delta\sigma_{WL}(T)$ sadrži u sebi neelastična raspršenja spin-orbit [38-40] prikazana relacijom (6.2):

$$\Delta\sigma_{WL}(T) = \frac{e^2}{2\pi\hbar\sqrt{D\tau_{SO}}} \left(3 \cdot \sqrt{\frac{\tau_{SO}}{4\tau_i(T)}} + 1 - \sqrt{\frac{\tau_{SO}}{4\tau_i(T)}} - 3 \right) \quad (6.2)$$

Značenja konstanti su slijedeća; D je konstanta difuzije, τ_{SO} karakteristično vrijeme raspršenja spin-orbit međudjelovanja, a τ_i neelastičnog međudjelovanja. Pretpostavlja se da je neelastični proces raspršenja ovisan o temperaturi kao $\tau_i \propto T^{-p}$, gdje sam parametar p ovisi o vrsti neelastičnog raspršenja.

Nelinearnim približenjem eksperimentalnih vrijednosti za $\rho(T)$ na model dan formulom (6.3a):

$$\rho(T) = \left\{ \rho_0^{-1} + A \cdot \left[3 \cdot \sqrt{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{p}}} + 1 - \sqrt{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{p}}} - 3 \right] \right\}^{-1} \langle \mu\Omega m \rangle \quad (6.3a)$$

uz T_0 definiran na način (6.3b):

$$T_0 = \left(\frac{4\tau_i^0}{\tau_{SO}} \right)^{\frac{1}{p}} \quad \text{gdje je} \quad \tau_i(T) = \tau_i^0 T^p \quad (6.3b)$$

dobivamo slijedeće vrijednosti: $\rho_0 = 4,22 \mu\Omega m$, $A = 0,015$, $T_0 = 264$ K i $p = 0,48$. Slika 6.2 prikazuje kako KI model slijedi opažene vrijednosti. Bez obzira na relativno dobro slaganje i vrijednosti parametara T_0 približno vrijednostima za slične klase materijala (npr. i-AlPdMn [22]) treba spomenuti i probleme ovakva pristupa opisa otpornosti.

Prvi i najveći problem jest upitna valjanost KI modela na visokim temperaturama a radi prisutnih termičkih fluktuacija koje "razaraju" učinke slabe lokalizacije. Drugi problem je vrijednost parametra p koji bi prema teorijskom modelu trebao imati vrijednosti između 1,5 i 3 [41], a prilagodbom dobivamo vrijednost oko 0,5.

A.2. Električna otpornost uzorka γ -faze i iko.+ γ faze

Pri analizi eksperimentalnih podataka za otpornost uzorka γ -faze i iko.+ γ faze radi uočenog PTC ponašanja koristit ćemo se izrazom koji vrijedi za metale [9]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{rešetke}(T) \quad (6.4)$$

gdje veličina $\rho_{rešetka}(T)$ predstavlja po Matthiessenovu pravilu kumulirane efekte raspršenja elektrona na svim mogućim centrima raspršenja koji trnu u nulu sa snižavanjem temperature, dok je ρ_0 rezidualna otpornost. Treba primjetiti da se ipak ne radi o sasvim tipičnom metalnom ponašanju jer, osim što je otpornost barem red veličine veća nego u metala, $\rho(T)$ ovih uzoraka ne trne u nulu snižavanjem temperature.

Plauzibilno je prepostaviti temperaturno ponašanje $\rho_{rešetke}(T) \propto T^p$ pa za model prilagodbe eksperimentalnih podataka iz (6.4) dobivamo:

$$\rho(T) = \rho_0 + A \cdot T^p \quad (\mu\Omega m) \quad (6.5)$$

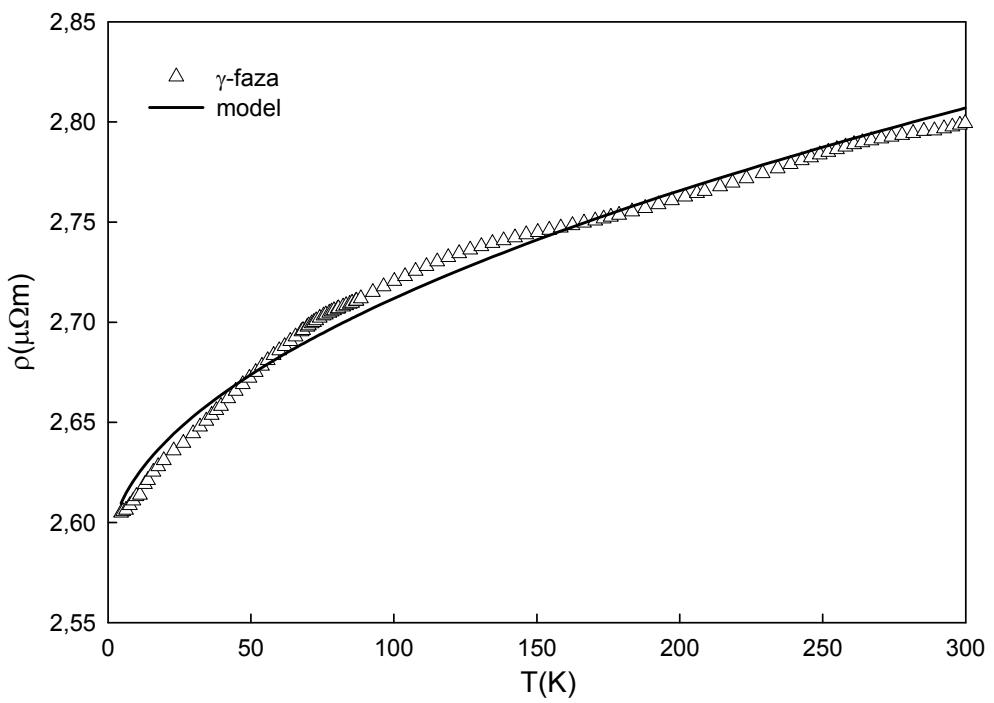
Rezultati prilagodbe i odgovarajući koeficijenti dani su tablicom (6.1),

Tablica 6.1 - parametri prilagodbe na (6.5)

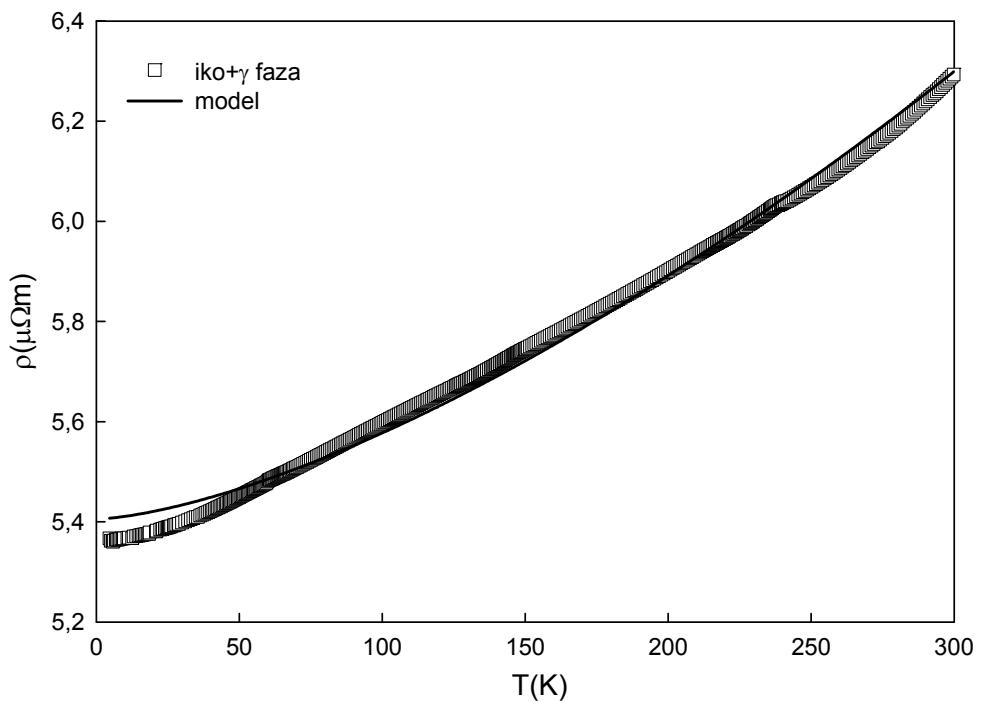
	$\rho_0 [\mu\Omega m]$	A	p
γ -faza	2.52	0,04	0,32
Iko.+ γ faza	5.35	9,03	1,21

Na slici 6.3 i 6.4 prikazane su eksperimentalne vrijednosti mjerene otpornosti u ovisnosti o temperaturi zajedno s modeliranim vrijednostima prema (6.5) i s vrijednostima parametara prilagodbe prema tablici 6.1.

Vidljivo je vrlo dobro "slaganje" ponašanja otpornosti s jednostavnim modelom iz izraza (6.5).



Slika 6.3 - mjerena otpornost za γ -fazu i prilagodba na model za otpornost metala



Slika 6.4 - mjerena otpornost za iko.+ γ -fazu i prilagodba na model za otpornost metala

A.3 Zaključak

Po razmatranim analizama za električnu otpornost možemo *ad hoc* zaključiti:

- Aproksimant pokazuje uglavnom malu NTC karakteristiku otpornosti poput neuređenih metala (metalnih stakla) ili npr. kvazikristala. S druge pak strane strukturni "nered" nađen u difrakcijskom uzorku X-zrakama kao i kvaziperiodičko kratkodosežno uređenje na skali međatomskih udaljenositi (O_1/O_2 -faze) također promovira NTC ponašanje. Nije sasvim jasno koje ponašanje je ovdje važnije za ukupno NTC ponašanje. Obzirom da je varijacija u otpornosti svega 3% preko mjerenog područja (slika 6.2) čini se da postoji određena ravnoteža između PTC ponašanja karakterističnog za metale radi raspršenja elektrona na fononima i NTC ponašanja radi temperaturne ovisnosti elektronske lokalizacije zbog strukturnog nereda i/ili kvaziperiodičnosti. Prema tome i ranija pretpostavka prilagodbe eksperimentalnih rezultata modelu s "lokalizacijskim" članom samo utvrđuje gornji zaključak. Upitna ostaje primjena KI modela za temperature koje su više od 100 K.
- Podaci za uzorke γ -faze i $\text{iko.}+\gamma$ faze pokazuju PTC ponašanje. Iz tog razloga prilagodba eksperimentalnih podataka modelu za metale izgleda uvjerljivo. Razmjerno mala veličina jedinične ćelije spomenutih faza (u usporedbi s aproksimantom) čini ove materijale sličnije periodičkim strukturama, tako da je "metalni" doprinos veći od onoga koji dolazi do izražaja kod aproksimanta koji ima veliku jediničnu ćeliju (vidjeti poglavljje III). Veći metalni karakter čiste γ -faze očituje se i u boljoj vodljivosti za otprilike faktor 2 prema aproksimantu. Za $\text{iko.}+\gamma$ fazu taj metalni karakter je svakako manji jer posjeduje manju absolutnu vodljivost, no čini se da lokalizacijski efekti opažene ikozaedarske faze (poglavlje V.C) koji promoviraju NTC ponašanje u tom kristalu u kompeticiji s γ -fazom koju odlikuje PTC ponašanje su gotovo zanemarivi (slike 6.3 i 6.4).

B. Toplinska vodljivost

Način na koji pristupamo analizi podataka prilično je nestandardan. Uobičajenu segmentnu analizu doprinosa u određenim temperaturnim režimima ($T > \theta_D$ i $T < \theta_D$) ovom radu želimo zamijeniti samosuglasnom metodom za cijelo temperaturno područje. Prema dostupnoj relevantnoj građi, s velikom sigurnošću možemo reći da do sada niti jedan takav sličan pokušaj nije polučio značajnije rezultate.

Problem kojeg valja separatno diskutirati svakako je način "spajanja" dvije vrste podataka – jednih iz električnog transporta, a drugih iz toplinskog transporta obzirom na moguće sistematske pogreške mjerjenja.

Iz mjerениh podataka koji daju ukupnu toplinsku vodljivost $\kappa(T)$ i mjerениh podataka električne vodljivosti $\rho(T)$ istog uzorka Wiedemann-Franzovim zakonom (dalje u tekstu WF) računamo tzv. elektronski doprinos vođenju

topline $\kappa_{el}(T)$ i analiziramo razliku $\kappa_{res}(T) = \kappa(T) - \kappa_{el}(T)$ koja iskazuje doprinos toplinskoj vodljivosti "rešetke" mjerenoj materijala.

U veličini $\kappa_{res}(T)$ sadržani su svi kanali vođenja koji nisu uključeni u aproksimaciju iskazanu WF zakonom. Logičnim se stoga nameće pristup određivanja fononskog vođenja na način da pretpostavimo valjanost Debyeva modela vođenja topline u području u kojem je zanemariv doprinos ostalih vođenja primjerice *hopping* vođenja lokaliziranih titranja.

Područje u kojem možemo zanemariti vođenje lokaliziranih titranja nalazi se na dovoljno niskim temperaturama koje za danu klasu uzoraka iznose oko 40K [3,22] što iznosi oko desetine Debyeve temperature u razmatranim materijalima. U prilog tome idu i ranija mjerena i analize [27,28] koje upućuju da dobro definirani akustički modovi "uranjaju" u kontinuum optičkih modova iznad 2THz (6meV odnosno 70 K) za vrijednosti valnog vektora od 0,3-0,4 Å⁻¹.

B.1 Samosuglasni postupak analize toplinske vodljivosti

Korak 1: Računanje približnog elektronskog doprinosa uz predpostavku valjanosti WF zakona i određivanje toplinske vodljivosti "rešetke" iz rezultata mjerena toplinske vodljivosti i rezultata mjerena električne otpornosti:

$$\kappa_{res}^{(0)}(T) = \kappa(T) - \kappa_{el}^{(0)}(T), \quad \kappa_{el}^{(0)}(T) = L_0 T / \rho(T) \quad (6.6)$$

Korak 2: Ograničimo $\kappa_{res}^{(0)}(T)$ na temperaturno područje valjanosti Debyeva modela; određujemo konstante koje definiraju toplinsko vođenje fononskog tipa na tom temperaturnom području uz pretpostavku $\kappa_{fon}^{(0)} \approx \kappa_{res}^{(0)}$; odnosno, zanemarujemo ostale doprinose. Pristupamo određivanju konstanti koje karakteriziraju relaksacijska vremena izabranih procesa raspršenja fonona (c_1, c_2, c_3, \dots) prilagođavanjem $\kappa_{res}^{(0)}(T)$ iz (6.6) na Debyev model dan izrazom (6.7):

$$\kappa_{fon}^{(0)}(T, c_1, c_2, \dots) = \frac{k_B}{2\pi^2 \bar{v}} \cdot \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 \cdot T^3 \cdot \int_0^{\theta} \tau(x, c_1, c_2, \dots) \cdot \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6.7)$$

$$\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \tau_3^{-1} + \dots ; \text{ gdje: } \quad \tau_i^{-1} = \tau_i^{-1}(x, c_n, c_{n+1}, \dots), \quad (6.8)$$

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}. \quad (6.9)$$

U izrazu (6.7) k_B i \hbar su Boltzmanova i reducirana Planckova konstanta, \bar{v} je srednja brzina zvuka, T temperatura, θ Debyeova temperatura, τ relaksacijsko vrijeme fonona. Za potrebe

analize predmetne familije mjernih podataka odabrali smo dva tipa raspršenja za koja vjerujemo da čine dominantan doprinos vođenju topline [22]:

- (i) raspršenje na defektima u slaganju: $\tau_{sf}^{-1} = \frac{7}{10} \cdot \frac{a^2}{\bar{v}} \cdot \gamma^2 \omega^2 N_s$ što u gornjem formalizmu zapisujemo kao $\tau_{sf}^{-1} = A \cdot x^2 \cdot T^2$; a definira konstantu rešetke, γ Grünsenov parametar, a N_s - linearu gustoću defekata slaganja; i
- (ii) fenomenološki *Umklapp* procesi (FU) s relaksacijskim vremenima definiranim kao $\tau_{fu}^{-1} = B \cdot x^C \cdot T^4$. (vidjeti razmatranja u poglavlju V.F)

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

$$\kappa_x^{(0)}(T) = \kappa_{\text{res}}^{(0)}(T) - \kappa_{\text{fon}}^{(0)}(T) \quad (6.10)$$

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

Podaci dobiveni iz (6.10) sigurno ne predstavljaju samo doprinos vođenju topline "nepoznatih" pobuđenja, već s velikom vjerojatnošću i slijedeće "doprinose":

- (i) sistematske pogreške u određivanja geometrijskog faktora pri neovisnim mjeranjima otpornosti uzorka i/ili toplinske vodljivosti čije moguće greške variraju do 20%, i
- (ii) WF-zakon nije nužno dobra aproksimacija za danu klasu materijala.

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

$$\kappa_x^{(0)}(T) = \kappa_x^{(1)}(T) + F \cdot \kappa_{\text{el}}^{(0)}(T) \quad (6.11)$$

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

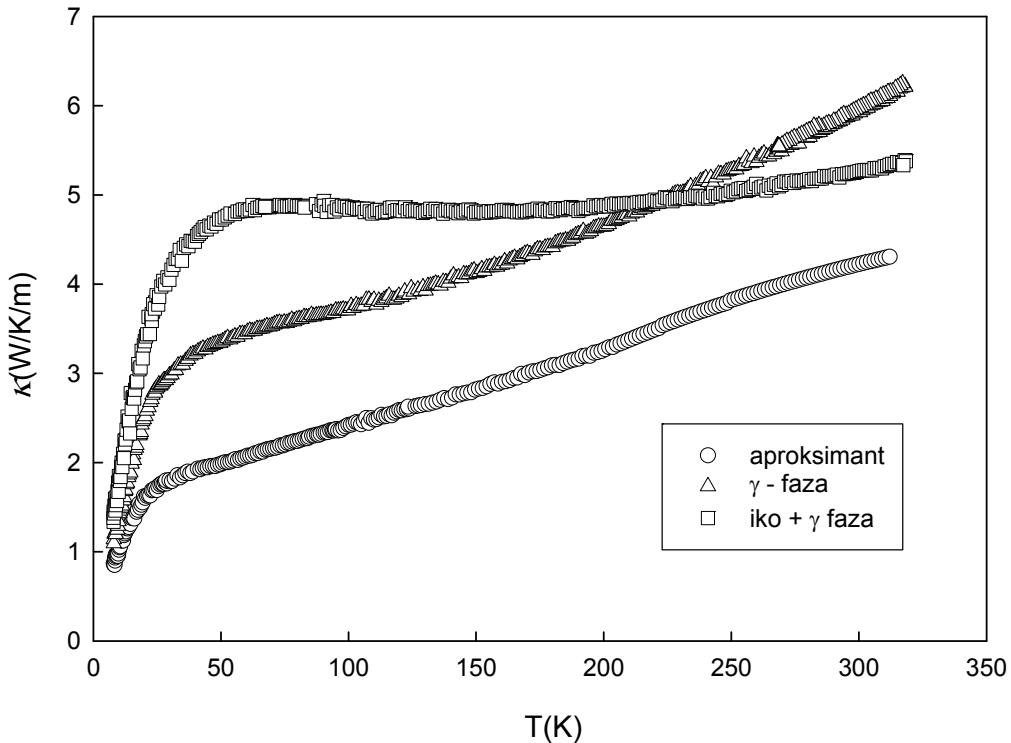
$$\kappa_x^{(1)}(T) = \kappa_{\text{hopp}}(T) = D \cdot e^{-\frac{E}{T}} \quad (6.12)$$

gdje je D konstanta proporcionalnosti, a E mjera energetske barijere usrednjene preko svih mogućih vjerojatnih prijelaza u danom sustavu (izražena u K). Nepoznate "konstante" D , E i F prilagođavamo podacima Koraka 3 iz (6.10).

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

B.2 Mjereni podaci i rezultati prilagodbe

Mjereni podaci za sva tri kristala pokazani su na slici 6.5.



Slika 6.5 - rezultati mjerenja toplinske vodljivosti u ovisnosti o temperaturnoj razinu

Dok ukupne toplinske vodljivosti aproksimanta i γ -faze čak izgledaju približno istog ponašanja, ponašanje iko.+ γ -faza izgleda bitno drugačije. Uočava se postojanje plitkog minimuma na približno 160 K.

Primjenjujemo isti samosuglasni postupak za određivanja tri doprinosova vođenja topline (elektronski, fononski i doprinos lokaliziranih stanja). Na prvi pogled nije za očekivati da bi isti postupak mogao na cijelom temperaturnom području polučiti izvrsne rezultate. Konačan rezultat možemo napisati kao:

$$\kappa(T) = \kappa_{fon}(T) + \kappa_{hopp}(T) + \kappa_{el}^{eff}(T) \quad (6.13a)$$

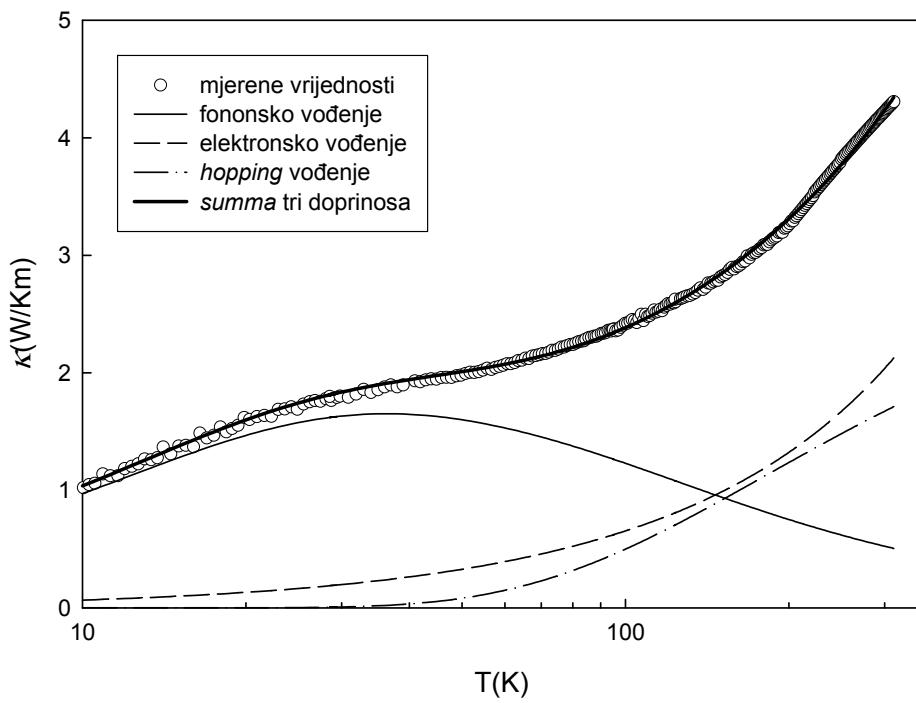
$$\kappa(T) = C_{int} \cdot T^3 \cdot \int_0^{\frac{1}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2 \cdot (Ax^2 T^2 + Bx^C T^4)} dx + D \cdot e^{-\frac{E}{T}} + (1+F) \cdot L_0 \cdot \frac{T}{\rho(T)} \quad (6.13b)$$

gdje je C_{int} računat uz srednju brzinu 4000 m/s i Θ od 500 K. Valja spomenuti da model dan relacijom (6.13) pokazuje izuzetnu neosjetljivost na promjenu Debyeve temperature. Vrijednosti parametara $\{A, B, C, D, E, F\}$ prikazujemo donjom tabelom:

Tablica 6.2 - parametri prilagodbe na (6.13b)

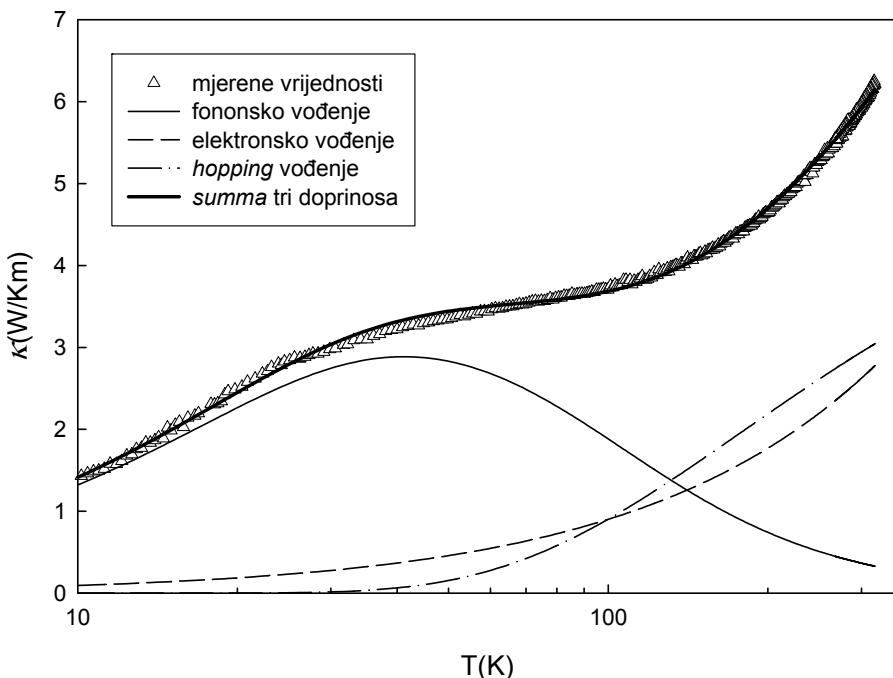
	<i>APROKSIMANT</i>	γ -FAZA	<i>IKO.</i> + γ -FAZA
A [s]	$11,5 \cdot 10^6$	$9,21 \cdot 10^6$	$6,64 \cdot 10^6$
B [K ⁴ /s]	$9,49 \cdot 10^3$	$5,40 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^3$
C	2,85	2,00	2,94
D [W/Km]	3,06	5,31	5,87
E [K]	181,2	177,3	324,4
F	0,14	0,00	-0,15

Procjena pogreške parametara ostaje otvorena, no vidimo na prvi pogled da modifikacija elektronskog doprinosa iznosi otprilike +/- 15% (parametar F). Prije dalje diskusije fizikalnih značenja određenih parametara pogledajmo rezultate za svaki mjereni materijal posebno. Rezultat za aproksimant nalazi se na slici 6.6.

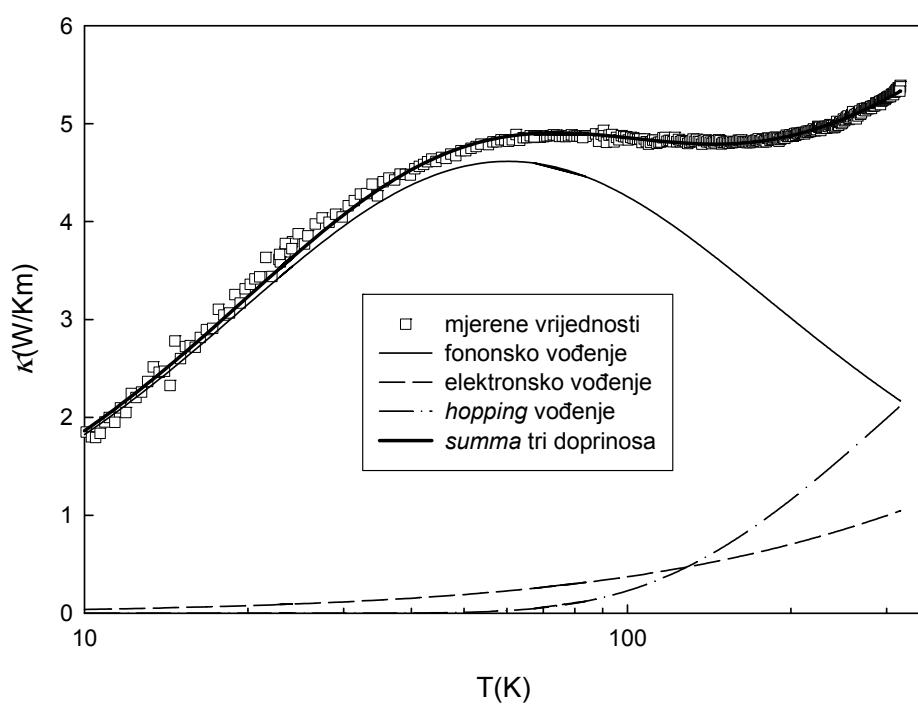


Slika 6.6 - toplinska vodljivost aproksimanta sa zasebno naznačenim svim doprinosima vođenja

Na cijelom temperaturnom području nalazimo da *summa* tri doprinosova izuzetno slijedi eksperimentalne podatke namjerno prikazane na način da temperatura bude u logaritamskoj skali kako bi eventualne nekonzistentnosti u prilagodbi bile jasnije vidljive. Slično ili čak i bolje dobivamo i za γ -fazu (slika 6.7) i iko.+ γ -fazu (slika 6.8).



Slika 6.7 - toplinska vodljivost γ -faze sa zasebno naznačenim svim doprinosima vođenja



Slika 6.8 - toplinska vodljivost iko.+ γ faze sa zasebno naznačenim svim doprinosima vođenja

B.3 Objasnjenje parametara prilagodbe

Debyeva temeperatura θ procijenjena je na iznos 500 K, a za srednju brzina zvuka uzeli smo vrijednost 4000 m/s. Treba naglasiti da postupak računanja nije posebno osjetljiv na veličinu θ kao i na iznos srednje brzine zvuka koja jedino mijenja iznos integracijske konstante. Procjena za dane parametre određena je prema mjerajima napravljenima na sličnim materijalima [3].

Parametri A , B , i C definiraju (vidjeti 6.7) ponašanje fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti u Debyevom modelu. Procijenjeni su na niskotemperaturnom dijelu, nakon maksimuma vođenja i prije pojavljivanja termalno aktiviranog vođenja lokaliziranih titranja. Analiza pretpostavlja da se takvo ponašanje može ekstrapolirati i na više temperature, tj. da je ponašanje fononskog vođenja topline u razmatranim sustavima dobro definirano upravo navedenim parametrima.

Parametar A određuje mjeru raspršenja na defektima slaganja (vidjeti Korak 2(i)):

$$A \cdot x^2 \cdot T^2 = \frac{7}{10} \cdot \frac{a^2}{\bar{v}} \cdot \gamma^2 \omega^2 N_s \quad (6.14)$$

pomoću njega možemo procijeniti linearu gustoću defekata u slaganju N_s . Uvezši da je parametar γ približne vrijednosti od oko 2 [9], a parametar rešetke oko 10 Å uz vrijednosti parametra A oko 10^7 dobivamo po prilici iznos gustoće defekata u slaganju $N_s = 10^8 \text{ m}^{-1}$. Ta vrijednost korespondira s jednim defektom u slaganju s po prilici na stotinjak jediničnih celija. Opažena N_s vrijednost je za red veličine veća nego kod nekih drugih autora [vidjeti npr. 32], a čini se da izvor greške može biti prevelika procjena za γ . Nadalje, treba spomenuti da se ovdje radi samo o procjeni, nedostaju mjerajima na niskim temperaturama (znatno ispod 10 K) kod kojih bi spomenuti mehanizam uz raspršenje na nečistoćama ili zidovima uzorka predstavljali dominantne doprinose toplinskoj vodljivosti i bili egzaktnije odredivi. Ostaje otvoreno i pitanje koliko postupak uključivanja fenomenološkog *Umklappa* "sakuplja" efekt raspršenja na defektima slaganja.

Parametri B i C definiraju na fenomenološki način *Umklapp* raspršenje fonona u kojem sudjeluje "rešetka". Eksponent C nalazi se u intervalu između 2 i 3, a samo ponašanje toplinske vodljivosti tako određene "rešetke" ponaša se kako je prikazano na slici 5.2, približno s $1/T$. To je konzistentno s razmatranjima u [31]. Treba se prisjetiti da jedinična celija mjerajih uzoraka ima mnogo atoma. Debyev model pretpostavlja aktivaciju isključivo akustičnih fonona, odnosno fonona koji opisuju takvo titranje rešetke za $k \rightarrow 0$ u kojima su svi atomi u jednoj jediničnoj celiji u fazi. U slučajevima s puno atoma, nužno se javljaju i vibracije atoma koje nisu fazno koherentne, tj. složena struktura jedinične celije ima za posljedicu i složenu strukturu titračnih modova. Kako takva titranja raspršuju fonone previše je kompleksno pitanje. Nije moguće dati jednostavan odgovor o vezi parametara B i C sa fizikalnim datostima sistema koji je mjerajen već se može reći da relaksacijska vremena definirana (6.15):

$$\tau_{FU}^{-1} = B \cdot x^C \cdot T^4 \quad (6.15)$$

i ranije prikazanim parametrima dobro reproduciraju fononski kanal vođenja topline u danom sistemu.

Parametri D i E definiraju iznos D i aktivacijsku energiju E *hopping* vođenja topline lokaliziranih stanja titranja (izraženu u K) u izrazu (6.16)

$$\kappa_{hopp}(T) = D \cdot e^{-\frac{E}{T}} \quad (6.16)$$

Vrijednosti za E kreću se za aproksimant i γ -fazu oko 180 K, dok je u slučaju uzorka s miješanim fazama; iko.+ γ -faze, vrijednost E oko 325 K ili po prilici dva puta veća. Taj novi kanal vođenja "uključuje" se znatnije u vođenje tek kad temperatura sistema postane barem 60K, odnosno negdje nakon maksimuma u fononskom kanalu vođenja (slike 6.6, 6.7 i 6.8).

Razlike u veličini parametra E mogu se i kvalitativno razumjeti. Kod aproksimanta i uzorka γ -faze ista stanja lakše komuniciraju radi činjenice da je broj takvih istih stanja veći - uzorci su veće kvalitete, mada sam iznos barijere može biti dan i intrinsičnom strukturom uzorka. Ako se sjetimo da iko.+ γ -faza nije čista, da u njoj imamo lamele, možemo pretpostaviti da one priječe komunikaciju stanja istih energija. To se očituje u većoj aktivacijskoj energiji za taj materijal. Radi toga imamo (slika 6.5) bitno drugačije ponašanje tog uzorka - produženi maksimum u usporedbi s preostala dva koja se jednakno ponašaju. Čini se da možemo uzeti parametar E kao mjeru za stupanj nereda promatranih sustava - veći nered mjerenoj sustava se manifestira kroz težu komunikaciju lokaliziranih stanja titranja kroz rešetku, odnosno to "vidimo" kao veću potencijalnu barijeru izraženu kroz parametar E .

Parametar F unosi korekciju u način računanja elektronskog doprinosa vodenju topline po WF-zakonu. Obzirom na vrijednosti koje se kreću u intervalu od +/-15% možemo zaključiti da se u danom eksperimentalnom postupanju grijesilo kumulativno oko 15% pri određivanju geometrijskih faktora mjernih postava. Dublje promišljanje zahtijevao bi slučaj da su opažene vrijednosti parametra F uvijek u "+" ili "-" smjeru, što bi obzirom na istu klasu materijala postavljalo pitanje modificiranja WF zakona uvođenjem efektivnog Lorentzovog broja koji bolje opisuje odnos električnog i toplinskog transporta.

B.4 Zaključak

Po napravljenim samosuglasnim analizama za toplinsku vodljivost kod svih materijala na potpuno jednak način možemo zaključiti:

- Toplinska vodljivost svih mjernih materijala može se **na cijelom temperaturnom području** konzistentno prikazati zbrojem tri kanala vođenja topline:

$$\kappa(T) = \kappa_{fon}(T) + \kappa_{hopp}(T) + \kappa_{el}^{eff}(T)$$

bez uvođenja dalnjih pretpostavki i razmatranja ponašanja u visoko/nisko temperaturnim limesima. "Kvaliteta" prilagodbe mjerenum rezultatima nedvojbeno je uvidom u modelirane krivulje (slike 6.6, 6.7 i 6.8) i vjerujemo da gornji model dobro opisuje mjerene sustave.

- U području $T < 60$ K nalazimo da je dominantan fononski kanal vođenja topline koji se uspješno može ekstrapolirati na cijelo temperaturno područje pomoću Debyeva modela uvezši u račun dva dominantna procesa raspršenja; raspršenje na defektima u slaganju i raspršenja koja se mogu opisati fenomenološkim *Umklapp* relaksacijskim vremenima. Fononski kanal vođenja porastom temperature prestaje bitno utjecati na vođenje topline u promatranim sustavima.
- Oko 60 K, i za $T > 60$ K svjedočimo znatnijem uključivanju nelinearnog kanala vođenja topline koji se zasniva na postojanju kritičnih stanja koja komuniciraju kroz mrežu ekvivalentnih stanja same strukture pospješeno niskoenergetskim fononima. Čini se da je komunikacija lokaliziranih stanja titranja kroz strukturu, a time i vođenje topline takvih stanja na promatranom temperaturnom području bolja kod materijala koji pokazuju manji stupanj nereda.
- Efektivni elektronski doprinos vođenju topline korigiran je obzirom na vjerojatne sistematske pogreške nezavisnih određivanja geometrijskih faktora kod električne otpornosti i kod toplinske vodljivosti. Na osnovu opaženih devijacija u faktoru korekcije za pretpostaviti je da WF-zakon vjerno opisuje elektronski doprinos vođenju topline u promatranim sustavima. Ovdje treba imati na umu da u mjerenum materijalima postoji vrlo mala varijacija u otpornosti čime račun po WF-zakonu daje za doprinos tog kanala aproksimativno član koji je proporcionalan temperaturi.
- Kvalitativne razlike koje se mogu uočiti u toplinskim transportu mjerenuih materijala (slika 6.5) proizlaze prema svemu izrečenom jedino iz člana koji definira kanal vođenja lokaliziranih titračnih stanja. U prilog toj tvrdnji ide i sličnost u ponašanju toplinske vodljivosti aproksimanta i γ -faze (imaju približno istu aktivacijsku energiju E_0 koja definira kanal vođenja lokaliziranih titračnih stanja) te na prvi pogled različito ponašanje uzorka iko.+ γ -faze čija aktivacijska energija uravo tog člana je gotovo dva puta veća.
- Čini se da kvazikristalna hijerarhijski uređena ikozaedarska struktura uzorka iko.+ γ -faze bitnije ne modificira toplinski i električnog transporta tog uzorka. Treba spomenuti da razmatrani uzorak ipak nije bio dovoljne čistoće te izrečeno treba uzeti s rezervom i daljim ispitivanjima čišćih uzoraka konačno tu tvrdnju i potvrditi.

SAŽETAK

Cilj ovog rada je objasniti mehanizme vođenja topline novih kristala iz porodice Al-Cr-Fe s visokim postotnim udjelom aluminija, sličnih po kemijskom sastavu a različite strukture. Analizirani su sljedeći uzorci: uzorak romboedarske γ -faze (γ -faza), uzorak s dvije ortonomske faze različitih parametara čelija O_1/O_2 (aproksimant) i uzorak koji je smjesa γ -faze i kvazikristalne ikozaedarske faze (iko.+ γ -faza).

Na uzorcima je mjerena apsolutnom metodom toplinska vodljivost $\kappa(T)$ u temperaturnom intervalu od 10 do 300K, a u cilju određivanja elektronskog doprinosa toplinskom vođenju spomenutih kristala mjerena je i DC električna otpornost $\rho(T)$ uzorka.

Provedena mjerena električne otpornosti pokazala su gotovo konstantnu otpornost uzorka s malim varijacijama u ponašanju. Nađeno je da aproksimant pokazuje PTC ponašanje na niskim temperaturama i NTC ponašanje na visokim temperaturama, dok uzorci γ -faze i iko.+ γ -faze pokazuju PTC ponašanje.

Za potrebe računanja toplinske vodljivosti u ovom radu razvijen je potpuno novi postupak samosuglasnog određivanja udjela kanala vođenja topline. Uz pomoć rečenog samosuglasnog postupka primjenjenog istovremeno na cijelom temperaturnom intervalu i jednak za sve uzorce, pokazano je da se ukupna toplinska vodljivost može napisati kao *summa* tri kanala vođenja topline:

$$\kappa(T) = \kappa_{fon}(T) + \kappa_{hopp}(T) + \kappa_{el}^{eff}(T)$$

U gornjem izrazu $\kappa_{fon}(T)$ označava fononski doprinos vođenju topline izračunat na osnovu Debyevog modela vođenja topline uz dva tipa relaksacijskih vremena raspršenja fonona - na defektima u slaganju i fenomenološki *Umklapp* proces. Drugi član $\kappa_{hopp}(T)$ opisuje vođenje topline lokaliziranih titračnih stanja koja komuniciraju kroz matricu uz pomoć fonona. S povećanjem temperature taj se kanal vođenja zasićuje na eksponencijalan način. Treći član $\kappa_{el}^{eff}(T)$ je efektivni elektronski doprinos vođenju topline izračunat na osnovu Wiedemann-Franzova zakona i korigiran s obzirom na moguće sistematske pogreške mjerena toplinske vodljivosti i mjerena otpornosti.

Analize pokazuju da razlike u vođenju topline među uzorcima proizlaze iz člana koji opisuje vođenje topline lokaliziranih titračnih stanja. Taj član je karakteriziran svojom aktivacijskom energijom. Usporedbom strukturalnih razmatranja i veličine aktivacijske energije nađeno je da ista ovisi o neredu u samoj strukturi. Nadalje, čini se da kvazikristalna hijerarhijski uređena ikozaedarska struktura uzorka iko.+ γ -faze bitnije ne modificira vođenje topline. Treba spomenuti da razmatrani uzorak ipak nije bio dovoljne čistoće te izrečeno treba uzeti s rezervom i daljim ispitivanjima čišćih uzorka konačno tu tvrdnju i potvrditi.

Djelovi rada prezentirani su na konferencija i/ili poslani na ocjenu za objavljivanje u časopisima:

1. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
"Transportna i magnetska svojstva aproksimanata Al-Cr.Fe" (poster)
Četvrti znanstveni sastanak HFD-a, Zagreb, 13-15. studenog 2003.
2. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
"Fizikalna svojstva kvazikristalnih spojeva Al-Cr-Fe" (usmeno izlaganje)
3. znanstvena konferencija Instituta za fiziku, Zagreb, 4. veljače 2004.
3. *Physical properties of metastable icosahedral Al-Cr-Fe quasicrystalline approximants*
Ž. Bihar, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara, P. Jeglič, P. McGuiness, J. Dolinišek, Z. Jagličić, J. Janovec, V. Demange, J. M. Dubois
Phys. Rev. B (2004) poslano na ocjenu.
4. *Thermal properties of metastable icosahedral Al_{72.32}Cr_{9.42}Fe_{18.76} quasicrystal*
Ž. Bihar, J. Lukatela, A. Bilušić, A. Smontara
J. Phys. Cond. Matter (2004) u pripremi za objavljivanje.

SUMMARY

The main object of this thesis is an understanding of heat conduction mechanisms of new Al-Cr-Fe crystals with high percentage of aluminium, similar in chemical composition but with different inner structure. We have investigated three samples: rhombic γ -phase sample (the γ -phase), the sample with the mixture of two different orthorhombic phases O₁/O₂ with different unit cell parameters (the approximant), and the sample which consists of γ -phase and icosahedral quasicrystal's phase (the ico.+ γ -phase).

We have measured heat conductivity $\kappa(T)$ of the said samples via an absolute method within the temperature range 10-300 K, and DC resistivity on the same samples in order to estimate the electronic contribution of the heat conductivity.

The measured resistivity data shows an almost constant resistivity with small variations. We found that the approximant exhibits a weak PTC behaviour at low temperatures and an NTC behavior at high temperatures, whilst the γ -phase sample and the ico.+ γ -phase sample show a PTC behavior.

We have developed an entirely new self-consistent approach for calculating the contribution of each heat conductivity channel. The self-consistent approach was at the same time applied to whole temperature range, and for each sample equally. It has been shown that the total heat conductivity should be written as the sum of three heat conductivity channels:

$$\kappa(T) = \kappa_{ph}(T) + \kappa_{hop}(T) + \kappa_{el}^{eff}(T)$$

In the above equation, $\kappa_{ph}(T)$ expresses the phonon contribution to heat conductivity calculated via the Debye model with two types of phonon scattering relaxation times - the stacking-faults and the phenomenological *Umklapp* process. The second term $\kappa_{hop}(T)$ describes the phonon-assisted heat conduction of the localised modes that communicate through the matrix. With increase of temperature this channel saturates exponentially. The third term $\kappa_{el}^{eff}(T)$ expresses the effective electron contribution to the heat conduction calculated by Wiedemann-Franz law, and corrected for the possible systematic errors generated in heat conductivity or electrical resistivity measurements.

The analysis performed shows that the observed differences between the samples arise mainly from the phonon-assisted heat conduction of the localised modes. This term is characterised by its activation energy. By comparing the structural analysis data with the activation energies, it has been found that the activation energy strongly depends on structural disorder. Furthermore, it appears that the hierarchical icosahedral quasicrystal's phase of ico.+ γ phase sample does not significantly change the mode of conduction. However, it should be noted that the sample quality was not excellent and the said observation should be re-verified in the future experiments with better quality samples.

Parts of this thesis are presented at the conferences and/or published in journals:

1. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
"Transportna i magnetska svojstva aproksimanata Al-Cr-Fe" (poster)
Četvrti znanstveni sastanak HFD-a, Zagreb, 13-15. studenog 2003.
2. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
"Fizikalna svojstva kvazikristalnih spojeva Al-Cr-Fe" (usmeno izlaganje)
3. znanstvena konferencija Instituta za fiziku, Zagreb, 4. veljače 2004.
3. *Physical properties of metastable icosahedral Al-Cr-Fe quasicrystalline approximants*
Ž. Bihar, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara, P. Jeglić, P. McGuiness, J. Dolinišek, Z. Jagličić, J. Janovec, V. Demange, J. M. Dubois
Phys. Rev. B (2004) poslano na ocjenu.
4. *Thermal properties of metastable icosahedral Al_{72.32}Cr_{9.42}Fe_{18.76} quasicrystal*
Ž. Bihar, J. Lukatela, A. Bilušić, A. Smontara
J. Phys. Cond. Matter (2004) u pripremi za objavljanje.

LITERATURA

- [1] D. Schetman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- [2] <http://ep.espacenet.com/> {baza patenata Europskog patentnog ureda}
- [3] A. Bilušić., *Ispitivanje transportnih svojstava kvazikristala Al-Cu-Fe*, magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, 1999.
- [4] M. Quiquandon A. Quivy, J. Devaud, F. Faudatt, S. Lefebvre, M. Bessiere, Y. Calvayrac, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2487 (1996).
- [5] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Hermlin, A. Quivy, P. A. Bancel., J. Noncryst, Solids **153&154**, 482 (1993).
- [6] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessiere, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon, D. Gratias, J. Phys. France **51**, 417 (1990).
- [7] B. D. Biggs, Y. Li, S. J. Poon, Phys. Rev. B **43**, 8747 (1991).
- [8] C. Berger, C. Gignoux, O. Tjernberg, P. Lindquist, F. Cyrot-Lackmann Y. Calvayrac, Physica B **204**, 44 (1995).
- [9] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976
- [10] L. Bendersky, Phys. Rev. Lett. **54**, 2422 (1985).
- [11] T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano, Phys. Rev. Lett **55**, 511 (1985).
- [12] A. I. Goldman, R. F. Kelton, Rev. Mod. Phys., **65**, 213 (1993).
- [13] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang, K. H. Kuo, Phys. Rev. Lett., **61**, 11161 (1988).
- [14] C. Janot, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1492 (1997).
- [15] C. Janot, M. de Boissieu, Phys. Rev. Lett. **72**, 1674 (1994).
- [16] L. Schiff, *Quantum mechanics*, McGraw-Hill kogakusha, LTD, 1968, str. 83.
- [17] M. Palm, Journal of Alloys and Compounds **252**, 192 (1997).
- [18] U.Mizutani, T.Takeuchi, H.Sato, Progr.in Materials Sci. **49**, 227 (2004).
- [19] V. Demange, A. Milardi i dr., Phys. Rev. B **65**, 144205 (2002).
- [20] X.Z.Li, C.Dong i J.M.Dubois, J.Appl. Crystallogr. **28**, 96 (1995).
- [21] F.E.Mabbs, D.J.Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, London, Chapman and Hall, 1973.
- [22] A. Bilušić, *Proučavanje procesa ...*, doktorski rad Sveučilište u Zagrebu, 2003.
- [23] Ž. Bihar, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 1990.
- [24] H. Bougrine i M. Ausloos, Rev. Sci. Instrum. **66**, 199 (1995).
- [25] <http://www.newportus.com/Products/Techncal/MetlEmty.htm>
- [26] P. G. Klemens, *Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes*, Solid State Physics **7**, 1 (1958).
- [27] C. Janot. Quasicrystals: A Primer. Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [28] C. Janot, Phys. Rev. B **53**, 181 (1996).
- [29] M. A. Chernikov, A. Bianchi, i H. R. Ott. Phys. Rev. B **51**, 153 (1995).
- [30] T. Takeuchi, U. Mizutani, Jurnal of Alloys and Compounds **342**, 416 (2002).

- [31] S. Legault, B. Ellman, J. Ström-Olsen, i L. Tailleter, *Quasicrystals, Proceedings of the 5th International conference, Avignon, Francuska 1995*, izda C.Janot (World Scientific, Singapore, 1996), str. 592.
- [32] K. Gianno, A.V.Solugubenko, M.A. Chernikov i H.R. Ott, Phys. Rev. B **62**, 293 (2000).
- [33] T. Nakayama, K. Yakubo i R.L. Orbach, Rev.Mod.Phys. **66**, 1 (1994).
- [34] J. Korringa and A. N. Gerritsen, Physica **19**, 457 (1953).
- [35] A. I. Larkin and D. E. Khel'nitzkii, Sov. Phys. **25**, 25 (1982).
- [36] G. Bergmann, Phys. Rev. B **28**, 515 (1983).
- [37] T. Klein, C. Berger, D. Amyou, and F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. Lett. **66**, 2907 (1991).
- [38] M. A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, i H. R. Ott. Europhys, Lett **21**, 767 (1993).
- [39] P. Lindquist, P. Lanco, C. Berger, A. G. M. Jansen, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B **51**, 4796 (1995).
- [40] H. Fukuyama i K. Hoshino, J. Phys. Soc. Japan **51**, 2131 (1981).
- [41] P. A. Lee i T. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).

ŽIVOTOPIS

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

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

Od 2002. godine surađujem s *Laboratorijem za istraživanje toplinske vodljivosti* (voditeljica dr. sc. Ana Smontara), Instituta za fiziku radeći na projektima bilateralne suradanje CRO-SLO "Physical properties of quasicrystals" (2001-2002) i "Synthesis and investigation of new quasicrystals" (2003-) te europskom projektu izvrsnosti "Complex metallic alloys" (2004-) s ciljem izrade magistarskog rada, te od 8. rujna 2003. postajem suradnik na nacionalnom projektu "Toplinska svojstva specifično uređenih sustava" (0035013) (voditeljica dr. sc. Ana Smontara) financiranog od Ministarstva znanosti i tehnologije. Koautor sam četri rada objavljenih u međunarodnim časopisima uvrštenim u Current Contents i dva rada u Zbornicima međunarodnih skupova s recenzijom. Sudjelovao sam na jednoj međunarodnoj i četiri domaće konferencije (znanstvena skupa), na kojima sam imao dva usmena izlaganja, a tri rada sam prezentirao u vidu postera.

Popis znanstvenih radova

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

1. *Thermal Conductivity of Some Inorganic 1-D Systems at the Peierls Transition*
A. SMONTARA, Ž. BIHAR, K. BILJAKOVIĆ
Synthetic Metals, **41-43**, 3981-3984 (1991).
2. *Low Temperature Thermal Conductivity of Quasi-One Dimensional Compounds $(NbSe_4)_3I$ and $(TaSe_4)_2I$*
A. SMONTARA, J.C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU, J. MAZUER, M. APOSTOL, F. LÉVY, H. BERGER,
Ž. BIHAR, K. BILJAKOVIĆ

- Synthetic Metals, **55-57**, 2743-2748 (1993).
3. Anisotropy of the thermal conductivity in blue bronze
Ž. BIHAR, A. DVORNIK, K. BILJAKOVIĆ, T. SAMBONGI
Synthetic Metals, **71**, 1889-1890 (1995).
 4. Charge-density-wave fluctuation contribution to the thermal conductivity of $K_{0.3}MoO_3$
Ž. BIHAR, D. STAREŠINIĆ, K. BILJAKOVIĆ, T. SAMBONGI
Europhysics Letters, **40**, 73-78 (1997).

II. Radovi u zbornicima skupova s medunarodnom recenzijom

5. Ultrasonic Properties of Quasi One-Dimensional $(TaSe_4)_2I$ at the Peierls Transition
M. SAINT-PAUL, R. BRITEL, **Ž. BIHAR**, J. C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU, F. LÉVY,
Springer Series in Solid-State Sciences **112** (Ed. Meissner and R. O. Pohl) –
Phonon scattering in condensed Matter VII, Springer Verlag, Berlin , 133-134 (1993).
6. Heat Transport in Charge Density Wave Systems
A. SMONTARA, **Ž. BIHAR**, K. BILJAKOVIĆ, E. TUTIŠ, D. ŠOKČEVIĆ, S. N. ARTEMENKO
Thermal Conductivity **22**, (ed. T.W.Tong) Technomic, 543-563 (1994).

III. Sažeci u zbornicima skupova:

5. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara, T. Sambongi
"Anizotropija toplinske vodljivosti plave bronce $K_{0.3}MoO_3$ "
XII Jugoslavenski simpozium po fizika na kondenzirane materije
Skopje, Jugoslavija, 23-25. rujna 1991.
6. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara, T. Sambongi
"Anisotropy in the thermal conductivty of blue bronze $K_{0.3}MoO_3$ "
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Göterborg, Sweeden, 12-18. kolovoza 1992.
7. A. Smontara, J.C. Lasjaunias, P. Monceau, J. Mazuer, M. Apostol, F. Lévy, H. Berger, **Ž. Bihar**,
K. Biljaković
"Low temperarture thermal conductivty of quasi-one dimensional compounds $(NbSe_4)_3I$ and $(TaSe_4)_2I$ "
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Göterborg, Sweeden, 12-18. kolovoza 1992.
8. **Ž. Bihar**, K. Biljaković
Anisotropy of thermal conduction of blue bronze in the region of Peierls transition
Physique en cliips, Grenoble, France, 15. prosinca 1992.
9. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara
"Anizotropija toplinske vodljivosti plave bronce $K_{0.3}MoO_3$ "
IV konferencija iz atomske i molekularne fizike čvrstog stanja,
Institut za fiziku Sveučilišta, Zagreb, Hrvatska, 17-19. veljače 1992.
10. A. Smontara, E. Tutiš, **Ž. Bihar**, K. Biljaković, D. Šokčević,
"Heat transport in charge-density-wave systems"
22 nd International Thermal Conductivity Conference, Tempe, Arizona, 7-11. studenog 1993.

11. **Ž. Bihar**, A. Dvornik, K. Biljaković, T. Sambongi
"Anisotropy of the Thermal conductivity in Blue Bronze"
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
Seoul, Korea, 24-29. srpnja 1994.
12. **Ž. Bihar**, K. Biljaković, A. Smontara, D. Starešinić
"Modulirani niskodimanzionalni anorganski sistemi"
Prvi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Zagreb, 28-30. rujna 1994.
13. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
"Transportna i magnetska svojstva aproksimanata Al-Cr.Fe"
Četvrti znanstveni sastanak HFD-a, Zagreb, 13-15. studenog 2003.
14. **Ž. Bihar**, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara
"Fizikalna svojstva kvazikristalnih spojeva Al-Cr-Fe"
3. znanstvena konferencija Instituta za fiziku, Zagreb, 4. veljače 2004.