

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

Ante Bilušić

Ispitivanje transportnih svojstava kvazikristala Al-Cu-Fe

Magistarski rad

predan Fizičkom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog stupnja

magistra prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, prosinac 1999.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Općenito o kvazikristalima	3
2.1. Kristalna struktura	4
2.2. Recipročna rešetka	6
2.3. Struktura ikozaedarskih kvazikristala	8
3. Kratki pregled fizikalnih svojstava kvazikristala Al-Cu-Fe	21
4. Eksperimentalne metode	29
4.1. Mjerenje specifičnog toplinskog kapaciteta	29
4.2. Mjerenje električne vodljivosti	31
4.3. Mjerenje Hallovog koeficijenta	34
4.4. Mjerenje termostruje	35
4.5. Mjerenje toplinske vodljivosti	39
5. Ispitivanje kvazikristala $i\text{-Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	43
5.1. Specifični toplinski kapacitet	43
5.2. Električna vodljivost	45
5.3. Termostruja	47
5.4. Hallov koeficijent	48
5.5. Analiza termoelektričnih svojstava za $T > 70$ K	49
5.6. Analiza termoelektričnih svojstava za $T < 70$ K	58
6. Toplinska vodljivost $i\text{-Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	64
6.1. Uvod	64
6.2. Toplinska vodljivost za $100 \text{ mK} < T < 6 \text{ K}$	66
6.3. Toplinska vodljivost za $4 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$	75
7. Zaključak	84
Sažetak	86
<i>Summary</i>	87
Literatura	88
Životopis	90

1. UVOD

Kvazikristali su nova vrsta materijala, priređena i otkrivena prije petnaest godina, a odlikuju se neobičnom kristalnom strukturom i posebnošću fizikalnih osobina. Posljednjih godina značajan su zamah doživjela nastojanja na razumijevanju njihovih fizikalnih svojstava. Prisutno je stalno ispreplitanje eksperimentalnog i teorijskog rada u utvrđivanju značaja raznih mehanizama u električnim, magnetskim i termičkim svojstvima tih materijala. Usporedno s poboljšanjem svojstava onih već sintetiziranih, pronalaze se i ispituju nove vrste kvazikristala.

Vrlo značajna klasa metalnih slitina kvazikristalne strukture su spojevi tipa Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Al-Cu-Co i Al-Cu-Fe. Najopsežnija eksperimentalna istraživanja vršena su na ikozaedarskim kvazikristalima $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ i $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$, a posljednjih godina se intenzivno proučavaju ikozaedarski kvazikristali iz Al-Cu-Fe obitelji.

Dosadašnja proučavanja ikozaedarskih kvazikristala Al-Cu-Fe ukazuju na jaku ovisnost transportnih svojstava o koncentraciji konstituanata, posebice željeza. Ispitivanjem električne vodljivosti, Hallovog koeficijenta i magnetootpora utvrđena je granična koncentracija željeza od 12,5%. Široka lepeza eksperimentalnih istraživanja transportnih svojstava vršena su na kvazikristalu $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i aproksimantu $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Vrlo malo istraživanja je napravljeno na kvazikristalu sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ koji je zbog svoje koncentracije željeza vrlo bliskoj graničnoj vrlo zanimljiv s gledišta termoelektričnog vođenja. Jedna od namjera rada je bila upotpuniti sliku termoelektričnog vođenja ikozaedarske obitelji kvazikristala Al-Cu-Fe spojem $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$.

Kvazikristali $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ posebno su interesantni s gledišta toplinskog vođenja. Prema našem saznanju ne postoji sustavno istraživanje toplinske vodljivosti kvazikristala iz Al-Cu-Fe obitelji. Jedino do sada poznato ispitivanje toplinske vodljivosti nekog od pripadnika ove obitelji je mjerenje toplinske vodljivosti $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ koje pokazuje da je toplinska vodljivost gotovo temperaturno neovisna u širokom temperaturnom području od 10 K do 100 K, nakon čega slijedi porast, na temelju čega se zaključilo o generalnom ponašanju toplinske vodljivosti ikozaedarskih kvazikristala Al-Cu-Fe. Nedavna ispitivanja toplinske vodljivosti ikozaedarskih Al-Pd-Mn i dodekaedarskih Al-Cu-Co kvazikristala nedvojbeno ukazuju na postojanje blagog maksimuma u toplinskoj vodljivosti na niskim temperaturama, koji se objašnjava postojanjem kvaziperiodičnih preklopnih procesa u tim sistemima. Glavna zadaća koja se postavila pred

ovaj rad bila je ispitati ponašanje toplinske vodljivosti u širokom temperaturnom području (od 100 mK do 340 K) s ciljem utvrđivanja doprinosa toplinskoj vodljivosti od TLS-a (tuneliranja atoma između dvaju bliskih stanja) na vrlo niskim temperaturama i razlučivanja pojave maksimuma ili platoa na temperaturama između 10 K i 100 K, uzrokovanog prisutnošću kvaziperiodičnih preklopnih procesa. Uz to, željelo se ispitati utječe li koncentracija željeza, koja mijenja strukturu kvazikristala, na porast toplinske vodljivosti na visokim temperaturama.

Novi doprinosi rada nisu samo odgovori na postavljena pitanja, već isto tako i unapređenja metoda mjerenja termostruje i toplinske vodljivosti koja su dosegnuta boljim razumijevanjima samih mjernih metoda.

Rad je tematski podijeljen u sedam poglavlja. U drugom poglavlju je dan kratak osvrt na kristalnu strukturu da bi se bolje istaknule razlike koje postoje u kvazikristalnoj strukturi. U daljnjem tijeku poglavlja dani su modeli opisa kvazikristalne strukture, posebice ikozaedarske, te njen utjecaj na njihova fizikalna svojstva. U trećem poglavlju je dan kratak pregled strukturnih i transportnih svojstava kvazikristala iz ikozaedarske obitelji Al-Cu-Fe bitnih za ovaj rad. U četvrtom poglavlju dan je opis mjernih tehnika korištenih pri izvedbi rada. Peto i šesto poglavlje čine okosnicu čitavog rada: u njima su dani rezultati mjerenja i njihova objašnjenja u sklopu raspoloživih teorijskih modela specifičnog toplinskog kapaciteta, električne vodljivosti, termostruje i Hallovoeg koeficijenta (peto poglavlje), te toplinske vodljivosti u šestom poglavlju. Zaključak je dan u sedmom poglavlju.

Dio sadržaja ovog rada izložen je i u tri rada koji su ili će biti objavljeni u znanstvenim časopisima.

2. OPĆENITO O KVAZIKRISTALIMA

Otkrićem kvazikristala 1984. godine [1] okrenuta je nova stranica u kristalografiji i fizici čvrstog stanja. Ta nova klasa materijala pokazuje na prvi pogled zbunjujuće osobine. Nabrojimo samo neke od njih:

- struktura kvazikristala pokazuje rotacijske simetrije zabranjene kod kristalnih sustava [1,2],
- difrakcijski maksimumi su, kao kod kristalnih sustava, izraženi i uski [1-5], za razliku od amorfni sustava koji pokazuju male i široke maksimume,
- pokazuju nisku električnu i toplinsku vodljivost iako su sastavljeni od metala,
- predznaci Hallovoeg koeficijenta i termostruje, te iznos električne vodljivosti su osjetljivi na male promjene sastava [6].

Ono što će nas u ovom radu posebice zanimati su transportna svojstva kvazikristala, te ih je dobro usporediti sa svojstvima metala, poluvodiča i amorfni materijala. Usporedba je dana u tablici I, a dane vrijednosti vrijede na sobnoj temperaturi.

	Električna vodljivost [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	Termostruja [$\mu\text{V K}^{-1}$]	Toplinska vodljivost [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]
metali	$10^6 - 10^8$	0-1	10 – 100
poluvodiči	$10^1 - 10^5$	10-1000	10 – 100
amorfni materijali	$10^5 - 10^6$	0-10	1 – 10
kvazikristali	$10^4 - 10^5$	0-100	1 – 10

Tablica I Usporedba redova veličina električne i toplinske vodljivosti i termostruje na sobnoj temperaturi metala, poluvodiča, amorfni materijala i kvazikristala.

Kvazikristali na sobnoj temperaturi imaju električnu vodljivost manju od metalne i veću od poluvodičke. (Red veličine električne vodljivosti kvazikristala je $10^4 - 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, dok su redovi veličine za poluvodiče $10^1-10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, amorfne materijale $10^5-10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, odn. metale $10^6-10^8 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.) To je posljedica lokalizacije elektrona i stvaranja (pseudo)procjepa, širina kojega ovisi o savršenosti kvazikristala. Naime, što je struktura promatranog materijala bliža

savršenoj kvazikristalnoj, lokalizacija je jača, a pojas zabranjenih energija širi. Termostruja kvazikristala je vrlo velika i predznak joj može biti i pozitivan i negativan, ovisno o sastavu i termičkom tretmanu, što je posljedica vrlo kompleksne strukture Fermijeve površine. Toplinska vodljivost kvazikristala je, kada se uzme u obzir da su sastavljeni od metalnih atoma, izrazito niska (red veličine na sobnoj temperaturi je između 1 i 10 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.) Moguća objašnjenja ovih fizikalnih svojstava će biti dana u idućim poglavljima.

U ovom bit će poglavlju izložena općenita svojstva kvazikristala: struktura, načini njenog formiranja s posebnim naglaskom na ikozaedarske kvazikristale, te načini matematičkog opisa strukture. Prethodno će biti dan kratak pregled kristalne strukture i pojma recipročne rešetke da bi se više istaknuli problemi koji proizlaze iz pokušaja teorijskih opisa kvazikristalnih materijala.

2.1. Kristalna struktura

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 [7]:

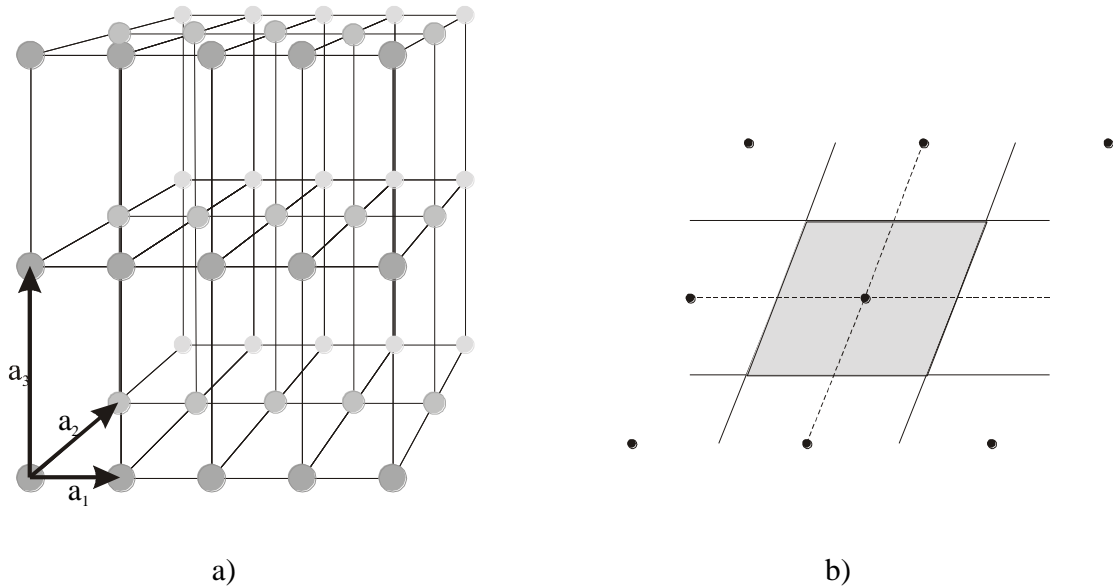
- a) beskonačnu mrežu točaka čiji položaj i orijentacija gledano iz bilo koje točke Bravaisove rešetke izgledaju potpuno jednako i
- b) skup točaka čiji su vektori položaja dani relacijom

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

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

Na slici 2.1 a) je dana jedna tipična kristalna struktura. Na njoj su naznačeni primitivni vektori, a baza je monoatomna. Važno je spomenuti i pojam jedinične ćelije koja se definira kao dio prostora koji, kada se translata za sve vektore Bravaisove rešetke, pokriva cijeli prostor bez preklapanja pojedinih jediničnih ćelija i bez ostavljanja dijela prostora praznim. Načina na koji se može definirati jedinična ćelija ima mnogo, a najčešće se koristi takozvana Wigner-Seitzova jedinična ćelija. 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 ćelija za dvodimenzionalnu rešetku.



Slika 2.1 a) Jednostavna Bravaisova rešetka s po jednim atomom smještenim u njenu mrežu točaka. Vektori \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 i \mathbf{a}_3 čine primitivne vektore Bravaisove rešetke. b) Jedinična ćelija (označena sivom bojom) dvodimenzionalne kristalne rešetke.

U prirodi se javlja ukupno četrnaest tipova trodimenzionalnih Bravaisovih rešetki koje spadaju u sedam kristalnih sustava. U tablici II su prikazani kristalnih sustavi i Bravaisove rešetke koje oni daju. Bravaisova rešetka može biti *jednostavna*, u kojoj se strukturni motivi nalaze samo u vrhovima kristalnog sustava, *volumno centrirana* gdje se strukturni motiv nalazi i u njegovom geometrijskom središtu, *plošno centrirana* koji sadrži strukturne motive na geometrijskim središtima ploha, te *bazno centrirana* koja strukturni motiv sadrži u geometrijskom središtu baze kristalnog sustava. U trećem stupcu je dana rotacijska simetrija koju posjeduju pojedini kristalni sustavi. Rotacijska simetrija se definira preko neke osi rotacije i kuta za koji je potrebno zakrenuti Bravaisovu rešetku oko te osi da se ona preslika sama u sebe. Te se osi nazivaju n -terostrukim rotacionim osima, gdje n opisuje kut zakretanja na način $\phi_n = 2\pi/n$. Važno je istaknuti da Bravaisova rešetka može posjedovati isključivo 2-, 3-, 4- ili 6-erostruku rotacionu os. (Svako tijelo posjeduje i trivijalnu 1-struku rotacionu os.)

2.2. Recipročna rešetka

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, odn. matematičkim rječnikom kazano:

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

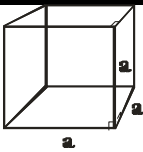
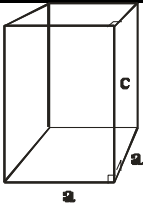
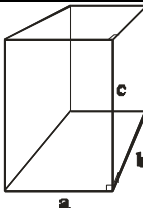
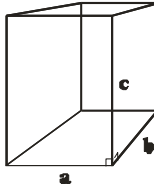
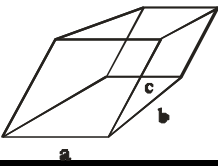
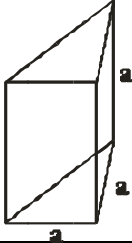
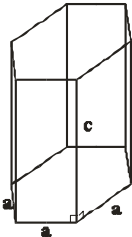
gdje je \mathbf{r} vektor realnog prostora, a \mathbf{R} neki vektor Bravaisove rešetke. Pomoću jednadžbi (2.1) i (2.2) dobije se da vektori recipročne rešetke, u tri dimenzije trebaju biti definirani na način:

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

gdje su koeficijenti k_i cjelobrojni, a primitivni vektori recipročne rešetke su dani izrazom:

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

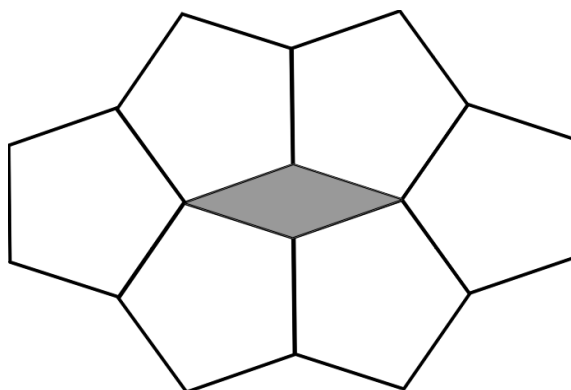
Prilikom teorijskih razmatranja svojstava kristala, važan pojam koji se javlja je pojam prve Brillouinove zone, koja se definira kao Wigner-Seitzova ćelija recipročnog prostora. Svojstvo periodičnosti Bravaisove rešetke povlači da niti jedna njena točka ne može biti superiorna u odnosu na druge, što daje 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 [7].

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

Tablica II U prvom stupcu je dato sedam kristalnih sustava, drugom sve Bravaisove rešetke koje se javljaju u svakom od kristalnih sustava, dok su u trećem stupcu dane odgovarajuće rotacijske simetrije.

2.3. Struktura ikozaedarskih kvazikristala

U prethodnom smo poglavlju vidjeli da se trodimenzionalne kristalne strukture mogu opisati jednom od Bravaisovih rešetki koje mogu imati samo 2-, 3-, 4- i 6-erostruke osi rotacione simetrije. Kod kvazikristala su uočene rotacijske osi zabranjene kod kristalnih sustava (5-erostruke kod ikozaedarskih kvazikristala [1], 10-erostruke kod dekadagonalnih [8], 8-struke u oktogonalnim i 12-struke u dodekadagonalnim [9] kvazikristalima). To bi značilo da se, na primjer, ploha može popločati pravilnim peterokutima (koji imaju 5-struku rotacijska os simetrije) (slika 2.2)! Za opis kvazikristalnih struktura se zato moraju koristiti drugi pristupi (o nekima će biti više govora u ovom poglavlju), što je za posljedicu imalo nemogućnost točnog definiranja recipročne rešetke što umnogome otežava opis fizikalnih svojstava kvazikristala.

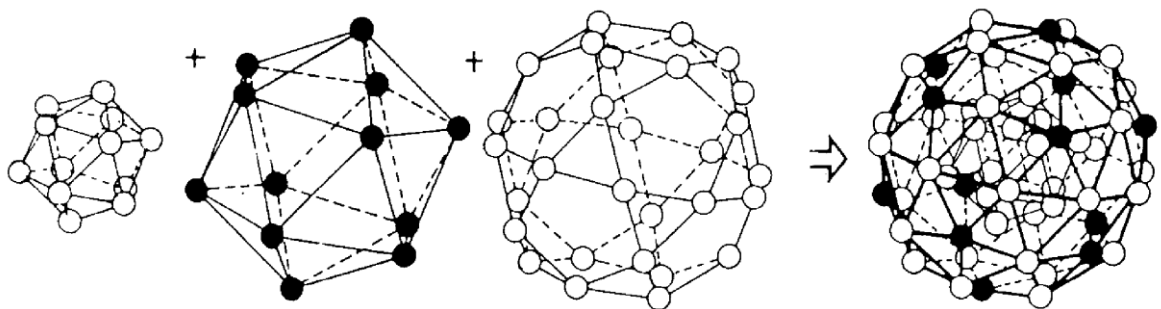


Slika 2.2 Pokušaj popunjavanja ravnine pravilnim peterokutima (koji imaju peterostruku rotacijsku os simetrije) rezultira postojanjem praznine (označene sivom bojom).

Ikozaedarski kvazikristali

Od svih tipova kvazikristala trenutno se najviše proučavaju ikozaedarski. Uz Al-Cu-Fe obitelj kvazikristala, ikozaedarska kvazikristalna svojstva pokazuju spojevi Al-Mn, Al-Li-Cu, Ga-Mg-Zn, Al-Cu-Ru i Al-Mn-Pd.

Strukturu ikozaedarskih kvazikristala sačinjava hijerarhija pseudo Mackayevih ikozaedara, koji su vrlo složeni (slika 2.3) [10] i sastoje se od 54 atoma. Pseudo Mackayev ikozaedar je sačinjen od volumno centrirane manje ikozaedarske strukture s 12 atoma



Slika 2.3 Struktura pseudo Mackayevog ikozaedra.

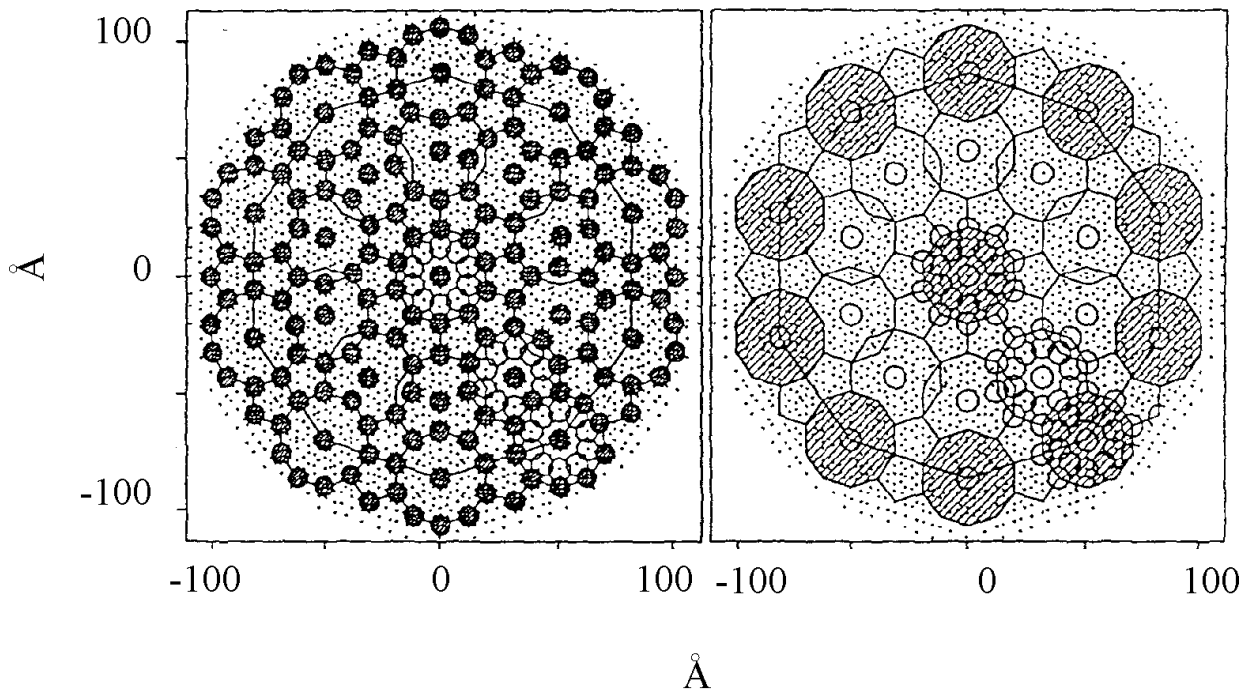
koju obavija jedan veći ikozaedar s također 12 atoma, oko kojeg se pak nalazi ikozadodekaedar s 30 atoma u svojim vrhovima. Pseudo Mackayevi ikozaedri se slažu u veće pseudo Mackayeve ikozaedre koji u svojim vrhovima imaju 54 obična pseudo Mackayeva ikozaedra. Promjer tog većeg pseudo Mackayevog ikozaedra je τ^3 puta veći od manjeg pseudo Mackayevog ikozaedra, gdje je τ jednak $2\cos 36^\circ$ i naziva se zlatnom sredinom. To čini prvi korak uveličavanja. Pseudo Mackayevi ikozaedri iz prvog koraka uveličavanja se organiziraju također u pseudo Mackayev ikozaedar i čine drugi korak uveličavanja. Takvo uveličavanje sebi slične strukture se nastavlja unedogled. Na slici 2.4 je dan presjek ikozaedarskog kvazikristala okomito na deseterostruku rotacijsku os. Označeni prsteni sa po deset atoma su presjeci pseudo Mackayevih ikozaedara. Vidljivo je nekoliko koraka uveličavanja.

Razlozi koji dovode do formiranja jedne ovakve hijerarhijske strukture mogu biti nađeni u slobodnim atomskim grozdovima [11], koji su pronađeni i proučavani u molekulskim snopovima. Teorijski modeli koji objašnjavaju svojstva viđenih slobodnih atomskih grozdova pokazuju da mogu postojati slobodni atomski grozdovi samo s određenim brojem atoma u njima. Ti su brojevi nazvani magičnim brojevima, a mogu biti iznosa 2, 8, 18, 20, 40, 58, 92, ... Slobodni atomski grozdovi 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 grozd s N atoma i n valentnih elektrona

po atomu. Pretpostavimo da se ukupan broj valentnih elektrona u grozdu, Nn , razlikuje od magičnog broja M upravo za n , odnosno:

$$Nn = M + n \quad (2.5)$$

Tih n “viška” valentnih elektrona sprečavaju grozd da bude slobodnim, te grozd može graditi kemijske veze s drugim grozdovima. Grozd se, u smislu valentnih elektrona, ponaša poput atoma konstituenta grozda, te se može vezati s $N-1$ drugih grozdova i graditi jedan veliki grozd, supergrozd. Sada po grozdu postoji n valentnih elektrona i ponovno je ispunjena jednačba (2.5). To omogućuje stvaranje još većeg grozda, supersupergrozda. Takav rast se može ići u unedogled, a rezultat je stvaranje kvazikristalne, sebi slične strukture.

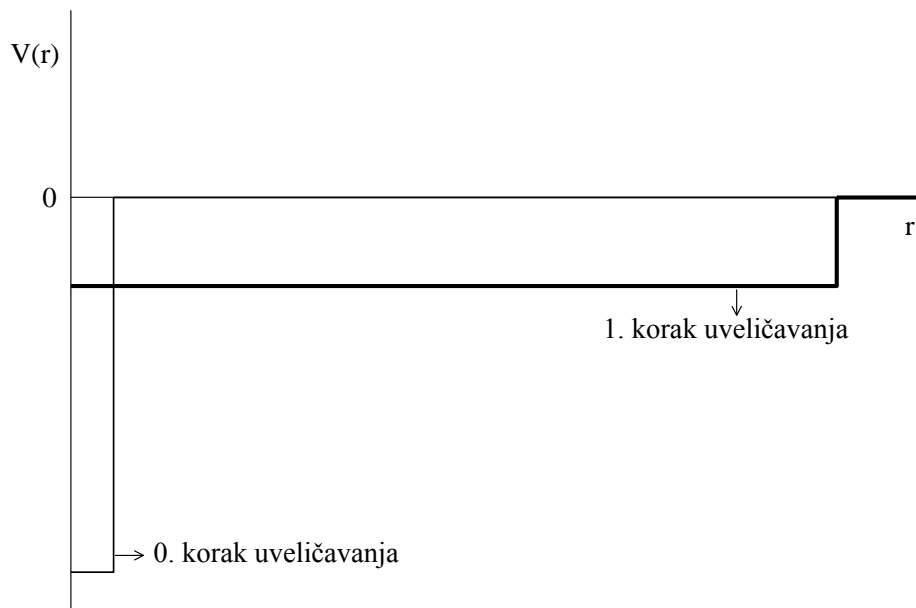


Slika 2.4 Poprečni presjek hijerarhijske strukture nastale uveličavanjem pseudo Mackayevog ikozaedra [11]. Smjer presjeka je okomit na peterostruku rotacijsku os. U lijevom dijelu slike crtkano su istaknuti pojedini osnovni pseudo Mackayevi. Desni dio slike prikazuje istu strukturu, ali su istaknuti pojedini koraci uveličavanja; u središtu je istaknut prvi korak uveličavanja, koji se nalaze i u vrhovima pseudo Mackayevog ikozaedra drugog koraka uveličavanja.

Ovakva struktura ima posljedice na elektronska stanja valentnih elektrona. Privlačna sila pozitivno nabijenih iona u grozdu (odnosno pseudo Mackayevom ikozaedru), ili pozitivno nabijenih grozdova u supergrozdu se može aproksimirati sferičnom potencijalnom jamom [12]. Rješenje Schrödingerove jednadžbe za sferičnu potencijalnu jamu [13] za energetske nivoe elektrona u jami daje izraz:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \chi_{n,l}^2 \quad (2.6)$$

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 2.5 je dan grafički prikaz hijerarhije sferičnih potencijalnih jama od kojih je svaka iduća u hijerarhiji šira τ^3 puta od prethodne (jer je



Slika 2.5 Prikaz potencijala pseudo Mackayevih ikozaedara. Krivulja označena kao 0. korak uveličavanja predstavlja potencijal pozitivno nabijenih iona koje grade pseudo Mackayev ikozaedar. Potencijal idućeg hijerarhijskog stupnja, označen kao 1. korak uveličavanja, je τ^3 puta širi i τ^{-6} puta plići.

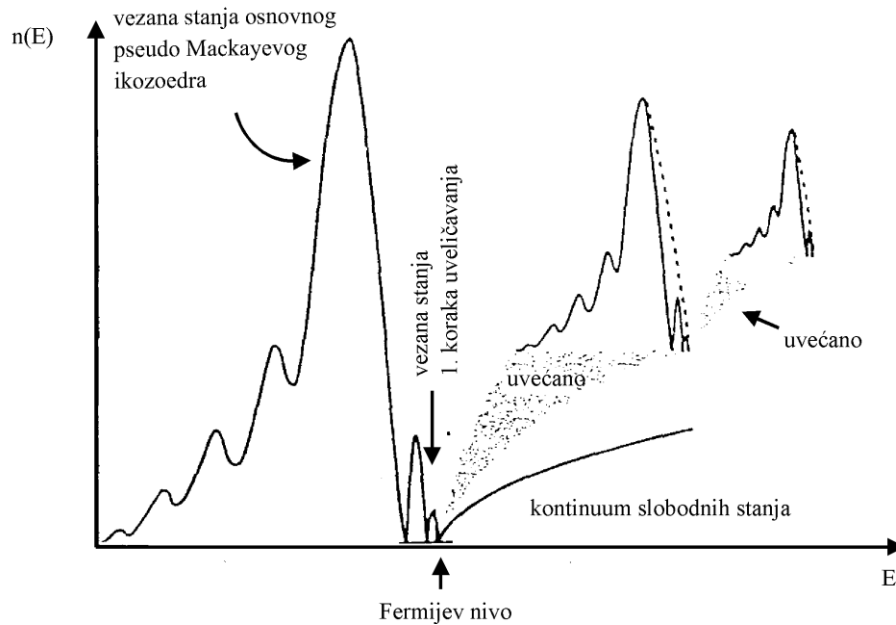
dijametar a pseudo Mackayevog ikozaedra τ^3 puta veći od prethodnoga u hijerarhiji), a plića τ^6 puta zbog faktora a^{-2} u jednadžbi (2.6). Potencijalna jama osnovnog pseudo Mackayevog ikozaedra je na slici 2.5 označena kao potencijalna jama nultog koraka uveličavanja. Gibanje elektrona kroz kvazikristal se odvija 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 pseudo Mackayevom ikozaedru i reda je veličine a , dijametra pseudo Mackayevog ikozaedra).

Gustoća elektronskih stanja je shematski prikazana na slici 2.6. Oblik krivulje koji vrijedi za osnovni pseudo Mackayev ikozaedar se za iduće hijerarhijske stupnjeve ponavlja, uz smanjivanje širine τ^6 puta (zbog faktora a^{-2} u jednadžbi (2.6)) i smanjivanje amplitude τ^9 puta (zbog povećanja dijametra pseudo Mackayevog ikozaedra τ^3 puta, zbog čega se njegov volumen povećava 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:

$$E_F = \Delta E_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\tau^{6n}} = \Delta E_0 \frac{\tau^6}{\tau^6 - 1} \approx \left| \tau = 2 \cdot \cos 36^\circ \approx 1,618 \right| \approx 1,059 \cdot \Delta E_0 \quad (2.7)$$

gdje je ΔE_0 područje energija u kojima mogu biti elektroni u osnovnom pseudo Mackayevom ikozaedru.



Slika 2.6 Gustoća elektronskih stanja hijerarhijske strukture. Oblik funkcije gustoće stanja koja vrijedi za osnovni pseudo Mackayev ikozaedar se ponavlja s time što je za svaki idući hijerarhijski korak širina krivulje τ^6 (zbog faktora a^{-2} u jednadžbi (2.6)), a visina τ^9 (zbog povećanja promjera τ^3 , odnosno volumena τ^9 puta puta manja).

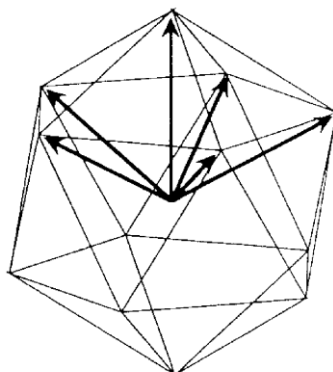
Aproksimanti

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

Matematički model opisa kvazikristala i aproksimanta

U prethodnom smo poglavlju opisali da je osnovna strukturna jedinica ikozaedarskog kvazikristala pseudo Mackayev ikozaedar. Pošto je njegova struktura složena, radi

jednostavnosti se na trenutak koncentrirajmo na obični ikozaedar koji je prikazan na slici 2.7. Da bi se jednoznačno odredio položaj atoma u ikozaedarskom kvazikristalu potrebno je



Slika 2.7 Baza ikozaedarskih kvazikristala sadrži šest linearno zavisnih vektora.

definirati bazu sa šest linearno zavisnih vektora koji su naznačeni na slici. To se pravilo ponavlja kod svih kvazikristala: broj vektora potreban za indeksiranje položaja atoma je veći od prostorne dimenzije promatranog kvazikristala. Matematički model koji to opisuje daje 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 se bolje vizualizirao taj model promotrimo jednodimenzionalne “kvazikristale”. Ovdje je riječ kvazikristal stavljena u navodnike jer nije potpuno ispravno govoriti o kvazikristalima u jednoj dimenziji. Tu se prije radi o aperiodičkim strukturama, te će se od sada, da bi se izbjegla zabuna, za jednodimenzionalni slučaj vezati pojam aperiodičnosti.

Jednodimenzionalna aperiodična struktura se može dobiti projekcijom dvodimenzionalne periodične strukture na pravac [10]. Jednodimenzionalne aperiodičke strukture (“kvazikristali”) su uočeni kod spojeva Al-Cu-Ci, Al-Ni-Si i Al-Cu-Mn [14]. Struktura se sastoji od ravnina u kojima je razmještaj atoma periodičan, a same ravnine tvore Fibonaccijev niz. Fibonaccijev niz ima definirana dva prva člana od kojih je 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 -tog člana niza jest da se u $(n-1)$ -om članu ‘L’ zamijeni s ‘LS’, a ‘S’ s ‘L’. Broj članova u n -tom članu Fibonaccijevog niza, F_n , zadovoljava rekurzivnu relaciju:

Redni broj elementa Fibonaccijevog niza, n	n -ti član Fibonaccijevog niza, τ_n	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	LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL	21

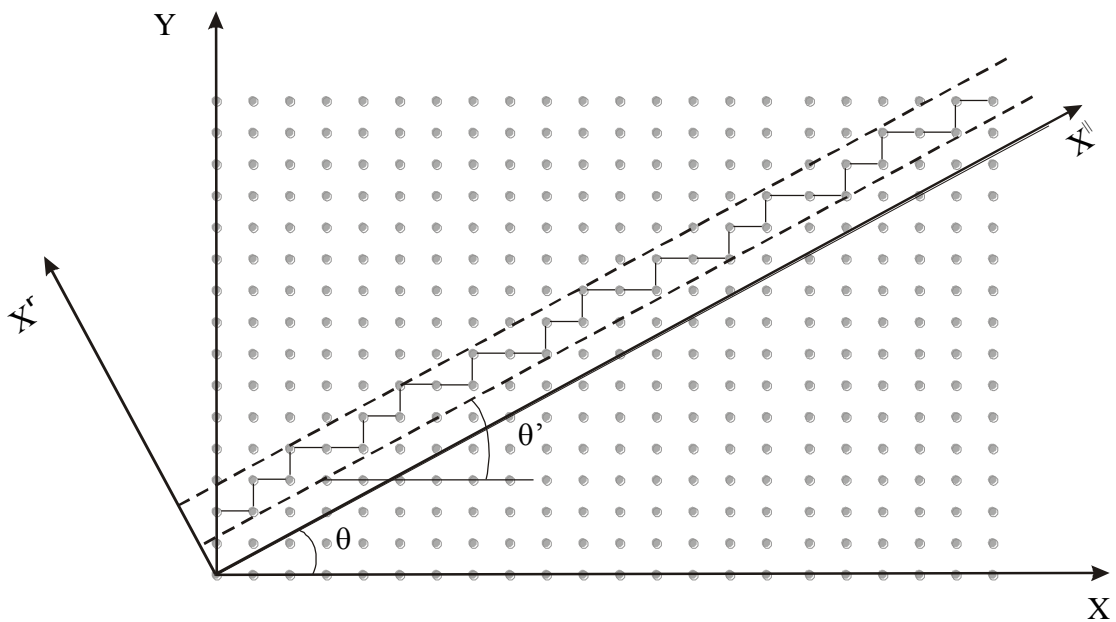
Tablica III Prvih osam članova Fibonaccijevog niza.

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \quad (2.8)$$

Red brojeva F_n se naziva Fibonaccijevim redom. U tablici III je dano nekoliko prvih članova Fibonaccijevog niza, a struktura koja odgovara n -tom članu Fibonaccijevog niza je opisana 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^a čime se određuju točke periodičke strukture koje se projiciraju na pravac. Na slici 2.8 je nacrtana 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 τ , odnosno:

^a U članku [10] se taj pojam naziva ‘acceptance domain’.



L S L S L L S L S L L S L L S L S L L S L L S L S L L S L S L L S L

Slika 2.8 Dobivanje aperiodičke jednodimenzionalne strukture metodom projiciranja. Iz dvodimenzionalne periodičke strukture se prostorom projiciranja (između dviju isprekidanih linija) izdvoji njen dio koji se projicira na fizikalni prostor X^{\prime} . Ispod osi X je napisana struktura dobivena projekcijom ('L' nastaje projekcijom dužina u prostoru projiciranja paralelnima s osi X , a 'S' projekcijom dužina okomitih na os X). Uokvireni dio je element Fibonaccijevog lanca.

$$\text{ctg } \theta = \tau \Rightarrow \theta \approx 31^{\circ}43' \quad (2.9)$$

Prostor projiciranja na slikama 2.8, 2.9 i 2.10 je beskonačna traka između dviju isprekidanih linija.

Na slici 2.8 je skicirano dobivanje jednodimenzionalne aperiodičke strukture. Prostor projiciranja zatvara s osi X kut θ' koji je u ovom slučaju jednak kutu θ . Sve točke dvodimenzionalne Bravaisove rešetke koje se nalaze unutar prostora projiciranja su spojene 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.

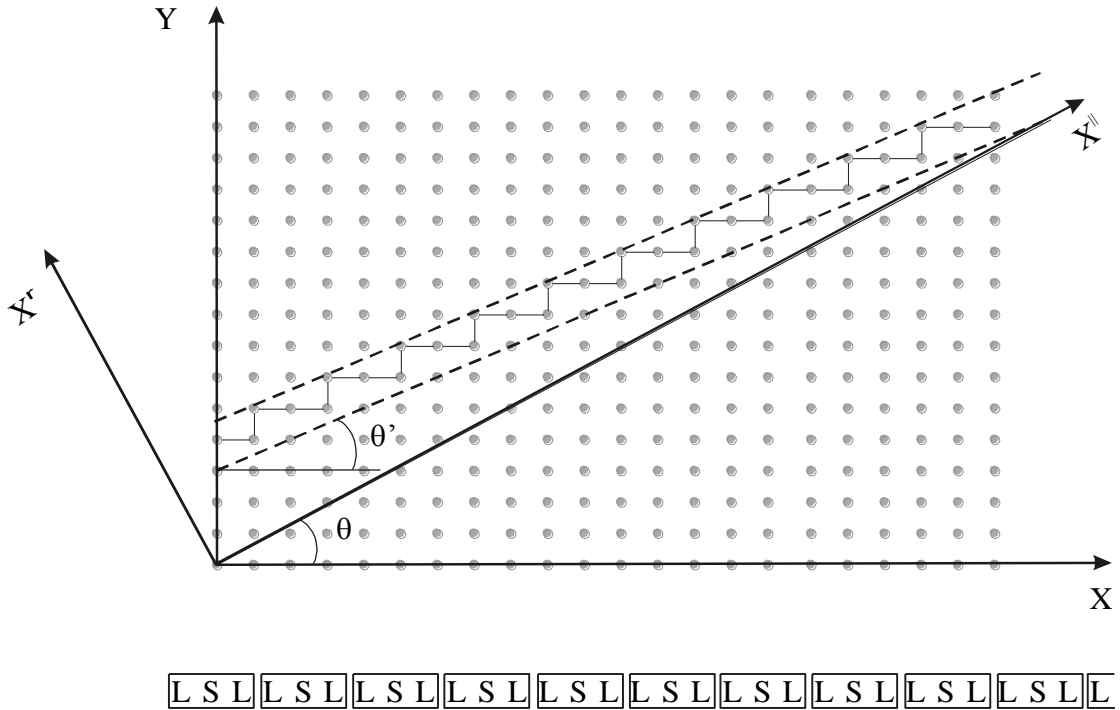
Na slikama 2.9 i 2.10 je skicirano dobivanje periodičke jednodimenzionalne strukture - aproksimanta iz dvodimenzionalne periodičke strukture jednake onoj na slici 2.8. Razlika u odnosu na sliku 2.8 je u kutu između prostora projiciranja i osi X, θ' . Na slici 2.9 kotangens kuta θ' je jednak 2, odnosno:

$$\text{ctg } \theta'_{2/1} = 2 \Rightarrow \theta'_{2/1} \approx 26^{\circ}34' \quad (2.10)$$

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 elementa ('LSL'). Slika 2.10 prikazuje dobivanje 3/2 aproksimanta. Kotangens kuta θ' je jednak 3/2 (F_4/F_3), tj.:

$$\text{ctg } \theta'_{3/2} = \frac{3}{2} \Rightarrow \theta'_{3/2} \approx 33^{\circ}41' \quad (2.11)$$

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, [10]) gdje brojevi q i p nisu elementi Fibonaccijevog reda.



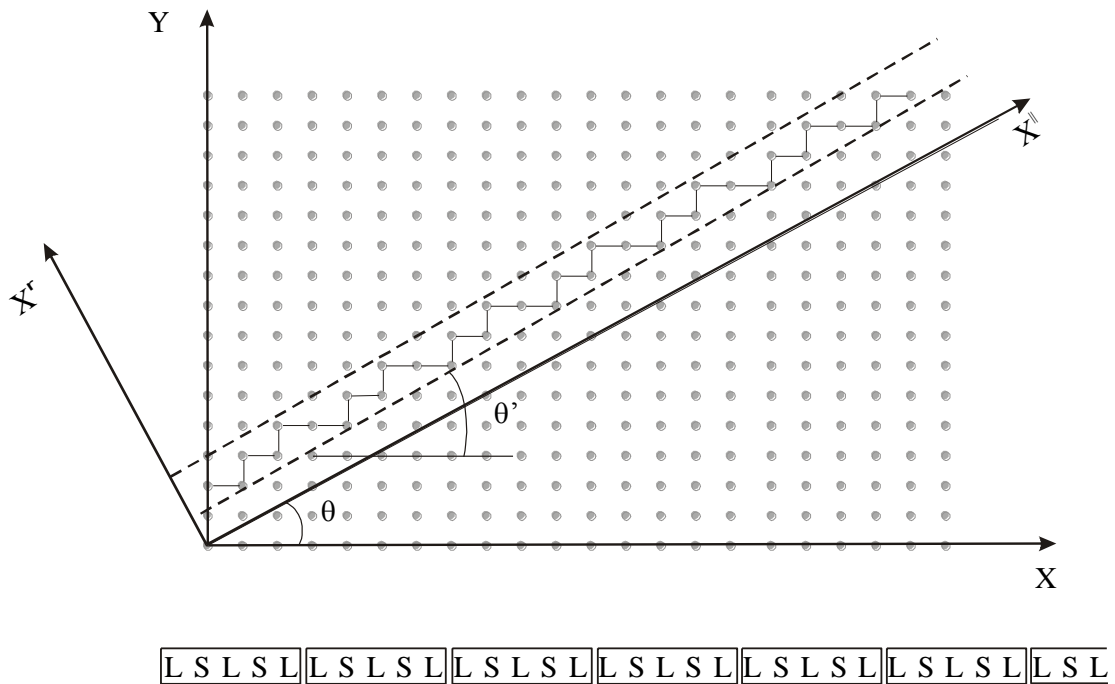
Slika 2.9 Dobivanje 2/1 jednodimenzionalnog aproksimanta. Kotangens kuta θ' je jednak 2 (F_3/F_2). Bazu čine tri elementa: 'LSL'.

Na sličan način su 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 \mathbf{X}^{\parallel} :

$$\mathbf{X}^{\parallel} = \frac{1}{(2\tau^3 + 2)^{1/2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \tau & \tau & 0 \\ \tau & \tau & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\tau & \tau & 1 \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

a ortogonalni prostor matrica

$$\mathbf{X}^{\perp} = \frac{1}{(2\tau^3 + 2)^{1/2}} \begin{bmatrix} -\tau & \tau & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -\tau & 0 & 0 & -\tau \\ 0 & 0 & 1 & -\tau & \tau & 1 \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

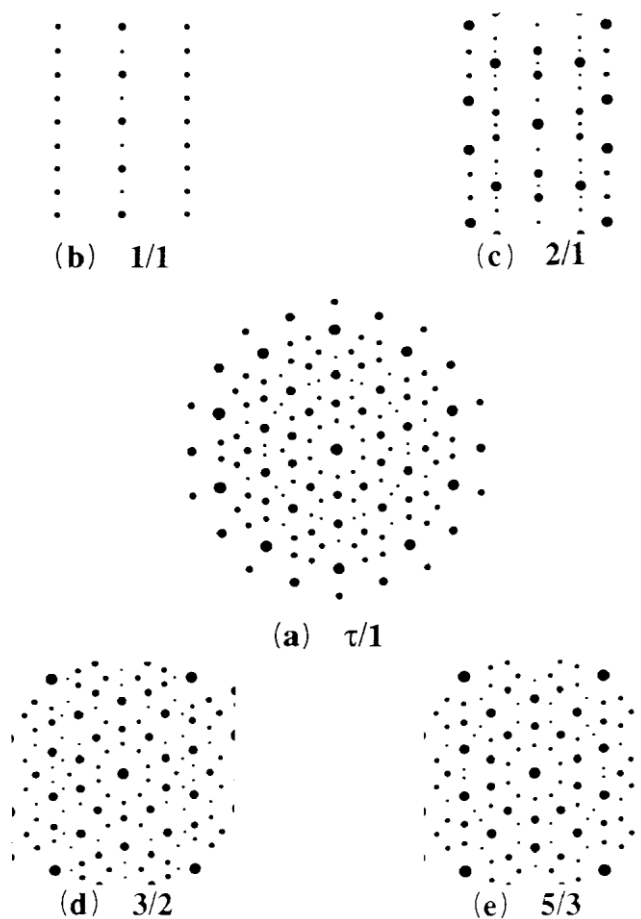


Slika 2.10 Dobivanje $3/2$ jednodimenzionalnog aproksimanta. Kotangens kuta θ' je jednak $3/2$ (F_4/F_3). Bazu čini pet elemenata: 'LSLSL'.

U redcima obiju matrica su dane koordinate vektora u šesterodimenzionalnom prostoru. U slučaju da se želi dobiti aproksimant, u matricama danima jednađbama (2.12) i (2.13) se umjesto τ mora napisati omjer dvaju susjednih elemenata Fibonaccijevog reda, q/p . Sve primjedbe izrečene za jednodimanzionalan slučaj vrijede i ovdje. Što su q i p dalje u Fibonaccijevom redu struktura aproksimanta je sve bliže kvazikristalnoj. To se vidi i u difrakcijskoj slici takvih struktura. Izračunate difrakcijske slike za savršenu ikozaedarsku strukturu i odgovarajuće aproksimante su dane na slici 2.11 [10]. Pod (a) je prikazana difrakcijska slika savršenog ikozaedarskog kvazikristala, dok se pod (b), (c), (d) i (e) vide difrakcijske slike pojedinih aproksimanta. 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 je rečeno da za kvazikristale nije moguće točno definirati recipročnu rešetku. Međutim, iz gornjeg modela kvazikristala se vidi 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 fizikalnih svojstava kvazikristala.

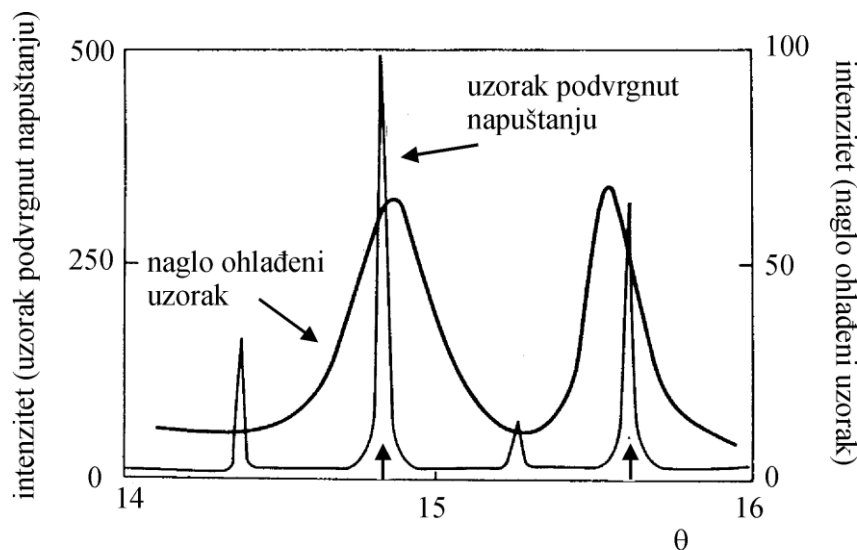


Slika 2.11 Izračunate difrakcijske slike ikozaedarskog kvazikristala (a) i pojedinih aproksimanata (b), (c), (d) i (e) [10]. Za dalje elemente Fibonaccijevog reda periodičnost je sve teže uočiti, a sama struktura teži sve više kvazikristalnoj.

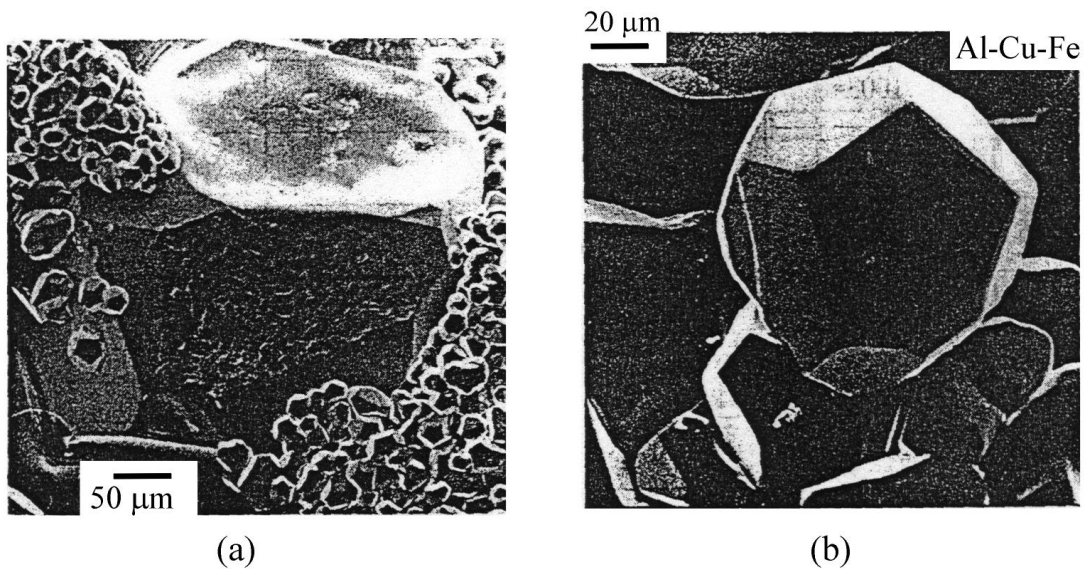
3. KRATKI PREGLED FIZIKALNIH SVOJSTAVA KVAZIKRISTALA Al-Cu-Fe

Ikozaedarski kvazikristali iz obitelji Al-Cu-Fe su prvi put sintetizirani 1987. godine [15] od kada su predmet velikog znanstvenog interesa. Razloga za to ima nekoliko: stabilni su, moguće je sintetizirati kvazikristalne i aproksimantne strukture jednakog sastava čime je moguća izravna eksperimentalna provjera različitosti njihovog ponašanja, njihova struktura je najbliža savršenoj ikozaedarskoj strukturi. Javljaju se u uskom području koncentracije konsitutivnih elemenata, a koncentracija željeza varira između 11 i 16 postotaka, a aluminiya od 61 do 65 posto.

Strukturna i fizikalna svojstva uzoraka Al-Cu-Fe obitelji ne ovise samo o sastavu, nego i o njihovom termičkom tretmanu. Na slici 3.1 prikazana je difrakcija X-zraka na uzorku $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ koji je najprije naglo ohlađen, a potom podvrgnut napuštanju 30 min na 1073 K [4]. Uži difrakcijski maksimumi uzorka podvrgnutog napuštanju govore da je njegova struktura više uređena od strukture naglo ohlađenog uzorka. Na slici 3.2 su dane slike dobive-



Slika 3.1 Usporedba difrakcijske slike uzorka $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ koji je najprije naglo ohlađen, a potom podvrgnut napuštanju 30 minuta na 1073K [4]. Termičkim tretiranjem uzorka difrakcijska slika daje uže šiljke, ukazujući na povećanje strukturnog uređenja. Strelicama su označeni predviđeni položaji šiljaka savršene ikozaedarske strukture.

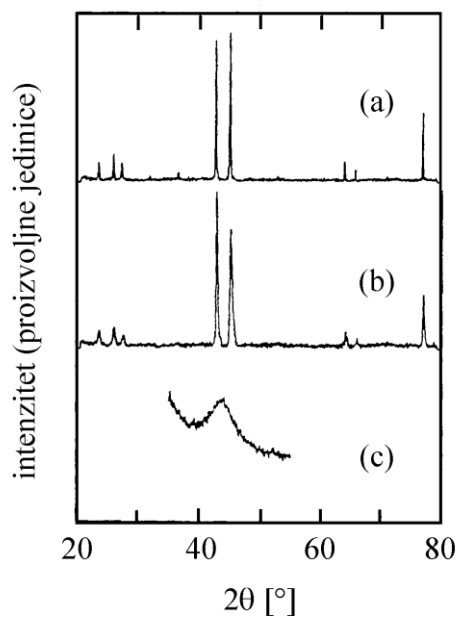


Slika 3.2 Usporedba strukture dobivene elektronskom mikroskopijom uzorka $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ koji je dobiven naglim ohlađivanjem (a), da bi potom bio četiri dana držan na 1143 K (b) [4]. Vidi se da je termičkim tretmanom povećana strukturna kvaliteta uzorka jer se izgubila dodekaedarska faza koje se jasno vidi na slici a).

ne elektronskom mikroskopijom uzorka sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{15}$ koji je najprije naglo ohlađen (slika a) te je potom podvrgnut napuštanju četiri dana na 1143 K (slika b) [4]. U uzorku je nakon naglog hlađenja očigledno prisustvo dodekaedarske faze (mali dodekaedri koji okružuju veliki ikozaedar) koja se, kako se vidi na slici b), podvrgavanjem napuštanju izgubila.

Na slici 3.3 (a) se vidi difrakcija X-zraka na kvazikristalu $Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$ koja je uspoređena s difrakcijom na aproksimantu (3/2) istoga sastava [5]. Šiljci kod kvazikristala su uži u odnosu prema aproksimantu, što sugerira da kvazikristal ima bolju strukturnu uređenost. Za usporedbu je na slici c prikazan difraktogram amorfne faze sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$.

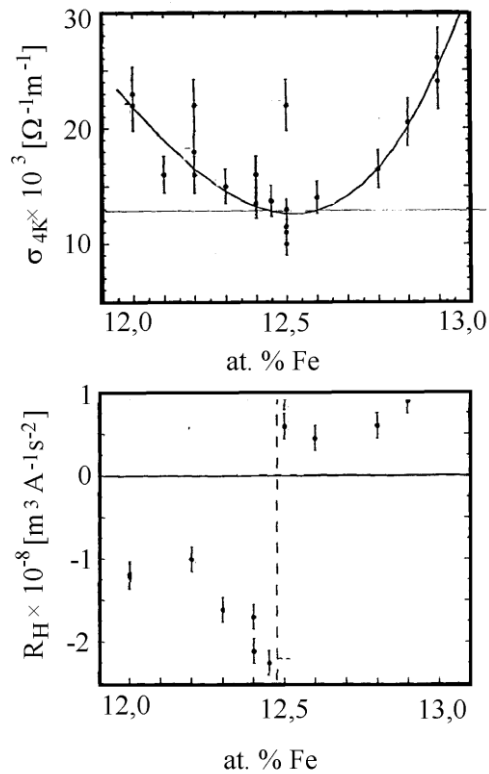
U prethodnom je poglavlju opisan strukturni model kojim su ikozaedarski kvazikristali prikazani hijerarhijom pseudo Mackayevih ikozaedara. Elektroni svaki stupanj strukturne hijerarhije osjećaju kao potencijalnu jamu između kojih ih preskače samo manji dio. Kao prirodan se nameće zaključak da će smanjenjem strukturnog uređenja (odnosno, većim odmakom od savršene ikozaedarske faze) potencijalne barijere između jama biti manje,



Slika 3.3 Usporedba difrakcije X zraka na kvazikristalnoj fazi $Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$ (a) i aproksimantu istog kemijskog sastava (b) [5]. Šiljci kod kvazikristala su uži što govori o većem strukturnom uređenju kvazikristala. Na slici c) je prikazan difraktogram amorfne faza kvazikristala $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ [5].

posljedica čega su i preskoci većeg broja elektrona, odnosno povećanje električne vodljivosti. Na slici 3.4 (a) su prikazane električne vodljivosti na 4 K, σ_{4K} , kvazikristala Al-Cu-Fe obitelji na kojoj je na osi apscisa nanjena koncentracija željeza [16]. Najmanja električna vodljivost se javlja pri koncentraciji željeza od približno 12,5%, što ukazuje da bi pri toj koncentraciji željeza struktura Al-Cu-Fe kvazikristala trebala biti najbliža savršenoj ikozaedarskoj. Na žalost, iz raspoloživih mjerenja difrakcije X-zraka nije moguće na temelju širine šiljaka jednostavno odrediti ovisnost strukturnog uređenja kvazikristala Al-Cu-Fe o sadržaju željeza.

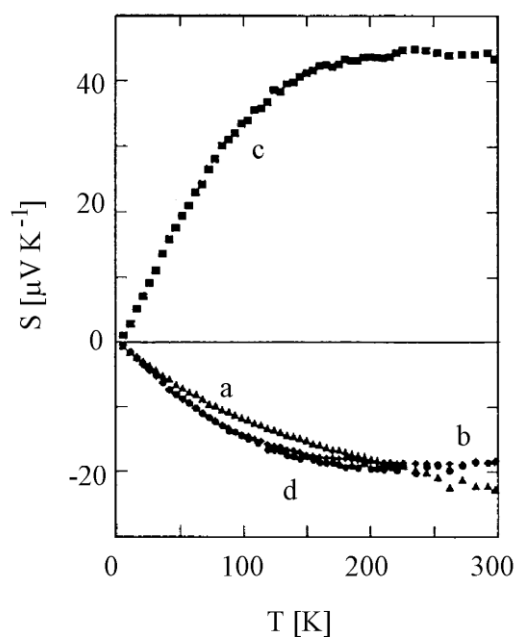
Na slici 3.4 (b) su prikazana mjerenja Hallovog koeficijenta također kao funkcija koncentracije željeza [16]. Na iznosu koncentracije atomske postotka željeza gdje je električna vodljivost σ_{4K} pokazivala minimum (12,5% Fe), Hallov koeficijent R_H mijenja predznak. Promjena predznaka Hallovog koeficijenta znači da je došlo do promjene vrste većinskog nositelja, odnosno povećanjem koncentracije željeza povećana je gustoća elektrona (odnosno volumen Fermijeve “kugle”) i Fermijev valni vektor je prešao iz valentne u vodljivu



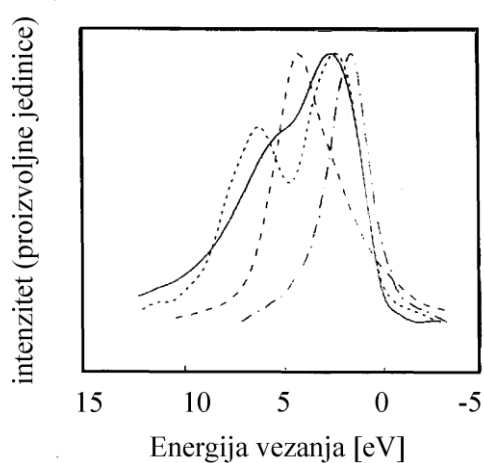
Slika 3.4 Ovisnost električne vodljivosti na 4 K σ_{4K} (gore) i Hallovog koeficijenta R_H (dolje) o koncentraciji željeza kod Al-Cu-Fe kvazikristala [16]. Pri koncentraciji od 12,5% željeza električna vodljivost je najmanja, a Hallov koeficijent mijenja predznak, što govori da se savršena ikozaedarska struktura javlja upravo pri koncentraciji željeza od 12,5 %.

vrpcu. To savršene kvazikristale čini spojevima koji zadovoljavaju Hume-Rotheryev uvjet^b. I mjerenja termostruje $S(T)$ su suglasna s ovim; predznak termostruje, kao i Hallovog koeficijenta, ovisi o sastavu željeza, i za koncentracije željeza veće od 12,5% je pozitivan, a za manje negativan [17] (slika 3.5). Vrijednosti električne vodljivosti σ_{4K} na 4 K su vrlo male što je posljedica lokalizacije elektronske valne funkcije unutar potencijalnih jama i postojanja energetskog procjepa, čije je postojanje predviđeno i strukturnim modelom (slika 2.6).

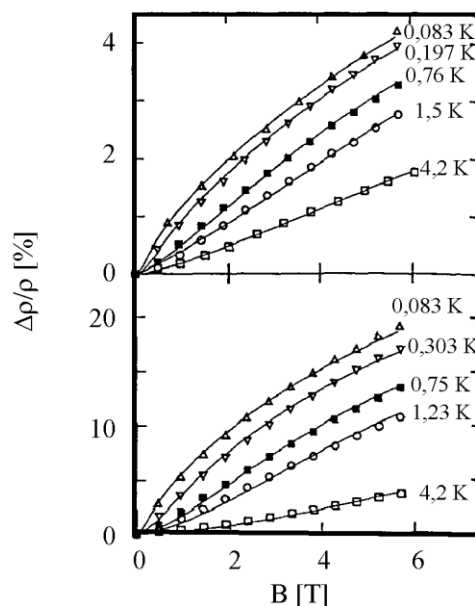
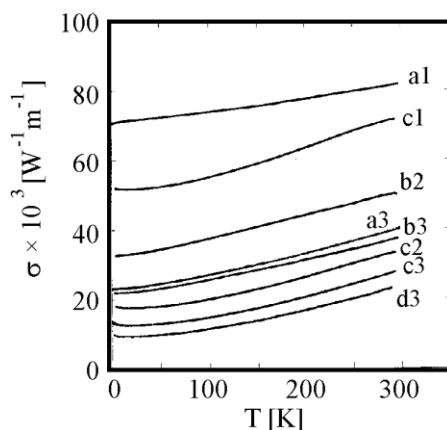
^b Hume-Rotheryev uvjet je zadovoljen ukoliko se Fermijeva površina i rub prve Brillouinove zone dodiruju i ukoliko promatrani materijal posjeduje energetski procjep u elektronskoj disperziji. Tada je ponekad energetski povoljnije stvaranje neke druge strukture umjesto popunjavanja vodljive vrpce. Prihvaćeno je da je mehanizam koji pretpostavlja stvaranje kvazikristalne faze kristalnoj upravo Hume-Rotheryev mehanizam.



Slika 3.5 Ovisnost termostruje nekih pripadnika Al-Cu-Fe obitelji ikozaedarskih kvazikristala (a - $Al_{62,5}Cu_{26,5}Fe_{11}$, b - $Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$, c - $Al_{62,5}Cu_{24,5}Fe_{13}$, d - aproksimantna romboeinarska faza $Al_{62,5}Cu_{26,5}Fe_{11}$) [17]. Kao i u slučaju Hallovog koeficijenta, kvazikristali s koncentracijom željeza većom od 12,5% imaju pozitivan predznak termostruje, dok je kod ostalih termostruja negativna.



Slika. 3.6 Raspodjela valentne vrpce $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$: gustoća Al p vrpce (—), gustoća Al s vrpce (- - -), gustoća Cu d vrpce (— —) i gustoća Fe d vrpce (····) [18].



Slika 3.7 Temperaturna ovisnost električne vodljivosti nekih pripadnika Al-Cu-Fe obitelji koji su bili podvrgnuti različitim termičkim tretmanima (slovom 'a' je označen uzorak sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, s 'b' $Al_{63}Cu_{24,5}Fe_{12,5}$, a slovom 'c' $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$; brojka '1' označava naglo hlađenje, a '2' i '3' podvrgavanje napuštanju na $600^{\circ}C$ odnosno $800^{\circ}C$) [20] (lijevo). Magnetootpore dvaju ikozaedarskih kvazikristala $Al_{62,5}Cu_{25,5}Fe_{12}$ i $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ u ovisnosti o magnetnom polju B na različitim temperaturama [21] (desno).

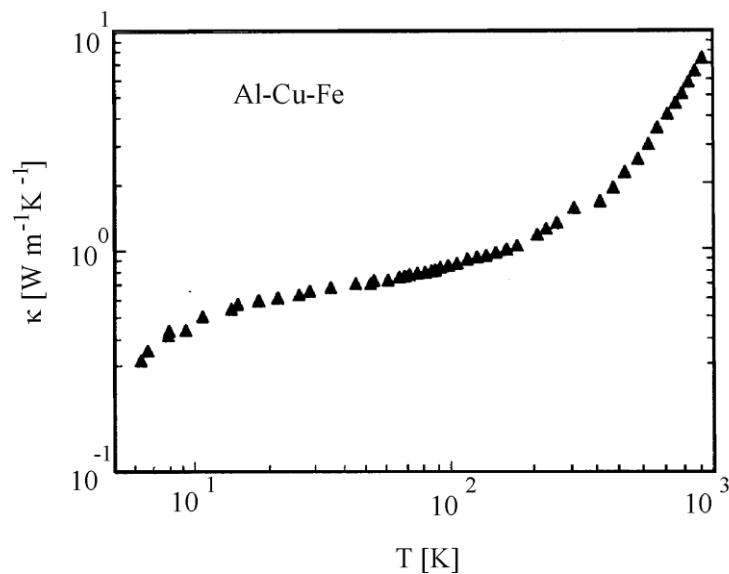
Energetski procjep je izravno uočen eksperimentima fotoemisije na kvazikristalu sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (slika 3.6, [18]).

Mala gustoća elektronskih stanja na Fermijevom nivou se može vidjeti i iz mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta. Elektronski doprinosi specifičnom toplinskom kapacitetu su oko $3 \times 10^{-4} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [17, 19], što je za oko red veličine manje nego u slučaju aluminija, što ukazuje na vrlo nisku gustoću elektronskih stanja na Fermijevom nivou.

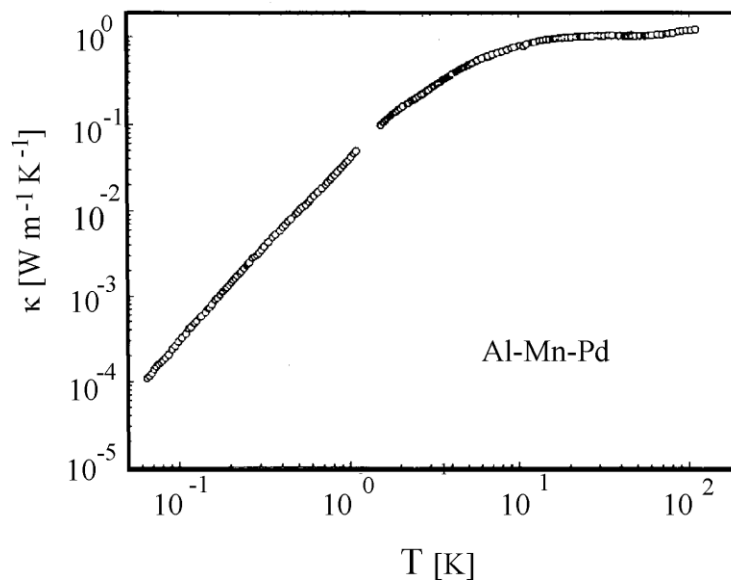
Temperaturno ponašanje električne vodljivosti je različito od metalnog i poluvodičkog; električna vodljivost s porastom temperature raste mnogo sporije od eksponencijalnog zakona. Na temperaturama od dvadesetak kelvina električna vodljivost uzoraka nekih sastava ima minimum. Iznos električne vodljivosti je vrlo osjetljiv na kemijski sastav i termičku povijest uzorka, što se što se vidi na slici 3.7 (lijevo) [20]. To je, zajedno s velikim izmjerenim magnetooporima. (slika 3.7 (b)) [21] objašnjeno u svjetlu teorije kvantne interferencije koja je

prvotno razvijena za objašnjenje anomalija u električnoj vodljivosti i magnetootporu amorfni materijala.

Toplinska vodljivost ikozaedarskih kvazikristala obitelji Al-Cu-Fe do sada nije sustavno ispitivana. Do sada je u literaturi objavljeno samo jedno mjerenje toplinske vodljivosti na kvazikristalu sastava $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ [29] na temelju kojeg je donesen zaključak o općenitom ponašanju toplinske vodljivosti pripadnika Al-Cu-Fe obitelji (slika 3.8). Na temperaturi od približno 50 K je uočen plato popraćen porastom toplinske vodljivosti potencijalnim zakonom, $\kappa(T) \propto T^n$, s eksponentom n približno jednakim 2. O niskotemperaturnom ponašanju toplinske vodljivosti nije mogao biti donesen konačni sud. Međutim, mjerenjima toplinske vodljivosti ikozaedarskih kvazikristala drugačijeg sastava, primjerice $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$, uočena je pojava blagog maksimuma na tridesetak kelvina (slika 3.9) [23], nakon kojeg toplinska vodljivost također raste. Na ovom su uzorku izvršena i mjerenja niskotemperaturne toplinske vodljivosti (do 70 mK) koje je opisano istovremenim fononskim raspršenjima na zidovima kvazikristaliničnog zrna i tunelirajućim stanjima.



Slika 3.8 Toplinska vodljivost, κ , ikozaedarskog kvazikristala sastava $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$. Na temperaturi od približno 50 K se uočava plato iznad kojeg toplinska vodljivost, κ , raste s temperaturom potencijalnim zakonom, $\kappa(T) \propto T^n$, s eksponentom n približno jednakim 2 [29].



Slika 3.9 Toplinska vodljivost (κ) ikozaedarskog kvazikristala sastava $Al_{70}Mn_9Pd_{21}$ [23], strukturno vrlo sličnog kvazikristalima iz obitelji Al-Cu-Fe. Na oko 30 K se vidi vrlo blagi maksimum, popraćen porastom toplinske vodljivosti. Niskotemperaturna toplinska vodljivost je objašnjena istovremenim raspršenjem fonona na zidovima kvazikristaliničnog zrna i tunelirajućim stanjima.

U okviru ovoga rada su načinjena ispitivanja transportnih (termoelektričnih i toplinskih) svojstava na dva uzorka iz ikozaedarske obitelji kvazikristala Al-Cu-Fe, i to sastava $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ i $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Prema našem saznanju na uzorcima $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ velike strukturne kakvoće do sada nije objavljeno mnogo rezultata, te se u našem laboratoriju javila želja za ispitivanjem njegovih transportnih svojstava. Sastav taj kvazikristal čini posebno zanimljivim jer ima upravo graničnu koncentraciju željeza od 12,5%. Na drugom uzorku, $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, postoje mnoga mjerenja elektronskih transportnih svojstava, ali u literaturi ne postoje objavljeni rezultati mjerenja toplinske vodljivosti. Zato je namjera istraživanja predstavljenoga u ovome radu bila istražiti i usporediti elektronska transportna svojstva, te ispitati ponašanje toplinske vodljivosti u niskotemperaturnom području, razlučiti pojavu platoa ili maksimuma, te istražiti porast toplinske vodljivosti na temperaturama iznad platoa/maksimuma.

4. EKSPRIMENTALNE METODE

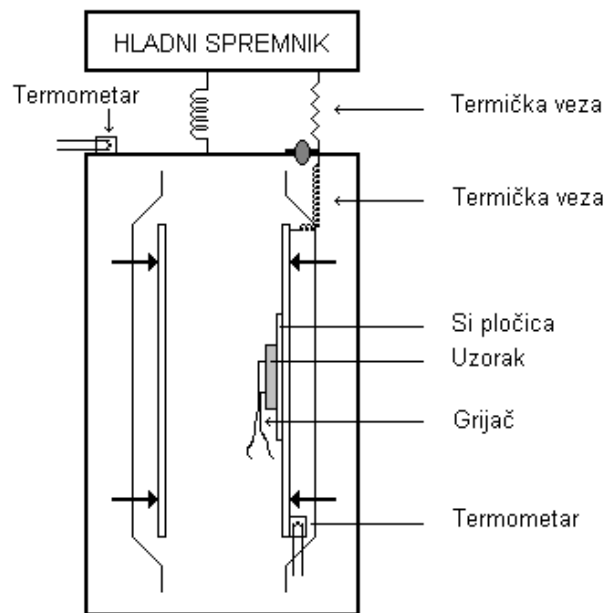
Za realizaciju eksperimentalnog dijela rada dio mjerenja je napravljen u suradnji s drugim laboratorijima u Centru za ispitivanja na vrlo niskim temperaturama u Grenoblu (CRTBT) i na Institutu za fiziku, pa će biti dani samo osnovni principi korištenih metoda. U suradnji s dr. J. C. Lasjauniasom iz CRTBT-a napravljena su mjerenja niskotemperaturne toplinske vodljivosti i specifičnog toplinskog kapaciteta, a mjerenja Hallovoeg koeficijenta u suradnji s dr. J. Ivkovom s Instituta za fiziku.

Mjerenja električne vodljivosti, termostruje i toplinske vodljivosti na temperaturama višim od temperature tekućeg helija su napravljena u našem laboratoriju s raspoloživom opremom. Za mjerenje električne vodljivosti i termostruje napravljeni su novi nosači i napisani odgovarajući računalni programi, dok je toplinska vodljivost na temperaturama višim od temperature tekućeg dušika (77 K) mjerena postojećom stacionarnom metodom. Mjerenja toplinske vodljivosti od temperature tekućeg dušika do temperature tekućeg helija su vršena kliznom metodom za što je trebala biti prilagođena termometrija i napisan računalni program.

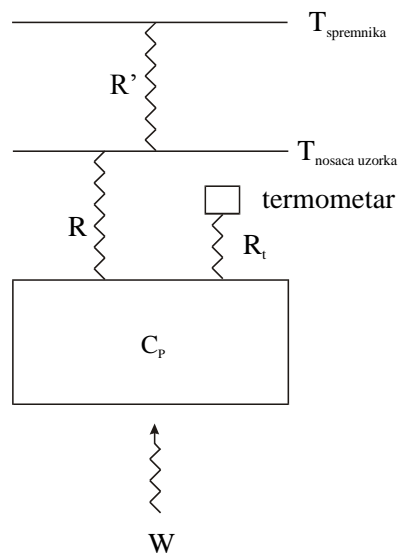
4.1. Mjerenje specifičnog toplinskog kapaciteta

Osnove metode: Uzorak, povezan s hladnim spremnikom u dilucionom hladilu preko odgovarajuće termičke veze, se zagrijava kratkotrajnim toplinskim impulsom (čija je dužina trajanja ograničena vremenskom konstantom uzorka). Snima se i analizira eksponencijalna relaksacija uzorka prema spremniku.

Na slici 4.1 prikazan je položaj uzorka unutar nosača i njegova veza s hladnim spremnikom. Uzorak je zalijepljen na pločicu silicija i na njega je zalijepljen grijač. Grijač se sastoji od naparenog otpornog sloja Pt-W na najlonskoj podlozi relativno konstantnog otpora R_g u cijelom temperaturnom području (Na sobnoj temperaturi iznos otpora R_g je jednak 350 Ω , a na 4.2 K 300 Ω). Ekvivalentna termička shema prikazana je na slici 4.2.



Slika 4.1. Shematski prikaz uzorka na nosaču za mjerenje specifičnog toplinskog kapaciteta.



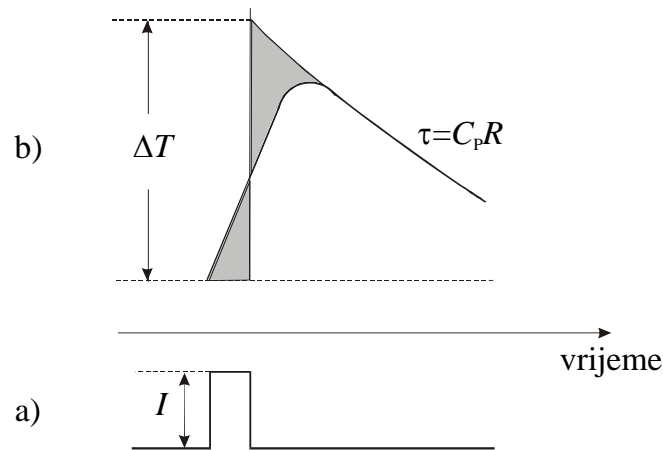
Slika 4.2 Ekvivalentna termička shema uzorka na nosaču za mjerenje specifičnog toplinskog kapaciteta.

Na grijač se dovodi pravokutni impuls struje duljine Δt (slika 4.3 a) uslijed kojeg se uzorak zagrijava za ΔT . Odziv temperature uzorka dan je na slici 4.3b.

Toplinski kapacitet se određuje iz izraza

$$C_p = \frac{\Delta W}{\Delta T}$$

gdje je ΔW toplinska energija koja prijeđe s grijača na uzorak i jednaka je $\Delta W = R_g I^2 \Delta t$. ΔT se određuje ekstrapolacijom (slika 4.3b).



Slika 4.3 Pravokutni strujni signal nametnut na uzorak u vremenu Δt (slika a)) u usporedbi s vremenskom ovisnošću odziva temperature uzorka (slika b)).

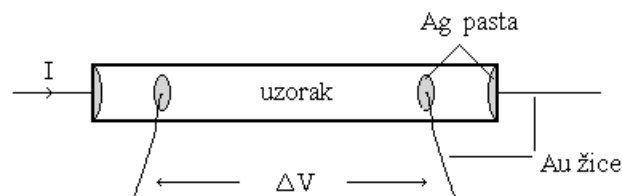
Temperatura uzorka mjeri se apsolutno, ugljenim otpornim termometrom čiji je otpor na 1 K jednak 1 Ω . Apsolutna točnost mjerenja toplinskog kapaciteta je nekoliko postotaka u cijelom temperaturnom području iako se toplinski kapacitet mijenja za 4-5 redova veličine.

4.2. Mjerenje električne vodljivosti

Za mjerenje električne vodljivosti korištena je dc metoda. Princip metode je jednostavan: kroz uzorak se šalje istosmjerna (dc - engl. *direct current*) električna struja I , a mjeri se pad napona V na uzorku izazvan protjecanjem struje. Time se može odrediti otpor uzorka R pomoću relacije $R = V/I$. Električna vodljivost se može proračunati iz otpora korištenjem

relacije $\sigma = l/RS$, gdje je l udaljenost naponskih kontakata (slika 4.4), a S poprečni presjek uzorka. Za kontakte su korištene zlatne žice promjera 15 μm koji se na uzorak lijepe srebrenom pastom.

U relaciji kojom se preračunava električna vodljivost σ se nalaze dva geometrijska faktora: udaljenost između naponskih kontakata l i poprečni presjek uzorka S . Zbog nepravilnih oblika uzoraka i debljine sloja upotrijebljene srebrenne paste, geometrijski faktori su opterećeni sistematskom pogreškom, zbog čega pogreška u određivanju električne vodljivosti može narasti i do 10%. I korištena dc metoda unosi pogrešku u samo mjerenje. Njome nije moguće razlučiti napon koji nastane protjecanjem struje kroz uzorak od parazitnih



Slika 4.4 Shema mjerenja električne vodljivosti

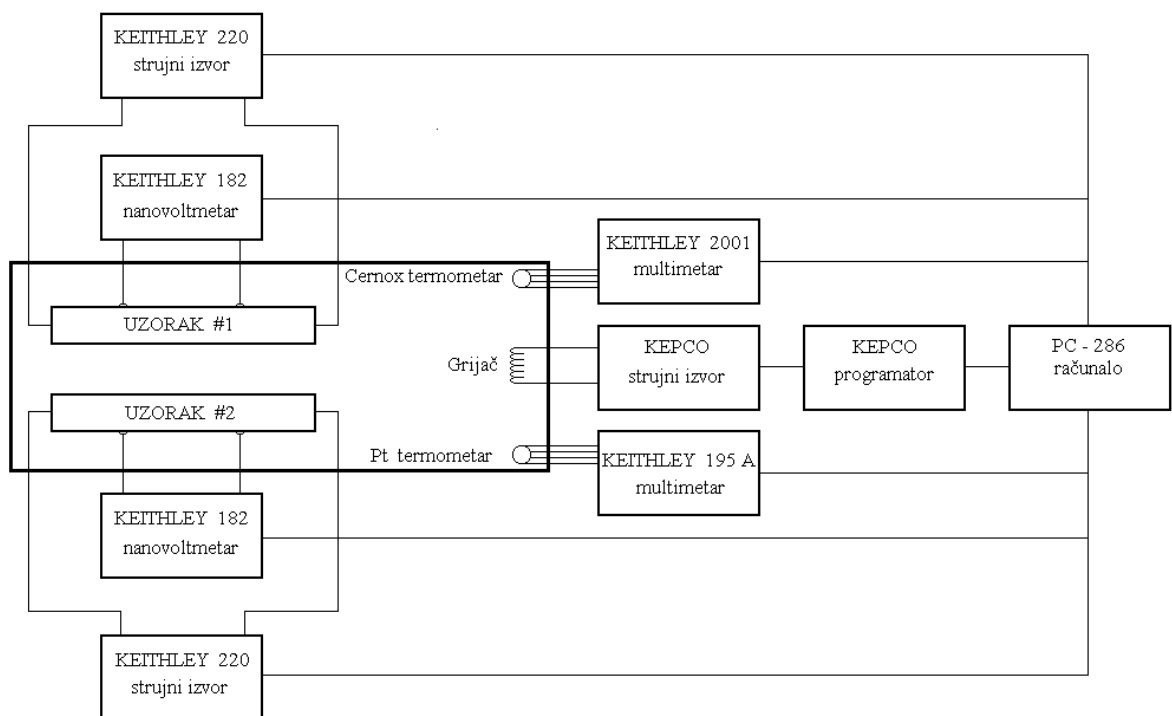
napona koji se stvaraju na dodirnim plohama između srebrenne paste i uzorka. Da bi se donekle smanjio njihov utjecaj, mjere se električni otpori uzorka za oba smjera protjecanja struje koji se potom usrednje.

Mjerna tehnika koja se koristi je klizna, u kojoj se temperatura mijenja po zadanoj brzini grijanja odnosno hlađenja. Temperatura se određuje mjerenjem otpora LakeShoreovog cernox termometra tipa CX-1030-AA, a brzina promjene temperature, v , se određuje pomoću relacije:

$$v = \frac{dT_{CX}}{dt} = \frac{dT_{CX}}{dR_{CX}} \frac{dR_{CX}}{dt} \quad (4.1)$$

gdje su R_{CX} i T_{CX} otpor odnosno temperatura termometra dobivena na temelju njegove krivulje baždarenja. Na temelju izračunate brzine grijanja/hlađenja se određuje promjena struje kroz grijač otpora 30 Ω (načinjen od konstantanove žice karakteristike 15 Ωm^{-1}): ukoliko je trenutna brzina grijanja/hlađenja manja od zadane, struja se povećava za neki zadani iznos i

obratno. Sustav je vrlo osjetljiv na iznose promjene struje kroz grijač; ukoliko je premalen zadana brzina se uspostavlja vrlo sporo, a ako je prevelik dolazi do oscilacija brzine zbog inertnosti sustava na nagle promjene snage grijanja. Pokazalo se da je najoptimalniji iznos 0,02 mA po mjernom ciklusu, odnosno 0,05 mA po sekundi. Jedan mjerni ciklus se sastoji od mjerenja temperature (očitanjem otpora s termometra pomoću digitalnog multimetra Keithley 2001), izračunavanja trenutne brzine grijanja, promjene struje kroz grijač (koji se strujom napaja preko strujnog izvora KEPCO ATE 36-1.5M), očitavanja napona s uzorka (pomoću digitalnog nanovoltmetra Keithley 182) na temelju kojeg se određuje struja kroz uzorak (za strujni izvor se koristi Keithley 220) u svrhu održavanja električne snage koja prolazi uzorkom unutar zadanih vrijednosti da bi se izbjeglo samozagrijavanje uzorka te očuvala linearnost između struje i napona. Shema spajanja na instrumente je prikazana na slici 4.5.



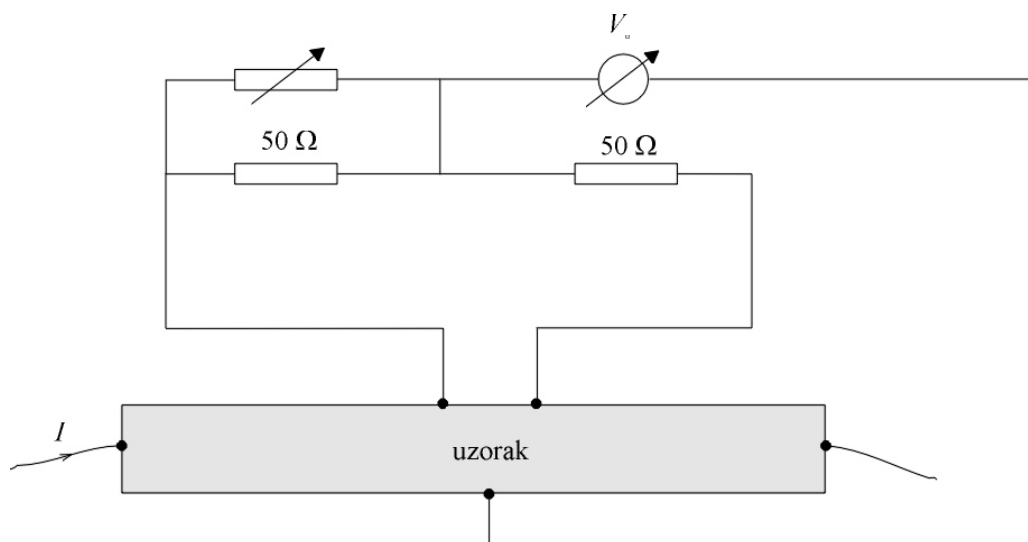
Slika 4.5 Shema spajanja instrumenata za metodu mjerenja dc električne vodljivosti.

4.3. Mjerenje Hallovog koeficijenta

Osnove metode: Kada se vodič kojim protječe struja stavi u magnetno polje koje je po smjeru okomito na smjer struje, stvori se električno polje okomito i na smjer struje i na smjer magnetnog polja. To se stvoreno električno polje naziva Hallovim poljem, a Hallov koeficijent se definira relacijom:

$$R_H = \frac{E_H}{jB} \quad (4.2)$$

gdje je E_H Hallovo polje, j struja koja protječe uzorkom, a B magnetno polje. Vrijednosti Hallovih napona (koji su proporcionalni s Hallovim električnim poljem E_H) su jako maleni (između $1 \mu\text{V}$ i $10 \mu\text{V}$), te i malena nesimetrija u montiranju naponskih kontakata kojima se mjeri Hallov napon može dovesti do toga da omski pad napona (koji je posljedica prolaska struje j) nadvlada Hallov napon. Taj je problem prevladan tzv. kompenzacijom (slika 4.6). S jedne strane uzorka se nalaze dva naponska kontakta koji su spojeni na potenciometarski spoj kojim se, dok je magnetno polje isključeno, poništava omski pad napona i anuliraju posljedice nesimetričnosti naponskih kontakata.



Slika 4.6 Mjerenje Hallovog koeficijenta s kompenzacijom potenciometarskim spojem.

4.4. Mjerenje termostruje

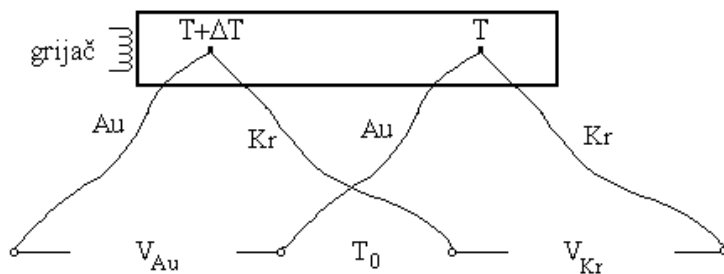
Ako duž uzorka postoji temperaturni gradijent, uspostavlja se termoelektrični napon na njegovim krajevima zbog narušavanja ravnotežne elektronske raspodjele u njemu. Koeficijent proporcionalnosti između termoelektričnog napona i temperaturnog gradijenta se naziva termostrujom ili Seebeckovim koeficijentom.

Termoelektrični napon i temperaturni gradijent se mogu izmjeriti pomoću dva jednaka termočlanka (princip mjerenja je prikazan na slici 4.7). U našoj se eksperimentalnoj postavi služimo kromel - zlato (onečišćenog sa 7 at. % željeza) termočlancima. Napon na jednoj od grana termočlanaka (primjerice kromelnoj) je, uz uspostavljeni temperaturni gradijent duž uzorka, jednak:

$$V_{Kr} = S_{Kr}(T + \Delta T - T_0) + S_u[T - (T + \Delta T)] + S_{Kr}(T_0 - T) \quad (4.3)$$

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

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



Slika 4.7 Metoda mjerenja termostruje.

$$V_{Au} = (S_{Au} - S_u)\Delta T \quad (4.4)$$

Pomoću relacija (4.2) i (4.3) može se izračunati termostruja uzorka S_u , temperaturni gradijent ΔT i termoelektrični napon ΔV prema izrazima:

$$S_u = S_{Kr} + \frac{V_{Kr}}{V_{Au} - V_{Kr}} (S_{Kr} - S_{Au}) \quad (4.5)$$

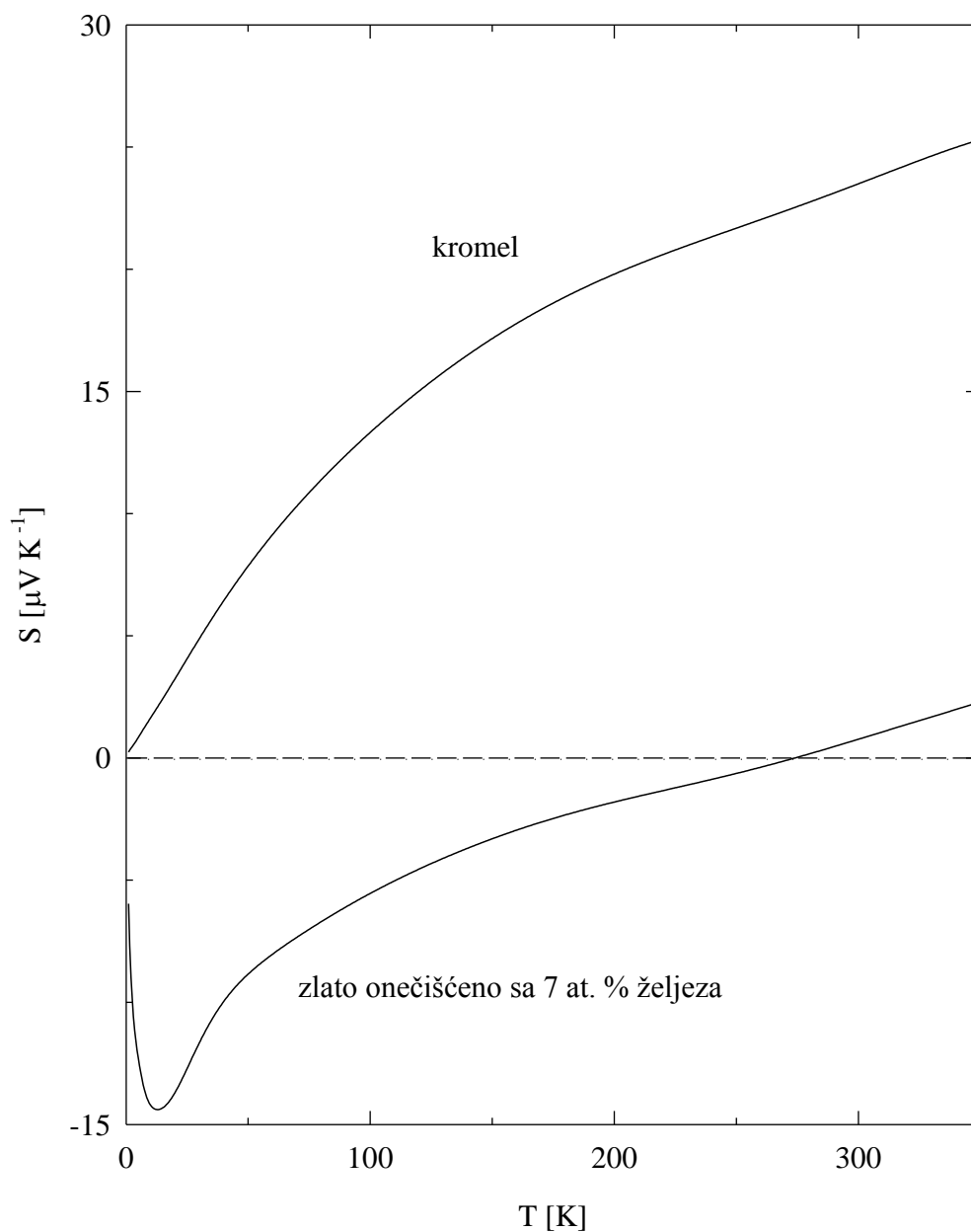
$$\Delta T = \frac{V_{Kr} - V_{Au}}{S_{Kr} - S_{Au}}$$

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

Može se postaviti pitanje zašto je korištena upravo ova kombinacija elemenata termočlanaka? Zamislimo situaciju u kojoj su na određenoj temperaturi termostruje elemenata termočlanaka i uzorka približno jednake. Tada su, po relacijama (4.3) i (4.4) naponi na objema granama termočlanaka približno jednaki nuli, a pošto se njihova razlika nalazi u nazivniku izraza za termostruju, nastala bi velika sistematska pogreška. Zato je potrebno tako odabrati elemente termočlanaka da se nikada ne dogodi da istovremeno termostruje obaju elemenata termočlanaka budu jednake. Na slici 4.8 su prikazane termostruje kromela i zlata onečišćenog sa 7 at. % željeza) i vidi se da su u cijelom temperaturnom području u kojima se vrše mjerenja bitno različite.

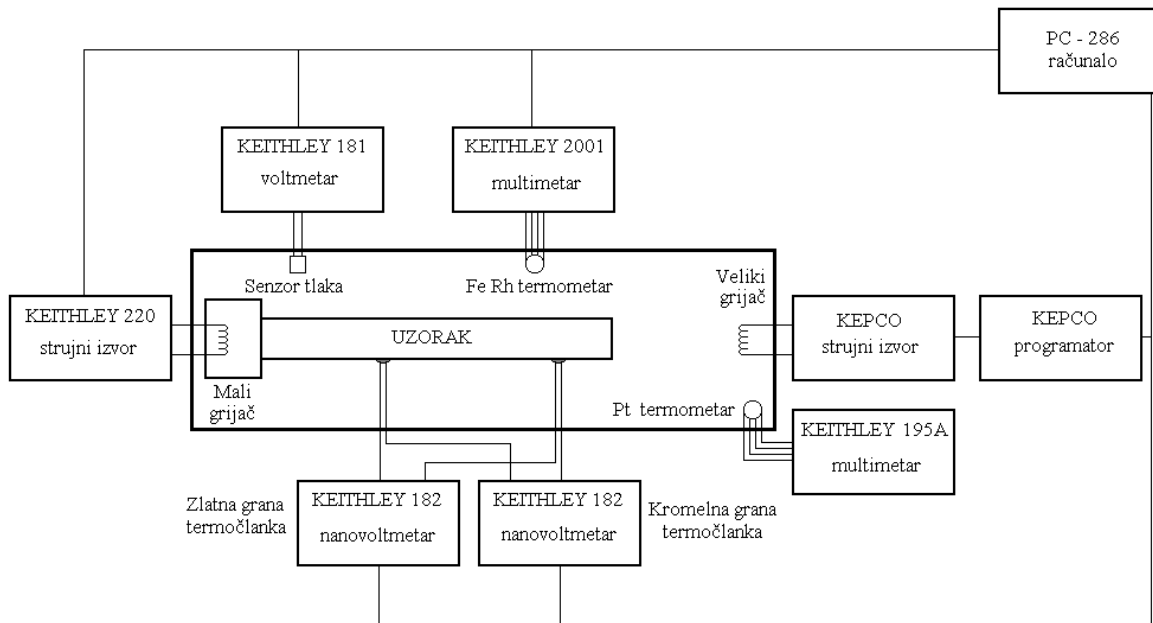
Shema spajanja na instrumente je prikazana na slici 4.9. Temperaturni gradijent duž uzorka se ostvaruje tzv. malim grijačem. Mali grijač otpora 300Ω (*isotan* žica, $250 \Omega m^{-1}$) je namotan oko bakrene žice promjera 1 mm čiji je jedan kraj poravnat i služi kao držalo uzorka. Da bi se ostvario što bolji toplinski kontakt i što veća električna izolacija između uzorka i bakrene žice, oni se međusobno lijepe GE (*General Electric*) ljepilom. Uzorak je na drugom kraju spojen na istu takvu bakrenu žicu na kojoj je namotan gotovo jednak mali grijač koji se koristi prilikom mjerenja malih termostruja (manjih od $1 \mu VK^{-1}$). Pošto su termostruje uzoraka koji su

uključeni u ovaj rad bile dvadesetak μVK^{-1} , nije bilo potrebe za korištenjem drugog malog grijača. Naponi na pojedinim granama termočlanaka se mjere digitalnim nanovoltmetrima Keithley 182, a veliki grijač (otpora $30\ \Omega$ namotan od konstantanove žice) se napaja strujom



Slika 4.8 Prema relacijama (4.3) i (4.4) naponi na pojedinim granama termočlanaka su proporcionalni razlici termostruja uzorka i kromela odnosno zlata onečišćenog sa 7 at. % željeza. Ukoliko se dogodi da su na nekoj temperaturi termostruje elemenata termočlanaka i uzorka jednake, izračunata termostruja uzorka bi bila opterećena vrlo

velikom sistematskom pogreškom. Na slici se vidi da se za termočlanke sastava kromel-zlato onečišćeno sa 7 at. % željeza to nikada ne može dogoditi.



Slika 4.9 Shema spajanja instrumenata prilikom mjerenja termostruje.

preko strujnog izvora KEPCO ATE 36-1.5M.

Prilikom mjerenja termostruje koriste se klizna i stacionarna tehnika. Kod klizne tehnike se temperatura određuje putem LakeShoreovog željezo-rodij termometra tipa RF-100 koji je smješten u neposrednoj blizini uzorka. Mjerni ciklus se sastoji mjerenja otpora termometra (multimetrom Keithley 2001), izračunavanja brzine grijanja/hlađenja čime se određuje promjena struje kroz veliki grijač. Naponi se najprije odrede za isključeni mali grijač i ta se vrijednost oduzme od napona izmjerenih uz uključeni mali grijač. Tako dobiveni termoelektrični naponi nemaju utjecaj tzv. fluktuacije nule. Naponi se smatraju stabiliziranim ako im je srednja pogreška manja od 10 nV, čime je za uzimanje jedne mjerne točke potrebno oko 15 minuta. Uz brzinu grijanja/hlađenja od 5 K h^{-1} i navedene pogreške izmjerenih napona,

pogreška metode se može procijeniti na $0,05 \mu\text{VK}^{-1}$. Kod korištenja stacionarne tehnike mora se koristiti još jedan termometar, tzv. stabilizacijski termometar, koji je smješten bliže velikom grijaču i na kojemu se brže registriraju promjene temperature uslijed promjene struje kroz veliki grijač. Za stabilizacijski termometar koristi se platinski termometar PT-100 (također proizvođača LakeShore). Temperatura se stabilizira pomoću PID (proporcionalno-integracijsko-derivacijskog) algoritma. Njime je snaga kroz veliki grijač određena relacijom:

$$\text{Snaga} = P \cdot (T_0 - T) + I \int (T_0 - T) dt + D \frac{d}{dt} (T_0 - T) \quad (4.6)$$

gdje je T_0 zadana, T trenutna temperatura, a t vrijeme. Derivacija se izračunava kroz tri susjedne točke, a integral Simpsonovom formulom. Parametri P , I i D ovise o toplinskom kapacitetu nosača uzorka te ih računski nije lako odrediti, pa su određeni metodom pokušaja i pogreške.

4.5. Mjerenje toplinske vodljivosti

Koeficijent toplinske vodljivosti (ili skraćeno toplinska vodljivost κ) je koeficijent proporcionalnosti između gustoće toplinske snage koja se pošalje kroz materijal, Q i temperaturnog gradijenta ∇T koji nastane njenim prolaskom. U slučaju linearnog toka topline, veza između gustoće toplinske snage u temperaturnog gradijenta postaje:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (4.7)$$

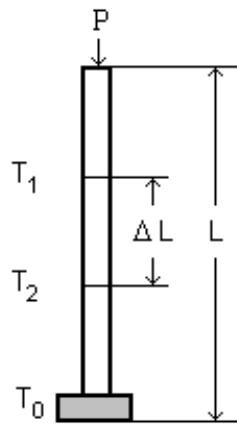
Toplinska vodljivost, κ , je mjerena dvama različitim eksperimentima.

a) Mjerenje niskotemperaturne toplinske vodljivosti (od 100 mK do 6 K)

Osnove metode: Korištena je standardna ravnotežna metoda u kojoj je uzorak, oblika štapića duljine L veće od 10 mm i površine poprečnog presjeka S manjeg od 1 mm^2 , na jednom kraju u dobrom termičkom kontaktu s spremnikom topline (zalijepljen je srebrenom pastom na

bakreni nosač), a na drugom je na uzorak zalijepljen grijač otpora $R = 350 \Omega$ (sličan grijač se koristio za mjerenje specifičnog toplinskog kapaciteta). Razvijena snaga P u grijaču zagrijava uzorak. Nakon što je uspostavljena toplinska ravnoteža duž uzorka, s dva germanijeva termometra iste osjetljivosti izmjeri se razlika temperature $\Delta T = T_2 - T_1$ između dva položaja na uzorku međusobno udaljena ΔL (vidi sliku 10.). U tim uvjetima toplinska vodljivost uzorka je

$$\kappa = \frac{\Delta L}{S} \frac{P}{\Delta T}$$



Slika 4.10 Princip mjerenja niskotemperaturne toplinske vodljivosti.

b) Mjerenje toplinske vodljivosti na temperaturama između 4 K i 340 K

Toplinska vodljivost u temperaturnom području između 4 K i 340 K se vrši takozvanom poredbenom metodom (slika 4.11). Dobila je ime po tome jer se njome uspoređuju temperaturni gradijenti nastali protjecanjem topline na poredbenom i ispitivanom uzorku. Za poredbeni uzorak se koristi konstantanova pločica čije je temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti poznato. On je smješten uz izvor toplinskog toka, čime je, zbog činjenice da je konstantan dobar toplinski vodič, osigurano da većina toplinske energije prijeđe s grijača na mjerni sustav poredbeni uzorak-uzorak. Poredbeni uzorak i uzorak su spojeni GE ljepilom koji je dobar toplinski vodič i električni izolator. U ovoj metodi nije potrebno znati kolika je

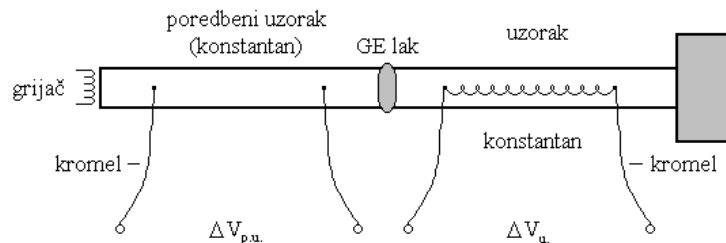
upotrijebljena toplinska snaga, nego se pretpostavlja da sav toplinski tok ($\Phi = Q \cdot S$) prijede s poredbenog ($\Phi_{p.u.}$) na ispitivani uzorak (Φ_u). Izjednačavanjem izraza za toplinski tok kroz oba uzorka, lako se dobije relacija kojom se može odrediti toplinska vodljivost ispitivanog uzorka:

$$\Phi_{p.u.} = \Phi_u$$

$$\kappa_{p.u.} S_{p.u.} \frac{\Delta T_{p.u.}}{\Delta L_{p.u.}} = \kappa_u S_u \frac{\Delta T_u}{\Delta L_u} \Rightarrow \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow \kappa_u = \kappa_{p.u.} \frac{S_{p.u.}}{S_u} \frac{\Delta L_u}{\Delta L_{p.u.}} \frac{\Delta T_{p.u.}}{\Delta T_u}$$

gdje su L_u i $L_{p.u.}$ udaljenosti kontakata termočlanaka na uzorku, odnosno poredbenom uzorku, a S_u i $S_{p.u.}$ poprečni presjeci uzorka i poredbenog uzorka, a ΔT_u i $\Delta T_{p.u.}$ temperaturni gradijenti duž uzorka odnosno poredbenog uzorka. Temperaturni gradijenti duž uzoraka se mjere kromel-konstantanovim termočlancima. Pošto je konstantan upotrijebljen i kao poredbeni uzorak, on istovremeno igra ulogu poredbenog uzorka i dijela termočlanka. Termočlanci se na oba uzorka lijepe GE lakom u svrhu ostvarivanja električne izolacije između njih i uzoraka, čime je anuliran doprinos termoelektričnih napona stvorenih na uzorcima. Cijeli se sustav treba nalaziti u uvjetima vrlo visokog vakuuma (tlak manji od 10^{-6} mbara) kako bi se u najvećoj mogućoj mjeri smanjili gubici topline i zadovoljio uvjet jednadžbe (4.8) da sav toplinski tok prijede s poredbenog na ispitivani uzorak.



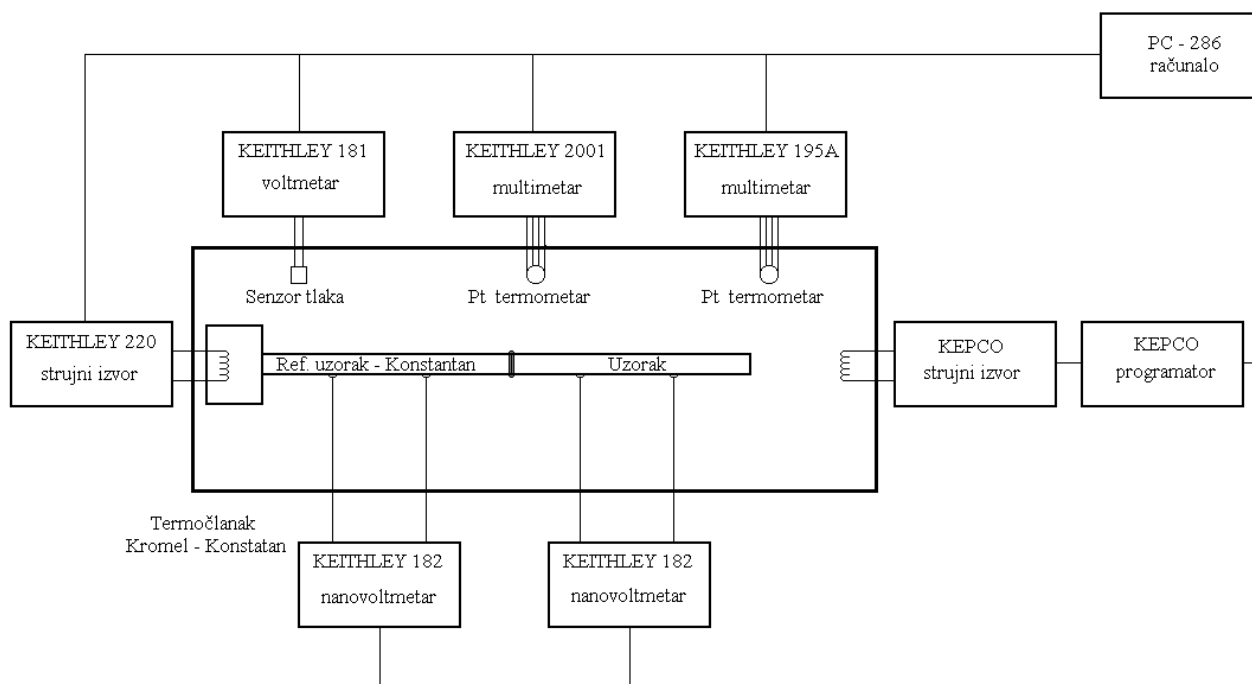
Slika 4.11 Mjerenje toplinske vodljivosti između 4 K i 340 K.

Za mjerenje toplinske vodljivosti koriste se dvije već opisane tehnike: klizna i stacionarna.

Stacionarna tehnika se koristi na temperaturama višim od 110 K, a koriste se dva platinska termometra: stabilizacijski, smješten u blizini velikog grijača i jedan uz uzorak.

Klizna tehnika se koristi u temperaturnom području od 120 K do 4,2 K, u kojoj se temperature veće od 30 K mjere platinskim termometrom, dok se na nižim temperaturama koristi LakeShoreov CarbonGlass termometar.

Principijelna shema mjerenja za stacionarnu tehniku je dana na slici 4.12 (Kod klizne tehnike principijelna shema se razlikuje samo u upotrijebljenim termometrima: umjesto jednog platinskog na instrument Keithley 2001 spojen je CarbonGlass termometar).



Slika 4.12 Spajanje instrumenata za mjerenje toplinske vodljivosti.

5. ISPITIVANJE IKOZAEDARSKIH KVAZIKRISTALA $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ I $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ MJERENJEM TERMODINAMIČKIH I TERMOELEKTRIČNIH SVOJSTVA

5.1. Uvod

U okviru ovoga rada izvršena su mjerenja na dvije koncentracije Al-Cu-Fe obitelji kvazikristala, $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, termodinamičkih i elektronskih transportnih svojstava (specifičnog toplinskog kapaciteta C , električne vodljivosti σ , termostruje S i Hallovog koeficijenta R_H).

Uzorci kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ su dobiveni taljenjem elemenata visoke čistoće u atmosferi argona. U tako dobivenim uzorcima postoje strukturni defekti i dodatna kristalna kubična faza sastava Al-Fe (oko 5%). Da bi se uzorci očistili od tih neželjenih primjesa, nekoliko sati su podvrgnuti napuštanju u vakuumu na 800°C .

Svi su eksperimenti izvršeni na istim uzorcima da bi se odstranio utjecaj intrinzičnih nečistoća koje su ostale u uzorcima i nakon podvrgavanja napuštanju, a koje se mogu razlikovati od uzorka do uzorka. Dimenzije uzorka $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je bila $13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}^2$, a uzorka $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ $7 \text{ mm} \times 1,3 \text{ mm}^2$. Na uzorke je naparen zlatni sloj debljine oko 5000 angstrema radi ostvarenja što boljeg kontakta između dovodnih žica i samog uzorka.

5.2. Specifični toplinski kapacitet $C(T)$

Na slici 5.1 su prikazani izmjereni specifični toplinski kapaciteti uzoraka $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Pune linije predstavljaju prilagodbu eksperimentalnih podataka na uobičajenu relaciju

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (5.1)$$

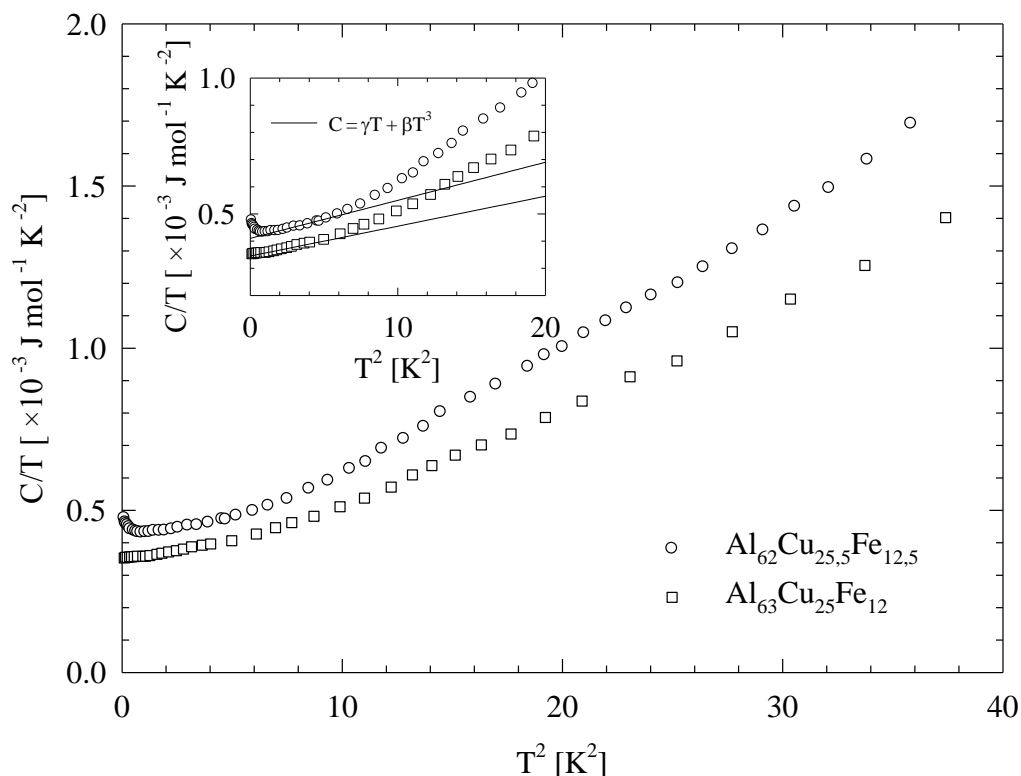
gdje γ opisuje elektronski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu, a β fononski. γ je na slici 5.1 odsječak na osi y i poznavanjem njega, preko relacije

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda) \quad (5.2)$$

gdje je $N(E_F)$ gustoća stanja na Fermijevom nivou, a λ konstanta elektron-fonon vezanja, moguće je odrediti gustoću stanja na Fermijevom nivou. Pomoću gustoće elektronskih stanja Einsteinovom formulom, $\sigma = e^2 N(E_F) D$, može se izračunati i koeficijent difuzije D čije će poznavanje biti neophodno u daljnjoj analizi ponašanja kvazikristala. Važno je primijetiti da je gustoća stanja $N(E_F)$ u Einsteinovoj formuli dana u $[\text{J}^{-1} \text{m}^{-3}]$, dok relacija (5.2) $N(E_F)$ daje u $[\text{J}^{-1} \text{mol}^{-1}]$. Pretvorba iz jedne jedinice u drugu se radi u nekoliko koraka. Najprije se gustoća stanja, $N(E_F)$, zadana u $[\text{J}^{-1} \text{mol}^{-1}]$ podijeli s Avogardovom konstantom, i tako jedinica postane $[\text{J}^{-1} \text{atom}^{-1}]$. Strukturni model pretpostavlja da je osnovni element strukture pseudo Mackayev ikozaedar s 54 atoma promjera 10 angstrema [10], te dijeljenjem gustoće stanja zadane jedinicom $[\text{J}^{-1} \text{atom}^{-1}]$ s volumenom osnovnog pseudo Mackayevog ikozaedra, gustoća stanja biva zadana u $[\text{J}^{-1} \text{m}^{-3}]$. Kroz sve se relacije propleće i konstanta elektron-fonon vezanja λ , koja se može procijeniti da je približno jednaka 2, te je stoga i procijenjen iznos difuzivne konstante D i uzet je jednak za oba uzorka (tablica IV). Elektronski doprinos specifičnom toplinskom kapacitetu, γ , je za oba uzorka oko $0,4 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, dok je primjerice u aluminiju on približno $10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [7], što ukazuje da je gustoća elektronskih stanja u ispitivanim kvazikristalima na Fermijevom nivou za gotovo red veličine manja nego u metalima, pa se dakle može govoriti o postojanju procjepa u elektronskoj disperziji.

	γ [J mol ⁻¹ K ⁻²]	$N(E_F) \cdot (1+\lambda)^{-1}$ [eV ⁻¹ at. ⁻¹]	D [m ² s ⁻¹]	β [J mol ⁻¹ K ⁻⁴]
Al ₆₂ Cu _{25,5} Fe _{12,5}	$0,41 \times 10^{-3}$	0,17	$\sim 3 \times 10^{-5}$	$0,011 \times 10^{-3}$
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂	$0,35 \times 10^{-3}$	0,15	$\sim 3 \times 10^{-5}$	$0,014 \times 10^{-3}$

Tablica IV Rezultati primjene jednadžbi (5.1) i (5.2) na izmjerene podatke specifičnog toplinskog kapaciteta uzoraka Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5} i Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂. Gustoća elektronskih stanja $N(E_F)$ nije dana egzaktno nego preko konstante elektron-fonon vezanja λ , koja se može samo procijeniti (približno 2), zbog čega je i difuzivna konstanta D samo procijenjena i jednaka je za oba uzorka.



Slika 5.1 Specifični toplinski kapacitet uzoraka $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ i $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Umetak pokazuje rezultate prilagodbe na relaciju (5.1).

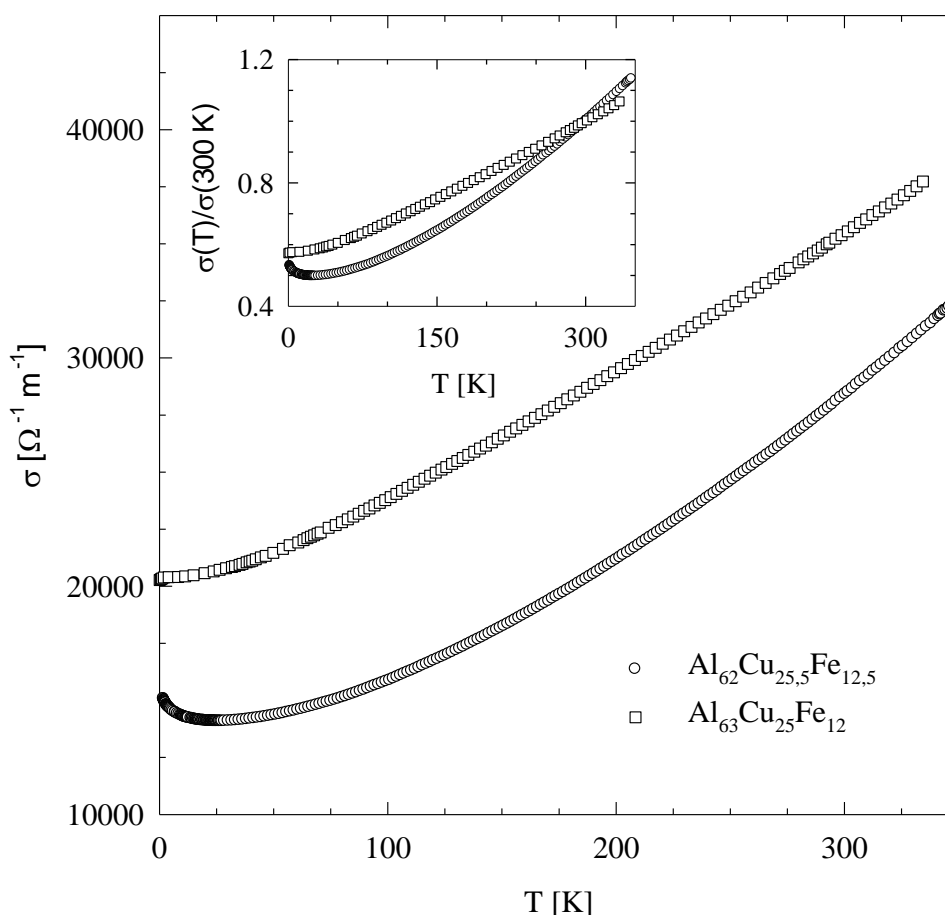
5.3. Električna vodljivost $\sigma(T)$

Na slici 5.2 su prikazane izmjerene električne vodljivosti obaju uzoraka. Uočava se jedna bitna razlika između uzoraka $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ i $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. U slučaju $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ na temperaturi od oko 30 K u električnoj vodljivosti postoji minimum. Na temperaturama nižim od 70 K električna vodljivost je objašnjena slabom lokalizacijom, dok je porast električne vodljivosti na višim temperaturama kod oba uzorka objašnjen poluvodičkom slikom. Na slici 3.4 (str. 24) je prikazana ovisnost iznosa električne vodljivosti na 4 K o koncentraciji željeza na temelju koje se može zaključiti da se izmjerene električne vodljivosti naših uzoraka uklapaju u opću sliku ponašanja električne vodljivosti. Iznosi električne vodljivosti uzoraka s 12,5% željeza variraju od $9000 \Omega^{-1} m^{-1}$ do $15000 \Omega^{-1} m^{-1}$, dok je izmjerena električna vodljivost našeg

uzorka ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$) na 4,2 K $14700 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. U slučaju Al-Cu-Fe kvazikristala s 12% željeza objavljene vrijednosti električne vodljivosti na 4 K su u rasponu od $19500 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ do $25500 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, dok je vrijednost našeg uzorka jednake koncentracije željeza ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$) jednaka $20400 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

	$\sigma_{4,2 \text{ K}} [\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}]$	$\sigma_{300 \text{ K}}/\sigma_{4,2 \text{ K}}$
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	14 700	1,93
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	20 400	1,74

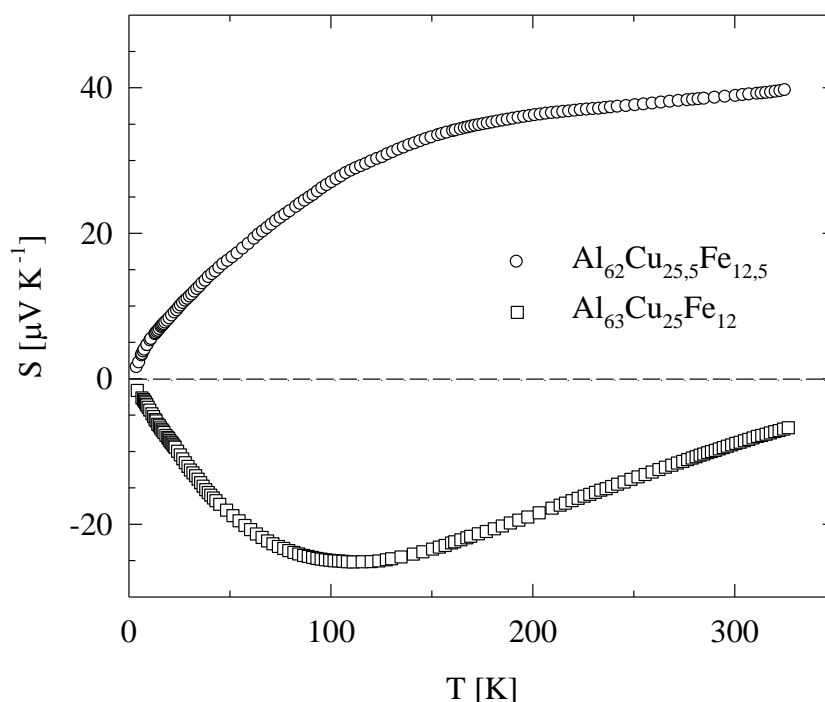
Tablica V Vrijednosti električne vodljivosti $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ na 4,2 K, te omjeri električne vodljivosti na 300 K i 4,2 K.



Slika 5.2. Električna vodljivost kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. U umetku su dane električne vodljivosti normalizirane na vrijednost na temperaturi od 300 K.

5.4. Termostruja $S(T)$

Na slici 5.3 su prikazane termostruje kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Termostruja kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je pozitivna u cijelom temperaturnom području, dok je za $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ negativna. Izmjerene termostruje su u suglasnosti s mjerenjima termostruje drugih autora (slika 3.5 na stranici 25) gdje su termostruje kvazikristala iz obitelji Al-Cu-Fe negativne ukoliko je koncentracija aluminija manja od 12,5%. Predznak termostruje je pokazatelj tipa većinskog nositelja, te primjerice negativan predznak govori o elektronima kao većinskom nositelju. Promjena predznaka termostruje s malom promjenom sastava kvazikristala ukazuje da je Fermijeva površina vrlo blizu ruba prve Brillouinove zone, dok će detalji vezani uz teorijsko objašnjenje biti dani u poglavlju 5.6.

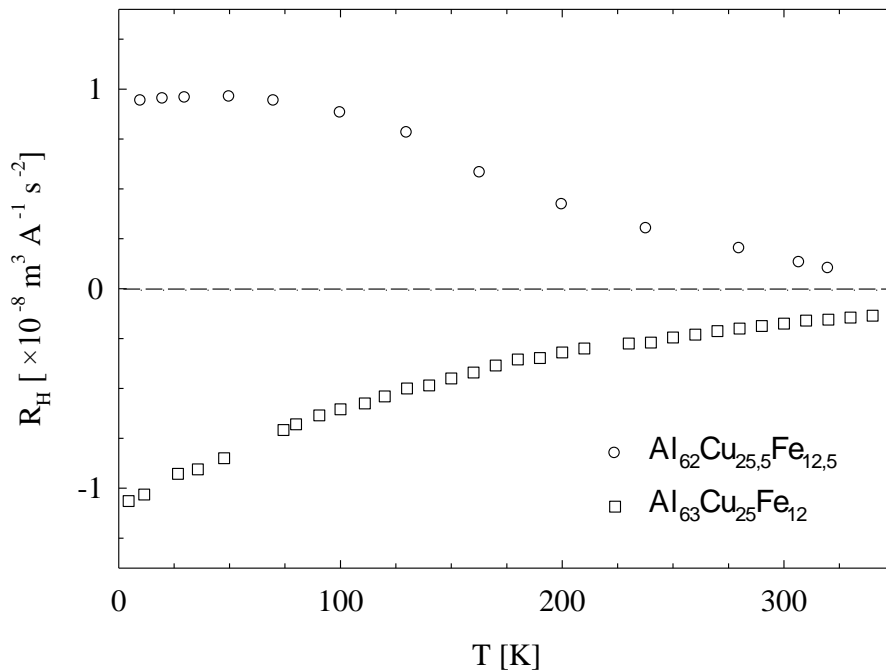


Slika 5.3 Termostruja uzoraka $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Iako su sastavi ispitivanih kvazikristala vrlo bliski, predznak i temperaturno ponašanje termostruja su vrlo različiti. Promjena predznaka termostruje govori da je malom promjenom koncentracije došlo do promjene tipa većinskog nositelja naboja, što se objašnjava blizinom Fermijeve površine u ruba prve Brillouinove zone.

5.5. Hallov koeficijent $R_H(T)$

Na slici 5.4 su prikazane izmjerene Hallovi koeficijenti kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Ponašanje se, slično kao i kod termostruje, jako razlikuje. Predznak Hallovog koeficijenta za $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je, poput predznaka termostruje, pozitivan. Isti predznak termostruje i Hallovog koeficijenta (negativan) ima i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Fizikalno objašnjenje ovih eksperimentalnih činjenica će biti izloženo u poglavlju 5.6

U usporedbi s već izmjerenim Hallovim koeficijentima na 4 K danima na slici 3.4 (stranica 24), vrijednosti termostruje od $-1 \text{ m}^3 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-2}$ za kvazikristal sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i $+1 \text{ m}^3 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-2}$ za kvazikristal $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ se dobro uklapaju u sliku ovisnosti Hallovog koeficijenta o koncentraciji željeza.



Slika 5.4 Izmjereni Hallovi koeficijenti kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Kao i kod termostruje, mala promjena sastava kvazikristala je dovela do suprotnih predznaka i bitno drugačijeg temperaturnog ponašanja Hallovih koeficijenata. Predznak Hallovog koeficijenta kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je, kao i predznak termostruje, negativan, a predznak u slučaju $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ je pozitivan. To je, uz promjenu predznaka termostruje, još jedan dokaz da je malom promjenom sastava promijenjen tip većinskog nositelja, što je u idućem odjeljku objašnjeno blizinom Fermijeve površine i ruba prve Brillouinove zone.

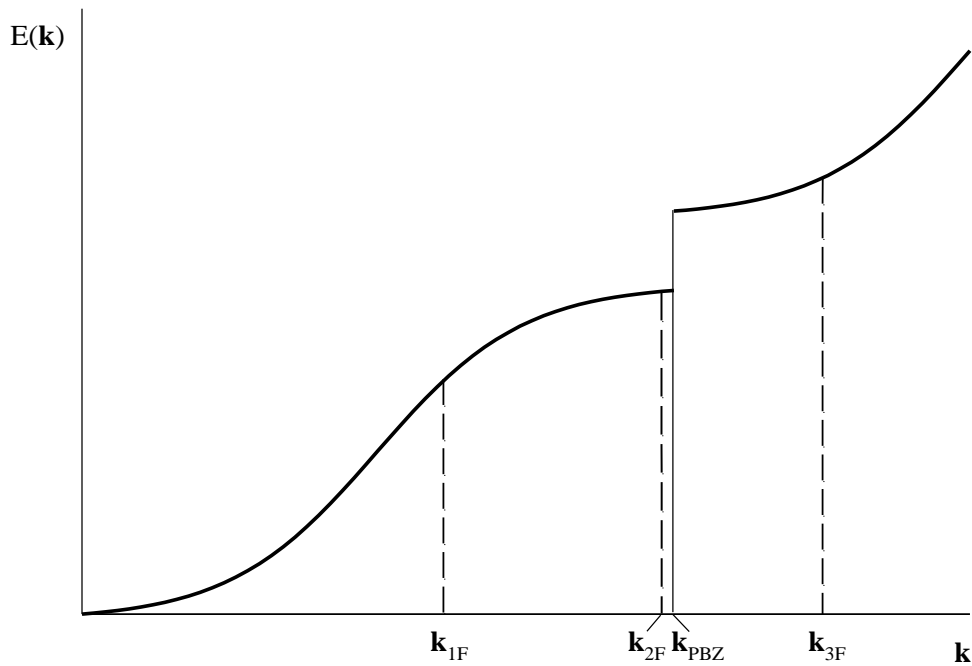
5.6. Analiza termoelektričnih svojstava na temperaturama višim od 70 K

Kod svih tipova kvazikristala broj primitivnih vektora je veći od dimenzionalnosti sustava. U drugom poglavlju smo vidjeli da ikozaedarski kvazikristali imaju šest primitivnih vektora. Posljedica većeg broja primitivnih vektora u realnom prostoru je veći broj primitivnih vektora u recipročnoj rešetci što daje veću gustoću točaka u recipročnoj rešetci kvazikristala prema gustoći kod periodičke strukture. Zbog toga je oblik prve Brillouinove zone ikozaedarskih kvazikristala (zbog šest primitivnih vektora u realnom prostoru) mnogo sličniji sferi nego u slučaju neke periodičke strukture. Po pretpostavkom da je Fermijeva površina također oblika približno jednakog sferičnom, možemo pretpostaviti da je moguće dodirivanje Fermijeve površine i ruba prve Brillouinove zone. Strukturni model koji opisuje ikozaedarske kvazikristale unosi energetski procjep u elektronsku gustoću stanja (slika 2.6 na str. 13), čije je postojanje dokazano i eksperimentalno (slika 3.6 na str. 25, [18]). To nam dopušta primjenu poluvodičkog pristupa za opis visokotemperaturnih ponašanja električne vodljivosti, termostruje i Hallovog koeficijenta.

U poglavljima 5.4 i 5.5, gdje su bili prikazani eksperimentalni rezultati mjerenja termostruje i Hallovog koeficijenta za kvazikristale $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, vidjeli smo su predznaci termostruje i Hallovog koeficijenta razmatranih kvazikristala suprotni, iako im je sastav gotovo jednak. Kao razlog tome je bila navedena mogućnost da se Fermijeva površina nalazi blizu ruba prve Brillouinove zone. Taj je model prikazan na slici 5.5.

Ukoliko je Fermijev valni vektor \mathbf{k}_F daleko od ruba prve Brillouinove zone (na slici je riječ o \mathbf{k}_{1F} i \mathbf{k}_{3F}), male promjene u sastavu kvazikristala malo mijenjaju gustoću elektronskih stanja, te se Fermijevi valni vektori samo malo pomiču ulijevo ili udesno. Time se ne bi mijenjao tip većinskog nositelja (odnosno ne bi se mijenjali predznaci Hallovog koeficijenta i termostruje). U slučaju da je Fermijev valni vektor \mathbf{k}_F smješten u blizini ruba prve Brillouinove zone \mathbf{k}_{PBZ} (na slici 5.5 je takav Fermijev valni vektor označen s \mathbf{k}_{2F}) male promjene u sastavu ga mogu "prebaciti" iz jedne vrpce u drugu, što dovodi do promjene tipa većinskog nositelja, a time i do promjene predznaka termostruje i Hallovog koeficijenta.

Kod poluvodiča koji imaju jedan tip nositelja većinski (odnosno, u kojima je koncentracija jednog tipa nositelja za nekoliko redova veličine veća od drugog) za električnu vodljivost σ i Hallovu konstantu R_H vrijede sljedeće relacije:



Slika 5.5 Ako se Fermijev valni vektor \mathbf{k}_F nalazi daleko od ruba prve Brillouinove zone mala promjena u sastavu, koja ga pomiče ulijevo ili udesno zbog promjene gustoće vodljivih elektrona, ne mijenja i tip većinskog nositelja (na slici su to valni vektori \mathbf{k}_{1F} i \mathbf{k}_{3F}). Ako je pak \mathbf{k}_F smješten u blizini ruba prve Brillouinove zone (na slici naznačen s \mathbf{k}_{2F}), mala promjena gustoće vodljivih elektrona (tj. sastava kvazikristala) može Fermijev valni vektor prebaciti iz valentne u vodljivu vrpcu (ili obratno) čime je promijenjen tip većinskog nositelja.

$$\sigma = n_i e_i \mu_i \quad (5.3)$$

$$R_H = \frac{1}{n_i e_i}$$

gdje su n_i , e_i i μ_i gustoća, naboj i pokretljivost većinskog tipa nositelja. U tome slučaju na neke dvije temperature T_1 i T_2 mora biti zadovoljen uvjet

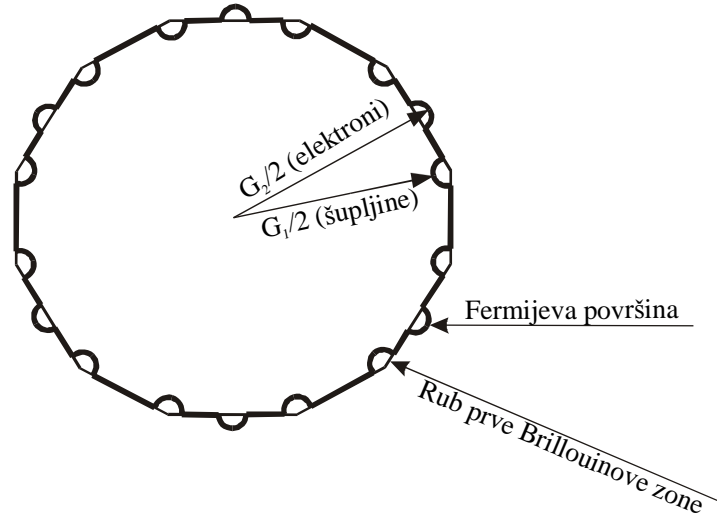
$$\frac{\sigma(T_1)}{\sigma(T_2)} = \frac{R_H(T_2)}{R_H(T_1)} \quad (5.4)$$

U tablici VI je dana usporedba omjer električne vodljivosti σ i Hallovog koeficijenta R_H za kvazikristale $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ na temperaturama 100 K i 300 K.

Omjer električnih vodljivosti u slučaju $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je jednak 1,8, dok je omjer Hallovih koeficijenata jednak 6,0. Slično, i za kvazikristal sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ omjeri električnih vodljivosti (iznosa 1,5) i Hallovih koeficijenata (3,5) nisu niti približno jednaki, što nameće zaključak da red veličine koncentracije pozitivnih i negativnih nositelja naboja u ispitivanim kvazikristalima mora biti jednak. Na slici 5.6. je prikazana Fermijeva površina koji će omogućiti pobuđivanje približno jednakog broja elektrona i šupljina, a istovremeno velikim dijelom dodirivati gotovo sferičnu površinu ruba prve Brillouinove zone. Debljom linijom je označena Fermijeva površina, a tanjom rub prve Brillouinove zone. Ispupčenja na Fermijevoj površini čine izvor pobuđivanja elektrona, a uleknuća šupljina. Naznačeni su i smjerovi u recipročnoj rešetci u kojima dolazi do pobuđivanja negativnih (elektrona, smjer označen valnim vektorom \mathbf{G}_2) i pozitivnih nositelja naboja (šupljina, u smjeru \mathbf{G}_1).

	T [K]	σ [$\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$]	R_H [$\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	100	15850	0,880
	300	28350	0,147
	omjeri	$\sigma_{300\text{K}}/\sigma_{100\text{K}}=1,8$	$R_{H,100\text{K}}/R_{H,300\text{K}}=6,0$
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	100	23850	-0,605
	300	35450	-0,175
	omjeri	$\sigma_{300\text{K}}/\sigma_{100\text{K}}=1,5$	$R_{H,100\text{K}}/R_{H,300\text{K}}=3,5$

Tablica VI. Usporedba recipročnih omjera električne vodljivosti σ i Hallovog koeficijenta R_H za oba uzorka na 100 K i 300 K. Činjenica da za oba ispitivana kvazikristala ti omjeri nisu niti približno jednaki govori da opis kvazikristala pomoću jednog većinskog tipa nositelja nije dobar, nego da u ispitivanim kvazikristalima redovi veličine gustoća pozitivnih i negativnih nositelja naboja moraju biti jednaki.



Slika 5.6 Model Fermijeve površine koji većim dijelom dira rub prve Brillouinove zone i omogućuje istovremenu egzistenciju elektrona (u smjeru ispuščenja, npr. valnog vektora \mathbf{G}_2) i šupljina (u smjeru uleknuća, npr. valnog vektora \mathbf{G}_1).

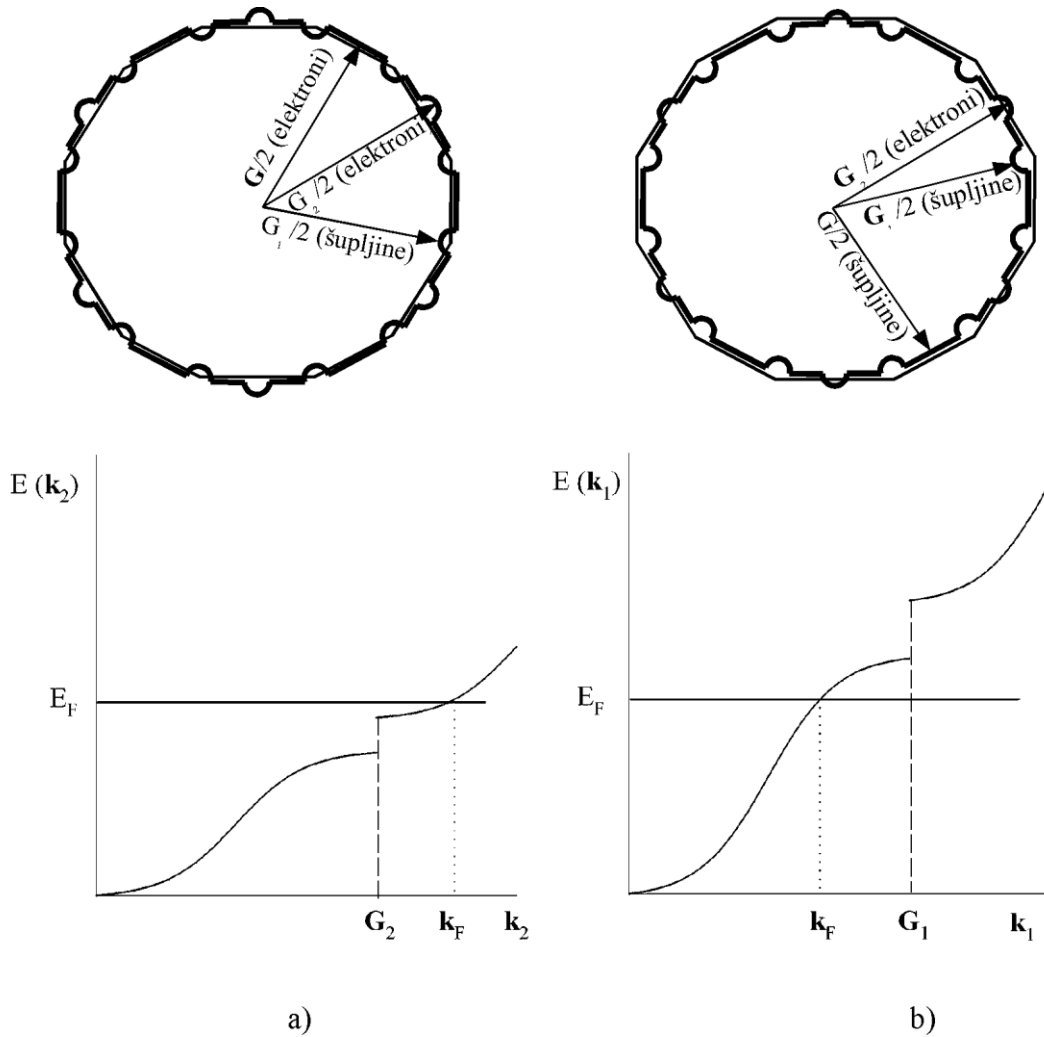
Na gornjem dijelu slike 5.7 su uspoređene veličine Fermijevih površina kvazikristala u odnosu na prvu Brillouinovu zonu u slučaju u kojem su većinski nositelji elektroni (lijevo) i šupljine (desno). Na donjem dijelu slike 5.7 a) je prikazana odgovarajuća disperzijska krivulja u smjeru pobuđenja elektrona (odnosno u smjeru recipročnog vektora \mathbf{G}_2), gdje Fermijev nivo leži u vodljivoj vrpici zbog čega su većinski nositelji elektroni. Donji dio slike 5.7 b) prikazuje disperziju u smjeru vektora recipročne rešetke \mathbf{G}_1 . Fermijeva energija se nalazi u valentnoj vrpici te su većinski nosioci šupljine.

Zbog istovremenog doprinosa transportnim svojstvima elektrona i šupljina relacije za električnu vodljivost σ , Hallovu konstantu R_H , i termostruju S postaju [20]:

$$\sigma = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (5.5)$$

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2}$$

$$S = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{k_B^2}{e\hbar^2} \frac{n_h^{1/3} m_h^* \mu_h - n_e^{1/3} m_e^* \mu_e}{n_e \mu_e + n_h \mu_h} \cdot T$$



Slika 5.7 Veličina Fermijeve površine ovisi o koncentraciji slobodnih nositelja naboja. Gornji dio a) dijela slike prikazuje slučaj kada je Fermijeva površina tolika da većinu pobuđenja čine elektroni (u smjeru valnih vektora \mathbf{G} i \mathbf{G}_2), iako postoje određeni 'džepovi' koji predstavljaju izvor šupljina (u smjeru \mathbf{G}_1). b) dio slike pokazuje slučaj kada je koncentracija slobodnih elektrona tolika da je veličina Fermijeve površine manja od veličine prve Brillouinove zone, te većinskim nositeljima postaju šupljine (pobuđene na primjer u smjeru valnih vektora \mathbf{G} i \mathbf{G}_1), iako su moguća i pobuđenja elektrona (primjerice, u smjeru valnog vektora \mathbf{G}_2).

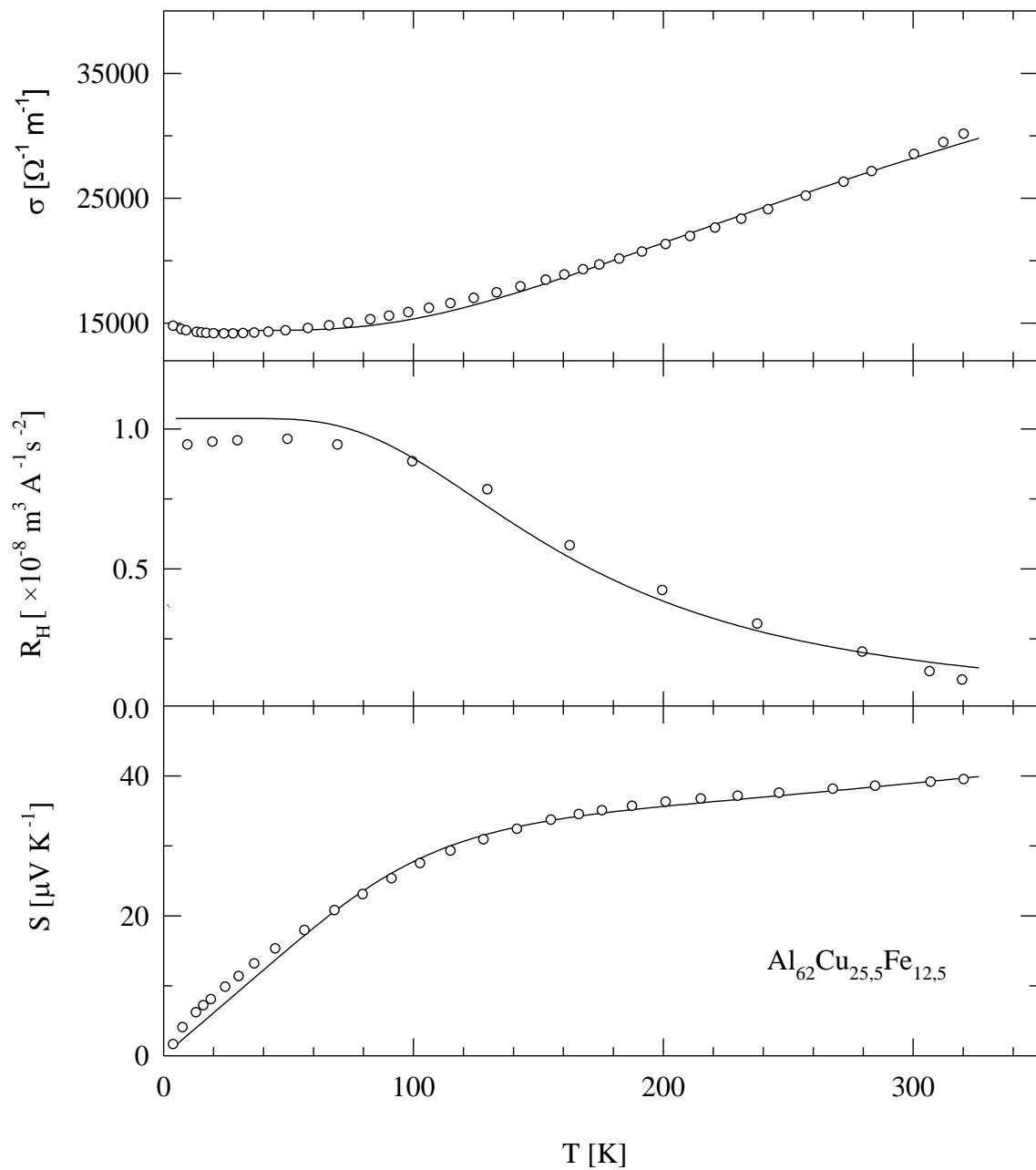
U jednadžbama (5.5) indeks 'e' označava elektrone, a 'h' šupljine, naboj elektrona je jednak $-e$, a njihove efektivne mase su m_e^* i m_h^* . Koncentracije elektrona n_e i šupljina n_h se mogu opisati izrazom koji uključuje aktivacije preko energetskog procjepa E_g :

$$n_{e,h} = n_{e,h0} + c \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

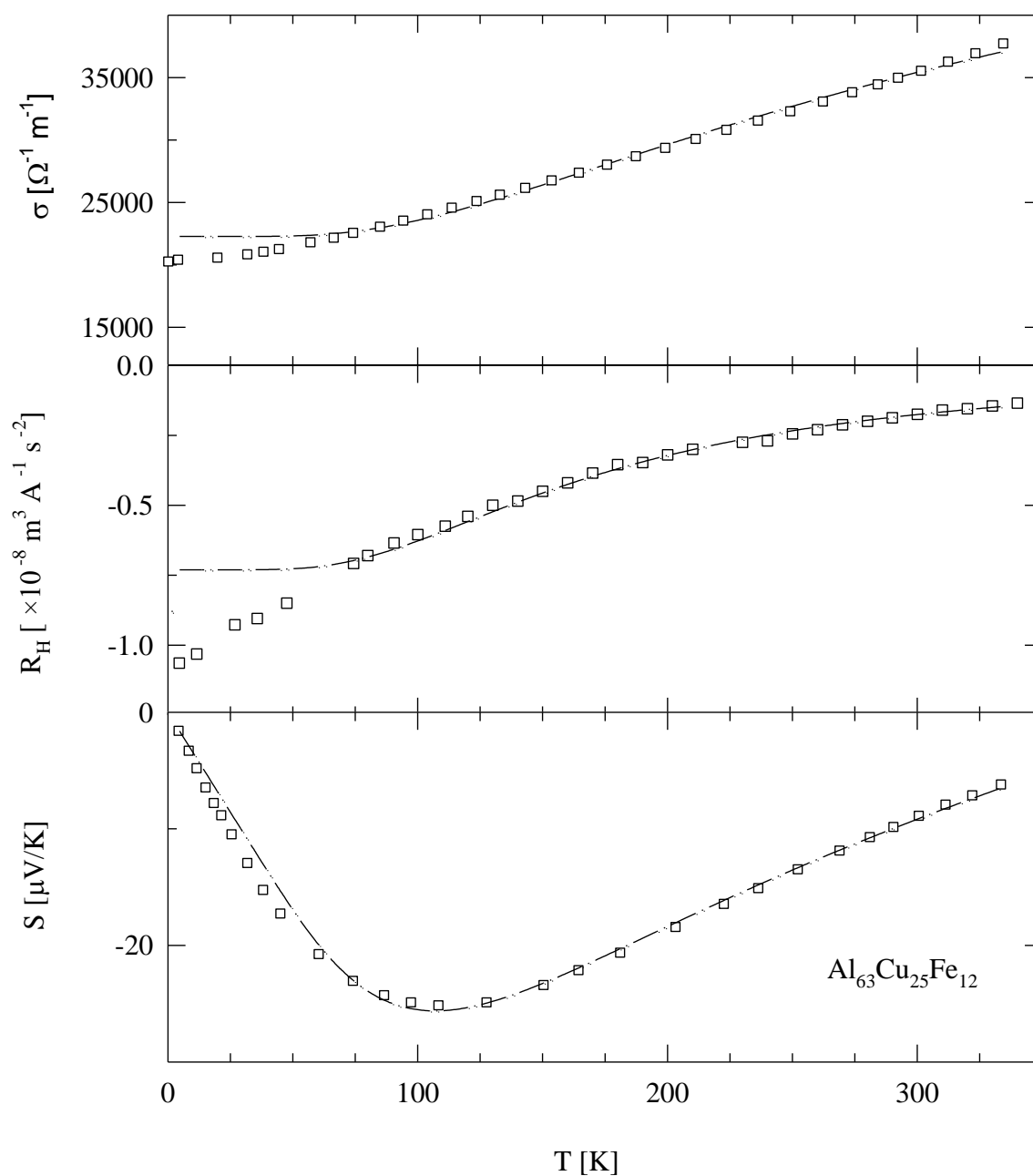
Tablica VII i slike 5.8 i 5.9 daju rezultat primjene modela dvaju nositelja na uzorke $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Slaganje izmjerenih podataka i teorije je dobro na temperaturama iznad 70 K. Na nižim temperaturama poluvodički opis nije dobar zbog jačanja efekata slabe lokalizacije, o čemu će biti više govora u idućem odjeljku. Širina energetskog procjepa kod $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ iznosi 406 K (odnosno 35 meV), a za $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 348 K (30 meV) što je mnogo manje nego u slučaju poluvodiča kod kojih su širine energetskih procjepa reda veličine 1 eV odnosno oko 10^4 K. Pokretljivosti elektrona, μ_e , i šupljina, μ_h , su kod obaju kvazikristala za dva do čak šest redova veličine manji od pokretljivosti elektrona i šupljina u poluvodičima, što je i bilo za očekivati jer struktura kvazikristala lokalizira nositelje naboja, čije se gibanje svodi na preskakanja između pojedinih pseudo Mackayevih ikozaedara, odnosno preko energetskih barijera. Gustoće elektrona, n_{e0} , i šupljina, n_{h0} , su redova veličine 10^{19} i 10^{20} cm^{-3} , što je približno jednako intrinzičnoj gustoći elektrona i šupljina kod poluvodiča.

	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$
E_g [K; meV]	406; 35	348; 30
μ_h [$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	1,8	2,8
μ_e [$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	2,3	1,8
n_{e0} [$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$]	0,24	7,80
n_{h0} [$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$]	4,80	0,13
c [$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$]	8,20	5,70
$ m_h^* /m_e^*$	2,1	1,0
m_e^*/m_e	1,2	5,0

Tablica VII Parametri koji se dobiju prilagodbom modela dvaju nositelja za uzorke $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$.

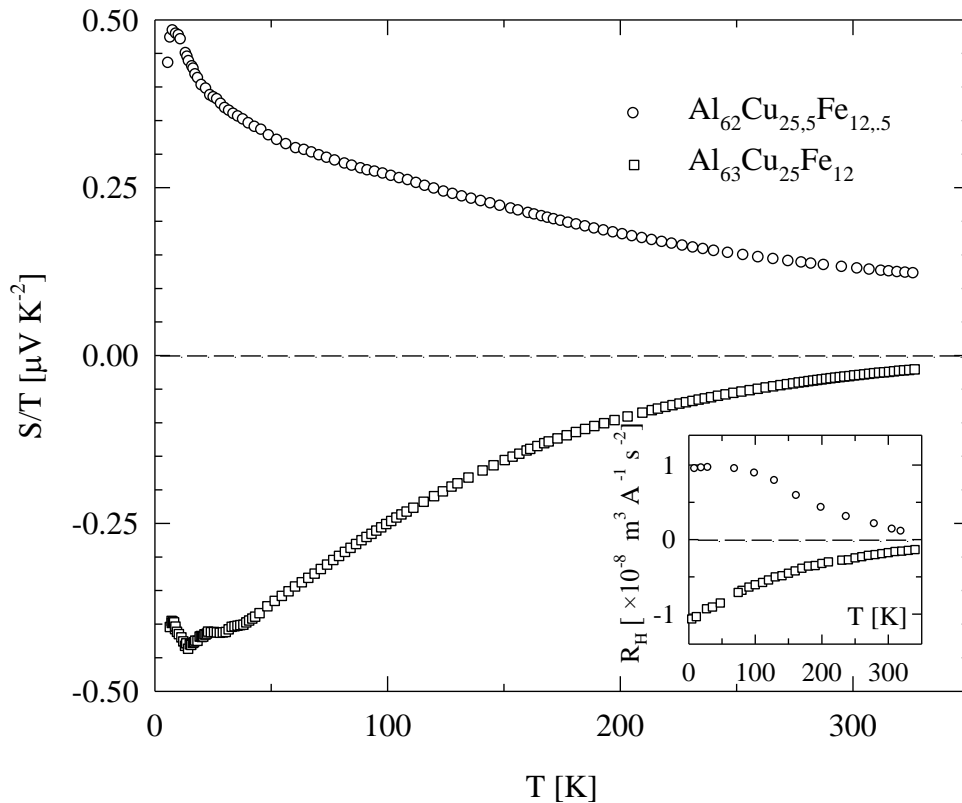


Slika 5.8 Rezultat prilagodbe modela dva nositelja na izmjerenu električnu vodljivost σ , Hallov koeficijent R_H i termostruju S za kvazikristal sastava $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$. Na temperaturama nižim od 70 K dolazi do odstupanja od modela zbog utjecaja efekata slabe lokalizacije koji u modelu nisu uzeti u obzir. Parametri su dani u tablici VII, u kojoj se vidi da je koncentracija nositelja pozitivnog naboja dvadeset puta veća od koncentracije elektrona.



Slika 5.9 Rezultat prilagodbe modela dva nositelja na izmjerenu električnu vodljivost σ , Hallov koeficijent R_H i termostruju S za kvazikristal sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. I ovdje, kao i u slučaju kvazikristala sastava $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$, na temperaturama nižim od približno 70 K dolazi do odstupanja od modela zbog utjecaja slabe lokalizacije. Parametri su dani u tablici VII, a gustoća šupljina je četrdesetak puta manja od gustoće elektrona.

Dokaz da primijenjena teorija nije dala samo dobro slaganje s eksperimentom, nego da je riječ i o stvarnoj fizikalnoj slici se može vidjeti usporedbom relacija (5.5) za termostruju i Hallov koeficijent. Kada se izraz za termostruju podijeli s temperaturom, temperaturno ponašanje toga omjera je slično ponašanju Hallovog koeficijenta. Na slici 5.10 je prikazana eksperimentalno određena temperaturna ovisnost omjera termostruje S i temperature T za oba ispitana uzorka. Ponašanje na temperaturama iznad 70 K, u kojemu je teorija dvaju nositelja naboja primjenljiva, je vrlo slično ponašanju Hallovih koeficijenata (umetak slike 5.10). Na nižim temperaturama sličnost se gubi što je posljedica dodatnih mehanizama u vođenju (slaba lokalizacija) koji u teoriji dvaju nositelja nisu uzeti u obzir, a o kojima će biti govora u odjeljku 5.7.



Slika 5.10 Relacije (5.5) sugeriraju da bi u području valjanja teorije dvaju nositelja temperaturno ponašanje omjera S/T trebalo biti slično temperaturnom ponašanju Hallovog koeficijenta. Usporedba omjera izmjerenih termostruja i temperatura s izmjerenim temperaturnim ponašanjem Hallovih koeficijenata na temperaturama višim od 70 K (umetak) to i potvrđuje.

5.7. Analiza električne vodljivosti na temperaturama nižim od 70 K

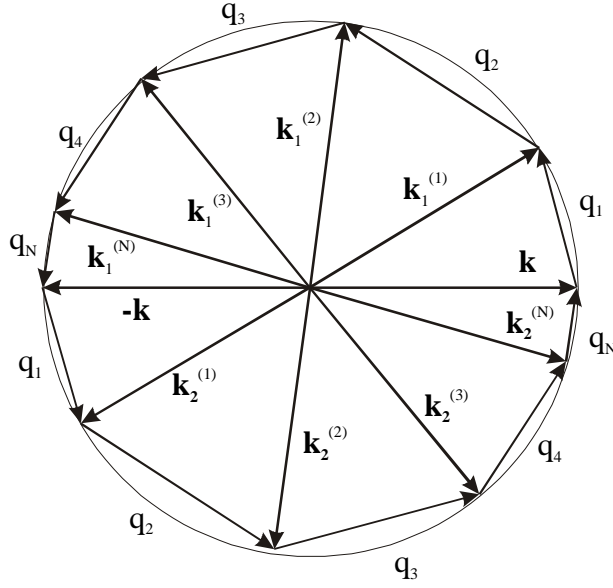
U prethodnom smo poglavlju vidjeli da je na temperaturama višim od otprilike 70 K dobar fizikalni opis baziran na poluvodičkom pristupu koji pretpostavlja postojanje dvaju nositelja naboja (elektrona i šupljina) i njihovo aktivacijsko pobuđivanje preko energetskog procjepa E_g . Ispod 70 K dolazi do odstupanja od gornje teorije, a objašnjenje je pronađeno u teoriji slabe lokalizacije koja je razvijena za objašnjenje transportnih svojstava amorfni materijala.

Pod pojmom ‘lokalizacija’ misli se na jednoelektronske efekte interferencije parcijalnih elektronskih valova nastalih elastičnim raspršenjem elektrona iz stanja \mathbf{k} u stanje $-\mathbf{k}$ [24]. Zamislimo na trenutak elektron koji iz stanja \mathbf{k} dospije u stanje $-\mathbf{k}$ serijom od N uzastopnih elastičnih raspršenja u kojima se prilikom svakog raspršenja valni vektor promijeni za iznos \mathbf{q}_i ($i = 1, \dots, N$). Jednaka je vjerojatnost da će elektron dospjeti u isto stanje $-\mathbf{k}$ serijom od također N raspršenja s tim da je sada promjena impulsa jednaka \mathbf{q}_j ($j = N, \dots, 1$). Takav proces raspršenja je prikazan na slici 5.11. Karakteristika ovih raspršenja je njihova fazna koherencija; nema promjene energije te se ne mijenja fazni faktor Et / \hbar . Intenzitet raspršenja I u slučaju postojanja dvaju procesa opisanih amplitudama A_1 i A_2 je

$$I = |A_1 + A_2|^2 = A_1^2 + A_2^2 + A_1^* A_2 + A_1 A_2^* \quad (5.7)$$

U slučaju jednakih faza i amplituda A_1 i A_2 intenzitet koherentnih amplituda je jednak $4A^2$, dok je u slučaju nekoherentnih, a jednakih amplituda intenzitet I jednak $2A^2$. Dakle, postoje li u sistemu fazno koherentna raspršenja njihov intenzitet je veći nego u slučaju egzistencije samo nekoherentnih raspršenja.

Procesi koji narušavaju faznu koherenciju raspršenja su neelastični procesi poput elektron-fonon i elektron-elektron interakcije, zatim spin-orbita raspršenje, a nalazi li se sustav u magnetskom polju i ‘spin-flip’ raspršenje. Ovdje se prirodno nameću dvije skale duljine: srednji slobodni put koherentnog raspršenja l i udaljenost koju elektron prijeđe difuzijom prije gubitka fazne koherencije L . Udaljenost L je definirana preko koeficijenta difuzije D i vremena relaksacije gubitka fazne koherencije τ i iznosi



Slika 5.11. *Elastično raspršenje elektrona iz stanja \mathbf{k} u stanje $-\mathbf{k}$ na dvama procesima od kojih svaki sadrži N raspršenja. Promjena iznosa valnog vektora u procesu '1' (gornja polukružnica) je \mathbf{q}_i ($i = 1, 2, \dots, N$), dok je kod procesa '2' (donja polukružnica) \mathbf{q}_j ($j = N, N-1, \dots, 1$). Elastično raspršenje znači da su valne funkcije fazno koherentne (ne mijenja se fazni faktor $E\tau / \hbar$).*

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (5.8)$$

Ovisno o tipu raspršenja koje narušava faznu koherenciju razlikujemo tri karakteristične dužine L . To su $L_i = \sqrt{D\tau_i}$ koja opisuje bilo kakvo neelastično raspršenje, zatim $L_{SO} = \sqrt{D\tau_{SO}}$ zbog prisustva spin-orbita raspršenja i kao posljedica spin-flip raspršenja $L_s = \sqrt{D\tau_s}$. Efekti slabe lokalizacije vidljivi samo na niskim temperaturama; na višim temperaturama karakteristična dužina neelastičnog raspršenja postaje kraćom od karakteristične duljine elastičnog raspršenja koji time postanu nebitni. Pošto su naša mjerenja rađena izvan magnetnog polja, zanimljive su nam samo karakteristične dužine L_i i L_{SO} . Efekti

lokalizacije smanjuju i zasjenjenje elektron-elektron interakcije, posljedica čega je smanjivanje električne vodljivosti.

Strogi matematički izvod promjene električne vodljivosti je dan u članku [25]. Popravka električne vodljivosti uslijed efekata lokalizacije se može sažeti u relaciji:

$$\Delta\sigma = 3\left[a + (bT)^2\right]^{1/2} - bT + c\sqrt{T} \quad (5.9)$$

Faktor a je povezan sa spin-orbita interakcijom, b opisuje neelastično raspršenje, a c daje utjecaj slabe lokalizacije na elektron-elektron interakciju, i jednaki su:

$$a = \frac{1}{D\tau_{so}} \left(\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \right)^2 \quad (5.10)$$

$$bT = \frac{1}{\sqrt{D\tau_i}} \frac{e^2}{4\pi^2\hbar}$$

$$c = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \frac{0,915}{2} \left(\frac{4}{3} - \frac{3}{2} F_\sigma \right) \sqrt{\frac{k_B}{\hbar D}}$$

gdje je D koeficijent difuzije, F_σ faktor zasjenjenja, a vrijeme neelastičnog raspršenja, τ_i , je proporcionalno s T^{-2} . Koeficijent difuzije je procijenjen ranije i dan je u tablici IV (stranica 44).

Relacijom (5.9) su dane popravke električne vodljivosti uslijed prisustva efekata slabe lokalizacije, pa se nameće pitanje što kod eksperimentalno određenih podataka uzeti kao osnovicu na koju će se vršiti prilagodba. U [26] su vršena mjerenja električne vodljivosti većeg broja ikozaedarskih kvazikristala, među ostalima i na nekim pripadnicima Al-Cu-Fe obitelji, u temperaturnom području do 1000 K. Na tako velikoj skali i velikom broju reprezentativnih primjera je eksperimentalno utvrđeno da je električna vodljivost kvazikristala jednaka

$$\sigma(T) = \sigma_{4K} + \delta\sigma(T) \quad (5.11)$$

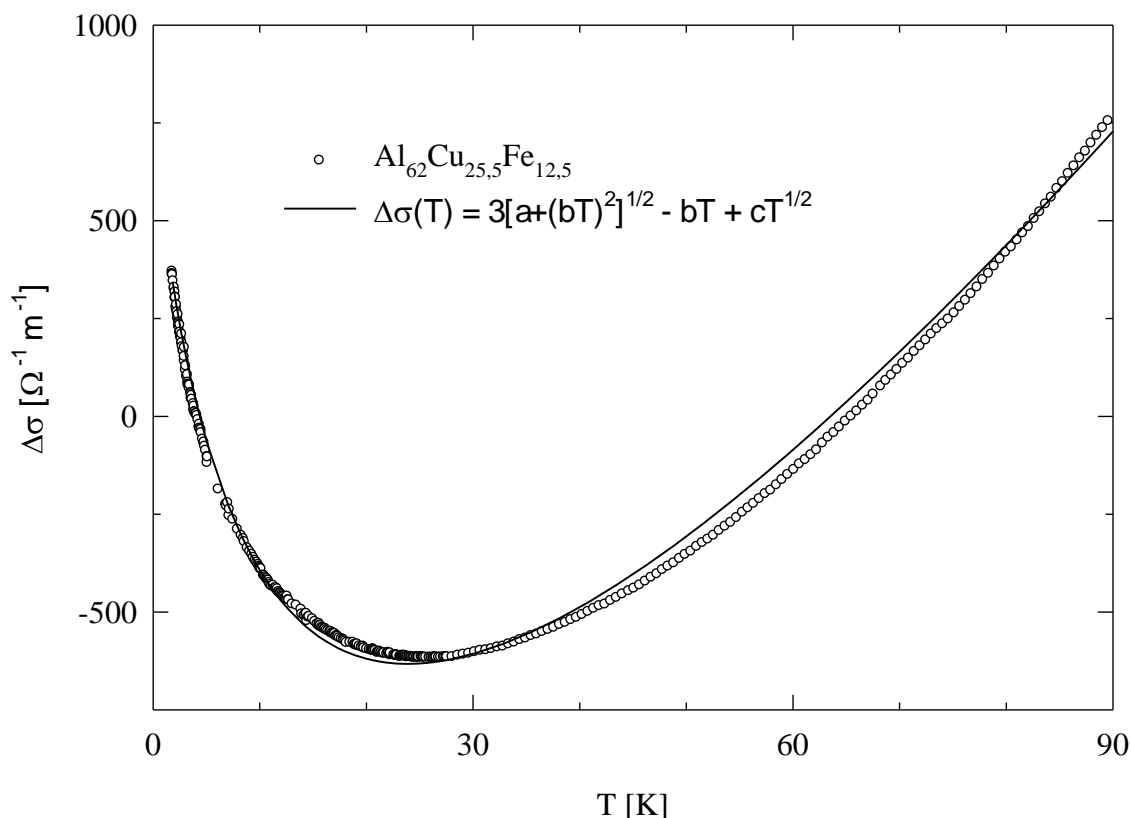
gdje je $\sigma_{4\text{K}}$ iznos električne vodljivosti na 4 K, koji je jako ovisan o sastavu kvazikristala, dok je dodatna električna vodljivost, $\delta\sigma(T)$, manje-više jednaka za sve kvazikristale. To će nam poslužiti kao uporište i popravke električne vodljivosti zbog efekata slabe lokalizacije će se računati na izraz $\Delta\sigma = \sigma(T) - \sigma(4,2\text{ K})$.

Na slici 5.12 je prikazana temperaturna ovisnost popravke električne vodljivosti, $\Delta\sigma$, kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i prilagodba na izraz (5.9) za temperature niže od 90 K. Za kvazikristal sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ je popravka $\Delta\sigma$ prikazana u umetku slike 5.13. Da bi bilo moguće izvesti prilagodbu na izraz (5.9), za kvazikristal sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ je najprije izračunat doprinos električnoj vodljivosti elektron-elektron međudjelovanja ($\Delta\sigma_{\text{EEI}} = cT^{1/2}$) koji je oduzet od vrijednosti $\Delta\sigma$, i dobivena je normalizirana popravka električne vodljivosti, $\Delta\sigma^*$. Ta normalizirana korekcija električne vodljivosti, $\Delta\sigma^*$, ima minimum na oko 15 K, a prilagođivana je na izraz koji ne uključuje doprinos elektron-elektron interakcije. Parametri dobiveni prilagodbom na relacije (5.9) i (5.10) su dani u tablici VIII.

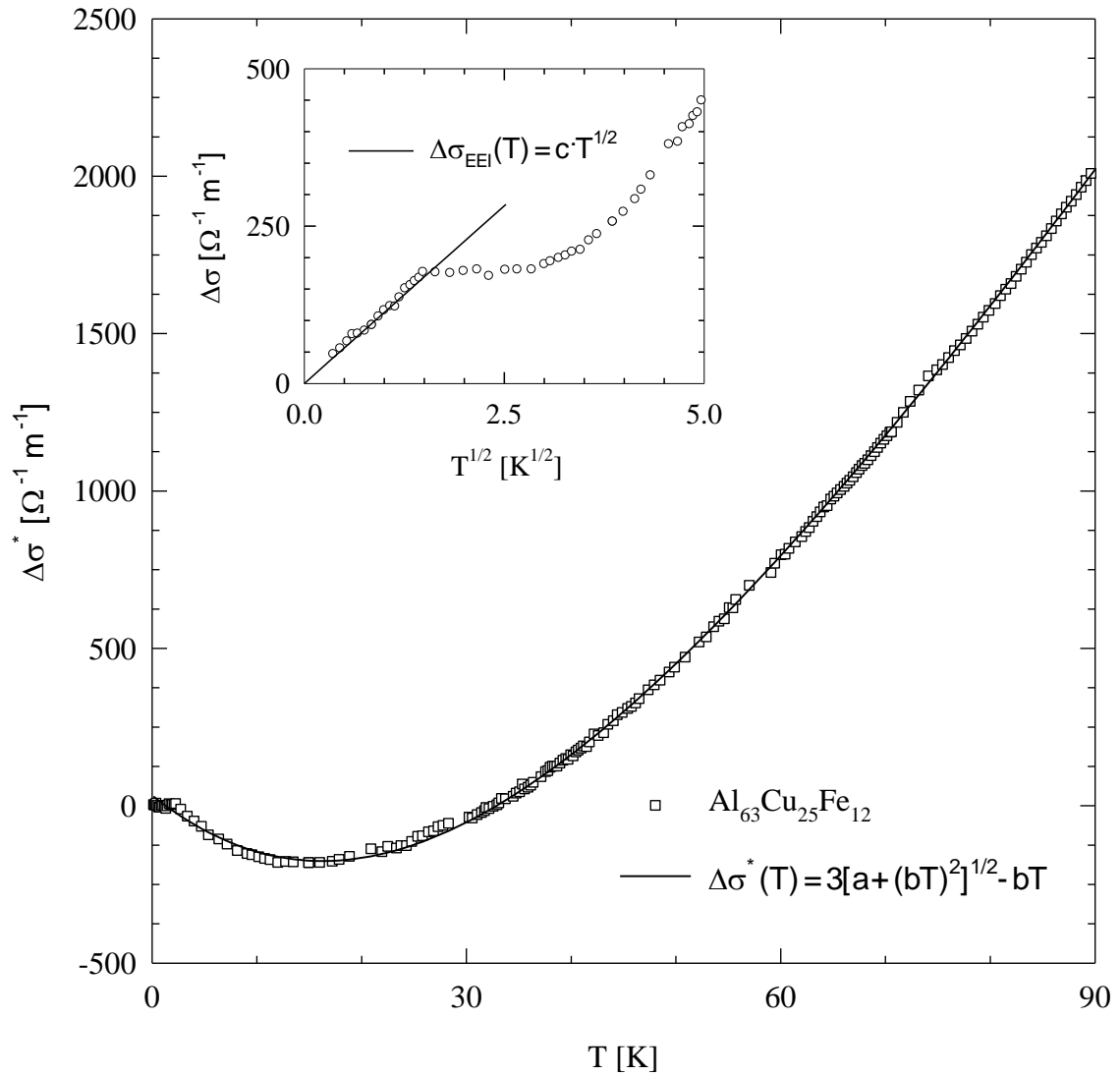
	$\tau_i \times T^{-2} [\text{s}^{-1}]$	$\tau_{\text{SO}} [\text{s}^{-1}]$	F_σ
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$	$2,1 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-11}$	1,59
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	$1,8 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-12}$	0,69

Tablica VIII Parametri dobiveni prilagodbom korekcije električne vodljivosti, $\Delta\sigma$, na relacije (5.10) i (5.11).

Iznos vremena neelastičnog raspršenja, τ_i , za oba ispitivana kvazikristala je reda veličine vrijednosti uočenih kod amorfni sistema. Za $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, vrijeme spin-orbita raspršenja, τ_{SO} , je reda veličine tipičnog za amorfne sustave, dok je kod $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ za red veličine manje, što ukazuje na slabije spin-orbita raspršenje u kvazikristalu sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. U zadnjem stupcu je dan faktor F_σ koji opisuje zasjenjenje elektron-elektron interakcije. On je mnogo veći za kvazikristal sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ u odnosu prema kvazikristalu $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$.



Slika 5.12. Na temperaturama nižim od 70 K za opis električne vodljivosti kvazikristala se koristi model slabe lokalizacije, prvotno razvijen za objašnjenje transportnih svojstava amorfni materijala. Model slabe lokalizacije se temelji na pretpostavci da je intenzitet fazno koherentnih raspršenja veći od fazno nekoherentnih. Faznu koherenciju u ispitivanim kvazikristalima narušavaju spin-orbita, te različita neelastična raspršenja, a dolazi i do smanjenja elektron-elektron zasjenjenja, što utječe na električnu vodljivost, popravke koje su dane relacijama (5.9) i (5.10). Postavilo se pitanje u odnosu na koju vrijednost se moraju odrediti popravke električne vodljivosti. Mjerenjima električne vodljivosti u temperaturnom području do 1000 K [26] na različitim ikozaedarskim kvazikristalima, pa tako i na onima iz obitelji Al-Cu-Fe, zaključeno je da se njihova električna vodljivost može prikazati jednadžbom (5.11). Zato je popravka električne vodljivosti izračunata na razliku izmjerene električne vodljivosti i iznosa električne vodljivosti na 4,2 K. Rezultat prilagodbe popravke električne vodljivosti, $\Delta\sigma$, kvazikristala sastava Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} na relaciju (5.9) je prikazan na slici, a vrijednosti parametara dobiveni relacijama (5.10) su dani u tablici VIII. Red veličine vremena neelastičnog, τ_i , i spin-orbita raspršenja, τ_{so} , je jednak redu veličine uočenom kod amorfni sustava.



Slika 5.13. Električna vodljivost σ , pa tako i njena popravka $\Delta\sigma$, kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ nema minimum na oko 30 K kao što ga ima električna vodljivost kvazikristala $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$. Prilikom prilagodbe najprije je određen doprinos elektron-elektron međudjelovanja (σ_{EEI}) koji je oduzet od $\Delta\sigma$ i dobivena je normalizirana popravka električne vodljivosti $\Delta\sigma^*$, koja je prilagođena na izraz sličan izrazu (5.9), ali koji ne uključuje zadnji član ($cT^{1/2}$). Parametri dobiveni prilagodbom su dani u tablici VIII, iz kojih se može zaključiti da je red veličine vremena neelastičnog raspršenja, τ_i , jednak redu veličine kod amorfni sustava, a vrijeme spin-orbita raspršenja je za red veličine manje. Zasjenjenje elektron-elektron međudjelovanja (F_σ) je manje nego kod kvazikristala sastava $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$.

6. TOPLINSKA VODLJIVOST $\kappa(T)$ KVAZIKRISTALA $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ I $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$

6.1. Uvod

Temperaturni gradijent ∇T , ukoliko postoji duž nekog materijala, izaziva tok gustoće toplinske snage \mathbf{Q} . Za male temperaturne gradijente ∇T je uočena je proporcionalnost između toplinskog toka i gradijenta temperature (Fourierov zakon),

$$\mathbf{Q} = -\kappa \nabla T \quad (6.1)$$

Koeficijent proporcionalnosti, κ , se naziva toplinskom vodljivošću i jednak je

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau = \frac{1}{3} C v \ell \quad (6.2)$$

gdje je C specifični toplinski kapacitet promatranog nositelja topline, a v i ℓ njegova brzina i srednji slobodni put. Toplinu prenose elektroni i kristalna rešetka putem svojih titranja – fonona. Pod pretpostavkom da se elektron-fonon interakcija može zanemariti, ukupna toplinska vodljivost je dana zbrojem toplinskih vodljivosti elektrona, κ_{el} , i fonona, κ_{fon} :

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{fon} \quad (6.3)$$

Elektronska toplinska vodljivost je povezana s električnom preko Wiedemann-Franzovog zakona:

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{2} \right)^2 T \sigma \quad (6.4)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, e naboj elektrona, T temperatura, a σ električna vodljivost. Wiedemann-Franzov zakon, odnosno proporcionalnost između električne i toplinske

vodljivosti, je posljedica činjenice da tok elektrona istovremeno izaziva tok električnog naboja i tok energije (topline).

Fononska toplinska vodljivost je mnogo kompleksnija od električne i primijećene su značajne razlike u njenom temperaturnom ponašanju kod kristala i amorfni materijala.

Fononska toplinska vodljivost kristala je na vrlo niskim temperaturama proporcionalna s T^3 , što je posljedica temperaturne neovisnosti srednjeg slobodnog puta fonona zbog raspršenja na zidovima kristalne rešetke (uzorka), te je ta temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti posljedica temperaturne ovisnosti specifičnog toplinskog kapaciteta fonona (jednadžba (6.1)). Primijećena odstupanja od T^3 zakona kod nekih kristalnih materijala je posljedica postojanja strukturnih defekata različitih tipova: primjerice dislokacije daju kvadratnu temperaturnu ovisnost toplinske vodljivosti. Povišenjem temperature fononska toplinska vodljivost kristala dosiže svoj maksimum nakon čega počinje opadati po eksponencijalnom zakonu, što je posljedica anharmoničkih efekata. Naime, u harmoničkoj aproksimaciji fononska stanja su stacionarna i toplina bi se širila kristalom bez gubitaka što bi dalo beskonačnu toplinsku vodljivost. Anharmonički efekti dovode do međusobnog raspršenja fonona i konačne toplinske vodljivosti. Postoje dva osnovna tipa fononskih raspršenja: normalni, u kojima je kristalni moment sačuvan, i preklonni, u kojima se iznos kristalnog momenta prije i poslije raspršenja razlikuje za vektor recipročne rešetke. Pojava maksimuma i eksponencijalni pad fononske toplinske vodljivosti kristala je posljedica djelovanja preklonnih procesa.

Temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti rešetke amorfni materijala pokazuje neke zajedničke osobine. Na niskim temperaturama toplinska vodljivost rešetke pokazuje kvadratnu ovisnost o temperaturi, što je povezano s raspršenjem fonona na tunelirajućim stanjima. Na temperaturama od približno 10 K se javlja plato nakon kojeg slijedi linearan porast toplinske vodljivosti. Plato je posljedica zasićenja broja pobuđenih disperzivnih fonona, koji zbog neuređenosti strukture imaju temperaturno neovisan srednji slobodni put, te činjenice da je specifični toplinski kapacitet u visokotemperaturnom području gotovo temperaturno neovisan. Zbog amorfности strukture uz disperzivne fonone javljaju se i lokalizirani ('fraktoni') [27]. Fraktoni, zbog toga što su lokalizirani, sami po sebi ne mogu voditi toplinu. No, zbog anharmoničnosti dolazi do procesa

fonon + fonon \rightarrow frakton

fonon + frakton \rightarrow frakton

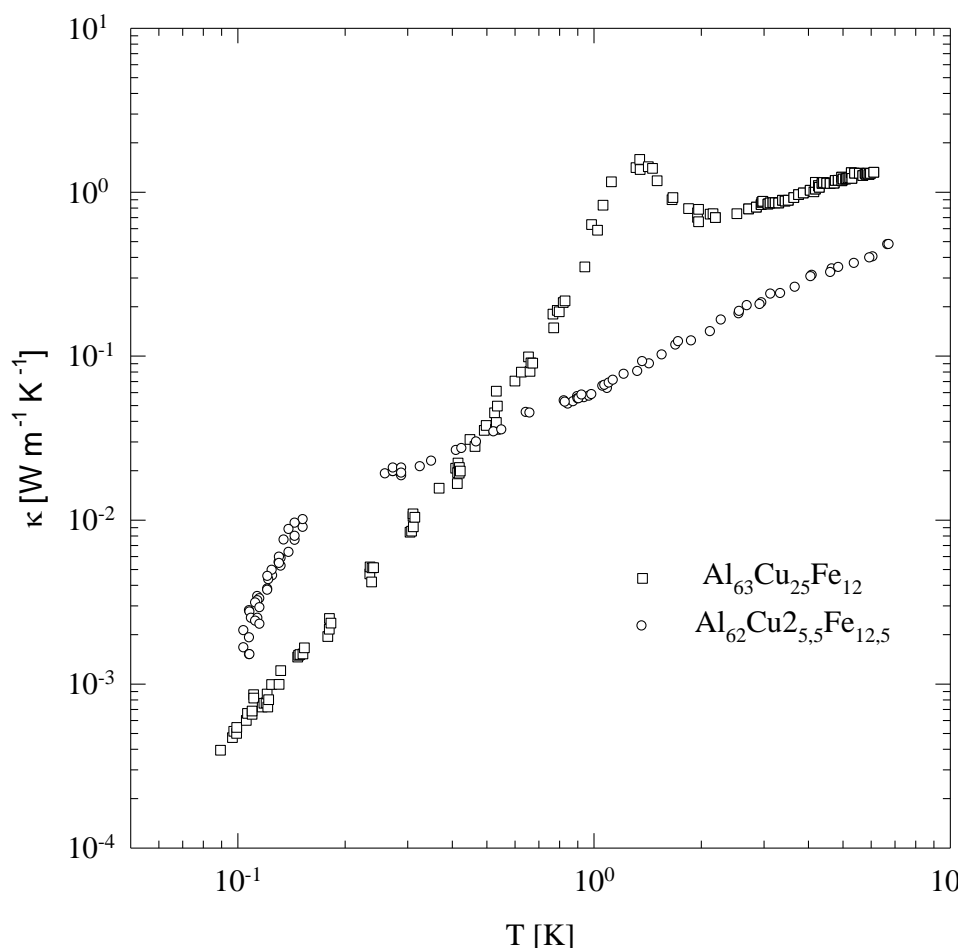
u kojima fraktioni preskaču s jednog mjesta na drugi i efektivno vode toplinu. Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti zbog fraktonskih preskoka je linearna [27, 28], što je potvrđeno u mnogim mjerenjima toplinske vodljivosti amorfni materijala.

Toplinska vodljivost kvazikristala općenito, a tako ni ikozaedarskih kvazikristala još nije dobro proučena i rastumačena. Zadnjih nekoliko godina su napravljeni napori na razumijevanju toplinske vodljivosti kvazikristala iz ikozaedarske obitelji Al-Mn-Pd [23, 32]. U niskotemperaturnom području je temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti protumačena u svjetlu raspršenja fonona na tunelirajućim stanjima i zidovima kvazikristaličnih zrna. Na temperaturi od približno 20 K je uočen blagi maksimum da bi toplinska vodljivost ponovno počela rasti na temperaturama višim od približno 100 K. Maksimum toplinske vodljivosti je povezan s utjecajem kvaziperiodičke strukture na preklopne procese, dok je porast posljedica pobuđivanja lokaliziranih fononskih stanja. Toplinska vodljivost ikozaedarskih kvazikristala iz obitelji Al-Cu-Fe nije sustavno istraživana nego je o njenom općenitom ponašanju zaključeno na temelju izmjerene toplinske vodljivosti kvazikristala sastava $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ [29]. Na temelju tih mjerenja nije mogao biti donesen zaključak o niskotemperaturnoj toplinskoj vodljivosti, umjesto maksimuma uočen je plato, a na temperaturama višim od 100 K toplinska vodljivost se povećava potencijalnim zakonom. Namjera istraživanja toplinske vodljivosti izloženog u ovome radu bila je detaljnije istražiti toplinsku vodljivost kvazikristala iz Al-Cu-Fe obitelji, te naći zajedničke crte s temperaturnim ponašanjem toplinske vodljivosti ikozaedarskih kvazikristala iz obitelji Al-Mn-Pd.

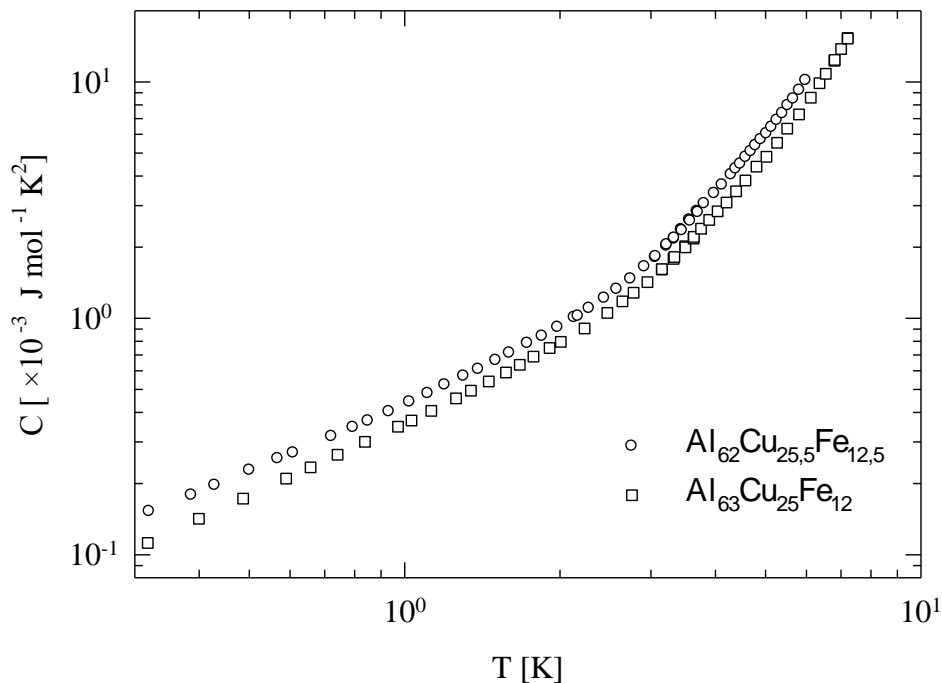
6.2. Toplinska vodljivost $\kappa(T)$ u temperaturnom području od 100 mK do 6 K

Na slici 6.1 su prikazane toplinske vodljivosti $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ u temperaturnom području između 100 mK i 6 K. Toplinska vodljivost $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ na temperaturi od oko 1,5 K ima anomaliju, gdje nastaje prijelaz iz linearnog ponašanja, $\kappa(T) \sim T$, koji vrijedi za temperature više od 2 K, u ovisnost $\kappa(T) \sim T^{2.7}$ za temperature niže od 0,5 K. Toplinska vodljivost $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ između 270 mK i 1,5 K pokazuje linearno temperaturno ponašanje, da bi na temperaturama nižim od 150 mK temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti postala drastičnijom, $\kappa(T) \sim T^5$, ali bez naznake o postojanju anomalije u

prijelaznom temperaturnom području kao što je to izmjereno toplinskoj vodljivosti $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Takve promjene u niskotemperaturnom ponašanju toplinskih vodljivosti nisu posljedica faznih prijelaza, što potvrđuju mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta načinjena na uzorcima dobivenim od istih šipki, a koji su prikazani na slici 6.2.

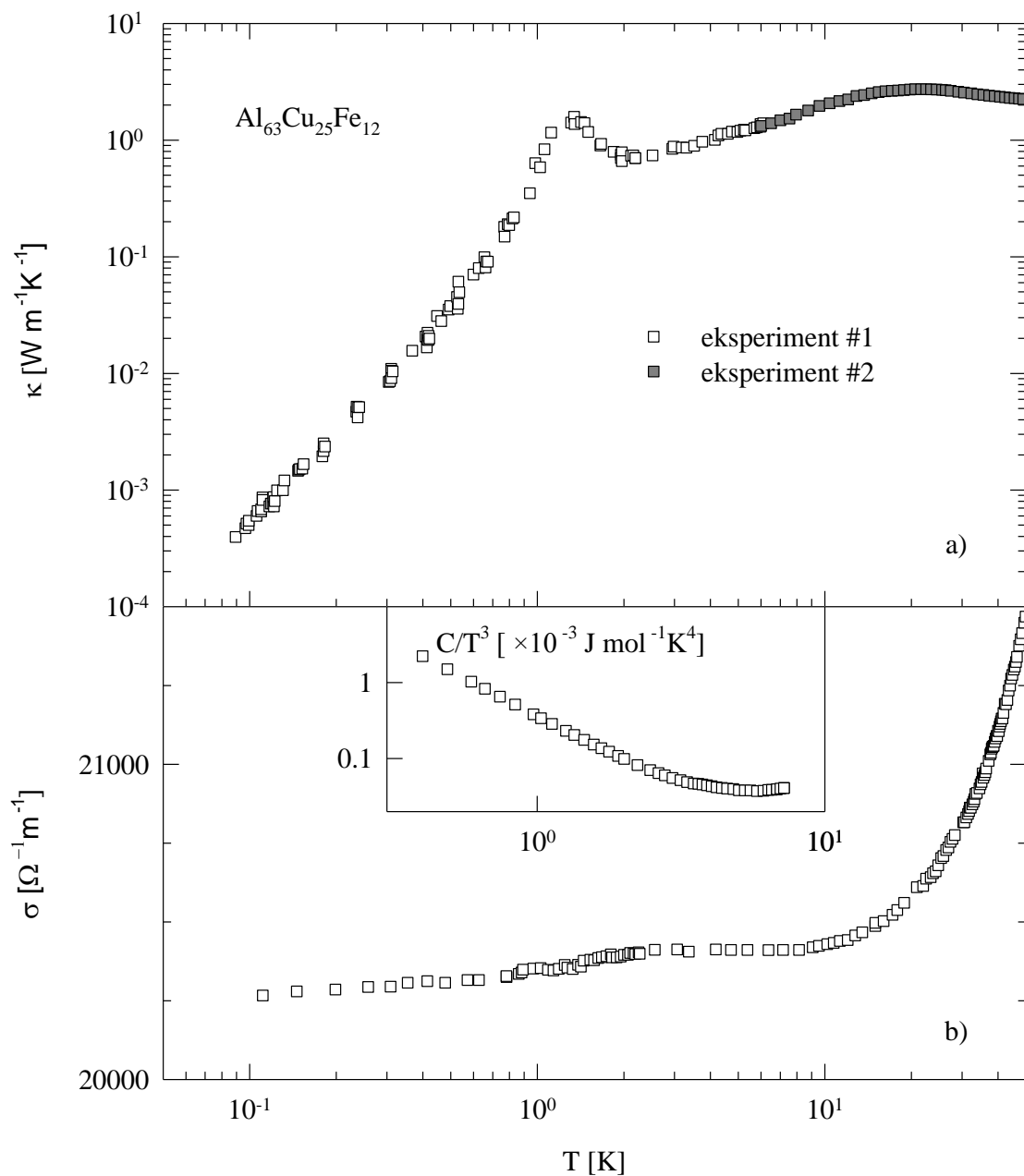


Slika 6.1 Niskotemperaturna toplinska vodljivost, $\kappa(T)$, ikozaedarskih kvazikristala $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ i $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ u temperaturnom području između 100 mK i 6 K. U slučaju kvazikristala sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ na 1,5 K je uočena anomalija koja dijeli dva različita temperaturna ponašanja toplinske vodljivosti. Anomalija kod kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ nije uočena, ali svejedno postoji velika razlika u temperaturnim ponašanjima toplinske vodljivosti za temperature manje od 150 mK i veće od 270 mK.



Slika 6.2 Na slici 6.1 je prikazana toplinska vodljivost ikozaedarskih kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ i $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$, gdje je u slučaju $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ uočena anomalija na temperaturi 1,5 K koja ujedno i dijeli dva područja različitog temperaturnog ponašanja. U slučaju kvazikristala sastava $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ anomalija nije uočena, ali također postoje dva temperaturna područja s različitim ponašanje toplinske vodljivosti. Mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta, prikazana na ovoj slici, kao uzrok promjena u temperaturnom ponašanju toplinske vodljivosti isključuju pojavu faznog prijelaza jer nema anomalije (diskontinuiteta) u ponašanju specifičnih toplinskih kapaciteta.

Na slici 6.3 je prikazana usporedba toplinske vodljivost kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ u temperaturnom području od 100 mK do 50 K s izmjerenom električnom vodljivošću i specifičnim toplinskim kapacitetom. Kako je već ranije kazano, anomalija u toplinskoj vodljivosti se ne može povezati s pojavom faznog prijelaza. Važno je primjetiti da se anomalija toplinske vodljivosti javlja u temperaturnom području u kojemu dolazi do promjene ponašanja električne vodljivosti, što ukazuje da bi mogući razlog ove anomalije mogao ležati u elektron-fonon raspršenju.



Slika 6.3 Toplinska vodljivost kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ na 1,5 K pokazuje anomaliju (slika a)). Mjerena je dvama metodama koje su na slici naznačene kao 'eksperiment #1' (mjerjenje niskotemperaturne toplinske vodljivosti, stranica 39) i 'eksperiment #2' (mjerjenje toplinske vodljivosti između 4 K i 340 K, stranica 40). Umetak slike b) dokazuje da anomalija nije posljedica faznog prijelaza, a na samoj slici b) se može vidjeti da se ona javlja u temperaturnom području u kojemu dolazi do promjene temperaturnog ponašanja električne vodljivosti, te se anomalija u toplinskoj vodljivosti može povezati s elektron-fonon raspršenjem.

Analiza toplinske vodljivosti na temperaturama nižim od 1 K

Kako je rečeno u uvodnom dijelu poglavlja, elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti se može izračunati Wiedemann-Franzovim zakonom (jednadžba (6.4)). U umetku slike 6.4 je prikazana ukupna (κ_{uk}) i elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti (κ_{el}) kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, čiji je fononski doprinos toplinskoj vodljivosti, κ_{fon} , izračunat oduzimanjem elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti od ukupne toplinske vodljivosti, prikazan na slici 6.4.

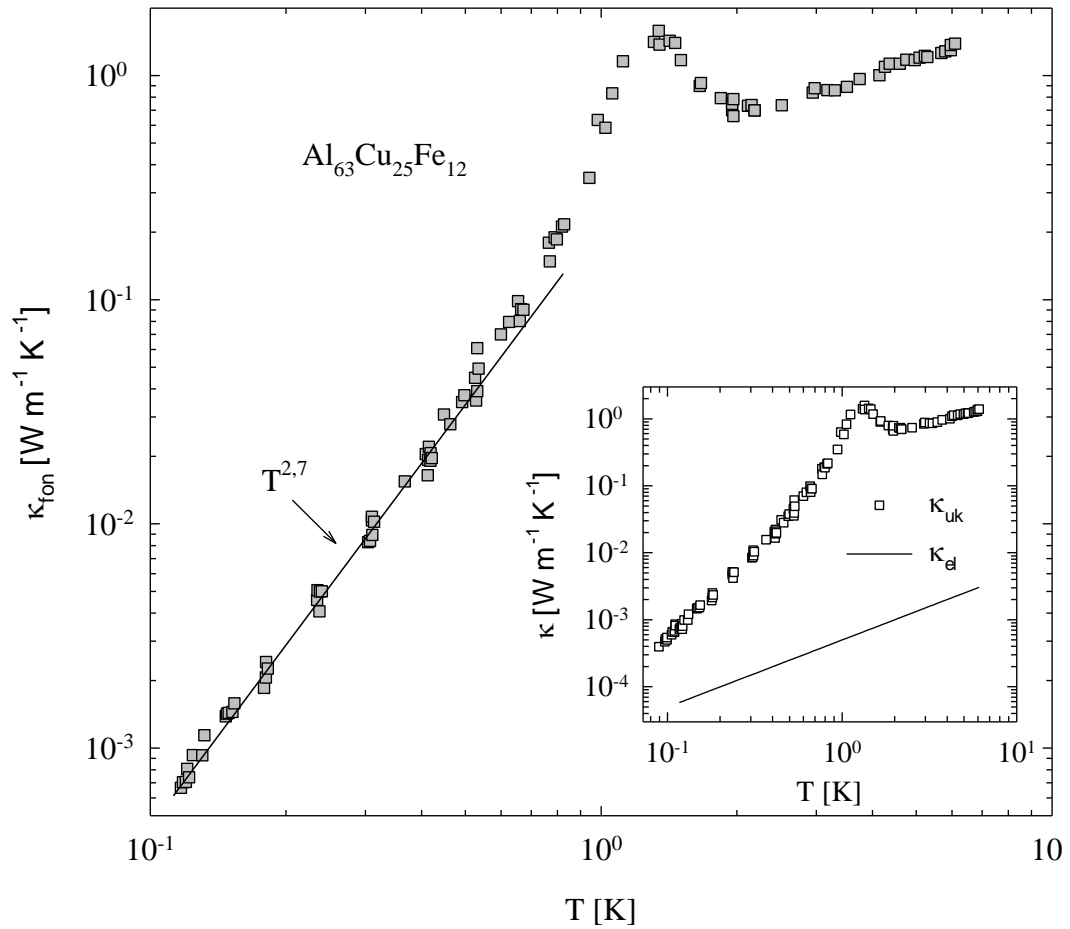
Fononski doprinos toplinskoj vodljivosti na temperaturama nižim od 0,5 K je proporcionalan $T^{2,7}$. Temperaturna ovisnost fononske toplinske vodljivosti kristala je proporcionalna T^3 i posljedica je raspršenja na nečistoćama odnosno na zidovima uzorka, dok je toplinska vodljivost rešetke kod amorfni materijala proporcionalna T^2 zbog raspršenja fonona na tunelirajućim stanjima. Zato se nameće zaključak da je toplinsku vodljivost kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ moguće opisati pomoću ta dva, međusobno nezavisna, procesa raspršenja: raspršenja na tunelirajućim stanjima i raspršenja na zidovima kvazikristaliničnog zrna. Zbog pretpostavke da su ta dva procesa međusobno nezavisna vrijedi Matthiessenovo pravilo, odnosno:

$$\frac{1}{\kappa_{fon}} = \frac{1}{\kappa_c} + \frac{1}{\kappa_{TLS}} \quad (6.5)$$

gdje κ_c je raspršenje na granici kvazikristala s konstantnim srednjim slobodnim putom ℓ_c određenim veličinom kvazikristaliničnog zrna (tzv. Casimirova granica), a κ_{TLS} raspršenje na tunelirajućim stanjima (TLS dolazi od engl. ‘*tunneling states*’). Casimirova granica toplinske vodljivosti se može dobiti iz općenite relacije za toplinsku vodljivost [7]:

$$\kappa_c = \frac{1}{3} C_{fon} \bar{v} \ell_c = \frac{2\pi^2 k_B^4 \ell_c}{15\hbar^3 \bar{v}^2} T^3 \propto T^3 \quad (6.6)$$

gdje temperaturna ovisnost T^3 dolazi od temperaturne ovisnosti fononskog specifičnog toplinskog kapaciteta C_{fon} , jer su srednja brzina zvuka \bar{v} i srednji slobodni put fonona ℓ_c temperaturno neovisni.



Slika 6.4 Fononska toplinska vodljivost kvazikristala sastava $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, dobivena oduzimanjem elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , (izračunatog Wiedemann-Franzovim zakonom, jednačba (6.4)) od ukupne toplinske vodljivosti, κ_{uk} (umetak slike). Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , je u cijelom promatranom temperaturnom području barem za jedan red veličine manji od ukupne toplinske vodljivosti, κ_{uk} . U temperaturnom području između 100 mK i 500 mK fononski doprinos toplinskoj vodljivosti je proporcionalan $T^{2.7}$, što je povezano s međusobno nezavisnim raspršenjima fonona na tunelirajućim stanjima i na granici kvazikristalnog zrna

Model tunelirajućih stanja pretpostavlja da se atom ili skupina njih nalazi u jednoj od dvije (ili više) potencijalnih jama između kojih oni mogu tunelirati. Međudjelovanje tunelirajućih stanja i fonona može dovesti do povećanja energije tunelirajućih stanja na račun

energije fonona, posljedica čega je smanjivanje srednjeg slobodnog puta fonona. Doprinos toplinskoj vodljivosti zbog interakcije fonon-tunelirajuća stanja je dan relacijom [30]:

$$\kappa_{\text{TLS}} = \frac{\rho k_b^3 \bar{v}}{6\pi\hbar^2} \frac{T^2}{(\bar{P}\gamma^2)} \propto T^2 \quad (6.7)$$

gdje je, \bar{v} je srednja brzina zvuka, ρ gustoća, $\bar{P}\gamma^2$ je umnožak gustoće tunelirajućih stanja (\bar{P}) i konstante vezanja fonon-tunelirajuća stanja (γ).

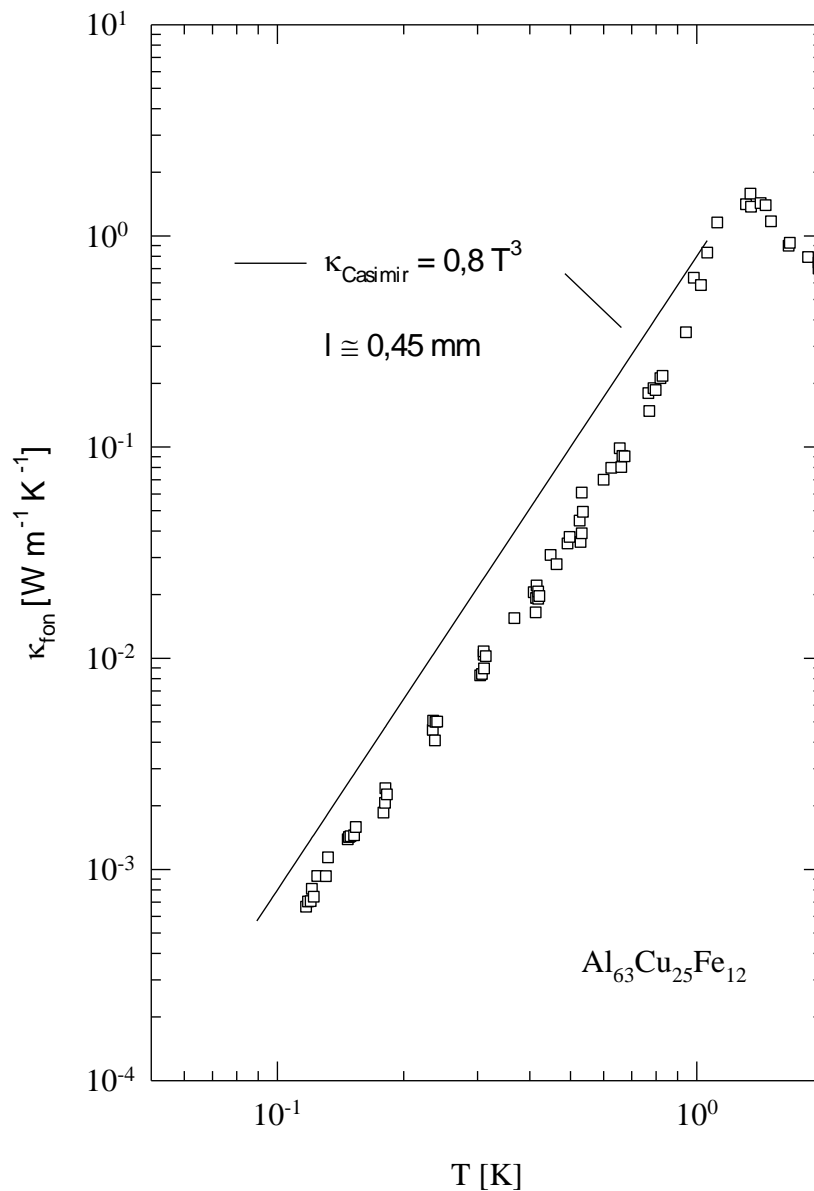
Na temelju jednadžbi (6.6) i (6.7) jednadžba (6.5) se može napisati u obliku:

$$\frac{1}{\kappa_{\text{fon}}} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T^3} \quad (6.8)$$

Eksperimentalno dobiveno temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti proporcionalno $T^{2.7}$ može se dobro prilagoditi na jednadžbu (6.8) u temperaturnom području između 100 mK i 500 mK s parametrima A i B jednakima $5,8 \text{ m K}^3 \text{ W}^{-1}$ odnosno $1,2 \text{ m K}^4 \text{ W}^{-1}$. Poznavajući gustoću ρ koja iznosi 4400 kg m^{-3} i srednju brzinu zvuka \bar{v} koja je jednaka 4300 m s^{-1} [19], za TLS parametar se dobije $\bar{P}\gamma^2 \approx 1,4 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$. U slučaju polikristaliničnog kvazikristala $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$ TLS parametar je jednak $6,5 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$, a za polikristalinični kvazikristal sastava $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Pd}_{20}$ $6,5 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$ [23].

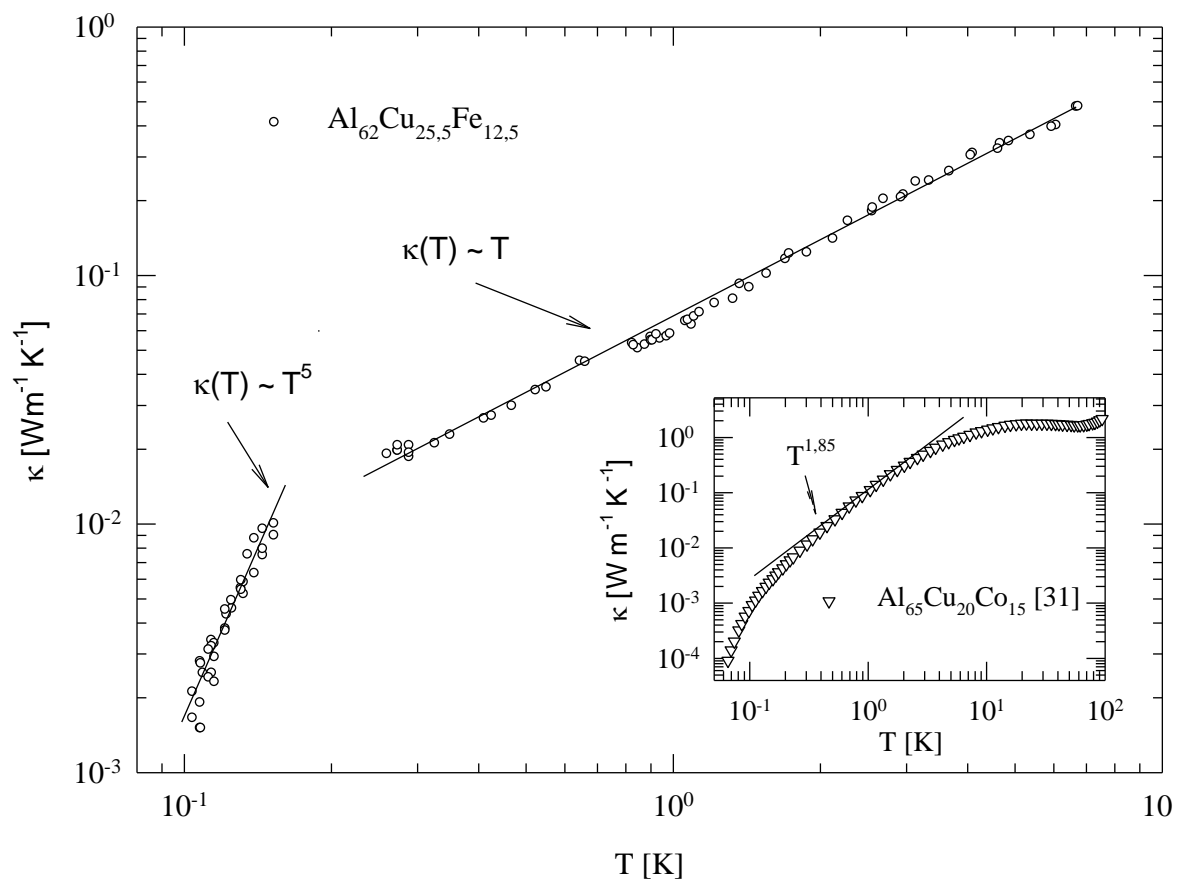
Pomoću koeficijenta B i jednadžbe (6.6) je procijenjen srednji slobodni put fonona, ℓ_c , na približno 0,45 mm, što je dva puta manje od poprečnih dimenzija uzorka. Na slici 6.5 je linijom prikazana gornja granica toplinske vodljivosti u slučaju Casimirovog raspršenja na zrnima dimenzija 0,45 mm. Dobivena vrijednost je usporediva s vrijednošću od 0,25 mm nađenom u monokristaliničnom kvazikristalu $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$ i polikristaliničnom kvazikristalu $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Pd}_{20}$ [23]. Takve sub-milimetarske vrijednosti su mnogo veće od veličine zrna kvazikristala (U našem slučaju je red veličine zrna je između 60 i 100 μm).

Ovo baca određenu sumnju u valjanost rezultata analize dobivene korištenjem jednadžbe (6.7), koja je do sada općenito prihvaćena, jer je iznenađujuće dobiti slične vrijednosti $\bar{P}\gamma^2$ ili ℓ_c za ova tri različita kvazikristala različitih veličina zrna, različitih strukturnih defekata, ili različitih po kemijskom sastavu.



Slika 6.5 Niskotemperaturna toplinska vodljivost kvazikristala $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ je prilagođena na model u kojemu istovremeno postoje dva nezavisna procesa raspršenja (na tunelirajućim stanjima i na zidovima kvazikristaliničnog zrna). Prilagodba je za veličinu zrna dala vrijednost od 0,45 mm, što je na slici naznačeno linijom. Slične su vrijednosti (0,25 mm) dobivene i za kvazikristale iz Al-Mn-Pd obitelji, što je mnogo manje od uočenih kvazikristalnih zrna koji su veličine između 60 i 100 μm . To baca sumnju na primjenjivost modela naznačenog u tekstu na ove kvazikristalne sustave.

Gornji model nije moguće primijeniti za kvazikristal sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ kojemu je toplinska vodljivost na temperaturama višim od 300 mK linearna temperaturi, dok je za temperature niže od 150 mK proporcionalna s T^5 (slika 6.6). Razlog tako drastičnoj promjeni temperaturnog ponašanja toplinske vodljivosti nije poznat. Slično temperaturno ponašanje toplinske vodljivosti je uočeno i kod dekadagonalnog kvazikristala sastava $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ [31] koja na temperaturama nižim od 100 mK opada s padom temperature brže od T^3 , dok je između 0,5 K i 2 K proporcionalna s $T^{1,85}$ (umetak slike 6.6).



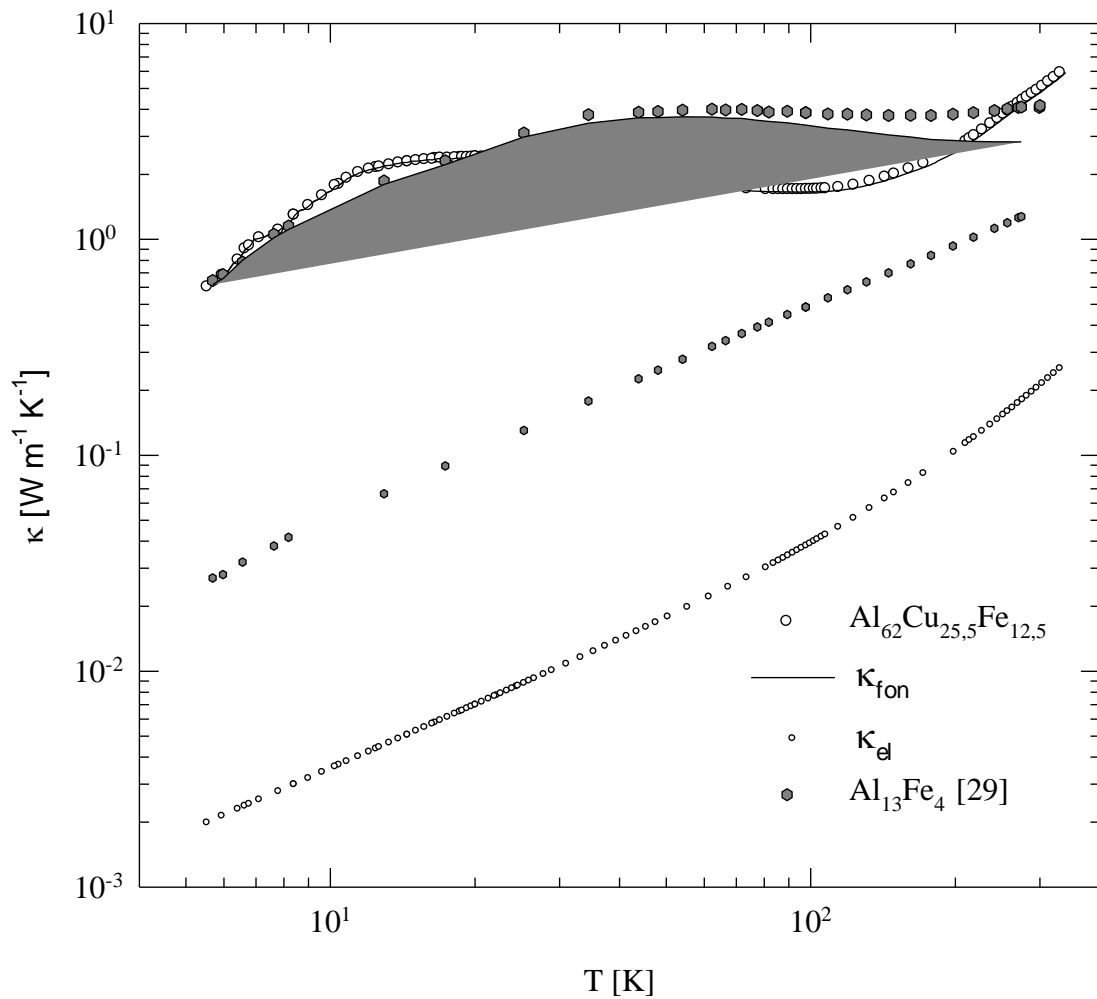
Slika 6.6 Niskotemperaturna toplinska vodljivost $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. Na temperaturama nižim od 150 mK toplinska vodljivost je proporcionalna s T^5 , dok je na temperaturama višim od 300 mK toplinska vodljivost linearna temperaturi. Slično je ponašanje uočeno kod dekadagonalnog kvazikristala sastava $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ [31] (umetak). Objašnjenje za ovakve drastične promjene temperaturne ovisnosti toplinske vodljivosti još nije pronađeno.

6.3. Toplinska vodljivost $\kappa(T)$ u temperaturnom području od 4 K do 340 K

Na slici 6.7 je prikazana toplinska vodljivost $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ u temperaturnom području između 4 K i 340 K, te, za usporedbu, toplinska vodljivost aproksimanta $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [29]. Prikazani su i elektronski doprinosi toplinskoj vodljivosti obaju spojeva koji su izračunati na temelju Wiedemann-Franzovog zakona (jednadžba (6.4)). Za red veličine veća električna vodljivost promatranog aproksimanta od električne vodljivosti kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ daje i za red veličine veći elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti aproksimanta u odnosu na kvazikristal. Punim je linijama prikazan doprinos rešetke (fonona) toplinskoj vodljivosti (dobiven oduzimanjem elektronskog doprinosa od ukupne toplinske vodljivosti). Ponašanje fononskog doprinosa je kod aproksimanta $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slično ponašanju kod ostalih periodičnih sistema: pojava preklopnog maksimuma na oko 50 K nakon čega slijedi smanjivanje toplinske vodljivosti povećavanjem temperature. Kod kvazikristala doprinos rešetke toplinskoj vodljivosti (koji je gotovo jednak ukupnoj toplinskoj vodljivosti) na temperaturi od 20 K ima maksimum, da bi toplinska vodljivost ponovno počela rasti na temperaturama višim od 100 K.

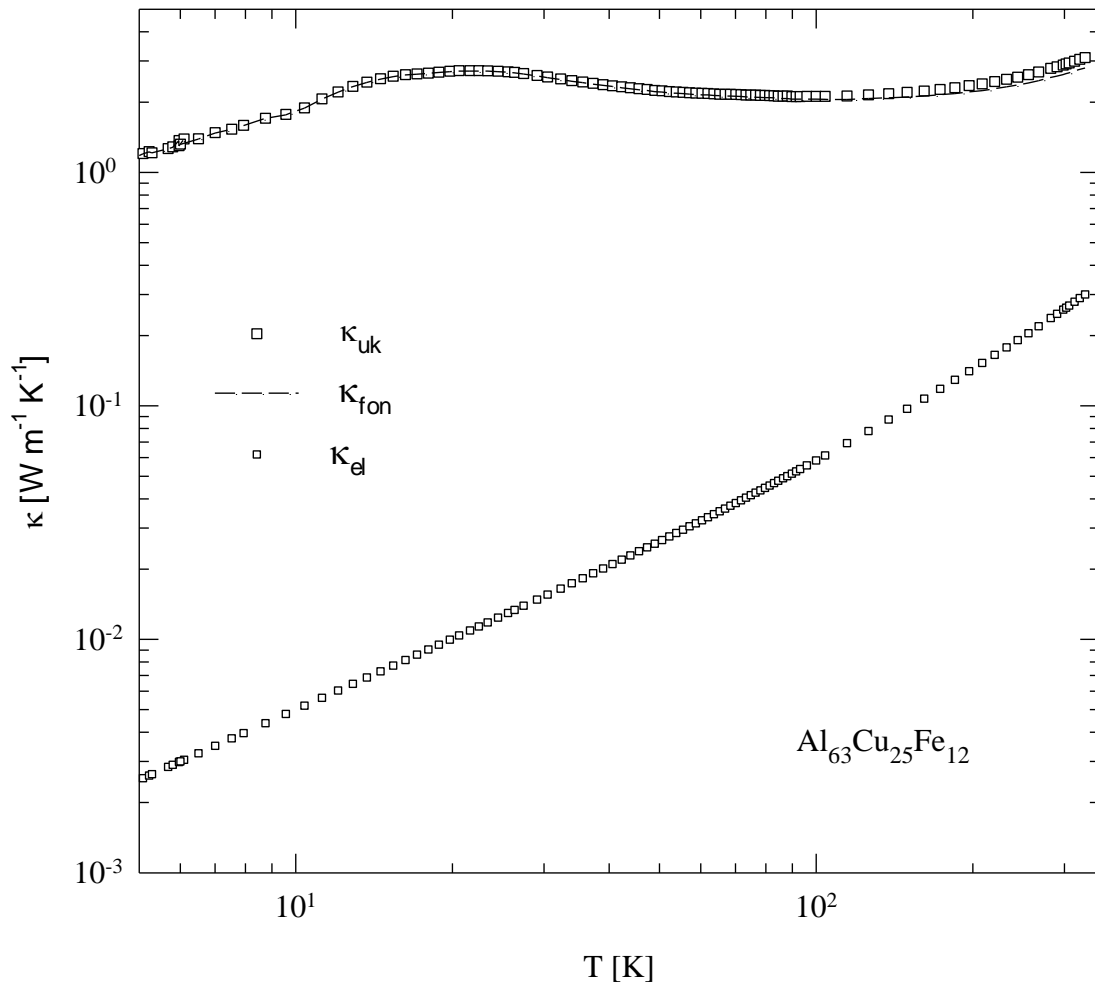
Na slici 6.8 je prikazana toplinska vodljivost kvazikristala $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Kao i kod $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti je barem za red veličine manji od ukupne toplinske vodljivosti. Fononska toplinska vodljivost (na slici predočena isprekidanom linijom) također ima maksimum na približno 20 K, da bi na temperaturama višim od 100 K ponovno počela rasti.

Maksimum u toplinskoj vodljivosti je primijećen i kod ikozaedarskih kvazikristala iz obitelji Al-Mn-Pd [23] i on je posljedica utjecaja specifične kvazikristalne strukture na procese raspršenja fonona. Razmatranjem fononskog spektra u Fibonaccijevom lancu [32] uočeno je da zbog specifičnosti strukture nastaje hijerarhija energetske procjepa u akustičnom fononskom spektru. Kako valni vektor q teži u nulu energetski procjepi se gube, odnosno spektar poprima oblik tipičan za periodičke strukture. Razlog leži u činjenici da smanjivanje valnog vektora znači povećavanje valne duljine, pa kada valna duljina postane dovoljno velikom struktura više nema utjecaja na fononsku valnu funkciju. Slično ponašanje, odnosno postojanje hijerarhije energetske procjepa u akustičnom fononskom spektru, se može očekivati i za trodimenzionalne kvazikristale. Za procjep u fononskom spektru može se reći da definira Brillouinovu zonu, a preklopni procesi, u kojima se ukupni fononski valni vektor prije i poslije procesa raspršenja razlikuje za valni vektor recipročne rešetke (odnosno



Slika 6.7 Toplinska vodljivost uzorka $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ između 4 K i 340 K uspoređena s toplinskom vodljivošću aproksimanta $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [29]. Manji kružići označavaju elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti izračunat na temelju Wiedemann-Franzovog zakona (relacija (6.4)), dok su linijama naznačeni doprinosi fonona koji su dobiveni oduzimanjem elektronskog doprinosa od ukupne toplinske vodljivosti. Fononska toplinska vodljivost aproksimanta, poput ostalih periodičnih sustava, ima na oko 50 K maksimum. Fononski dio toplinske vodljivosti kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ je, zbog malog elektronskog doprinosa, gotovo jednak ukupnoj toplinskoj vodljivosti, i pokazuje maksimum na temperaturi od približno 20 K. Za razliku od fononske toplinske vodljivosti aproksimanta, fononski dio toplinske vodljivosti kvazikristala ponovno počinje rasti na temperaturama većim od približno 100 K.

dimenzije Brillouinove zone), su zbog velikog broja procjepa mnogo češći u kvaziperiodičkim u odnosu na periodičke sustave. Zato se može očekivati da preklopni procesi u kvazikristalima daju sporije opadanje toplinske vodljivosti povećavanjem temperature u odnosu na periodičke strukture, u kojima preklopni procesi na temperaturama neposredno iznad maksimuma dovode do eksponencijalnog smanjivanja toplinske vodljivosti.



Slika 6.8 Toplinska vodljivost uzorka $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ između 4 K i 340 K. Fononski doprinos toplinskoj vodljivosti (označen isprekidanom linijom) je zbog malog elektronskog doprinosa (kao i kod $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$) gotovo jednak ukupnoj toplinskoj vodljivosti. Na temperaturi od 20 K ima maksimum, a fononska toplinska vodljivost ponovno počinje rasti na temperaturama višim od 100 K.

U našim mjerenjima toplinske vodljivosti je uočeno njeno smanjivanje u temperaturnom području između približno 20 K i 100 K, ali nije mogla biti određena matematička zakonitost, zbog povećavanja toplinske vodljivosti uslijed pobuđivanja lokaliziranih fononskih stanja.

Lokalizirana fononska stanja^c su određena i eksperimentalno mjerenjima neutronske difrakcije [33], gdje je pronađeno da su lokalizirana stanja visokoenergetska s energijama pobuđenja od približno 4 THz. Ona u harmoničnoj aproksimaciji ne mogu voditi toplinu, ali u interakciji s normalnim, disperzivnim fononima anharmoničkim procesima je omogućeno njihovo gibanje kroz kvazikristal preskakanjem s jednog pseudo Mackayevog ikozaedra na drugi. Doprinos toplinskoj vodljivosti lokaliziranih stanja se može opisati općenitom kinetičkom relacijom

$$\kappa_{lok} = \frac{1}{3} C \ell_{lok}^2 \tau_{lok}^{-1} \quad (6.9)$$

gdje je C specifični fononski toplinski kapacitet, ℓ_{lok} udaljenost na koju ‘preskaču’ lokalizirani fononski modovi i približno je jednak promjeru pseudo Mackayevog ikozaedra, a τ_{lok}^{-1} je frekvencija preskoka. Pošto se preskoci dešavaju preko energetske barijere ΔE (koja je jednaka dubini energetskog procjepa pojedinog pseudo Mackayevog ikozaedra), njihova frekvencija τ_{lok}^{-1} se može procijeniti izrazom

$$\tau_{lok}^{-1} = |\psi(\ell)|^2 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (6.10)$$

gdje je $\psi(\ell)$ valna funkcija lokaliziranog stanja na udaljenosti preskoka ℓ . Valna funkcija fononskog lokaliziranog stanja se može procijeniti uzimanjem u obzir hijerarhijske strukture kvazikristala opisane u drugom poglavlju. U hijerarhiji pseudo Mackayevih ikozaedara promjer svakog hijerarhijskog stupnja je τ^3 puta veći od prethodnog, dok gustoća elektrona opadne τ^9 puta (τ se naziva zlatnom sredinom i jednak je $2\cos 36^\circ$). Intenzitet valnih funkcija na sferama različitih radijusa mora biti konstantan, odnosno mora biti zadovoljen uvjet:

^c Ta su stanja nazvana *klasteronima* (‘*clustrons*’) [30], po analogiji s amorfim materijalima gdje su zbog njihove fraktalne prirode nazvana *fraktonima*

$$4\pi^2 r^2 |\psi(r)|^2 = \text{konst.} \quad (6.11)$$

Pretpostavit ćemo da je ovisnost valne funkcije o prostornoj koordinati potencijnska, odnosno $\psi(r) \propto r^{-\alpha}$. Uzimanjem u obzir zahtjeva koje postavlja hijerarhijska struktura, prethodna jednadžba postaje:

$$4\pi^2 r^2 |\psi(r)|^2 = \tau^9 \cdot 4\pi^2 (\tau^3 r)^2 |\psi(\tau^3 r)|^2 \Rightarrow \psi(r) \propto r^{-2.5} \quad (6.12)$$

Preskoci iznosa ℓ u n -tom hijerarhijskom stupnju su proporcionalni s τ^{3n} ($\ell \tau^{3n}$), dok iznos potencijalne barijere ΔE obrnuto proporcionalan kvadratu promjera pseudo Mackayevog ikozaedra, odnosno τ^{-6n} ($\Delta E \tau^{-6n}$) (jednadžba 2.6). Tako se može zaključiti da je kvadrat duljine preskoka obrnuto proporcionalan iznosu energetske barijere, ΔE , preko koje lokalizirani fononi trebaju preskočiti:

$$\Delta E \propto \frac{1}{\lambda^2} \left(= \frac{b}{\lambda^2} \right) \quad (6.13)$$

Od svih preskoka dovoljno je uzeti one koji se javljaju najčešće, tj. za koje je $d(\tau_{lok}^{-1}) = 0$ što izdvaja preskoke duljine ℓ_0 čiji je kvadrat jednak:

$$\ell_0^2 = \frac{b}{k_B T \alpha} \quad (6.14)$$

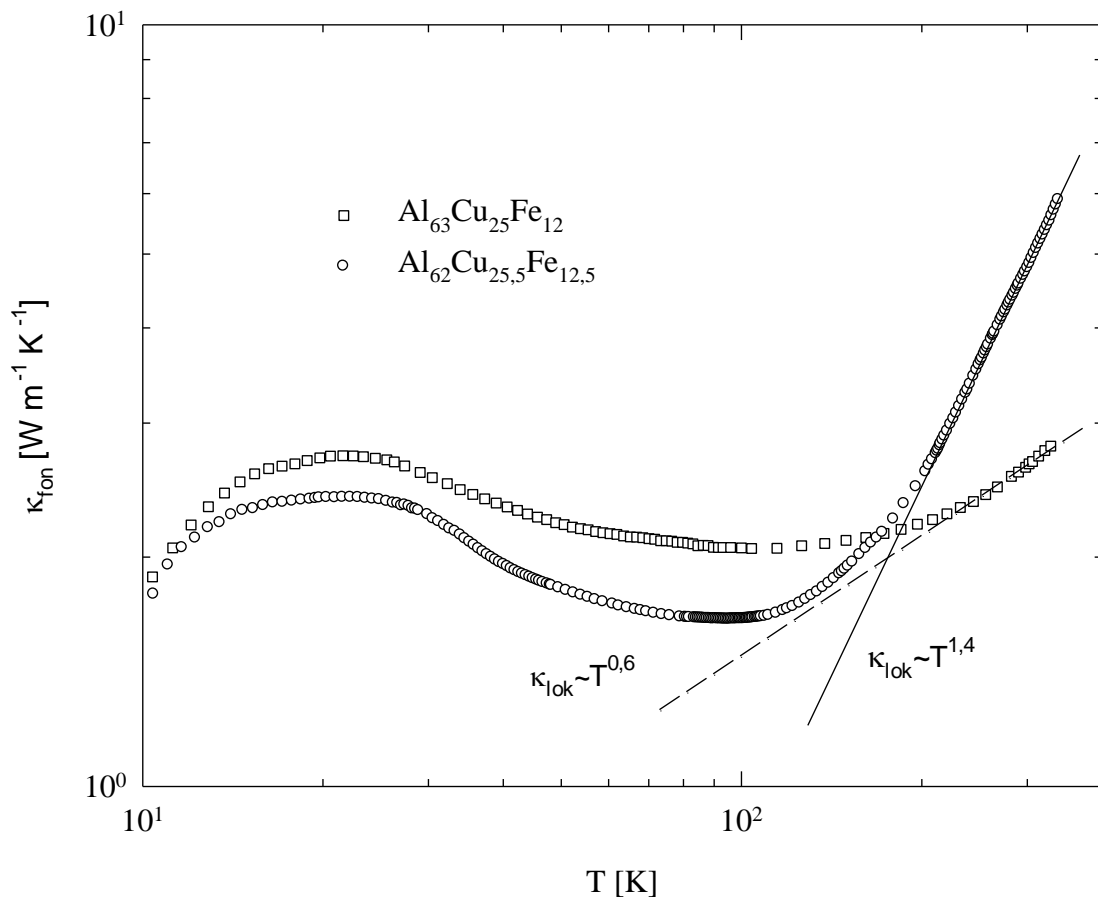
što za temperaturnu ovisnost najveće frekvencije preskoka daje

$$\tau_{lok}^{-1} \propto T^\alpha = T^{2.5} \quad (6.15)$$

Na temperaturama na kojima su aktivni preskoci lokaliziranih fononskih stanja je specifična toplina u Dulong-Petitovom režimu i temperaturno je neovisna, te za temperaturnu ovisnost toplinske vodljivosti lokaliziranih modova dobijemo:

$$\begin{aligned}
 \kappa_{lok} &= \frac{1}{3} C \ell_{lok}^2 \tau_{lok}^{-1} \\
 &\propto T^0 \cdot T^{-1} \cdot T^\alpha \\
 &= T^{\alpha-1} \\
 &= T^{1.5}
 \end{aligned}
 \tag{6.16}$$

Dakle, toplinska vodljivost lokaliziranih fononskih stanja ikozaedarske kvazikristalne strukture je proporcionalna s $T^{1.5}$. Na temperaturama višim od 100 K fononska toplinska vodljivost ispitivanih kvazikristala ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$) je prilagođena na potencijску ovisnost T^n u svrhu provjere valjanosti jednadžbe (6.16), što je prikazano na slici 6.9. U slučaju $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ toplinska vodljivost je za temperature više od 100 K proporcionalna s $T^{1.4}$, što je vrlo blizu predviđenoj ovisnosti $T^{1.5}$, dok je toplinska vodljivost kvazikristala $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ za $T > 100$ K proporcionalna s $T^{0.6}$. U trećem poglavlju je istaknuto da su proučavanja fizikalnih svojstava kvazikristala iz obitelji Al-Cu-Fe dovela do zaključka da je struktura kvazikristala Al-Cu-Fe s 12,5% željeza najbliža savršenoj ikozaedarskoj. Rezultati toplinske vodljivosti iznad 100 K daju dodatnu potvrdu toj činjenici: visokotemperaturna toplinska vodljivost ispitivanog kvazikristala s 12,5% željeza, za razliku od onoga s 12% željeza, ima temperaturno ponašanje koje je vrlo blisko teorijski predviđenom, te se može zaključiti da je struktura kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ bliža savršenoj ikozaedarskoj od strukture kvazikristala $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Međutim, ne može se isključiti i mogućnost da je u uzorku kvazikristala sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ energija pobuđenja lokaliziranih fononskih modova viša nego kod kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, te se predviđeni porast toplinske vodljivosti (proporcionalan s $T^{1.5}$) može zapaziti na temperaturama višim od temperatura na kojima se može mjeriti našom eksperimentalnom postavom.

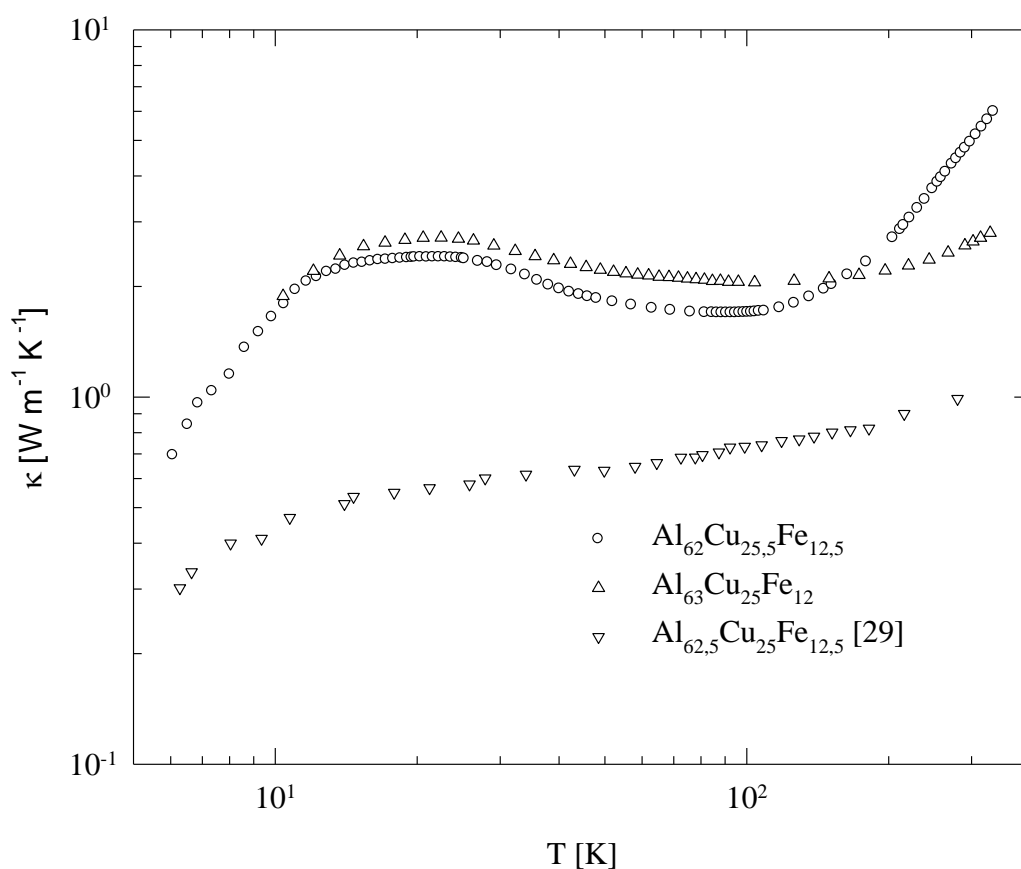


Slika 6.9 U ikozaedarskim kvazikristalima doprinos lokaliziranih fononskih pobuđenja toplinskoj vodljivosti je proporcionalan s $T^{1.5}$. Lokalizirana fononska stanja su visokoenergetska [33], te se njihov doprinos može očekivati tek na višim temperaturama. Porast toplinske vodljivosti koji je pripisan pobuđenjima lokaliziranih fononskih stanja je, za oba ispitivana uzorka ($Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ i $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$), primijećen na temperaturama višim od 100 K. Doprinos lokaliziranih fononskih stanja toplinskoj vodljivosti kvazikristala $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ je proporcionalan s $T^{1.4}$, a kvazikristala $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ s $T^{0.6}$. To potvrđuje da je struktura kvazikristala s 12,5% željeza bliža savršenoj ikozaedarskoj od strukture kvazikristala s 12% željeza.

Na slici 6.10 su uspoređene toplinske vodljivosti uzoraka ispitivanih u ovome radu s toplinskom vodljivošću uzorka $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ [29], kod kojeg umjesto maksimuma postoji plato popraćen mnogo blažim porastom toplinske vodljivosti. Na žalost, u literaturi nije

naveden podatak o termičkom tretiranju uzorka koji, kako smo vidjeli u 3. poglavlju ima veliki utjecaj na strukturu i fizikalna svojstva kvazikristala.

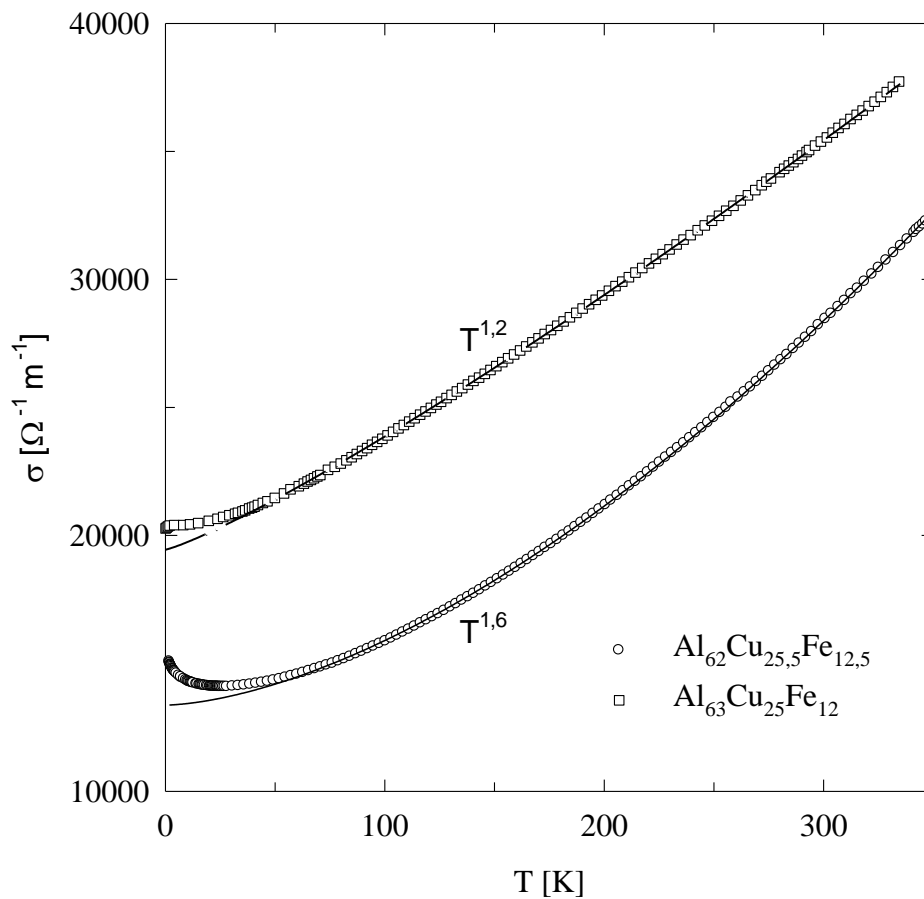
Prema tome, na temelju ponašanja toplinske vodljivosti dvaju ispitivanih kvazikristala nije moguće dati općenitu sliku ponašanja toplinske vodljivosti kvazikristala pripadnika ikozaedarske obitelji Al-Cu-Fe niti njeno općenito teorijsko objašnjenje. Ovi rezultati mogu poslužiti samo kao daljnja motivacija za istraživanje vođenja topline u njima.



Slika 6.10 Usporedba toplinskih vodljivosti uzoraka ispitivanih u ovome radu ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$) s toplinskom vodljivošću $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ [29], kod kojeg umjesto maksimuma postoji plato popraćen sporijim porastom u usporedbi s dva ispitivana kvazikristala.

Lokalizacija valnih funkcija ne vrijedi samo za fononske nego i za elektronske valne funkcije. Električna vodljivost je proporcionalna broju elektrona koji preskaču iz jedne

potencijalne jame u drugu, koji je opet proporcionalan s frekvencijom preskoka, te je temperaturna ovisnost električne vodljivosti jednaka $T^{2,5}$ (jednadžba 6.15). Na slici 6.11 su prikazane prilagodbe električne vodljivosti obaju uzoraka na potencijski zakon T^n , gdje se vidi da je za kvazikristal $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ električna vodljivost proporcionalna s $T^{1,6}$, a za $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ s $T^{1,2}$. Relativno veće razlike između teorijski i eksperimentalno utvrđenih ovisnosti električne vodljivosti o temperaturi ukazuju da je lokalizacija elektronskih valnih funkcija jača od fononskih zbog kulonskog privlačenja elektrona i iona koji se nalaze u pojedinim pseudo Mackayevim ikozeardrima. Zato je, za provjeru $T^{2,5}$ zakonitosti, potrebno izmjeriti električnu vodljivost na temperaturama višim od 340 K.



Slika 6.11 Lokalizacija elektronskih valnih funkcija ima za posljedicu proporcionalnost električne vodljivosti s $T^{2,5}$. Električne vodljivosti kvazikristala $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ prilagođene na potencijski zakon T^n , a dobivene temperaturne ovisnosti su prikazane na slici uz krivulje.

7. ZAKLJUČAK

Istraženo je temperaturno ponašanje specifičnog toplinskog kapaciteta i transportnih svojstava (električne i toplinske vodljivosti, termostruje i Hallovog koeficijenta) dvaju pripadnika ikozaedarske obitelji Al-Cu-Fe kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ i $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{F}_{12}$. Ranija mjerenja drugih autora su ukazivala da je koncentracija željeza od 12,5% granična u smislu da ikozaedarski Al-Cu-Fe kvazikristali s navedenom koncentracijom željeza imaju strukturu najbližu savršenoj ikozaedarskoj. U elektronskim transportnim svojstvima se to očituje tako da kvazikristali s graničnom koncentracijom željeza imaju električnu vodljivost manju od električne vodljivosti kvazikristala ostalih koncentracija, Hallov koeficijent i termostruja na graničnoj koncentraciji mijenjaju predznak uz napomenu da kvazikristali s koncentracijom željeza manjom od granične imaju negativnu i termostruju i Hallov koeficijent.

Izmjerena električna vodljivost, Hallov koeficijent i termostruja naših uzoraka se uklapaju u već poznatu sliku kvazikristala Al-Cu-Fe. Vrijednost električne vodljivosti na 4 K uzorka sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je približno jednaka najmanjim izmjerenim vrijednostima ostalih pripadnika ikozaedarske obitelji kvazikristala Al-Cu-Fe, dok su mu Hallov koeficijent i termostruja pozitivni. Vrijednost električne vodljivosti uzorka sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{F}_{12}$ je na 4 K vrlo slična vrijednostima kvazikristala Al-Cu-Fe s istim koncentracijama željeza, a predznaci termostruje i Hallovog koeficijenta su negativni. Elektronska transportna svojstva su na temperaturama višim od 70 K objašnjena preko modela dvaju nositelja (poluvodički pristup) jer su mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta pokazala da je gustoća elektronskih stanja na Fermijevom nivou vrlo mala, pa se može govoriti o postojanju energetskog procjepa u elektronskoj disperziji. Taj je pristup uobičajen kod objašnjavanja visokotemperaturnih elektronskih transportnih svojstava ikozaedarskih kvazikristala. Na temperaturama nižim od 70 K uočena odstupanja od modela dvaju nositelja su objašnjena primjenom teorije slabe lokalizacije i elektron-elektron međudjelovanja.

Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti obaju ispitivanih kvazikristala je barem red veličine manji od ukupne toplinske vodljivosti. Niskotemperaturno ponašanje fononske toplinske vodljivosti kvazikristala sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{F}_{12}$ je proporcionalno s $T^{2,7}$ što je objašnjeno raspršenjem fonona na zidovima kvazikristaliničnih zrna i na tunelirajućim stanjima. U slučaju kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{F}_{12,5}$ objašnjenje niskotemperaturne toplinske vodljivosti nije moglo biti dano tim modelom. Na temperaturi od približno 20 K toplinske vodljivosti obaju

ispitivanih kvazikristala imaju maksimum koji je posljedica strukturnih raspršenja. Na temperaturama višim od 100 K toplinska vodljivost raste kod oba kvazikristala zbog anharmoničnošću potaknutim preskocima lokaliziranih fononskih stanja. Teorijski model koji se temelji na pretpostavci savršene ikozaedarske strukture daje da je toplinska vodljivost u području porasta proporcionalna s $T^{1.5}$. Na temelju izmjerenih podataka određena je temperaturna ovisnost porasta toplinske vodljivosti iznad 100 K i utvrđeno je da je u slučaju kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ porast proporcionalan s $T^{1.4}$, dok je za $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{F}_{12}$ izmjerena ovisnost proporcionalna s $T^{0.6}$. Tako velike razlike u koeficijentima su objašnjene razlikama u strukturi. Na temelju mjerenja elektronskih transportnih svojstava zaključeno je da struktura uzorka s 12,5% željeza mnogo je bliža savršenoj ikozaedarskoj od strukture uzorka s 12% željeza, a rezultati mjerenja toplinske vodljivosti to i potvrđuju.

Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti prikazani u ovom radu otvorili su i nova pitanja vezana uz toplinsko vođenje Al-Cu-Fe i kvazikristala općenito. Mjerenja niskotemperaturne toplinske vodljivosti upućuju na postojanje drugih mehanizama vođenja pored raspršenja na granici kvazikristala i na TLS stanjima, a visokotemperaturna mjerenja ukazuju na nužnost daljnjih ispitivanja toplinske vodljivosti na visokim temperaturama kako bi se utvrdilo u kojoj mjeri lokalizirana stanja utječu na toplinsku vodljivost .

SAŽETAK

Ikozaedarska kvazikristalna struktura je hijerarhijski niz pseudo Mackayevih ikozaedara u kojemu je svaki idući stupanj hijerarhijske strukture ima τ^3 puta veći dijаметar od prethodnog (τ se naziva zlatnom sredinom i jednak je $2\cos 36^\circ$). Ovakva specifična struktura se, među ostalim, odražava na čestične valne funkcije, koje bivaju lokalizirane unutar pojedinog hijerarhijskog strukturnog stupnja, i na elektronsku disperzivnu relaciju koja na Fermijevom nivou ima (pseudo)procjep.

Mala gustoća stanja elektronskih stanja na Fermijevom nivou koja slijedi iz mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta obaju uzoraka daju eksperimentalnu potvrdu postojanja energetskog procjepa u elektronskoj disperziji. Električna vodljivost kvazikristala sastava $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je manja od električne vodljivosti kvazikristala sastava $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{13}$, a iznosi su im približno jednaki vrijednostima izmjerenim za druge kvazikristale iz iste obitelji, Hallova konstanta i termostruja imaju suprotne predznake (predznak obiju fizikalnih veličina kod uzorka $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ je pozitivan) što je također u suglasju s već objavljenim rezultatima. Ovako velika ovisnost izmjerenih fizikalnih veličina o maloj promjeni sastava kvazikristala posljedica je dodirivanja Fermijeve površine i ruba prve Brillouinove zone savršene ikozaedarske strukture. Zato je za objašnjenje elektronskih transportnih svojstava na temperaturama višim od 70 K korišten model dvaju nositelja (slično kao kod intrinzičnih poluvodiča). Na temperaturama nižim od 70 K dolazi od odstupanja eksperimentalnih podataka od spomenutog modela zbog pojave i snižavanjem temperature jačanja efekata slabe lokalizacije.

Na temperaturama nižim od 2 K ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi je kvadratno, što je objašnjeno u svjetlu raspršenja fonona na sistemu dvaju nivoa. Pojava maksimuma na približno 20 K je povezana sa strukturnim raspršenjima fonona, nakon čega je uočen porast toplinske vodljivosti koji je posljedica preskakanja lokaliziranih fononskih stanja. Za savršenu ikozaedarsku strukturu temperaturna ovisnost tog porasta je $T^{1,5}$. U slučaju $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ eksponent je približno jednak 1,5 i iznosi 1,4, dok je za $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{13}$ taj eksponent mnogo niži i iznosi 0,6, što je još jedna potvrda pretpostavke da kvazikristali iz ikozaedarske AlCuFe obitelji s 12,5% željeza imaju strukturu najbližu savršenoj ikozaedarskoj.

SUMMARY

Icosohedral quasicrystal structure is hierarchical sequence of pseudo Mackay icosohedrals in which each subsequent level of hierarchical structure has diameter τ^3 times larger than that of previous one (τ is called golden mean and is equal to $2\cos 36^\circ$). These kind of structure influences on particle wave functions, which are localised inside some of structural hierarchical level, and on electron dispersion relation which on Fermi level has (pseudo)gap.

Low electron density of states at Fermi level which follows from specific heat capacity measurements of both samples experimentally confirms existence of energetic gap in electron dispersion. Electric conductivity of $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ icosohedral quasicrystal is lower than electrical conductivity of $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, and their values are approximately equal to values measured for another members of the same family, signs of Hall constants and thermopowers are opposite (sign of both physical quantities in the case of $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ is positive) what confirms published results too. Such a strong dependence of measured physical quantities on a small change of composition is consequence of contact between Fermi surface and edge of the first Brillouin zone. That is the reason why two band model is used to explain temperature dependence of electron transport properties at temperatures above 70 K. At temperatures lower than 70 K deviation of two band model exists due to incidence and reinforcement achieved by lowering temperature of weak localisation effects.

Behaviour of thermal conductivity is similar to other icosohedral quasicrystals. At temperatures below 2 K dependence of thermal conductivity is quadratic, what is explained by scattering of phonons on two level system. Existence of maximum at approximately 20 K is related to structural phonon scattering, while raising of thermal conductivity is consequence of tunnelling of localised phonon states. For perfect icosohedral structure this is proportional to $T^{1.5}$. In the case of $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ that exponent is very close to predicted one and is equal to 1.45, while for $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ this exponent is equal to 0.61, what is another evidence of assumption that those icosohedral Al-Cu-Fe quasicrystals with 12.5% of iron have structures closest to the perfect one.

LITERATURA

- [1] D. Schetman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett 53(20), 1984, str. 1951.
- [2] M. Quiquandon A. Quivy, J. Devaud, F. Faudatt, S. Lefebvre, M. Bessiere, Y. Calvayrac, J. Phys.: Condens. Matter 8, 1996, 2487.
- [3] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Hermlin, A. Quivy, P. A. Bancel., J. Noncryst. Solids 153&154, 1993, 482-488
- [4] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessiere, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon, D. Gratias, J. Phys. France 51, 1990, 417
- [5] B. D. Biggs, Y. Li, S. J. Poon, Phys. Rev. B 43(10), 1991, 8747
- [6] C. Berger, C. Gignoux, O. Tjernberg, P. Lindqvist, F. Cyrot-Lackmann Y. Calvayrac, Physica B, 204, 1995, 44
- [7] Kao podsjetnik može poslužiti bilo koji udžbenik iz uvoda u fiziku čvrstog stanja, primjerice N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976
- [8] L. Bendersky, Phys. Rev. Lett, **54**, 1985, str. 2422
- [9] T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano, Phys. Rev. Lett, **55**, 1985, str. 511.
- [10] A. I. Goldman, R. F. Kelton. Rev. Mod. Phys., **65**(1), 1993, str. 213
- [11] C. Janot, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1997, str. 1493
- [12] C. Janot, M. de Boissieu, Phys. Rev. Lett., **72** (11) , 1994, str. 1674
- [13] L. Schiff, *Quantum mechanics*, McGraw-Hill kogakusha, LTD, 1968, str. 83.
- [14] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang, K. H. Kuo, Phys. Rev. Lett., **61**, 1988, str. 11161.
- [15] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1505.
- [16] P. Lindqvist, C. Berger, T. Klein, P. Lamco, F. Cyrot-Lackmann, Y. Calvayrac Phys. Rev. B 48 (1993) 630.
- [17] F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo, S. J. Poon, Phys. Rev. B 47 (1993) 5670.
- [18] A. Sadoc, E. Belin, Z. Dankhazi, A. M. Flank, J. Noncryst. Solids, 153&154 1993, 338.
- [19] K. Wang, C. Scheidt, P. Garoche, Y. Calvayrac, J. Noncryst. Solids **153&154**, 1993, 357-360.

- [20] K. Klein, C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2907.
- [21] M. Alhlgren, M. Rodmar, Ö. Rapp, Phys. Rev. B 51 (1995) 7287.
- [22] C. Janot, Phys. Rev. B, **53**(1), 1996, 181.
- [23] M.A. Chernikov, A. Bianchi, H.R. Ott, Phys. Rev. B 51 (1995) 153.
- [24] J . Lukatela, *Doktorski rad*, Sveučilište u Zagrebu, 1987., I. Kokanović, *Doktorski rad* Sveučilište u Zagrebu, 1991.
- [25] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**(2), 1985, 287.
- [26] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, P. Lanco, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3915
- [27] S. Alexander, O. entin-Wohlman, R. Orbach, Phys. Rev. B **34**(4) (1987), 1657.
- [28] T. Nakayama, K. Yakubo, R. l. Orbach, Rev. Mod. Phys., **66** (2) (1994), 381
- [29] A. Perrot, J.M. Dubois, M. Cassart, J.P. Issi, in: C. Janot & R. Mosseri (Eds.), Proc of ICQ5, World Scientific, Singapore, 1995, p. 588.
- [30] W .A. Phillips, Rep. Prog. Phys. **50** (1987), 1657
- [31] A. K. Edagava, M. A. Chernikov, A. D. Bianchi, E. Felder, U. Gubler, H. R. Ott, Phys. Rev. Lett, **77**(6), 1071
- [32] P.A. Kalugin, M.A. Chernikov, A. Bianchi, H.R. Ott, Phys. Rev. B 53 (1996) 14145.
- [33] A. M. de Biossieu, M. Boudard, R. Bellisent, M. Quilichini, B. Hennion, R. Currat, A. I. Goldman, C. Janot, J. Phys. Condens. Matt. **5** (1993), 4945

Životopis

Rođen sam 9. lipnja 1972. godine u Splitu od majke Dragice i oca Ivana. Osnovnu školu sam pohađao u Splitu od 1979. do 1987. godine. U Splitu sam od 1987. do 1991. godine pohađao Matematičko-informatički obrazovni centar. Školske godine 1991/92 sam upisao studij fizike na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Bio sam stipendist Instituta fiziku (od 1994 do dana diplomiranja 25. ožujka 1997.) gdje sam izradio diplomski rad pod naslovom “Toplinska vodljivost kvazijednodimenzionalnog sistema $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ dopiranog različitim koncentracijama metalnog iona Nb u okolini Peierlsovog prijelaza” pod voditeljstvom dr sc. Ane Smontara. Od 2. lipnja 1997. do 10. veljače 1999. bio sam zaposlen kao znanstveni novak Ministarstva znanosti i tehnologije na Institutu za fiziku u Zagrebu, gdje sam napravio eksperimentalni dio magistarskog rada. Od 10. veljače 1999 godine sam na odsluženju vojnog roka u Splitu.

Slijedi popis znanstvenih radova objavljenih ili prihvaćenih za objavljivanje do 01.09.1999.

Znanstveni radovi objavljeni u časopisima uvrštenim u Current Contents

1. A. Smontara, K. Biljaković, A. Bilušić, H. Berger, F. Lévy, *Phonon Thermal Conductivity of the Inorganic Quasi One-Dimensional Conductors*, Physica B 219-220, 77-79 (1996).
2. A. Smontara, A. Bilušić, E. Tutiš, H. Berger, F. Lévy, *Role of the Nb impurities on the thermal conductivity of $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_4)_2\text{I}$ alloys in the vicinity of the Peierls transition*, Physica B 263-264, 779-783 (1999).
3. A. Bilušić, A. Smontara, H. Berger, *Thermal conductivity minimum of $\text{Nb}_4\text{T}_{17}\text{I}_4$* , Physica B 263-264, 752-755 (1999).
4. A. Smontara, A. Bilušić, E. Tutiš, H. Berger, F. Lévy, *Effect of doping on the transport properties of the Quasi-one-dimensional system $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$* , Synthetic Metals 103, 2663-2666 (1999).

5. A. Smontara, A. Bilušić, H. Berger, *Transport properties of the quasi-one-dimensional crystal $Nb_4T_{17}I_4$* , Synthetic Metals 103, 2646-2647 (1999).

Radovi prihvaćeni za objavljivanje

6. A. Bilušić, A. Smontara, J. C. Lasjaunias, J. Ivkov, and Y. Calvayrac, *Thermal and thermoelectrical properties of icosahedral $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$* , Materials Science and Engineering A (u tisku).
7. A. Smontara, J. C. Lasjaunias, C. Paulsen, A. Bilušić, Y. Calvayrac, *Low temperature thermal conductivity of icosahedral $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ and $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$* , Materials Science and Engineering A (u tisku).
8. A. Bilušić, I. Bešlić, J. Ivkov, J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac and A. Smontara, *Electrical conductivity, Hall coefficient and thermopower of icosahedral $i-Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ and $i-Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ quasicrystals*, Fizika A (na ocjeni za objavljivanje).

Pozvana predavanja na međunarodnim skupovima

9. A. Smontara, K. Biljaković, A. Bilušić, D. Starešinić, F. Lévy, H. Berger, *Thermal Conductivity of Linear Chain Semiconductor $(NbSe_4)_3I$* , Thermal conductivity **23**, E. Wilkes (ed.), Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 266- 277 (1996).
10. A. Smontara, J. C. Lasjaunias, R. Maynard, A. Bilušić, *Thermal Conductivity of $(Ta_{1-x}Nb_xSe_4)_2I$ alloys*, Thermal Conductivity 24, Thermal expansion 12, 173-181 (ed. P. Gall) Technomic, (1999)

Radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

11. A. Smontara, A. Bilušić, H. Berger, *Thermal Conductivity of the quasi-one-dimensional crystal $Nb_4Te_{17}I_4$* , *Thermal Conductivity* 24, 182-189 (ed. P. Gall) Technomic, (1999)

Sažeci u zbornicima skupova

12. J. C. Lasjaunias, A. Smontara, A. Bilušić, Y. Honhshum, Y. Calvayrac, *Heat capacity, thermal conductivity and electrical conductivity of icosahedral $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ and $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$* , Colloque Quasicristaux, Grenoble, Francuska, 18-20 lipnja 1997.