

# Proučavanje promjena Fermijeve plohe različitim klasama Diracovih materijala

---

**Gudac, Bruno**

**Doctoral thesis / Doktorski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:235365>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-07**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Bruno Gudac

**Proučavanje promjena Fermijeve plohe u  
različitim klasama Diracovih materijala**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Bruno Gudac

**Proučavanje promjena Fermijeve plohe u  
različitim klasama Diracovih materijala**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Mario Novak

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Bruno Gudac

**Exploring perturbations of the Fermi  
surface in different classes of  
Dirac-based materials**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

Assoc. Prof. Mario Novak

Zagreb, 2024.



## INFORMACIJE O MENTORU:

Mario Novak diplomirao je 2004. na Sveučilištu u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ivana Kokanovića s radom “Sinteza i karakterizacija hidrokloriranog polianilina”. Doktorirao je 2010. s radom “Transportna i magnetska svojstva PANI-HCl organskog vodiča” pod mentorstvom prof. dr. sc. Ivana Kokanovića. Radio je kao asistent u istraživanju i nastavi na Fizičkom odsjeku od 2004. Znanstveno usavršavanje odradio je na The Institute of Scientific and Industrial Research, Japan. Boravio je kao gostujući profesor na Sveučilištu u Tokyu, Sveučilištu u Hirošimi te na Sveučilištu u Fribourgu. Nakon povratka u Zagreb zapošljava se na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta kao docent. 2021. izabran je u zvanje izvanrednog profesora. Fokus njegovog istraživanja su Diracovi materijali i složeni sustavi. Nositelj je kolegija Fizički praktikum 3 i 4 te Napredni fizički praktikum I i II.

# ZAHVALA

Ova je doktorska disertacija izrađena na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. Marija Novaka, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija fizike, smjer fizika kondenzirane tvari.

Uvelike zahvaljujem mentoru za vođenje, razjašnjavanje fizikalnih fenomena i poduku u eksperimentalnim tehnikama korištenim u ovom radu. Okruženje koje je stvorio učinilo je izradu rada veoma ugodnom. Zahvaljujem voditelju grupe, prof. Ivanu Kokanoviću za savjete i pomoć pri izvođenju eksperimenata. Zahvala članovima grupe i odsjeka dr. Filipu Orbaniću, dr. Trpimiru Ivšiću, dr. Mariji Čebela, dr. Marku Kuveždiću, dr. Teodoru Klaseru, Priyanki Reddy, Nikolini Penić i Petru Sačeru za društvo i pomoć pri izradi rada. Zahvaljujem dr. Petru Popčeviću za sve što mi je omogućio i za pomoć pri izvođenju mnogih eksperimenata.

Također zahvaljujem prof. Ani Akrap, dr. Markusu Krieneru te prof. Akio Kimuri što su mi izašli u susret te pomogli oko niza eksperimentalnih mjerenja. Zahvaljujem i dr. Mihovilu Bosnaru koji je napravio DFT izračune.

Zahvaljujem prof. Laszlu Forróu i prof. Nevenu Barišiću što su mi omogućili boravak na EPFL-u i pritom me obogatili znanjem i životnim iskustvom.

Posebna zahvala roditeljima i bratu za bezuvjetnu podršku, bez koje izrada ovog rada ne bi bila moguća.

# SAŽETAK

Diracovim materijalima nazivamo materijale u kojima postoje fermioni koje efektivno opisuje Diracova jednačica. Zajednička karakteristika im je formiranje simetrijom zaštićene Diracove točke u impulsnom prostoru dodiranjem valentne i vodljive vrpce. Vrpce su linearne u blizini Diracove točke, što povlači mnoga zanimljiva i poneka zajednička im svojstva. Postavljanjem materijala u magnetsko polje dolazi do kvantiziranja elektronu dostupnih energijskih razina u vrpce zvane Landauovi nivoi. Udaljenost nivoa proporcionalna je korijenu jakosti magnetskog polja kod Diracovih materijala pa povećanjem istog dolazi do oscilacija u mnogim fizičkim veličinama, pri čemu je frekvencija oscilacija proporcionalna presjeku Fermijeve plohe. S pomoću kutne ovisnosti kvantnih oscilacija u otpornosti i magnetskoj susceptibilnosti ispitana je izotropnost odabranih Diracovih materijala.

Optimizirana je sinteza visokokvalitetnih monokristala topoloških izolatora  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeSe}_2$  i  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$ , Diracovih polumetala  $\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y\text{SiS}$  i kvazi-1D sustava  $\text{TaNiTe}_5$ . Uočena je izražena temperaturna ovisnost frekvencije kvantnih oscilacija u  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  i ponuđeno je objašnjenje fenomena. Napravljena je usporedba frekvencija de Haas-van Alphen oscilacija u  $\text{ZrSiS}$  i  $\text{HfSiS}$  s teorijskim izračunima Fermijeve plohe uz slaganje u trendu. Objasnjena je anomalna temperaturna ovisnost susceptibilnosti u  $\text{ZrSiS}$  eksperimentom uvođenja kemijskog tlaka supstitucijom cirkonija hafnijem u  $\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y\text{SiS}$ . Povećanjem udjela Hf dolazi do Lifshitzovog prijelaza koji se manifestira nestajanjem frekvencije kvantnih oscilacija. Uočen je efekt magnetskog proboja u Shubnikov-de Haas oscilacijama na dilucijskim temperaturama u sustavima  $\text{ZrSiS}$  i  $\text{Zr}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{SiS}$ . Značajna 3D anizotropija  $\text{TaNiTe}_5$  utvrđena je magnetotransportnom i optičkom karakterizacijom, a složenost Fermijeve plohe nazire se iz mjerenja kvantnih oscilacija. Diracova točka uočena je direktnim mjerenjem vrpčaste strukture kutno razlučivom fotoemisijom spektroskopijom kod uzoraka  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  i  $\text{TaNiTe}_5$ .

Ključne riječi: *Diracovi materijali, Fermijeva ploha, kvantne oscilacije, topološki izolator, topološki linijski polumetal*

# SUMMARY

The Fermi surface is the surface in reciprocal space that separates occupied from unoccupied electron states. Its shape is derived from the periodicity and symmetry of the crystalline lattice and from the occupation of electronic energy bands. Various experimental techniques are used to determine the Fermi surface in a given material. Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is the most direct and the leading experimental probe for obtaining the band structure of a material. Another viable option is exploiting the quantum oscillation phenomena. When the magnetic field is applied to a system of free-charged fermions, their energy states quantize into Landau levels. In a quantum oscillation experiment, the external magnetic field is varied, which causes Landau levels to pass over the Fermi level. This in turn results in oscillations of the electronic density of states at the Fermi level, and with it, oscillations in various properties, such as resistivity and magnetic susceptibility. The oscillation frequency is proportional to the extremal area of Fermi surface elements in a plane perpendicular to the applied magnetic field. Using different angles of external field, one can reconstruct elements of the Fermi surface contributing to oscillations.

Dirac materials are a class of materials where the low-energy excitation spectrum can be effectively described by the Dirac equation. They share a property of forming the symmetry-protected Dirac nodes (or lines) on valence and conductive band crossings, with bands linear in close vicinity of nodes. These symmetries are different for different materials, but their net effect is to preserve Dirac nodes. Seemingly diverse materials such as high-temperature d-wave superconductors, superfluid phases of  $^3\text{He}$ , graphene, and topological insulators possess properties that are a direct consequence of the Dirac spectrum of the quasiparticles and are universal. Universal properties include the response to impurities and magnetic fields, suppressed backscattering, transport properties, and optical conductivity. Dirac materials we focused our research on are topological insulators  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2$  and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$ , nodal-line semimetals  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$  and quasi-1D  $\text{TaNiTe}_5$  with topologically protected states.

## Summary

---

Topological insulators represent the quantum states of surfaces which are characterized by special conductive edge or surface states. We have grown single crystals of topological insulator materials  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2$  and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  with crystallization from homogenized liquid phase. These materials belong to  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compound family, famous for their thermoelectric properties. Selected compositions are chosen for their good insulating behaviour. The procedure of growing crystals is shown in detail. Structural analysis of grown material has been made and materials do not show signs of unwanted phases. Prepared samples are characterized by transport and thermoelectric measurements for temperatures between 1.6 K and 300 K. Transport measurements are made with strong magnetic fields up to 16 T. One can observe the temperature at which conductive surface states start playing a bigger role in transport from resistivity measurement. Changes at those temperatures can also be observed in the Seebeck coefficient and in the Hall effect. Recorded Shubnikov-de Haas oscillations in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  show the interesting temperature dependence of quantum oscillation frequency, origin of which is discussed in this work.

Dirac nodal-line semimetals  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$  and  $\text{ZrSiSe}$  are grown with a chemical vapor transport method using iodine as a transport agent. We explored the Fermi surface of Dirac nodal line semimetals  $\text{ZrSiS}$  and  $\text{HfSiS}$  with de Haas-van Alphen oscillations for several angles of the external field in the  $ab$ -plane. Obtained frequencies are compared to density functional theory (DFT) calculations, with some agreement. By measuring magnetic susceptibility in  $\text{ZrSiS}$  we found an intriguing temperature-driven crossover from diamagnetic to paramagnetic behaviour. We show that the anomalous behaviour represents a real thermodynamic signature of the underlying nodal-line physics through the means of chemical pressure (isovalent substitution of Zr for Hf), quantum oscillations, and theoretical modelling. Magnetic breakdown effect is recorded in Shubnikov-de Haas oscillations at dilution temperatures for  $\text{ZrSiS}$  and  $\text{Zr}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{SiS}$ . De Haas-van Alphen oscillations measurement was also performed for  $\text{ZrSiSe}$  and results show similarities to  $\text{ZrSiS}$ .

$\text{TaNiTe}_5$  was proposed to be a quasi-1D Dirac topological semimetal due to its chainlike structure. DFT calculations show sheetlike complex Fermi surface orientated in a single direction, with additional small 3D pockets. Goal of our research was to find 1D signatures in various properties. Single crystals of  $\text{TaNiTe}_5$  were grown with self flux technique. Structure and stoichiometry were confirmed by X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectrometry measurements. Detailed investigation on  $\text{TaNiTe}_5$  single crystals through magnetotransport and

## Summary

---

de Haas-van Alphen effect has been performed. Strong quantum oscillations with multiple periodicities have been observed, showing large anisotropy. Optical spectroscopy measurements have been performed from the far infrared region up to UV region in reflectivity configuration. Using the Kramers-Kronig analysis, a real part of frequency dependant conductivity has been obtained for two different light polarisations. From the optical conductivity, we calculated the scattering times by analysing the Drude peaks and estimated the sample anisotropy. ARPES measurement showed the presence of Dirac cones.

*Key words: Dirac materials, Fermi surface, quantum oscillations, topological insulator, topological nodal semimetal*

# SADRŽAJ

<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>1 Kvantne oscilacije i Diracovi materijali</b>	<b>4</b>
1.1 Fermijeva ploha . . . . .	4
1.2 Kvantne oscilacije . . . . .	9
1.2.1 De Haas-van Alphen oscilacije . . . . .	13
1.3 Diracovi materijali . . . . .	17
1.3.1 Topološki izolatori . . . . .	20
1.3.2 Diracovi polumetali . . . . .	24
<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>28</b>
<b>2 Topološki izolatori BSTS2 i BST2S</b>	<b>31</b>
2.1 Sinteza . . . . .	34
2.2 Rezultati za BSTS2 . . . . .	37
2.3 Rezultati za BST2S . . . . .	42
2.4 Zaključak . . . . .	50
<b>3 Topološki nodalni polumetal <math>Zr_{1-y}Hf_ySiS</math></b>	<b>52</b>
3.1 Sinteza . . . . .	54
3.2 $ZrSiS$ . . . . .	56
3.3 $HfSiS$ . . . . .	64
3.4 $Zr_{1-y}Hf_ySiS$ . . . . .	68
3.5 $ZrSiSe$ i $ZrSiTe$ . . . . .	76
3.6 Zaključak . . . . .	78

---

<b>4 Kvazi-1D Diracov sustav TaNiTe<sub>5</sub></b>	<b>79</b>
4.1 Sinteza . . . . .	81
4.2 Rezultati . . . . .	83
4.3 Zaključak . . . . .	98
<b>Zaključak</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografija</b>	<b>101</b>
<b>Životopis</b>	<b>120</b>



# UVOD

U fizici kondenzirane materije postoje materijali kod kojih se niskoenergijska fermionska stanja opisuju Diracovom jednađbom. Takvo je ponašanje fermiona svojstveno nekolicini različitih skupina materijala koji se zajedno nazivaju Diracovim materijalima [1–3]. Poznati predstavnici Diracovih materijala su grafen [4, 5], topološki izolatori [6, 7], Weylovi polumetali [8, 9], Diracovi polumetali [8–10], d-valni visokotemperaturni supravodiči [11, 12] te tekući  $^3\text{He}$  [13–15]. Zajednička karakteristika im je formiranje simetrijom zaštićene Diracove točke u impulsnom prostoru dodirom vodljive i valentne vrpce. Vrpce su u neposrednoj blizini Diracove točke linearne, što je motivacija za korištenje Diracove jednađbe. Linearnost disperzije generalno doprinosi visokoj mobilnosti i “bezmasenosti” kvazičestica.

Fermijeva ploha igra temeljnu ulogu u razumijevanju transportnih svojstava materijala. Ona određuje kako se elektroni kreću unutar čvrstog materijala, sudjeluju u električnoj vodljivosti i reagiraju na vanjske podražaje poput električnog ili magnetskog polja. Kutno razlučiva fotoemisijska spektroskopija (ARPES<sup>1</sup>) najizravnija je i vodeća eksperimentalna tehnika za ispitivanje strukture vrpce materijala [16, 17], no mi smo se u našem radu za ispitivanje strukture vrpce i Fermijeve plohe pretežno oslanjali na efekt kvantnih oscilacija [18]. Postavljanjem materijala u jako magnetsko polje dolazi do kvantiziranja elektronu dostupnih energijskih razina u vrpce zvane Landauovi nivoi. Udaljenost Landauovih nivoa proporcionalna je jakosti magnetskog polja za parabolične disperzije, dok je kod Diracovih sustava udaljenost proporcionalna korijenu jakosti polja [19, 20]. U eksperimentu s kvantnim oscilacijama varira se magnetsko polje u koje je postavljen uzorak te Landauovi nivoi prelaze preko Fermijeve energije u oscilatornoj naravi. Dolazi do oscilacija u gustoći stanja na Fermijevoj energiji što dovodi do oscilacija u mnogim svojstvima materijala, uključujući magnetootpornost (Shubnikov-de Haas efekt) i magnetizaciju (de Haas-van Alphen efekt). Frekvencija oscilacija povezana je s presjekom elemenata Fermijeve plohe i ravnine okomite na nametnuto polje. Rotacijom uzorka u polju, moguće je

---

<sup>1</sup>eng. *angle-resolved photoemission spectroscopy*

odrediti oblik elemenata Fermijeve plohe. Odabrani sustavi čiju smo Fermijevu plohu odlučili proučiti su topološki izolatori  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2$  (BSTS2) i  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  (BST2S), topološki linijski polumetali  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$  i  $\text{TaNiTe}_5$  za kojeg je predviđeno da sadrži kvazi-1D Diracova topološki zaštićena stanja.

Topološki izolator je materijal koji se ponaša kao izolator u unutrašnjosti, dok mu površina sadrži vodljiva (metalna) stanja. Vodljiva površina ne pojavljuje se isključivo kod topoloških izolatora, no kod njih navedeno svojstvo predstavlja netrivialno, simetrijom zaštićeno stanje. U unutrašnjosti topoloških izolatora, Fermijeva se energija nalazi u procijepu između vrpce, dok na površini postoje stanja unutar procijepa koja se mogu opisati Diracovim Hamiltonijanom. Nosioći naboja u tim površinskim stanjima imaju očuvan helicitet pa su povratna raspršenja (eng. *backscattering*) suzbijena. Poluvodič bizmut telurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) jedan je od prvih otkrivenih 3D topoloških izolatora [21]. Materijal je zanimljiv kao termoelektrik i ima ogromnu perspektivu za dodatno unapređivanje zbog mogućnosti atomske supstitucije na kristalografskim mjestima Bi i Te. Zbog izolatorske (poluvodičke) unutrašnjosti i vodljive površine, transport naboja odvija se putem dva kanala, pri čemu doprinos kanala vođenja unutrašnjosti ovisi o debljini uzorka. Temeljito su istraživane supstitucije koje bi dovele do veće otpornosti unutrašnjosti i time omogućile jednostavnije istraživanje površine čiji bi doprinos pritom dominirao. Odabrana kompozicija BSTS2 posebna je po najvišoj otpornosti pri niskim temperaturama [22], dok je kod BST2S Diracova točka “najizoliranija” od valentne i vodljive vrpce u odnosu na ostale članove iz te klase spojeva [23,24].

Kod topoloških linijskih polumetala, valentna i vodljiva vrpca dodiruju se duž linije u impulsnom prostoru [25].  $\text{ZrSiS}$  je značajan predstavnik navedene skupine jer sve energijske vrpce koje sijeku Fermijev nivo imaju linearnu disperziju što ga čini odličnim izborom za proučavanje isključivo Diracovih fermiona [26]. Naime, neće biti nikakve interferencije sa “standardnim” fermionima. Linija dodira vrpce čini kavez u Brillouinovoj zoni oko kojeg se formira Fermijeva ploha. Dodatna je prednost materijala što se može izvršiti atomska supstitucija na svim kristalografskim pozicijama. Spojevi tipa WHM [W=Zr, Hf, La; H=Si, Ge, Sn; M=O, S, Se,Te] kristaliziraju u istoj strukturi (grupa  $P4/nmm$ ) i predviđa se da bi trebali imati sličnu vrpčastu strukturu te potencijalno pripadaju skupini topoloških linijskih polumetala [27].

Istražili smo i anizotropiju kvazi-1D materijala  $\text{TaNiTe}_5$ . U ovom su materijalu 1D  $\text{NiTe}_2$  lanci paralelni s kristalografskom  $a$ -osi i kao rezultat se javlja velika 3D anizotropija u otpornosti  $a : b : c = 1 : 16 : 7$  pri 320 K [28]. *Ab initio* izračuni iz literature upućuju na netrivialnu

topologiju vrpce što bi učinilo  $\text{TaNiTe}_5$  jednim od rijetkih kvazi-1D topoloških materijala [28]. Kao takav je veoma privlačan za proučavanje veze između dimenzionalnosti i topologije vrpce.

Prvi od ciljeva doktorata bila je sinteza kvalitetnih monokristala odabranih Diracovih materijala. Kompozicije  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$ ,  $\text{ZrSiSe}$  i  $\text{ZrSiTe}$  sintetizirane su metodom kemijskog transporta pare (eng. *chemical vapour transport*) pomoću halkogenog elementa, BSTS2 i BST2S kristalizacijom iz taljevine, a  $\text{TaNiTe}_5$  rastom u “fluksu” Te. Nakon potvrđivanja željene strukture, istražen je kvantni transport i magnetskih svojstava pripremljenih uzoraka. Opažena je snažna ovisnost frekvencije kvantnih oscilacija o temperaturi u BST2S. Mjerenja magnetske susceptibilnosti kod  $\text{ZrSiS}$  pokazala su neobičnu i vrlo jaku temperaturnu ovisnost, dok ta ovisnost izostaje kod  $\text{HfSiS}$ . Zanimljiv prijelaz iz dijamagnetskog u paramagnetsko stanje u  $\text{ZrSiS}$  detaljnije je proučen uvođenjem kemijskog tlaka raznim udjelima Hf u  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$ . Uvođenje kemijskog tlaka dovodi do rekonstrukcije Fermijeve plohe (Lifshitzov prijelaz) prilikom koje nestaje elektronski džep odgovoran za anomalno ponašanje susceptibilnosti. Na uzorku  $\text{TaNiTe}_5$  napravljen je niz mjerenja s ciljem pronalaska 1D potpisa. Diracovi stošci su uočeni u ARPES mjerenjima. Magnetotransport, magnetizacija, optička mjerenja i DFT<sup>2</sup> izračuni pokazuju značajnu anizotropiju i složenu Fermijevu plohu.

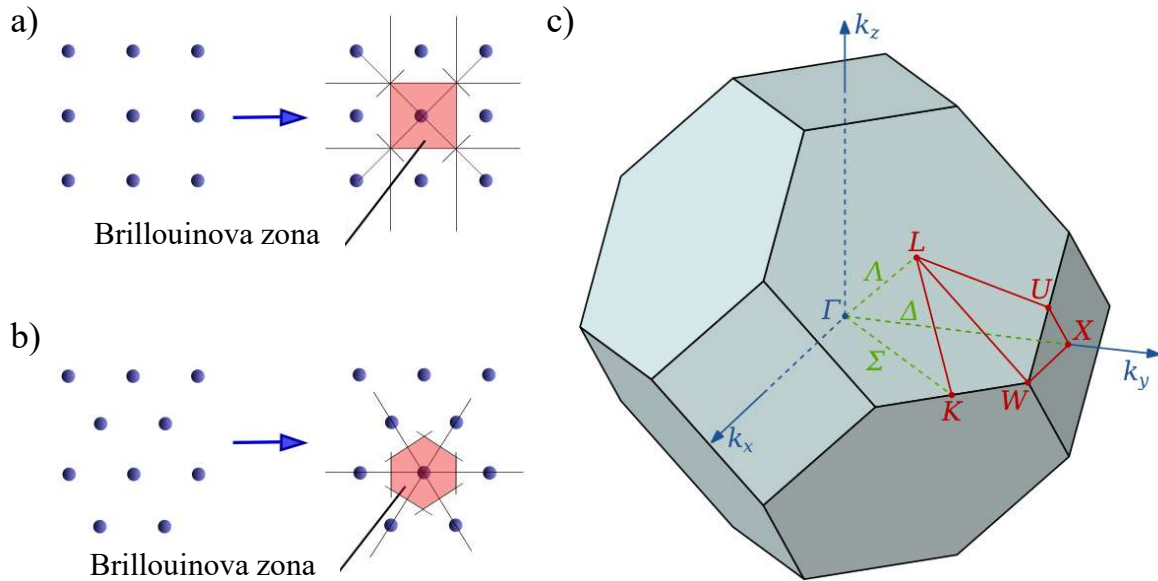
---

<sup>2</sup>Teorija funkcionala gustoće (eng. *density functional theory*) kvantnomehanička je izračunska metoda koja se koristi za proučavanje elektronske strukture mnogočestičnog sustava.

# 1. KVANTNE OSCILACIJE I DIRACOVI MATERIJALI

## 1.1. FERMIJEVA PLOHA

U fizici čvrstog stanja, ponašanje elektrona igra ključnu ulogu u određivanju svojstava materijala, a njih se može predstaviti Fermijevom plohom. Da bismo razumjeli Fermijevu plohu, moramo razmotriti koncept energijskih vrpca. Vrpčasta struktura materijala opisuje raspon energijskih razina koje elektroni mogu zauzeti, kao i raspone energija koje su im zabranjene. Elektroni jednog izoliranog atoma zauzimaju atomske orbitale od kojih svaka ima diskretnu razinu energije. Kada se dva ili više atoma spoje i formiraju molekulu, njihove se atomske orbitale preklapaju i hibridiziraju. Slično, ako veliki broj  $N$  identičnih atoma formira krutinu, kao što je kristalna rešetka, atomske orbitale atoma preklapaju se s obližnjim orbitalama [29]. Svaka diskretna energijska razina dijeli se na  $N$  razina, od kojih svaka ima različitu energiju. Budući da je broj atoma u makroskopskom uzorku vrlo velik ( $N \approx N_A$ ), broj orbitala je vrlo velik i stoga su blisko razmaknute (reda  $1/N_A$  eV) i mogu se smatrati kontinuumom, energijskom vrpcom. Formiranje vrpca uglavnom je karakteristika valentnih elektrona u atomu, koji su uključeni u kemijsko vezanje i električnu vodljivost, dok se unutarnje elektronske orbitale ne preklapaju u značajnoj mjeri pa su im vrpce vrlo uske. Pri temperaturi  $T = 0$  K, elektroni u čvrstom materijalu zauzimaju najniža energijska stanja, popunjavajući vrpce od najnižih energijskih razina prema višima. Najviša zauzeta energijska razina, koja je potpuno popunjena elektronima, naziva se Fermijevom razinom. Predstavlja točku podjele između zauzetih i praznih stanja. Pri konačnoj temperaturi, u termodinamičkoj ravnoteži, vjerojatnost da je stanje energije  $E$  zauzeto dana je Fermi–Diracovom distribucijom, termodinamičkom distribucijom koja uzima u obzir



Slika 1.1: a,b) Shematski prikaz Brillouinove zone za 2D kvadratnu i heksagonalnu rešetku. c) Brillouinova zona FCC rešetke. Označene su karakteristične točke visoke simetrije  $\Gamma$ , K, W, U, X, L [30].

Paulijevo načelo isključenja:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu}{k_B T}}} \quad (1.1)$$

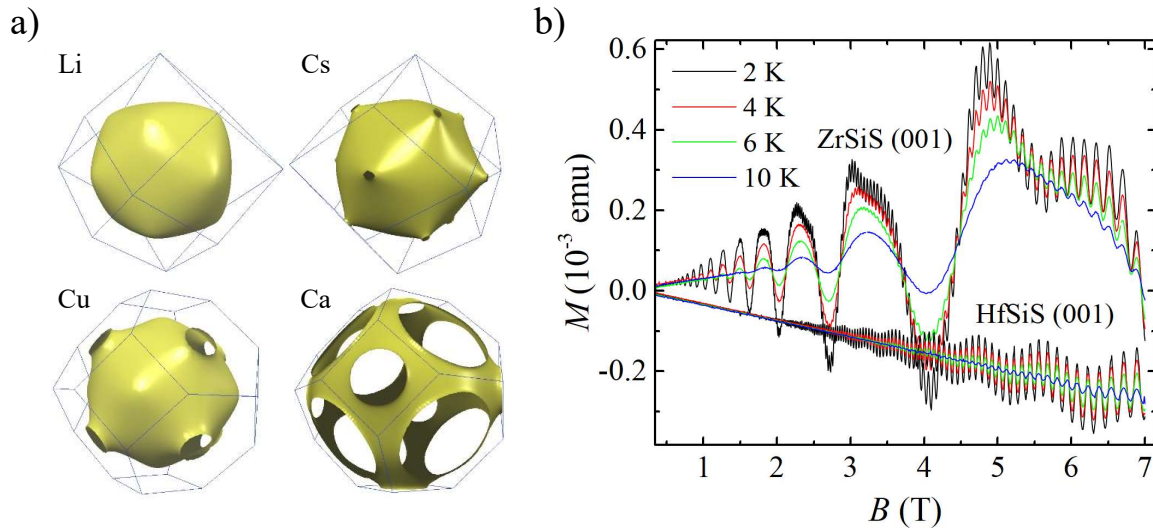
gdje je  $k_B T$  umnožak Boltzmannove konstante i temperature,  $\mu$  je ukupni kemijski potencijal elektrona, odnosno Fermijeva razina.

Vrpčasta struktura intrinzično je svojstvo materijala. Pretpostavlja postojanje translacijske simetrije u cijelom sustavu. Schrödingerova jednadžba za jednoelektronska stanja rješava se za elektron u periodičnom potencijalu rešetke, dajući Blochove elektrone kao rješenja:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

gdje se  $\mathbf{k}$  naziva valnim vektorom. Za svaku vrijednost  $\mathbf{k}$  postoji više rješenja Schrödingerove jednadžbe označenih s  $n$ , indeksom vrpce. Svaka od ovih energijskih razina glatko se razvija s promjenama  $\mathbf{k}$ , tvoreći glatku vrpcu stanja.

Za svaku vrpcu možemo definirati funkciju  $E_n(\mathbf{k})$ , koja se naziva disperzijskom relacijom za elektrone u toj vrpici. Valni vektor može poprimiti bilo koju vrijednost unutar Brillouinove zone, koja je jednoznačno definirana primitivna ćelija u recipročnoj rešetki. Granice te zone određene su ravninama okomitim na spojnice između susjednih čvorova, položene jednako udaljene od dva čvora. Recipročna rešetka matematički je prikaz kristalne rešetke u recipročnom



Slika 1.2: a) Fermijeva ploha nekoliko metala [31]. b) De Haas-van Alphen oscilacije u monokristalima ZrSiS i HfSiS. Frekvencija oscilacija je povezana s presjekom elemenata Fermijeve plohe.

prostoru, koji se dobiva Fourierovom transformacijom rešetke u stvarnom prostoru. Oblik i veličina Brillouinove zone ovise o kristalnoj strukturi i simetriji rešetke. Slika 1.1 prikazuje dvije Brillouinove zone za 2D recipročnu rešetku te Brillouinovu zonu za FCC rešetku s označenim karakterističnim točkama visoke simetrije ( $\Gamma$ , K, W, U, X, L). Teško je vizualizirati oblik vrpce kao funkciju valnog vektora kod 3D rešetke jer bi to zahtijevalo dijagram u četverodimenzionalnom prostoru, ovisnost energije o  $k_x$ ,  $k_y$  i  $k_z$ . U znanstvenoj je literaturi uobičajeno vidjeti grafove vrpčaste strukture koji pokazuju vrijednosti  $E_n(\mathbf{k})$  za vrijednosti  $\mathbf{k}$  duž ravnih linija koje povezuju točke simetrije. Visokosimetrične točke i linije u Brillouinovoj zoni posebni su položaji i putovi obično povezani s visokim redovima rotacijske ili translacijske simetrije kristalne rešetke. Na primjer, mogu postojati simetrične putanje koje prolaze kroz središta rubova Brillouinove zone ili koje povezuju različite visokosimetrične točke. Pružaju važne informacije o simetriji i periodičnosti kristala te se koriste za analizu jer omogućavaju jednostavnije izračune kojima se mogu potkrijepiti eksperimentalni rezultati.

Druga metoda za vizualizaciju vrpčaste strukture crtanje je izopovršine konstantne energije u prostoru valnih vektora, prikazujući sva stanja jednake vrijednosti energije. Izopovršina stanja energije jednake Fermijevoj razini poznata je kao Fermijeva ploha. Fermijeva je ploha trodimenzionalna granica ili površina u prostoru količine gibanja koja odvaja zauzeta i prazna stanja na Fermijevoj razini. Svaka točka na Fermijevoj plohi predstavlja jedinstveno stanje ko-

ličine gibanja (dva stanja u slučaju spinske degeneracije) koje elektron može zauzeti. Oblik i geometrija ovise o raznim čimbenicima, uključujući kristalnu strukturu materijala, raspored atoma u rešetci i broj elektrona u sustavu. U jednostavnim metalima, Fermijeva ploha može biti sferična ili skup odvojenih sfera, kao što prikazuje Slika 1.2 a). U složenijim materijalima ili uz prisutnost vanjskih čimbenika poput magnetskih polja, Fermijeva ploha može postati složenija, pokazujući različite oblike poput elipsoida, toroida ili čak egzotičnijih geometrija<sup>1</sup>. Fermijeva ploha tako igra temeljnu ulogu u razumijevanju elektronskih i transportnih svojstava materijala te određuje kako se elektroni kreću unutar čvrstog materijala, sudjeluju u električnoj vodljivosti i reagiraju na vanjske podražaje poput električnog ili magnetskog polja.

Postoji nekoliko tehnika koje se koriste za određivanje Fermijeve plohe u materijalima, od kojih se ARPES ističe kao najizravnija i vodeća eksperimentalna tehnika za ispitivanje strukture vrpce materijala [16, 17]. U ARPES-u se s pomoću fotona iz kristala emitira elektron te se analizom energije i impulsa emitiranog elektrona određuje struktura energijskih vrpce ispod Fermijeve razine. Materijal od interesa treba imati čistu površinu, koja se najčešće dobiva kalanjem u ultra visokom vakuumu. Prednost ARPES-a je u izravnom istraživanju strukture vrpce u ovisnosti o impulsu i s time povezane Fermijeve površine. Iako je ARPES uglavnom površinski osjetljiva metoda s najboljom rezolucijom za kristalne momente u ravnini, može proučavati i svojstva unutar materijala, no tada ovisi o dubini prodora dolaznog fotona, koja varira s njegovom energijom. Istraživanjem i iskorištavanjem ovisnosti momenta okomito na površinu, moguće je razlikovati vrpcu iz unutrašnjosti materijala od površinske vrpce, budući da površinska stanja nemaju disperziju u momentu okomito na površinu. Osim toga, ARPES može biti osjetljiv i na orijentaciju spina analizirajući spin fotoemitiranog elektrona. U nadolazećim poglavljima ćemo pokazati nekoliko ARPES rezultata na odabranim uzorcima. Učestale su i metode STM (eng. *scanning tunneling microscopy*) [32, 33] i STS (eng. *scanning tunneling spectroscopy*) [33, 34]. STM koristi šiljak koji se pomiče iznad površine materijala kako bi dobila sliku površinskih osobina, dok STS mjeri vodljivost materijala na atomskoj skali. Ove tehnike omogućuju vizualizaciju i analizu površinske elektronske strukture i mogu se koristiti za proučavanje Fermijeve plohe. Tehnika, ili bolje rečeno, fizički fenomen kojim smo se ponajviše služili u istraživanju odabranih materijala su kvantne oscilacije. Slika 1.2 b) prikazuje mjerenu magnetizaciju uzoraka ZrSiS i HfSiS. Primjećuje se superpozicija oscilacija nekoliko frekven-

<sup>1</sup>Složeniju ćemo Fermijevu plohu imati priliku vidjeti na primjerima ZrSiS, HfSiS i TaNiTe<sub>5</sub> u poglavlju s rezultatima.

cija na paramagnetskoj pozadini kod ZrSiS te dijamagnetskoj kod HfSiS. Frekvencija oscilacija je povezana s presjekom elemenata Fermijeve plohe. U sljedećem će se poglavlju iznijeti bitni koraci u izvođenju Lifshitz-Kosevich formule i izradi modela koji opisuje kvantne oscilacije. Sadržaj je većinom preuzet iz knjiga *Magnetic Oscillations in Metals* [18] i *Fundamentals of the Physics of Solids* [35,36].



## 1.2. KVANTNE OSCILACIJE

Semiklasični pristup dinamici elektrona<sup>2</sup> opravdan je samo u relativno slabim poljima. U jakim se poljima omogućavaju prijelazi među vrpčama te se valni vektor  $\mathbf{k}$  ne može koristiti kao glavni kvantni broj. Posljedično, treba se riješiti cjelokupni kvantnomehanički problem, što u ovom slučaju nije moguće riješiti u potpunosti. Međutim, kada se periodični potencijal rešetke može zanemariti, postaje moguće pronaći točno rješenje. Energijski spektar Blochovih elektrona u magnetskom polju može se dobiti generaliziranjem rezultata za elektronski plin. Koristeći jednočestični spektar, određuje se energija osnovnog stanja elektronskog plina kao i njegova slobodna energija pri konačnoj temperaturi. Obje pokazuju oscilacije kao funkciju magnetskog polja, što može dovesti do sličnih oscilacija i u drugim fizičkim veličinama, poput otpornosti, magnetske susceptibilnosti, magnetostricije, brzine zvuka i specifičnom toplinskom kapacitetu. Ovim se problemom prvi bavio L. D. Landau te se po njemu nazivaju dobivene elektronske energijske razine, Landauovi nivoi.

Da bi se odredio energijski spektar jednočestičnog sustava, potrebno je riješiti Schrödingеровu jednadžbu:

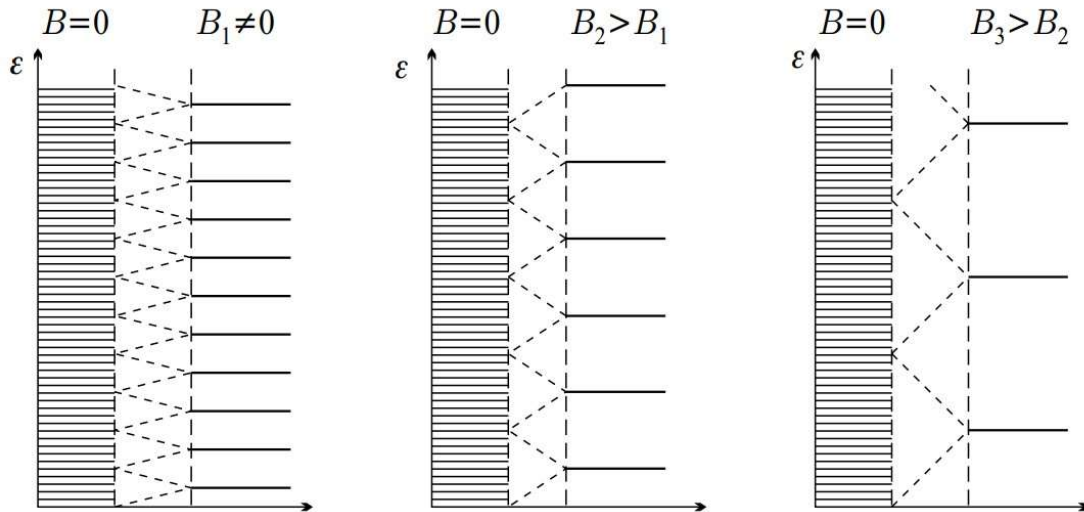
$$\frac{1}{2m_e} \left( \nabla - i e \mathbf{A} \right)^2 \psi = E \psi \quad (1.3)$$

Magnetsko polje  $\mathbf{B}$  uz uvedeno je korištenjem vektorskog potencijala  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ . Prateći Landauov postupak, upotrebom ansatza  $\psi(x, y, z) = u(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z}$  dolazi se do Schrödingеровe jednadžbe linearnog harmonijskog oscilatora s kutnom frekvencijom  $\omega_c$  i energijom:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} \quad (1.4)$$

pri čemu je  $\omega_c = eB / m_e$ . Vidi se da je energija elektrona sastavljena od dva dijela. Dio kinetičke energije koji dolazi od gibanja paralelnog s poljem isti je kao i u odsustvu polja, dok je doprinos okomitog gibanja kvantiziran u jedinicama  $\hbar \omega_c$  i stoga ovisi o jačini polja. U makroskopskim uzorcima, energija Landauovih stanja praktički kontinuirano varira s kvantnim brojem  $k_z$ . Međutim, energija razina označenih uzastopnim vrijednostima kvantnog broja  $n$  može se značajno razlikovati kada je polje dovoljno snažno. Stanja koja se karakteriziraju istim kvantnim brojem  $n$  čine kontinuum i kaže se da pripadaju  $n$ -tom Landauovom nivou. Kako magnetsko polje postaje jače, udaljenost između susjednih Landauovih nivoa se povećava, a s time i degeneracija

<sup>2</sup>U semiklasičnoj aproksimaciji sustav opisujemo dijelom s pomoću formalizama klasične fizike, a dijelom kvantnomehanički. Može se promatrati kao prva aproksimacija kvantne fizike, u kojoj se sustav nastoji opisati s pomoću formalizma klasične fizike uz uključivanje korekcija ili dodataka iz kvantne fizike.



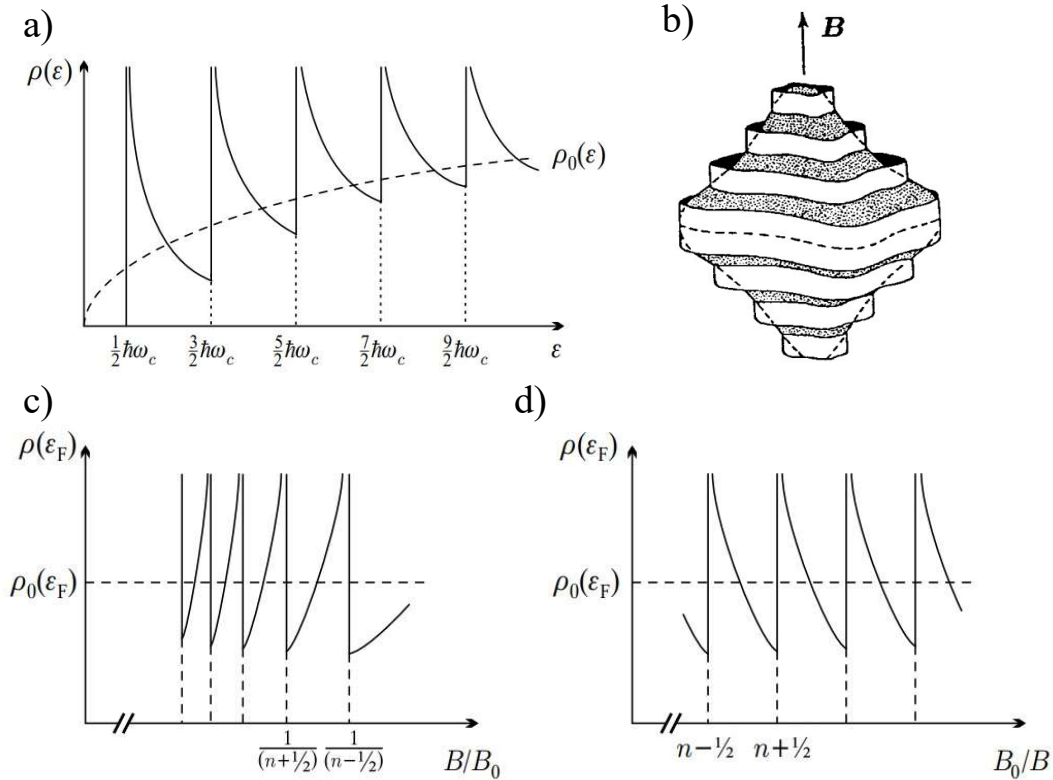
Slika 1.3: Shematski prikaz evolucije Landauovih nivoa s magnetskim poljem. Jače polje do- vodi do veće degeneracije i razmaka između nivoa. Preuzeto iz Ref. [18].

stanja; sve se više stanja kondenzira u svaki popunjeni Landauov nivo. Slika 1.3 shematski prikazuje energetske nivoe za tri različite vrijednosti magnetskog polja. Stanja se mogu karak- terizirati s tri kvantna broja ( $n, k_y, k_z$ ), no samo se  $n$  i  $k_z$  pojavljuju u izrazu za energiju. Budući da energija ne ovisi o  $k_y$ , energetske razine su visoko degenerirane.

Uz poznat energetske spektra i stupanj degeneracije za svaku razinu, može se odrediti gustoća stanja, koja igra temeljnu ulogu u izračunu termodinamičkih veličina:

$$\frac{1}{2} \frac{2m_e}{2} \frac{3}{2} \frac{c}{2} \frac{n_{max}}{n=0} \quad n \quad \frac{1}{2} \quad c \quad (1.5)$$

Sumacija se provodi do najvećeg cijelobrojnog  $n_{max}$  koji zadovoljava uvjet  $(n_{max} + \frac{1}{2}) c$ . Kao što je prikazano na Slici 1.4 a), gustoća stanja ima singularitet pri energijama  $n \frac{1}{2} c$ . Za slaba polja, gdje su singulariteti prilično gusto raspoređeni, može se definirati grubo zrnata, kontinuirana gustoća stanja u kojoj su singulariteti razmazani. Dolazi se do gustoće stanja tipa  $\bar{\rho}$ , naznačene isprekidanom linijom na Slici 1.4 a). Povećavanjem magnetskog polja, sve se više stanja smješta u svaki Landauov nivo, vizualiziran na Slici 1.4 b). Nivoi s većim kvantnim brojevima sukcesivno se prazne, dok se elektroni premještaju u nivoe s nižim kvantnim brojevima. Kad se gustoća stanja promatra pri fiksiranoj energiji kao funkciji magnetskog polja, pojavit će se singulariteti kod polja na kojima novi Landauovi nivoi postaju prazni. Udaljenost između takvih singulariteta povećava se s rastućim  $B$ , dok su linearno raspoređeni kao funkcija  $1/B$ . Slike 1.4 c) i d) prikazuju gustoće stanja na Fermijevoj energiji u ovisnosti o magnetskom



Slika 1.4: a) Gustoća stanja 3D elektronskog plina u jakom magnetskom polju. Isprekidana linija predstavlja gustoću stanja u odsutstvu polja. b) Vizualizacija Landauovih nivoa za općenitu Fermijevu plohu. c), d) Gustoća stanja na Fermijevoj energiji kao funkcija magnetskog polja i inverza magnetskog polja. Preuzeto iz Ref. [18].

polju  $B$  i njegovom inverzu u relativno jakim poljima.

Kao što je već rečeno, za Blochove elektrone koji se kreću u periodičnom potencijalu kristala nije moguće točno odrediti energijski spektar pa je polazna točka dinamika slobodnih elektrona u semiklasičnoj aproksimaciji. Intuitivna slika formiranja Landauovih nivoa može se generalizirati na slučaj kada su površine konstantne energije elipsoidi ili, ako je disperzijska relacija općenitija, na slučajeve u kojima je kvantizirana narav izraza za energiju važna, ali je sustav još uvijek daleko od ekstremnog kvantnog ograničenja [18]. Schrödingerova jednačba za slobodne elektrone sadrži masu elektrona  $m_e$ . Korišteni se izračun može jednostavno generalizirati na slučaj kada se energijski spektar Blochovih elektrona može karakterizirati tenzorom efektivne mase, a magnetsko polje je paralelno s glavnom osi tenzora - koristeći Wannierov teorem i Peierlsovu zamjenu. Wannierov teorem temelji se na sljedećem razmatranju. Ako je energija Blochovog stanja  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  jednaka  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  u prisutnosti periodičnog potencijala, tada su te Blochove funkcije vlastite funkcije operatora  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  dobivenog zamjenom  $\mathbf{k}$  u disperzijskoj

relaciji  $\psi \sim e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ , s istom energijom. Peierlsova se zamjena koristi kad su elektroni smješteni u magnetsko polje koje se opisuje vektorskim potencijalom. Kao što je pokazao Peierls, valni vektor koji karakterizira translacijska svojstva treba zamijeniti s  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - e\mathbf{A}/\hbar c$  za Blochove elektrone u magnetskom polju. Stoga se učinci periodičnog potencijala i elektromagnetskog polja mogu uzeti u obzir efektivnim Hamiltonijanom koji se dobiva korištenjem navedene zamjene u disperzijskoj relaciji Blochovih elektrona. U slučaju elipsoidne Fermijeve plohe, disperzijska relacija transformirana u glavne osi može se karakterizirati dijagonalnim elementima  $m_1, m_2$  i  $m_3$  tenzora efektivne mase. Svojstvene se energije određuju kao i u slučaju slobodnih elektrona i dane su s

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c} \quad (1.6)$$

gdje izraz za ciklotronsku frekvenciju  $\omega_c = eB/m_c$  sadrži ciklotronsku masu  $m_c = (m_1 m_2)^{1/2}$ , a  $m_3 = m_3$  u slučaju polja paralelnog  $c$  osi. Korištenjem Peierlsove zamjene, energija Landauovih nivoa također se može izračunati nakon vrlo dugog algebarskog računa u slučaju kada je disperzijska relacija Blochovih elektrona kvadratična, ali je orijentacija magnetskog polja s obzirom na glavne osi proizvoljna.

Kvantni efekti dolaze do izražaja kad udaljenost između razina postane usporediva ili manja od termalne energije. U magnetskim poljima jakosti  $B = 1$  T,  $\hbar\omega_c$  je reda veličine  $10^{-4}$  eV, što odgovara termalnoj energiji pri temperaturi od 1 K. Valja imati na umu da je u konvencionalnim metalima Fermijeva energija reda veličine 1 eV,  $\hbar\omega_c \ll E_F \approx 10^4$  eV te da je broj interesantnih Landauovih nivoa visok, oko  $10^4$ . Prema Onsagerovom prijedlogu, u takvim se okolnostima Bohrova semiklasična kvantizacija može koristiti za izračunavanje Landauovih nivoa Blochovih elektrona [37]. Razlika u energiji između susjednih nivoa može se povezati s frekvencijom kretanja u klasičnoj orbiti:

$$\hbar\omega_c = \frac{2\pi\hbar}{T_c} \quad (1.7)$$

Identificirajući tu frekvenciju s frekvencijom

$$\omega_c = \frac{eB}{m_c} \quad (1.8)$$

određenom u semiklasičnoj aproksimaciji<sup>3</sup>, razlika u energiji susjednih Landauovih nivoa s

<sup>3</sup>Izraz 1.8 dobiven je iz semiklasičnog razmatranja ciklotronske frekvencije elektrona u magnetskom polju. Period  $T_c$  potreban da  $\mathbf{k}$  vektor elektrona energije  $E$  napravi ciklus po orbiti koja je sjecište površine konstantne energije  $E$  i ravnine okomite na magnetsko polje može se povezati s površinom  $A(E)$  koju orbita u  $\mathbf{k}$ -prostoru zatvara. Detaljan je izvod dan u Ref. [36].

fiksni  $k_z$  trebala bi biti

$$n = 1 + k_z \frac{2eB}{\hbar} \quad (1.9)$$

Za velike kvantne brojeve, aproksimativno vrijedi

$$\frac{n}{2} \approx \frac{1 + k_z \frac{2eB}{\hbar}}{2} \quad (1.10)$$

iz čega slijedi

$$n = 1 + k_z \frac{2eB}{\hbar} \quad (1.11)$$

$$n = \frac{2eB}{\hbar} k_z \quad (1.12)$$

gdje je  $\frac{2eB}{\hbar}$  racionalni broj koji se ne može točno odrediti zbog aproksimacije. Budući da je površina semiklasične orbite u ravnini  $(k_x, k_y)$ , ovaj rezultat ima intuitivno tumačenje. Za elektrone koji se kreću u periodičnom potencijalu dopuštene su samo one orbite u impulsnom prostoru čija je površina u ravnini koja je okomita na magnetsko polje kvantizirana u jedinicama od  $2\pi \frac{eB}{\hbar}$ . Budući da semiklasično kretanje odgovara konstantnim površinama energije, linije konstantne energije u ravnini  $(k_x, k_y)$  crtaju se tako da površina između susjednih kontura bude  $2\pi \frac{eB}{\hbar}$ . Crtanjem zatvorenih kontura za sve vrijednosti  $k_z$  dobivaju se Landauove cijevi prikazane na Slici 1.4 b).

### 1.2.1. De Haas-van Alphen oscilacije

U jakim magnetskim poljima osnovna energija elektronskog plina oscilira kako se mijenja magnetsko polje. Takve se oscilacije ne pojavljuju samo u energiji, već i u drugim fizičkim veličinama koje se mogu izvesti iz energije, kao što su magnetizacija ili susceptibilnost. Da bi se odredio izraz za magnetizaciju elektronskog sustava u jakom magnetskom polju, slijedi se postupak koji se koristi za određivanje njegove energije. Ideja je iskoristiti izraz za energiju dvodimenzionalnog elektronskog plina u jakom magnetskom polju okomitom na 2D ravninu kao energiju sloja prilikom integracije po dodanoj dimenziji u 3D slučaju

$$E_0 = \int B k_z dk_z \frac{2\pi^2}{2m_e} \frac{2}{2} B = B \frac{2\pi^2}{2m_e} V dk_z \quad (1.13)$$

U gornjem se izrazu  $\frac{2\pi^2}{2m_e} B$  odnosi na gustoću nosioca naboja u sloju debljine  $dk_z$  u ovisnosti o vanjskom polju  $B$   $n$ -tog Landauovog nivoa:

$$B = n + 1 \frac{eB}{2\pi^2} = \frac{m_e}{2\pi^2} \frac{1}{n+1} c \quad (1.14)$$

Oscilatorni se doprinos energiji može izraziti iz razmatranja razlike energije sustava pri određenom polju  $B$  i polju  $B_n$  pri kojem je broj elektronskih stanja u sloju  $k_z$  debljine  $dk_z$  jednak broju u odsustvu polja. Koristeći izraz

$$M(B, k_z) = \frac{1}{V} \frac{E_0(B, k_z)}{B} \quad (1.15)$$

možemo izraziti doprinos sloja oscilatornom dijelu magnetizacije. Ukupni oscilatorni doprinos magnetizaciji dobiva se integracijom po  $k_z$  preko Fermijeve plohe (u slučaju 3D elektronskog plina, ploha je sfera) i sastoji se od superpozicije beskonačnog broja viših harmonika ( $l$ ):

$$M_{osc} = \frac{3n_e}{4} \frac{2B}{F} \frac{2}{c} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^3} \frac{1}{2} \sin^2 \left( \frac{F}{c} \frac{l}{4} \right) \quad (1.16)$$

Razmatranje je provedeno bez uzimanja spina u obzir, kojeg se najjednostavnije može uključiti u model modificiranjem efektivne Fermijeve energije pri  $k_z$ :

$$F(k_z) = F - \frac{2k_z^2}{2m_e} = \frac{1}{2} g_e B B \quad (1.17)$$

što rezultira dodatnim faktorom  $\cos \frac{1}{2} l g_e$  u sumi u izrazu 1.16. Za uključivanje temperature u izraz za oscilatorni doprinos magnetizaciji potrebno je kao polaznu točku uzeti slobodnu energiju ili veleanonski potencijal u slučaju fiksnog kemijskog potencijala. Dolazimo do dodatnog faktora u sumi:

$$\frac{2^{-2} l k_B T}{\text{sh } 2^{-2} l k_B T} \frac{c}{c} \quad (1.18)$$

Amplituda oscilacija pada eksponencijalno s porastom temperature u slučaju  $k_B T \ll c$ , što u praksi znači da će oscilacije biti vidljive samo pri najnižim temperaturama. Izraz

$$M_{osc} = k_B T \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e}{2} \frac{0}{2} \frac{eB}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^3} \frac{1}{\text{sh } \frac{2^{-2} l k_B T}{c}} \sin^2 \left( \frac{F}{c} \frac{l}{4} \right) \quad (1.19)$$

poznat je pod nazivom Lifshitz-Kosevich formula. Izračuni su pokazali da slojevi različitih  $k_z$  daju oscilacije različitih frekvencija, ali one međusobno destruktivno interferiraju te preživljavaju samo oscilacije uzrokovane elektronima u ekstremalnim presjecima. Kao što pokazuje izraz 1.19, funkcija sinus koja karakterizira oscilacije u magnetizaciji ima oblik

$$\sin \left( l \frac{0}{eB} \right) \frac{0}{4} \quad (1.20)$$

gdje je  $0$  površina ekstremalnog presjeka Fermijeve plohe i ravnine okomite na magnetsko polje, pa su oscilacije ponovno redovito raspoređene u  $1/B$ , s razmakom od

$$\frac{1}{B} = \frac{2}{e} \frac{1}{0} \quad (1.21)$$

Dakle, poveznica između frekvencije mjerenih oscilacija i površine ekstremalnog presjeka je

$$F = \frac{e}{2} \frac{1}{e} \quad (1.22)$$

Ako Fermijeva ploha ima dva ekstremalna presjeka u određenom smjeru, tada se pojavljuju oscilacije na obje frekvencije. Slika 1.2 b) prikazuje takav primjer, eksperimentalne rezultate za ZrSiS i HfSiS kada se primijeni magnetsko polje duž karakterističnog kristalografskog smjera uzorka. Na sporiju varijaciju nadovezuje se oscilacija veće frekvencije, što ukazuje na prisutnost dvaju ekstremalnih presjeka. Kada se magnetizacija prikaže kao funkcija  $1/B$ , period oscilacije izravno daje maksimalne i minimalne poprečne presjeke Fermijeve plohe okomite na polje. Mjerenjem perioda oscilacija u različitim smjerovima mogu se dobiti informacije o obliku elemenata Fermijeve plohe, dok se efektivna masa može odrediti iz temperaturne ovisnosti amplitude. Trebalo bi naglasiti da se oscilacije mogu promatrati samo u dovoljno čistim materijalima i pri dovoljno niskim temperaturama. Kao što je ranije spomenuto, oscilacije velike amplitude su prigušene pri konačnim temperaturama. Raspršenje od strane nečistoća, koje dovodi do konačnog relaksacijskog vremena  $\tau$ , ima sličan učinak. Kvantizirani Landauovi nivoi se proširuju, a dodatni eksponencijalni faktor nazvan Dingleov faktor, pojavljuje se u amplitudi oscilacija:

$$\exp\left(-\frac{2\pi}{c} \tau\right) \exp\left(-\frac{2\pi}{c} m_e eBr\right) \quad (1.23)$$

Amplituda se značajno smanjuje kada vrijeme opuštanja postane slično ili manje od recipročne vrijednosti  $\tau/c$ . Zapisivanje Dingleovog faktora kao

$$\exp\left(-\frac{2\pi}{c} k_B T_D\right) \quad (1.24)$$

jasnije predočava da termalna energija povezana s Dingleovom temperaturom  $T_D$  mora biti mala u usporedbi s magnetskom energijom kako bi se mogao promatrati de Haas-van Alphen efekt. Lifshitz-Kosevich formula može se praktičnije zapisati u sljedećem obliku, uključujući spinski doprinos i Dingleov faktor te zanemarujući više harmonike čija amplituda brzo pada pa se u mjerenjima dominantno vidi samo prvi harmonik ( $l = 1$ ):

$$X = A_0 A_T A_D A_S \left(\frac{B}{F}\right)^{1/2} \cos\left(2\pi \frac{F}{B} - M\right) \quad (1.25)$$

$X$  predstavlja oscilirajuću fizičku veličinu,  $A_0$  je bezdimenzionalna konstanta,  $F$  frekvencija oscilacija te  $M$  fazni pomak koji uključuje narav ekstremalne orbite i Berryjevu fazu.  $A_T$ ,  $A_D$  i

$A_S$  su temperaturni, Dingleov i spinski faktor.

$$A_T = 2^{-2} k_B T / c \operatorname{sh} 2^{-2} k_B T / c \quad (1.26)$$

$$A_D = \exp 2^{-2} k_B T_D / c \quad (1.27)$$

$$A_S = \cos g m_e / 2 m_c \quad (1.28)$$

Shubnikov-de Haas oscilacije su kvantne oscilacije u vodljivosti periodične s inverzom nametnutog polja, analogne de Haas-van Alphen oscilacijama. Direktna su posljedica oscilatorne naravi gustoće stanja na Fermijevoj energiji. Mogu se praktično prezentirati kroz poveznicu s velekanonskim potencijalom, a time i magnetizacijom. Ukupni se broj elektrona može dobiti kao derivacija velekanonskog potencijala po kemijskom potencijalu, ali i kao integral gustoće stanja do Fermijeve razine:

$$N = \int_0^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon \quad (1.29)$$

$$N_T = \int_0^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon \quad (1.30)$$

Koristeći navedene izraze, možemo doći do relacije:

$$\frac{dN}{dT} = \frac{g(\mu)}{T} \quad (1.31)$$

Nadalje, oscilatorni dio gustoće stanja  $g_{osc}$  se može povezati s derivacijom oscilatornog dijela izraza za magnetizaciju po polju

$$g_{osc} = \frac{M_{osc}}{B} \quad (1.32)$$

i pokazati da su oscilatorni dijelovi funkcija u fazi. Vjerojatnost raspršenja elektrona direktno je proporcionalna gustoći stanja u koja se elektron može raspršiti te određuje relaksacijsko vrijeme i otpornost. Na  $T = 0$  K vrijedit će

$$g_{osc} = g_{osc} = 0 \quad (1.33)$$

gdje je  $g_0$  ukupna gustoća stanja cijele Fermijeve površine. Na konačnim će temperaturama amplituda oscilacija biti reducirana za temperaturni  $A_T$  i Dingleov faktor  $A_D$  iz izraza 1.26 i 1.27. Detaljniji teorijski pristup dan je u izvoru [38].



### 1.3. DIRACOVI MATERIJALI

U fizici kondenzirane materije svjedočimo sve većem interesu za materijale s niskoenergijskim pobuđenjima Diracovih fermiona [39], s primjerima koji se kreću od superfluidnih faza  $^3\text{He}$  [13–15], visokotemperaturnih d-valnih supravodiča [11, 12], grafena [4, 5] do topoloških izolatora [6, 7]. Ovi naizgled različiti materijali posjeduju univerzalna svojstva koja su izravna posljedica Diracovog spektra kvazičestica. Na primjer, prisustvo Diracovih točaka u spektru pobuđenja kontrolira niskoenergijska svojstva poput fermionskog specifičnog toplinskog kapaciteta ovih materijala. Neutralni superfluidi poput  $^3\text{He}$ , visokotemperaturni d-valni supravodiči i grafen, unatoč tome što su izuzetno različiti materijali, pokazuju istu temperaturnu ovisnost specifičnog toplinskog kapaciteta koja se podvrgava zakonu potencije, kontroliranu samo dimenzionalnošću faznog prostora pobuđenja. Ostale univerzalne značajke uključuju odgovor na nečistoće i magnetska polja, suzbijanje povratnog raspršenja, transportna svojstva i optičku vodljivost [3]. Zapažena sličnost niskoenergijskog spektra ukazuje na moćan organizacijski princip. Postoje simetrije koje kontroliraju formiranje Diracovih točaka (ili mogućih linija) u spektru pobuđenja. One se razlikuju kod različitih materijala, ali njihov konačni učinak je očuvanje Diracovih točaka<sup>4</sup>. Primjeri uključuju simetriju vremenske inverzije kod topoloških izolatora i simetriju podrešetki kod grafena. Materijali koji imaju Diracove čvorove u spektru, bez obzira na njihovo porijeklo, nazivamo Diracovim materijalima. Oni čine posebnu klasu koja se razlikuje od konvencionalnih metala i poluvodiča.

Ovaj se pristup definiranju klase materijala temelji na najosnovnijem pristupu karakterizaciji kondenziranih sustava materije, tj. korištenju njihovih niskoenergijskih pobuđenja koja uglavnom određuju odgovor sustava na vanjske probe. Ovisno o niskoenergijskim pobuđenjima, materijali mogu biti metalni ili izolirajući. Metali imaju konačan fazni prostor za niskoenergijska elektronska pobuđenja; električni su vodiči, a njihov specifični toplinski kapacitet linearno se povećava s temperaturom u vodećem redu. S druge strane, izolatori zahtijevaju savladavanje konačnog energijskog procijepa kod elektronskih pobuđenja i termalnog pobuđenja elektron-šupljina parova, stoga su eksponencijalno suzbijeni pri niskim temperaturama. Za mnoge metale, kao i za dopirane poluvodiče, koncept gotovo slobodnih kvazičestica koje se podvrgavaju Schrödingerovoj jednadžbi s Hamiltonijanom  $H_S = \frac{p^2}{2m}$ , gdje je  $m$  efektivna masa, pruža uspješan opis niskoenergijskih pobuđenja koja se često jednostavno nazivaju “Schrödingerovi

<sup>4</sup>Prisutne simetrije sprječavaju hibridizaciju orbitala, koja bi onemogućila formiranje Diracove točke.

fermioni”. Nasuprot tome, u Diracovim materijalima niskoenergijska fermionska pobuđenja i kvazičestice ne podliježu Schrödingerovom Hamiltonijanu  $H_S$ , već Diracovom Hamiltonijanu  $H_D$  (izraz 1.34), pri čemu se efektivna “brzina svjetlosti”  $c$  zamijeni Fermijevom brzinom  $v_F$ . U dvije dimenzije, Diracov je Hamiltonijan dan s

$$H_D = c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + mc^2 \sigma_z \quad (1.34)$$

gdje  $\sigma_x, \sigma_y$  i  $\sigma_z$  predstavljaju Paulijeve matrice. Kvazičestice opisane Hamiltonijanom  $H_D$  često se nazivaju “Diracovim fermionima”. U granici kada Diracova masa teži prema nuli  $m \rightarrow 0$ , nema praznine u spektru  $H_D$  i disperzija kvazičestica je linearna, što je kvalitativno različito od parabolične disperzije konvencionalnih metala ili poluvodiča. Osim toga, čak i za konačnu masu, pozitivna i negativna energijska svojstva svojstvenih vektora Diracovog Hamiltonijana nastaju iz istog prostora spinorskih valnih funkcija. Stoga su čestice i šupljine povezani i imaju istu efektivnu masu  $m$ , koja je izravno povezana s energijskim procijepom  $2mc^2$  [40]. To je vrlo različito od sustava poput konvencionalnih metala i poluvodiča, gdje elektroni i šupljine podliježu odvojenim Schrödingerovim jednadžbama s različitim efektivnim masama i nemaju jedinstven odnos između procijepa i mase.

Mogućnost pronalaska materijala s trodimenzionalnim spektrom sličnim Diracovom privukla je puno pažnje. U tri se dimenzije koriste sve tri Paulijeve matrice u Hamiltonijanu ovisnom o impulsu  $H_D = c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ . Ovaj se Hamiltonijan uvrštava u Weylovu jednadžbu<sup>5</sup>, a materijali s ovakvom niskoenergijskom disperzijom nazvani su Weylovi polumetali [41]. U slučaju spinske degeneracije vrpce kod Diracove točke (koja ne stvara konačni procijep), materijali se nazivaju trodimenzionalnim Diracovim polumetalima [42]. Univerzalna svojstva povezana s postojanjem niskoenergijskih Diracovih pobuđenja opravdavaju koncept Diracovih materijala. Kao ujedinjujući princip, prisutnost Diracovih točaka dovodi do oštrog smanjenja faznog prostora kod niskoenergijskih pobuđenja. Točnije, dimenzionalnost skupa točaka u impulsnom prostoru gdje imamo pobuđenja nulte energije smanjuje se u usporedbi s normalnim metalima. Prisutnost Diracove točke u trodimenzionalnom Diracovom materijalu znači da se efektivna Fermijeva ploha smanjuje s dvodimenzionalnog objekta na točku. Linije Diracovih točaka u tri dimenzije značile bi da se Fermijeva ploha smanjila s dvodimenzionalne površine na jednodimenzionalnu liniju. To smanjenje faznog prostora kontrolirano dodatnom simetrijom u sustavu pokazatelj je Diracovih materijala. Smanjenje faznog prostora i kontrolirajuće simetrije važne

<sup>5</sup>Weylova jednadžba je relativistička valna jednadžba koja se koristi u kvantnoj teoriji polja za opisivanje bezmasenih čestica spina 1/2 nazvanih Weylovi fermioni.

su za primjene. Prije svega, moguće je ukloniti zaštićenu simetriju Diracovog čvora i time uništiti čvorove i otvoriti energijski procijep<sup>6</sup>. Ova modifikacija spektra kvazičestica drastično mijenja odgovor Diracovog materijala, kao što je slučaj s topološkim izolatorom u magnetskom polju [43]. Drugo, Diracove točke i rezultirajuće smanjenje k-prostora potiskuju dissipaciju i stoga Diracovi materijali mogu biti privlačni za primjene koje koriste koherentnost niskoenergijskih stanja<sup>7</sup>.

Diracova jednačba

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} \psi + mc^2 \psi \quad (1.35)$$

uvedena je kako bi se formulirala kvantna teorija koja je kompatibilna sa specijalnom teorijom relativnosti i koja objašnjava finu strukturu atomskih spektara [39]. Prvi je put formulirana u (3+1)-dimenzionalnom prostoru-vremenu, gdje  $\alpha_i$  čine algebru antikomutirajućih 4x4 matrica, a  $\psi$  je četverodimenzionalni spinor. U (2+1) ili (1+1) dimenzijama, desna strana Diracove jednačbe (1.35) smanjuje se na 2x2 Hamiltonijan (1.34). Izvorna Diracova jednačba je Lorentz-kovarijantna<sup>8</sup> i može se napisati kao  $(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc) \psi = 0$  [44]. Za sustave u fizici kondenzirane materije, Diracov Hamiltonijan sadrži Fermijevu brzinu umjesto brzine svjetlosti i povezan je s mirujućim referentnim sustavom materijala, stoga nije Lorentz-kovarijantan. Schrödingerova jednačba s Diracovim Hamiltonijanom  $H_D$  ima isti oblik kao Diracova jednačba (koristeći  $c \rightarrow v_F$ ) i stoga se često jednostavno naziva “Diracova jednačba”. Razne nove pojave mogu se izravno prevesti iz relativističke kvantne mehanike na Diracove materijale. Za svaku česticu, omjer  $cp/mc^2$  između impulsa  $p = |\mathbf{p}|$  i njene mase u mirovanju  $m$ , ili energijskog procijepa u Diracovim materijalima, određuje ponaša li se čestica kvazi-nerelativistički ( $cp \ll mc^2$ ) ili relativistički efekti preuzimaju i konačno potpuno mijenjaju dinamiku. Važno je napomenuti da se u ultrarelativističkoj granici, kad kinetička energija uglavnom nadmašuje masu u mirovanju ( $cp \gg mc^2$ ), pojavljuje nova očuvana količina, kiralnost  $\chi = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} / p$ . Kiralnost poprima vrijednosti  $\pm 1$  te razlikuje “desne” i “lijeve” čestice, tj. čestice kod kojih su spin i impuls paralelni ili antiparalelni. Kiralnost snažno utječe na dinamiku čestica. Povratna raspršenja ( $p \rightarrow -p$ ) moraju biti popraćena promjenom spina ( $\chi \rightarrow -\chi$ ) kada je kiralnost očuvana, u protivnom su takva raspršenja zabranjena. Stoga ultrarelativističke čestice

<sup>6</sup>Uklanjanje simetrija i posljedice na Diracov čvor će biti ilustrirane primjerom Diracovih i Weylovih polumetala na kraju poglavlja.

<sup>7</sup>Redukcija Fermijeve plohe u k-prostoru na 0D (Diracovu) točku ili 1D nodalnu liniju ograničava moguća stanja kod raspršenja u slučaju kad se nalaze blizu Fermijeve energije.

<sup>8</sup>Ne mijenja svoj oblik pod transformacijom između dvaju inercijalnih referentnih sustava.

mogu tunelirati kroz proizvoljno visoke i široke potencijalne barijere [45]. Još jedna izravno prenosiva pojava je povećana osjetljivost na magnetska polja u dvije dimenzije. Razmak između kvantiziranih energijskih razina elektrona u magnetskom polju  $B$  mijenja se od linearnog u  $B$  za Schrödingerove fermione do ovisnosti o  $\sqrt{B}$  u Diracovim sustavima. Udaljenost Landauovih razina nismo mogli direktno uočiti u provedenim mjerenjima, već bi se trebali poslužiti tehnikama iz magnetooptike za opis prijelaza između popunjenih i praznih stanja.

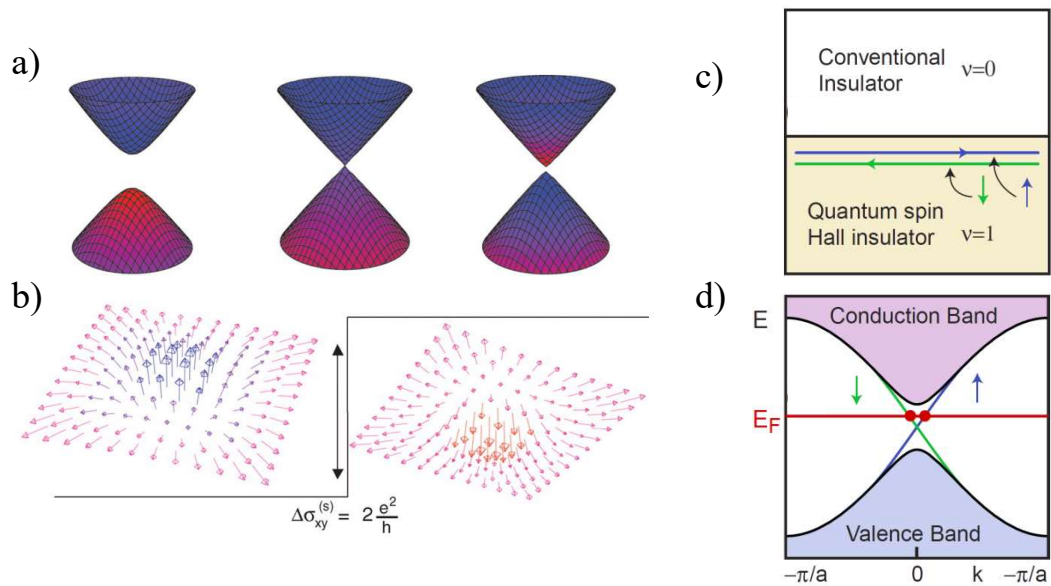
### 1.3.1. Topološki izolatori

Topološki izolatori pripadaju nedavno otkrivenom stanju materije koje je privuklo puno pažnje [6, 7]. To su materijali sa snažnom spin-orbit interakcijom, izolirajućim volumenom i vodljivim površinskim stanjima. Kao i kod normalnih izolatora, valentna i vodljiva vrpca topološkog izolatora odvojene su konačnim energijskim procijepom u cijeloj Brillouinovoj zoni u unutrašnjosti materijala. Međutim, površina topološkog izolatora ili bilo koja granica s normalnim izolatorom (ili vakuumom) uvijek ima Diracova površinska stanja koja zatvaraju procijep, osim ako simetrija vremenske inverzije nije narušena. Dva se izolatora smatraju topološki ekvivalentnima ako se Hamiltonijani koji opisuju njihovu strukturu vrpce mogu glatko deformirati iz jednog u drugog bez zatvaranja energijskog procijepa. Stoga se izolatori mogu grupirati u topološke ekvivalentne klase koje se označavaju topološkom invarijantom  $\nu$ , gdje je  $\nu$  svojstvo stanja iz unutrašnjosti (*bulka*) materijala i može poprimiti vrijednost 0 ili 1 [46–48]. Oni izolatori koji nisu ekvivalentni vakuumu nazivaju se “topološkim izolatorima” ( $\nu = 1$ ), dok se svi drugi nazivaju “normalnim izolatorima” ( $\nu = 0$ ). S pomoću tzv. “korespondencije između volumena i granice”, promjena invarijante  $\nu$  na granici između dva materijala povezana je s pojavom Diracovih površinskih stanja koja zatvaraju energijski procijep na granici [6]. Broj  $N_k$  takvih površinskih stanja zadovoljava jednadžbu:

$$N_k \bmod 2 = \nu \bmod 2 \quad (1.36)$$

Ova topološki zaštićena površinska stanja imaju maseni Diracov spektar niskoenergijskih pobuđenja, uz očuvanu kiralnost. Općenito,  $n$ -dimenzionalni topološki izolatori imaju  $n - 1$ -dimenzionalna rubna stanja bez procijepa. Koncept topološki različitih izolatora i rubnih stanja bez procijepa može se ilustrirati s dvodimenzionalnim Diracovim Hamiltonijanom za čestice mase  $m$ :

$$H = v_F k_x \sigma_x + v_F k_y \sigma_y + m c \sigma_z \quad (1.37)$$



Slika 1.5: a) Diracova disperzija s pozitivnim (lijevo), iščezavajućim (sredina) i negativnim (desno) masenim članom realiziran u HgTe/CdTe kvantnim jamama različitih debljina. b) Schematski prikaz masenog Diracovog Hamiltonijana kroz vektor  $\mathbf{h}(\mathbf{k})$  za pozitivnu (lijevo) i negativnu (desno) masu [49]. Kontrapropagirajuća rubna stanja na granici između 2D kvantnog spin Hallovog izolatora i običnog izolatora (c) rezultiraju s 1D Diracovom disperzijom čestica s očuvanom kiralnošću (d) [6].

gdje je  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ . Ovaj Hamiltonijan može se prikazati s pomoću pseudomagnetskog polja  $\mathbf{h}(\mathbf{k}) = (v_F k_x, v_F k_y, m)$  koje djeluje na pseudospin  $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$ . Za  $m > 0$ , Hamiltonijan (1.37) opisuje izolator s procijepom  $2|m|$ . Tekstura pseudomagnetskog polja, prikazana na Slici 1.5 b) mijenja se s predznakom  $m$ :  $\mathbf{h}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{s} > 0$  pokazuje prema gore za  $m > 0$ , odnosno prema dolje za  $m < 0$ . Važno je napomenuti da se namotavanje  $\mathbf{h}(\mathbf{k})$  oko normale za  $\mathbf{k} = 0$  mijenja s lijeva na desno prilikom promjene predznaka  $m$ . Glatka deformacija slučaja  $m > 0$  u slučaj  $m < 0$  nije moguća bez zatvaranja procijepa, stoga su ove dvije situacije topološki različite.

Pojava stanja bez procijepa na granici topološkog izolatora i normalnog izolatora može se razumjeti na jednostavan način za dvodimenzionalni sustav. Na granici pri  $y = 0$  maseni član  $m = m(y)$  mijenja predznak kao funkcija  $y$ :  $m > 0$  za  $y < 0$  i  $m < 0$  za  $y > 0$ . Jednadžba koja proizlazi iz zamjene  $k \rightarrow i$  ima oblik

$$i v_F \frac{\partial}{\partial y} - m(y) s_z - v_F k_x s_x - v_F k_y s_y \quad (1.38)$$

s elegantnim rješenjem [6]

$$\psi(x, y) = e^{ik_x x} \exp\left(-\int_0^y m(y) dy\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

i linearnom disperzijom  $k_x = v_F k_x$ . Dakle, postoji *jedno* nedegenerirano rubno stanje s pozitivnom grupnom brzinom i Diracovim pseudospinom usmjerenim prema pozitivnoj  $x$ -osi<sup>9</sup>. Takvi kiralni modovi također se pojavljuju na rubovima sustava koji pokazuje stanje kvantnog Hallovog efekta [46]. Međutim, za razliku od stanja kvantnog Hallovog efekta koji se javlja u jakim magnetskim poljima, topološki izolatori postoje u odsustvu magnetskog polja. U topološkim izolatorima ulogu magnetskog polja preuzima spin-orbit vezanje, a simetrija vremenske inverzije održava se na granicama između topološkog izolatora i normalnog izolatora osim ako su prisutne dodatne vanjske smetnje, poput magnetskih nečistoća. Može se primijeniti Kramerovo pravilo koje implicira da rubna stanja iz jednadžbe 1.39 moraju imati vremenski inverzna rubna stanja (suprotni spin i impuls) pri jednakim energijama te se tako može odrediti druga polovica Diracovog spektra. Stoga, rubna stanja stvaraju potpuni jednodimenzionalni Diracov spektar, kao što je prikazano na Slikama 1.5 c) i d). U najjednostavnijem modelu, topološki izolator implementira dvije kopije Hamiltonijana 1.37 kako bi opisao parove suprotno propagirajućih vremenski inverznih stanja:

$$H_{TI}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & H(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

Nakon unitarne transformacije  $\psi(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$ , donji desni član je ekvivalentan  $H(\mathbf{k})$  s obrnutom Diracovom masom. Dva odvojena bloka  $H_{TI}(\mathbf{k})$  odgovaraju spin-gore i spin-dolje stanjima. Nastala rubna stanja su svojstvena stanja  $S_z$  te će spin-gore i spin-dolje stanja imati suprotne grupne brzine  $v$ :  $H_{rub} = v k_x S_z$ , za rub u smjeru  $x$ .  $H_{rub}$  ima oblik jednodimenzionalnog Diracovog Hamiltonijana. Predviđeno je da strukture kvantnih jama HgTe/CdTe ostvaruju stanje topološkog izolatora (jednadžba 1.40), ali s energijskim procijepom volumnih stanja reda veličine 10 meV. Nakon predviđanja, ove strukture kvantnih jama ubrzo su eksperimentalno ostvarene i demonstriran je transport elektrona kroz rubna stanja topoloških izolatora. Ovaj tip dvodimenzionalnih topoloških izolatora često se naziva i kvantni spin Hallov izolator [46]. Kvantni Hallov efekt je čisto dvodimenzionalni fenomen. Nasuprot tome, koncept topoloških izolatora može se generalizirati na trodimenzionalne materijale.

<sup>9</sup>Ovaj model stvara polovicu Diracovog spektra u jednoj dimenziji.

Postoje posebno jaki trodimenzionalni topološki izolatori koji na svakoj površini imaju neparan broj<sup>10</sup> dvodimenzionalnih Diracovih fermiona [50, 51]. Pojava površinskih stanja u snažnim trodimenzionalnim topološkim izolatorima može se razumjeti analogno slučaju spomenutih dvodimenzionalnih kvantnih spin Hallovih izolatora. Primjeri trodimenzionalnih topoloških izolatora uključuju  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ili  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , za koje je uspješno prikazana povezanost Diracovih površinskih sa strukturom unutrašnjih stanja [21, 52]. BSTS2 i BST2S izvedeni su izoelektronskim supstitucijama iz navedenih topoloških izolatora. U unutrašnjosti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  postoji četiri vrpce u blizini Fermijeve razine. One su uglavnom izvedene iz Bi i Se  $p_z$  orbitala i mogu se opisati Hamiltonijanom:

$$H_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} M k & A_1 k_z & 0 & A_2 k \\ A_1 k_z & M k & A_2 k & 0 \\ 0 & A_2 k & M k & A_1 k_z \\ A_2 k & 0 & A_1 k_z & M k \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

gdje je  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  i  $k = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  označavaju kristalni impuls, a  $M k = M - B_1 k_z^2 - B_2 k$ .  $A_1, B_1, B_2$  i  $M$  su materijalu specifične konstante. Ovaj je Hamiltonijan zapisan u bazi  $P_{1z}, P_{2z}, P_{1z}, P_{2z}$ , gdje se  $\sigma$  odnosi na elektronski spin, a  $P_{1z}, P_{2z}$  predstavljaju Bi i Se  $p_z$  orbitale, respektivno. Za  $M, B_1, B_2 > 0$ , vrpce su invertirane pri  $k = 0$  u odnosu na velike  $k$  te struktura vrpce nije topološki ekvivalentna vakuumu. To je slučaj za  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ili  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [21]. Za površinu okomitu na smjer  $z$ , postoje dva površinska stanja,  $\epsilon_0$  i  $\epsilon_0$  u blizini  $k_x, k_y = 0$ , a projekcija 1.41 na ova površinska stanja daje:

$$H_s(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} 0 & A_2 k \\ A_2 k & 0 \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

što je ekvivalentno Diracovom Hamiltonijanu u jednadžbi 1.34 s  $v_f = A_2$ .

Popis topoloških izolatora brzo raste zahvaljujući intenzivnim istraživačkim naporima, posebno temeljenim na *ab-initio* proračunima gustoće funkcionala elektronske strukture. Predloženi su topološki izolatori na temelju različitih spojeva u HgTe sustavu,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sustavu i topološki izolatori snažno koreliranih materijala (pogledati [6, 7, 53] za pregled područja). Otkriveni su i topološki izolatori u kojima simetrije kristalne prostorne grupe poput zrcalnih ravnina dovode do netrivialnih topoloških stanja [54, 55], umjesto simetrije vremenske inverzije.

<sup>10</sup>Neparan broj 2D Diracovih površinskih stanja povezan je s promjenom topološke invarijante  $\nu$  na granici s "normalnim" izolatorom (1.36).



Na površinama zaštićenim simetrijom, oni također mogu imati paran broj Diracovih stožaca, što je nedavno eksperimentalno potvrđeno u SnTe [56] i  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  [57].

### 1.3.2. Diracovi polumetali

Sjecišta između vrpce stabilna su i u tri dimenzije [58, 59]. Vrpce koje se sijeku su oko takvih točaka, u prvom redu, nužno linearne disperzije pa možemo reći da postoji trodimenzionalna Diracova točka. Ako je moguće pomicanje Fermijeve energije tako da se ona približi Diracovoj točki, a da nema drugih vrpce na toj energiji, rezultat je trodimenzionalni polumetal s linearnom Diracovom disperzijom, što predstavlja Diracov materijal. Ako dvije nedegenerirane vrpce formiraju Diracovu točku, niskoenergijska disperzija oko točke podsjeća na rješenje Weylove jednadžbe iz fizike čestica. Weylova jednadžba je bezmaseni limes Diracove jednadžbe, u kojoj se četvorkomponentno rješenje dijeli na dva nezavisna dvokomponentna rješenja. Takvi materijali u kojima se sijeku nedegenerirane vrpce, stvarajući ono što se naziva Weylova točka, nazivaju se Weylovim polumetalima [41]. Radi jednostavnosti, razmotrimo sljedeći oblik Hamiltonijana za niskoenergijska raspršenja u Weylovom polumetalu, u kojem postoje dva čvora:

$$H = v_F (k_x \sigma_x + k_y \sigma_y + k_z \sigma_z) \quad (1.43)$$

Ovdje su  $\sigma_i$  tri Paulijeve matrice koje djeluju u prostoru dviju vrpce koje stvaraju Weylovu točku, a  $k_i$  izražava količinu gibanja od sjecišta dviju vrpce  $k$ . Brzina  $v = v_F$  je paralelna ili suprotna (pseudo)spinu i određena kiralnošću. Hamiltonijan 1.43 ima disperziju  $E = v_F \mathbf{k}$  za obje vrpce, što je očekivano kod Diracovog materijala. Ovo je pojednostavljeno općeg anizotropnog Weylovog Hamiltonijana u kojem mogu postojati tri različite brzine u tri nezavisna, ali ne nužno okomita, smjera. Čak i uz pojednostavljenje izotropne brzine, Hamiltonijan 1.43 otkriva nekoliko posebnih značajki Weylovih polumetala. Prije svega, Weylove točke su topološki objekti u impulsnom prostoru. Weylova se točka ponaša poput (pseudo)magnetskog monopola, pri čemu su vektori (pseudo)spina usmjereni prema ili od Weylove točke, ovisno o kiralnosti. Matematički, to se može pokazati konstrukcijom efektivnog vektorskog potencijala  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$  i odgovarajućeg pseudomagnetskog polja  $\mathbf{B}(\mathbf{k})$  za Blochova stanja  $u_{n\mathbf{k}}$ :

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \frac{i}{n} \sum_{occ} u_{n\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \quad (1.44)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}) \quad (1.45)$$

gdje se sumiranje odvija po zauzetim vrpcama  $n$ .  $\mathbf{B}(\mathbf{k})$  se također naziva Berryjevom zakrivljenosti ili tokom. Integriranjem tog toka kroz malu površinu koja sadrži Weylov čvor dobiva se

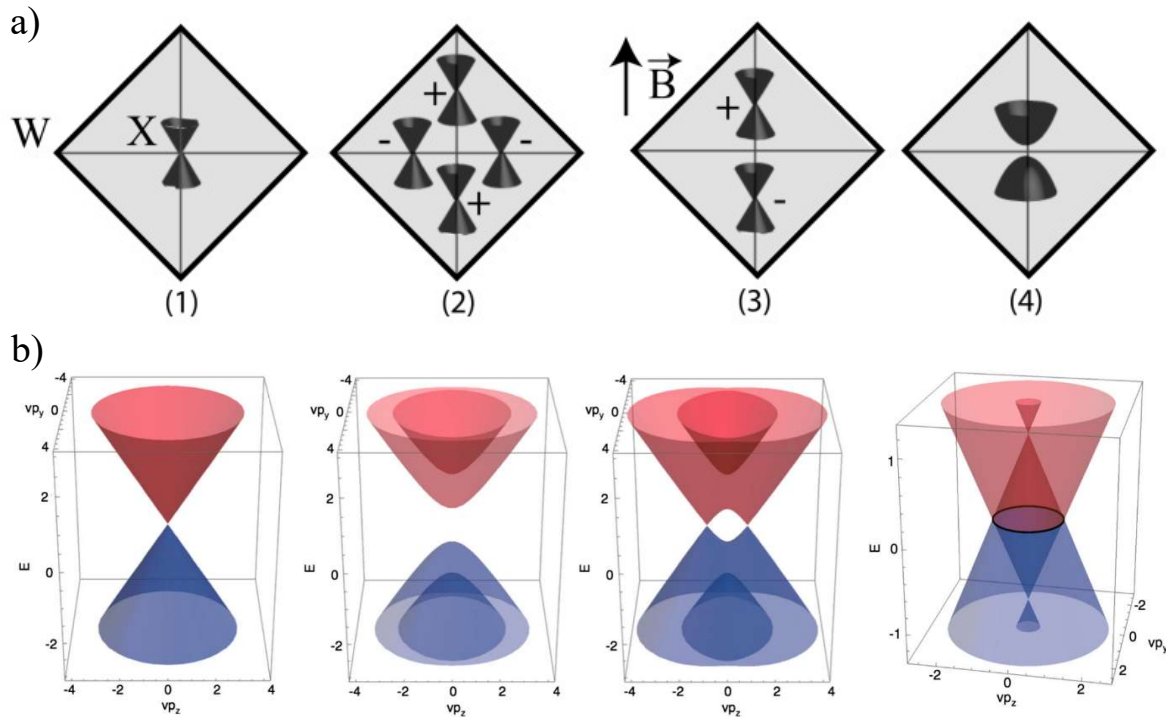


2 [60]. Prema Gaussovom zakonu, to je tada također tok kroz bilo koju površinu koja sadrži Weylov čvor i stoga se Weylov čvor može smatrati (pseudo)magnetskim monopolom. Ako umjesto toga primijenimo Gaussov zakon oko cijele Brillouinove zone, trebamo dobiti ukupan tok iznosa nula jer ne može postojati ukupni magnetski izvor ili ponor. To znači da Weylovi čvorovi uvijek dolaze u parovima suprotne kiralnosti. Ovo je poznato kao teorem o udvostručavanju fermiona [61,62] i objašnjava zašto Hamiltonijan 1.43 sadrži dva čvora  $k$  s različitom kiralnošću. Gaussov zakon također izravno ukazuje na stabilnost pojedinog Weylovog čvora, jer isti ne može jednostavno iščeznuti. Stabilnost Weylovih čvorova također se može izravno vidjeti iz Hamiltonijana 1.43 budući da koristi sve tri Paulijeve matrice. Dakle, ne postoji  $2 \times 2$  matrica koja antikomutira s Hamiltonijanom i može otvoriti procijep između vrpca. Jedini način da se ukloni Weylova točka je da se anihilira s drugom Weylovom točkom suprotne kiralnosti. To se može postići ili pomicanjem Weylovih čvorova u impulsnom prostoru do konačnog spajanja, što dovodi do potpuno zatvorenog izolatora, ili uklanjanjem translacijske simetrije dopuštanjem raspršivanja između dva Weylova čvora.

Weylovi polumetali postoje samo ako je uklonjena simetrija vremenske inverzije ili simetrija prostorne inverzije u sustavu<sup>11</sup>. S druge strane, ako su obje simetrije prisutne, Weylov čvor mora biti degeneriran prema sljedećem argumentu [42]. Pretpostavimo da se Weylov čvor pojavljuje kod nekog impulsa u Brillouinovoj zoni  $k$ . Weylov čvor možemo kvantificirati pomoću Chernova broja [65] valentne vrpce na sferi koja okružuje taj čvor, a koji može imati vrijednosti

1. Simetrija vremenske inverzije propisuje da se drugi Weylov čvor iste kiralnosti ili s istim Chernovim brojem pojavljuje na  $-k$ . Međutim, ukupni Chernov broj u sustavu se treba poništiti. Stoga mora postojati još jedan Weylov čvor sa suprotnom kiralnošću na točki  $k_0$ , i zbog simetrije vremenske inverzije još jedan na  $-k_0$ . Ako je prisutna i simetrija prostorne inverzije, to zahtijeva da Weylovi čvorovi na  $k$  i  $-k$  imaju suprotne kiralnosti. Dakle, u sustavu s prisutnom simetrijom vremenske i prostorne inverzije,  $k = k_0$  je nužno, a sustav ima barem jedan par čvorova gdje se valentna i vodljiva vrpca dodiruju, pri čemu svaki čvor sadrži četiri vrpce linearne disperzije (dvije kopije Weylovog čvora). Taj sustav se stoga opisuje  $4 \times 4$  Diracovim

<sup>11</sup>Topološka stabilnost Weylovih čvorova nužno zahtijeva da su uključene vrpce nedegenerirane. U protivnom može doći do hibridizacije vrpca unutar degeneriranih potprostora te se tako može stvoriti energijski procijep. Nedegenerirane vrpce se ostvaruju ili uklanjanjem simetrije vremenske inverzije ili uklanjanjem simetrije prostorne inverzije. Uklanjanje simetrije vremenske inverzije, koje se u praksi često postiže magnetskim uređenjem, može ostvariti minimalni slučaj jednog para Weylovih čvorova [41]. S druge strane, pokazano je da kršenje simetrije prostorne inverzije generira najmanje četiri Weylova čvora u Brillouinovoj zoni [64].



Slika 1.6: a) Evolucija Diracovih stožaca prilikom uklanjanja različitih simetrija. 1) Diracov stožac uz prisutnu simetriju prostorne i vremenske inverzije. 2) Uklanjanje simetrije prostorne inverzije dovodi do 4 Weylove točke različitih kiralnosti ( ). 3) Uklanjanje simetrije vremenske inverzije uvođenjem magnetskog polja duž glavnih kristalnih osi dovodi do pojavljivanja dvije Weylove točke. 4) Uklanjanje obje simetrije vodi do izolatorske faze [42]. b) Različiti oblici degeneracije vrpce u topološkim polumetalima: Diracov polumetal s četverostrukom degeneracijom u točki (spin+impuls), poluvodič-nema degeneracije već procijep, Weylov polumetal s dvostrukom degeneracijom u točkama (impuls), linijski polumetal u kojima se vrpce dodiruju duž linije [63].

Hamiltonijanom [66]:

$$H = \begin{pmatrix} k & 0 \\ 0 & k \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

što se može promatrati kao dvije kopije  $2 \times 2$  Weylovog Hamiltonijana sa suprotnim kiralnostima. Materijal kojeg efektivno opisuje ovaj niskoenergijski Hamiltonijan naziva se trodimenzionalni Diracov polumetal [42]. Trodimenzionalni Diracovi polumetali imaju mnoge zajedničke karakteristike s Weylovim polumetalima, budući da imaju istu trodimenzionalnu Diracovu energijsku disperziju. Dok je pojedinačni Weylov čvor topološki zaštićen, budući da nema drugih Paulijevih matrica koje bi mogle otvoriti procijep među vrpca, Diracov čvor generiran u

jednadžbi 1.46 općenito nije otporan na perturbacije jer postoji nekoliko dodatnih  $4 \times 4$  Diracovih matrica koje mogu otvoriti procijep na Diracovom čvoru. Alternativno, relativna nestabilnost trodimenzionalnog Diracovog čvora u usporedbi s Weylovim čvorom može se vidjeti u tome da se Diracov čvor sastoji od dva Weylova čvora sa suprotnim kiralnostima. Ova se dva Weylova čvora općenito anihiliraju, osim ako dodatne simetrije ne štite degeneraciju Diracovog čvora. Stoga se stanje trodimenzionalnog Diracovog polumetala može smatrati pretečom Weylovog polumetala. Ilustracija ove bliske veze između trodimenzionalnih Weylovih i Diracovih čvorova dana je na Slici 1.6 a), gdje se četverostruko degenerirani Diracov čvor u modelu sa “s”-stanjem na dijamantnoj rešetki razdvaja u četiri odvojena Weylova čvora uz pomoć male perturbacije koja uklanja simetriju prostorne inverzije ili u dva Weylova čvora uz uklanjanje simetrije vremenske inverzije koju narušava magnetsko polje. Potpuno se izolatorsko stanje također može postići razbijanjem četverostruke rotacijske simetrije ili s magnetskim poljem koje nije poravnato s primarnim osima [50].

Osim Weylovih i Diracovih polumetala, u kojima se vrpce dodiruju u diskretnim točkama, postoje i topološki linijski polumetali. Kod njih se vrpce dodiruju u linijama u Brilluinovoj zoni. Slika 1.6 b) prikazuje moguće oblike degeneracije vrpce u topološkim polumetalima. Kao i kod ostalih topoloških materijala, disperzija okomito na liniju dodira je linearna. Također, na Slici 1.6 se kod topološkog linijskog polumetala vrpce dodiruju na liniji konstantne energije, što općenito ne mora biti slučaj. Dodirne su linije zaštićene dodatnom kristalnom simetrijom. Primjeri uključuju zrcalnu simetriju ( $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  [67]), simetriju vremenske inverzije ( $\text{TiTaSe}_2$  i  $\text{PbTaSe}_2$  [68, 69]), simetriju prostorne i vremenske inverzije (3D ugljikove strukture Mackay-torrones kristal [70] i Bernal grafit [71]) te nesimorfnu simetriju uz prisustvo spin-orbit interakcije koja je prisutna kod  $\text{ZrSiS}$ -a i srodnih materijala o kojima će u nastavku rada biti više rečeno.

# REZULTATI I DISKUSIJA

U sljedećim su poglavljima predstavljeni rezultati istraživanja koje se provelo u dvije faze. Cilj prve faze bila je sinteza kvalitetnih monokristala odabranih Diracovih materijala. Topološki izolatori  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{Se}_2$  (BSTS2) i  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  (BST2S) rastu tehnikom sinteze iz taljevine. Čisti su elementi pomiješani u inertnoj atmosferi argonske komore (eng. *glovebox*), zataljeni u vakuumiranoj kvarcnoj ampuli i postavljeni na povišenu temperaturu u industrijskoj peći kako bi se odvila reakcija. Ključni dio procesa je polagano hlađenje u snažnom temperaturnom gradijentu kako bi se reducirao broj centara nukleacije. Sinteza monokristala  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$ ,  $\text{ZrSiSe}$  i  $\text{ZrSiTe}$  također je dio prve faze. Ovdje se primijenila tehnika kemijskog transporta pare (CVT) koristeći transportno sredstvo (eng. *transport agent*) u vidu halkogenog elementa. Problem predstavlja baratanje s elementima Zr i Hf koji su izrazito tvrdi, a rješenje s najviše potencijala je stvaranje slitine  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Si}$  pomoću lučne peći. Slitina se može jednostavnije smrviti i pomiješati s preostalim S, Se ili Te te zajedno s transportnim sredstvom zataliti u vakuumiranu kvarcnu ampulu. Rast kristala odvija se u cijevnoj dvozonskoj peći u kojoj se može precizno odrediti temperaturni gradijent. Kroz vrijeme provedeno u peći, halkogeni element stvara privremene kemijske spojeve s početnim elementima te se raspada na drugom kraju cijevčice gdje se formiraju kristali željenog materijala. Uspješno je sintetiziran niz izovalentnih čvrstih otopina  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{SiS}$  što prema literaturi još nije bilo napravljeno. Kod sinteze  $\text{TaNiTe}_5$  je primjenjena tehnika rasta u "fluksu". Čisti elementi Ta, Ni i Te u suvišku su pomiješani u kvarcnoj ampuli i rastaljeni na visokoj temperaturi. Postupnim snižavanjem temperature taljevine, formiraju se kristali  $\text{TaNiTe}_5$  u tekućem suvišku koji se s pomoću centrifuge odvoji od kristala.

Dobiveni su materijali prvo podvrgnuti strukturnoj karakterizaciji s pomoću difrakcije rendgenskih zraka na prahu smrvljenih kristala i po potrebi SEM-EDS (eng. *scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy*) ili XRF (eng. *X-ray fluorescence*) karakterizaciji za utvrđivanje stehiometrije. Također, Laue difrakcijom rendgenskih zraka potvrđeno

je da su uzorci monokristalni. Dio prve faze je i izrada uzoraka za daljnju karakterizaciju. Za potrebe mjerenja magnetizacije, cilj je imati što veći monokristal s jasno definiranim osima. Kod oblikovanja uzoraka najviše je korištena pila s tankom niti od volframa. Prema očekivanjima, dobiveni se materijali lako kalaju zbog van der Waalsovih veza između ravnina. Za transportnu karakterizaciju  $Zr_{1-x}Hf_xSiS$  cilj je napraviti što tanje uzorke lijepe geometrije kako bi imali dobar signal na niskim temperaturama zbog njihove metalne prirode. Kod BSTS2 i BST2S također je cilj imati što tanje uzorke kako bi se dodatno smanjio doprinos izolatorske (poluvodičke) unutrašnjosti materijala. Priprema uzoraka  $TaNiTe_5$  za transportna mjerenja nije problematična zbog mekoće materijala i lakog kalanja uzoraka. Međutim, za planirano mjerenje pada napona duž  $b$  kristalnog smjera potrebni su veći monokristali od naših dosadašnjih rezultata sinteza<sup>12</sup>. Za optička mjerenja reflektivnosti pripremljeni su uzorci s dvije paralelne površine i dijelom napareni zlatom. Kod ARPES-a, uzorci su kalani neposredno prije mjerenja kako bi se postigla čista površina.

Druga je faza skup mjerenja s pomoću kojih se došlo do novih spoznaja o Fermijevim ploham odabranih Diracovih materijala. U prvom su planu tehnike za proučavanje kvantnih oscilacija u magnetskoj susceptibilnosti (de Haas-van Alphen efekt) i otpornosti (Shubnikov-de Haas efekt) s pomoću kojih se, uz rotaciju uzorka u magnetskom polju, može mapirati Fermijeva ploha. Uzorci BSTS2 i BST2S podvrgnuti su magnetotransportnoj karakterizaciji do polja od 16 T te su uočeni interesantni fenomeni svojstveni Diracovim materijalima. Mjerenje Seebeckovog koeficijenta u skladu je s mjerenjem Hallovog otpora po pitanju nosioca naboja. Napravljena ARPES mjerenja ne objašnjavaju snažnu temperaturnu ovisnost kvantnih oscilacija zbog preslabe rezolucije ARPES uređaja (oko 10 meV), ali daju značajan uvid u dostupna površinska stanja unutar energijskog procijepa. Magnetska susceptibilnost dobivenih monokristala  $Zr_{1-x}Hf_xSiS$  mjerena je SQUID-VSM-om (eng. *superconducting quantum interference device - vibrating sample magnetometer*) za razna usmjerenja magnetskog polja. Mjerenja na uzorcima  $ZrSiS$  i  $HfSiS$  za polja paralelno  $ab$ -ravnini obogaćena su DFT izračunima. Uočena anomalna temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti u  $ZrSiS$ -u istražena je uvođenjem kemijskog tlaka i utvrđeno je da dolazi od nestajućeg elektronskog džepa. Izrađeni model u izvrsnom je slaganju s eksperimentalnim podacima. Mjeren je magnetooppor nekoliko sastava  $Zr_{1-x}Hf_xSiS$  na dilucijskim temperaturama u suradnji sa Sveučilištem u Krakovu te je uočen

---

<sup>12</sup> $TaNiTe_5$  je slabo vezan duž  $b$  kristalnog smjera i veoma se lako kala. Uz to što su materijal preferira rast u drugim smjerovima, moguće je da se izrasli kristali stanjuju neželjenim kalanjem prilikom centrifugiranja.

efekt magnetskog proboja. Zabilježene su de Haas-van Alphen oscilacije u monokristalu ZrSiSe i uspoređene su sa ZrSiS-om. U monokristalima TaNiTe<sub>5</sub> tražen je kvazi-1D potpis u magnetotransportu, magnetizaciji, ARPES-u i optičkim mjerenjima. Uočena je značajna anizotropija u svim mjerenim veličinama, no potrebna su i daljnja mjerenja te DFT izračuni za bolje razumijevanje sustava.

Sve sinteze i veći dio mjerenja na ovim sustavima napravljeni su u Zagrebu na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu te Institutu za fiziku. Mjerenja magnetskog proboja na dilucijskim temperaturama napravljena su u suradnji sa znanstvenicima s University of Krakov, ARPES karakterizacija napravljena je u kolaboraciji s profesorom Akijem Kimurom s Hiroshima University, dok su optička mjerenja napravljena u suradnji s Université de Fribourg i grupom Ane Akrap. Dio SQUID-VSM je rađen u suradnji s Markusom Kreinerom s japanskog RIKEN-a. SEM-EDS i dio magnetskih mjerenja je napravljen na EPFL-u u grupi Laszla Forróa, dok su DFT računi rađeni u suradnji s Mihovилоm Bosnarom s Instituta Ruđer Bošković te sa suradnicima s University of West Bohemia. Ovaj je rad sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2018-01-8912, *Temeljna elektronska svojstva novih kvantnih materijala: bezmaseni i korelirani fermioni*.

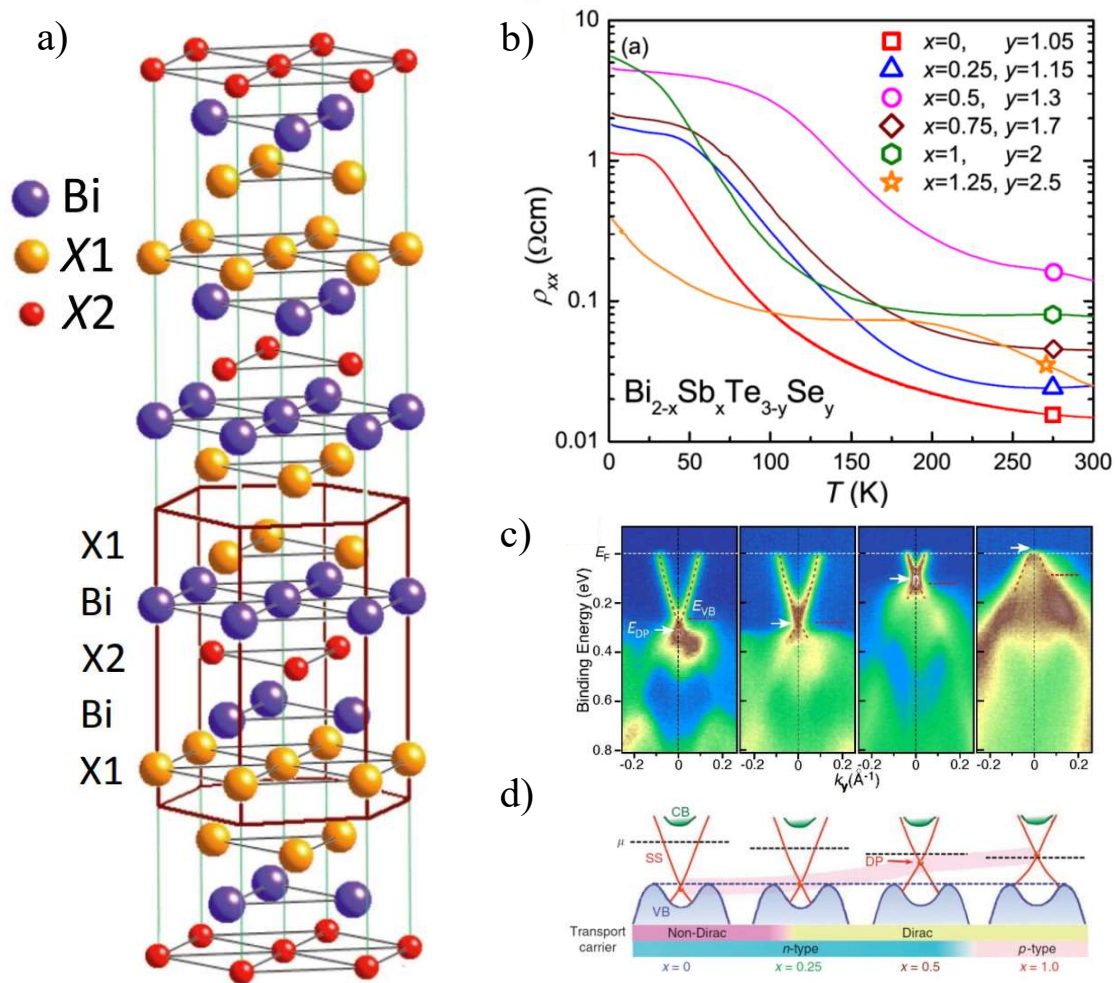
## 2. TOPOLOŠKI IZOLATORI BSTS2 I BST2S

Poluvodička slitina  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  prvi je eksperimentalno utvrđeni topološki izolator [72]. Ispostavilo se da materijal nije praktičan za detaljno istraživanje topološki zaštićenih površinskih stanja zbog komplicirane strukture vrpce [73]. Predviđeno je da bi i  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  te  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  trebali pripadati skupini topoloških izolatora, pored drugih materijala [21, 51]. Nedugo zatim, predviđanja su eksperimentalno potvrđena uočavanjem Diracovog stošca u monokristalima  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [52] i  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [74, 75], dok je  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  potvrđen kao topološki izolator kasnije, istraživanjem na tankim filmovima [76].  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kristaliziraju u tetradimitnoj strukturi koja je građena od jedinica sastavljenih od pet kovalentno povezanih slojeva atoma npr.  $-(\text{Se}(1)\text{-Bi-Se}(2)\text{-Bi-Se}(1))\text{-}$  u slučaju  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , pri čemu  $\text{Se}(1)$  i  $\text{Se}(2)$  nemaju istu kristalografsku poziciju. Jedinčna se kristalografska ćelija sastoji od tri takve gradivne jedinice, od kojih je svaka visoka oko 1 nm. Jedinice se slažu u  $\text{-A-B-C-A-B-C-}$  konfiguraciji (Slika 2.1 a)) i međusobno su povezane van der Waalsovom vezom. Ovakva struktura pogoduje stvaranju mnogih defekata, zbog kojih transportna svojstva uvelike određuju nosioci naboja iz unutrašnjosti materijala, dok površinska stanja, koja nas interesiraju, ne dolaze do izražaja. Naime, kod monokristala  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  elektroni su uvijek dominantni nosioci naboja s tipičnim gustoćama  $n_{3D}$  od  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zbog termodinamički neizbježnih Se vakancija ili Se/Bi supstitucijskih defekata (eng. *antisite defects*) s niskim formacijskim energijama, koje povećavaju koncentraciju slobodnih elektrona [77, 78]. Supstitucija bizmuta  $\text{Bi}^3$  kalcijem  $\text{Ca}^{2+}$  pokazala se uspješnom u ideji smanjenja nosioca  $n$ -tipa i eventualnog postizanja dominantnih nosioca  $p$ -tipa, pritom postižući veću otpornost unutrašnjosti [79]. Problem je što dopiranje kalcijem smanjuje mobilnost elektrona uvođenjem snažnih centara raspršenja. Optimizacija uvjeta rasta i izovalentno dopiranje antimonom poziciju bizmuta pokazalo se korisnim za snižavanje gustoće nosioca naboja do  $n_{3D}=10^{16} \text{ cm}^{-3}$  uz održavanje visoke mobilnosti elektrona što omogućuje promatranje

Shubnikov-de Haas oscilacija površinskih stanja [80]. S druge strane,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dobra je baza za dobivanje topoloških izolatora s elektronima ili šupljinama kao dominantnim nosiocima [81]. Ako se rast odvija u suvišku bizmuta, raste broj supstitucijskih defekata u kojima bizmut dolazi na mjesto telurija i na sebe veže slobodan elektron. Suprotno, rast u suvišku telurija povećava broj atoma telurija na mjestu bizmuta, koji se ponašaju kao elektron donori [77, 78].

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  sljedeći je u nizu topoloških izolatora iz iste skupine materijala. Pokazao se kao bolji izolator od  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zbog kristalne strukture s gradivnom jedinicom -Te-Bi-Se-Bi-Te- koja rješava bitne probleme polaznih spojeva. Problem visoke koncentracije nosioca u  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  koja dolazi od Se točkastih defekata ne dolazi do izražaja kad je sloj atoma Se zarobljen između slojeva Bi. Rubni atomi Te su veći i teže izostaju iz položaja, a problem supstitucijskih Bi/Te defekata je uvelike umanjeno zbog veće elektronegativnosti selenija. Selenij je jače povezan s bizmutom nego telurij, što u većoj mjeri fiksira atome bizmuta pritom umanjujući broj defekata. Dodatno, navedena struktura s manje defekata efektivno dovodi do veće mobilnosti nosioca i posljedično omogućava promatranje Shubnikov-de Haas oscilacija koje dolaze od površinskih stanja [84, 85]. Potvrđena su topološki zaštićena površinska stanja metalnog ponašanja s elektronima kao dominantnim nosiocima naboja za stehiometrijski precizan spoj [86]. Interesantnijim se pokazao spoj  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.95}\text{Se}_{1.05}$  koji se dobije rastom u suvišku selenija, s većom otpornosti unutrašnjosti koja može prelaziti 1 cm. Također, pokazano je da se Fermijeva energija nalazi u procijepu vrpce unutrašnjih stanja pa se uočene Shubnikov-de Haas oscilacije mogu pripisati metalnoj površini. Utvrđeno je da površina doprinosi 6% ukupne vodljivosti 260 nm debelih monokristalnih uzoraka [84]. Za usporedbu, procijenjeno je kako površina doprinosi s 0.3% vodljivosti 100 nm debelih monokristala  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [81]. Dodatno povećanje otpornosti unutrašnjosti postignuto je u  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , za  $y > 1$ . Ovdje selenij dominantno zauzima položaje između slojeva bizmuta i antimona, zadržavajući korisno svojstvo opisano kod  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Omjer Bi/Sb u sloju kationa i omjer Te/Se u vanjskim slojevima utječu na razine elektronskih akceptora i donora, što omogućuje fino ugađanje do postizanja njihove maksimalne kompenzacije. Povećanje otpornosti može se postići i blagim dopiranjem materijala kositrom na mjestima bizmuta [87]. Slika 2.1 b) prikazuje istraživanje otpornosti kompozicija za razne  $x$  i  $y$  [22, 88]. Vidljivo je kako najveću otpornosti u širokom rasponu temperature ima  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.75}\text{Se}_{1.25}$ , dok je pri najnižim temperaturama najbolji izolator  $\text{BiSbTeSe}_2$ , kojeg smo odabrali za polaznu točku našeg istraživanja topoloških izolatora. Slika 2.1 c) prikazuje rezultate ARPES mjerenja uzoraka  $(x, y) = (0, 1), (0.25, 1.15), (0.5, 1.3)$  i  $(1, 2)$  u smjeru  $k_y$  s





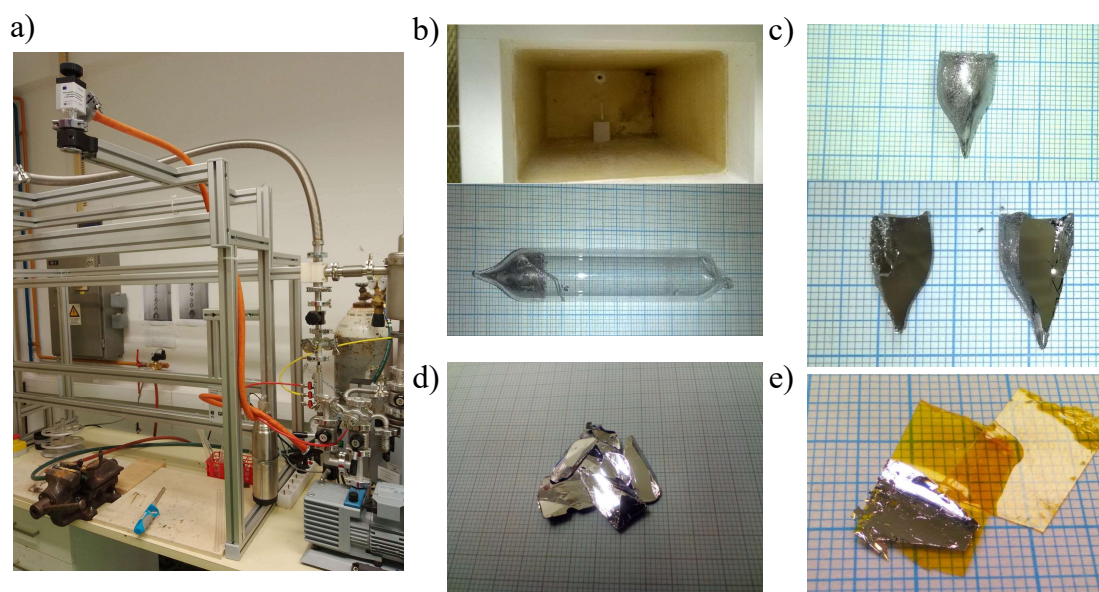
Slika 2.1: a) Kristalna struktura spojeva Bi<sub>2</sub>X1<sub>2</sub>X2. S X1 i X2 označene su kristalografski različite pozicije halkogenida. Posebno je istaknuta glavna gradivna jedinica strukture koja se sastoji od pet slojeva atoma međusobno kovalentno povezanih. Jedinična se ćelija sastoji od tri takve gradivne jedinice [82]. Van der Waalsova veza se javlja između dva susjedna X1 sloja atoma. b) Istraživanje otpornosti spojeva Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub>. BSTS2 je odabran kao polazna točka našeg istraživanja zbog najveće otpornosti na najnižoj mjerenoj temperaturi [22]. c) ARPES uzoraka  $(x, y) = (0, 1), (0.25, 1.15), (0.5, 1.3)$  i  $(1, 2)$  mjereno s  $h = 58$  eV u smjeru  $k_y$  pri 30 K. Bijelom strelicom je označena Diracova točka, dok crvena isprekidana linija predstavlja vrh valentne vrpce [83]. d) Shematski prikaz vrpce za odgovarajuće ARPES snimke [83].

energijom izvora  $h = 58$  eV [83]. Mijenjanje koncentracije elemenata izovalentnom supstitucijom utječe na položaj vrpce, a time i položaj Diracove točke u odnosu na Fermijevu energiju. Fermijeva energija je određena koncentracijom naboja te se ne bi trebala mijenjati izovalentnom supstitucijom. Slika 2.1 d) shematski prikazuje položaj Diracove točke u odnosu na vrpce i Fermijevu energiju [83]. Prilikom rasta primijećeno je kako omjer Bi/Sb=1.1/0.9 daje kvalitetnije monokristale, uz dopiranje kositrom na račun bizmuta od oko 0.2%. Dodavanjem kositra se kontrolirano pozicionira Fermijeva energija u energijski procijep materijala, odnosno što bliže Diracovoj točki. Interesantnim se pokazao i spoj BiSbTe<sub>2</sub>S, visoke otpornosti unutrašnjosti uz Diracovu točku još više udaljenu od vrha valentne vrpce [23,24].

Polazna točka istraživanja odabranih topoloških izolatora je sinteza kvalitetnih monokristala BSTS2 i BST2S. Rast monokristala izvodi se kristalizacijom iz taljevine u vakuumu sporim snižavanjem temperature. Uspješnu sintezu u ovom slučaju potvrđuje difrakcija rendgenskih zraka i mogućnost kalanja čitavih ploha dobivenog materijala. Za transportnu karakterizaciju pripremaju se tanki uzorci (10 μm) kako bi doprinos površine dolazio do većeg izražaja. Trend temperaturne ovisnosti otpornosti u skladu je s ponašanjem topoloških izolatora, dok visok Seebeckov koeficijent odgovara vrijednostima spojeva iz te skupine, potencijalnim termoelektricima. Mjerenje Hallvog efekta pruža uvid u dominantne nosioce naboja, u slaganju sa Seebeckovim koeficijentom. Izmjeren je pozitivan magnetootpor uz prisutne kvantne oscilacije postojane do visokih temperatura (45 K) kod BST2S. Uočeno je neuobičajeno ponašanje u temperaturnoj ovisnosti frekvencije Shubnikov-de Haas oscilacija.

## 2.1. SINTEZA

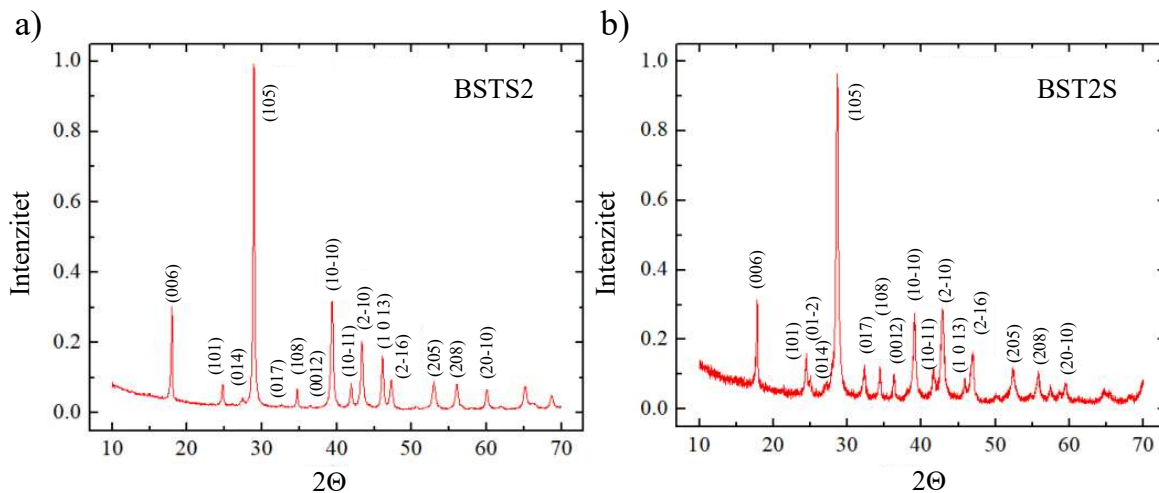
Materijali iz ovog poglavlja sintetizirani su kristalizacijom iz taljevine u vakuumu. Korištene su granule elemenata visoke čistoće (>99.99%), kvarcne ampule i mufolna peć. Izvagane su mase elemenata prema stehiometrijskom omjeru te smrvljene i pomiješane s pomoću tarionika. Smjesa je stavljena u kvarcnu epruvetu vanjskog promjera 10 mm i spojena na sustav pumpi kako bi se u njoj ostvario vakuum od 10<sup>-6</sup> mbar. Vakuumirana epruveta je zatvorena zataljivanjem na duljini od oko 10 cm. Prvi je korak u sintezi kristalizacijom iz taljevine homogeniziranje smjese u tekućem stanju. Ono se postiže čestim miješanjem (trešnjom ampule) kroz nekoliko dana pri temperaturi od 800 °C. Prilikom otvaranja vrata peći, unutrašnjost se hladi pa je potrebno miješanje izvoditi u kratkim vremenskim intervalima. Peć se tipično ohladi 50 °C u



Slika 2.2: a) Postav za vakuumiranje i zataljivanje kvarcnih ampula. b) Kvarcna ampula u peći i nakon sinteze. c) Dobiveni monokristal BSTS2 d) Rezultat sinteze BST2S. e) Tanki uzorak odvojen *capton* trakom.

periodu od 15 sekundi homogenizacije te veći problem predstavlja njeno ponovno zagrijavanje nakon zatvaranja vrata. Peć se opire hlađenju povećanjem temperature grijača te će premašiti polaznu temperaturu i potencijalno omogućiti formiranje neželjenih faza koje se onda neće moći rastaliti na polaznoj temperaturi. Izvođenjem homogenizacije pri 800 C izbjegavamo taj problem. Zagrijavanje od sobne temperature do 800 C izvedeno je sporo, kroz 24 sata, kako ne bi naglo isparili halkogene elemente, postižući pritom visok tlak pod kojim bi moglo doći do pucanja ampule. Kod hlađenja je temperatura brzo snižena do 700 C, pri kojoj je izreagirala smjesa još uvijek u tekućem stanju. Zatim se kroz 3 dana temperatura snižava do 450 C pri čemu se događa kristalizacija te se tamo zadržava naredna 3 dana kako bi se materijal anilirao, odnosno kako bi se ispravili defekti kristalne rešetke. Aniliranje se izvodi tako da se materijal drži na povišenoj temperaturi, nižoj od tališta, kako bi atomi imali dovoljno energije za savladavanje potencijalne barijere za postizanje lokalnih minimuma, ali ne i dovoljno da se materijal rastali. Ampula se vadi iz peći pri 450 C te hladi ubrzano na sobnu temperaturu.

Problem kod sinteze ovih materijala predstavlja stvaranje mnogih centara nukleacije, što rezultira s materijalom s puno domena. Jedan od razloga je što je temperaturni gradijent kod korištenih peći jako malen, pa kristalizacija počinje iz mnogih dijelova kvarcne ampule. Problemu smo doskočili korištenjem metalnog odvodioća topline, u ovom slučaju bakrenu cijev



Slika 2.3: Difrakcija rendgenskih zraka na praškastim uzorcima BSTS2 i BST2S dobivenim mrvljenjem monokristala. Materijali kristaliziraju u istoj prostornoj grupi R-3m (166) trigonalnog sustava bez uočljivih sekundarnih faza što je vidljivo iz indeksacije svih vrhova korištenjem programskog paketa PowderX [89].

koja je većim dijelom izvan peći, na sobnoj temperaturi. Kako je bakar odličan u vođenju topline, tako je garantirano da će predstavljati najhladniju točku unutar peći. Ampula se u fazi kristalizacije postavlja vertikalno na način da joj je dno u dodiru s odvodiocem topline, što rezultira s gradijentom od oko 30 K između dna i vrha taljevine. Pokazalo se da u takvim uvjetima kristalizacija počinje od dna i općenito daje monokristale materijala. Napravljena je analiza difrakcijom rendgenskih zraka na praškastim uzorcima dobivenim mrvljenjem monokristala i potvrđena je željena struktura bez uočljivog prisustva drugih faza (Slika 2.3). Korištenjem programa PowderX [89], uz odabir prostorne grupe R-3m (166) mogu se indeksirati svi opaženi vrhovi te su dobiveni parametri rešetke  $a = 4.16 \text{ \AA}$  i  $c = 29.41 \text{ \AA}$  za BSTS2 te  $a = 4.21 \text{ \AA}$  i  $c = 29.55 \text{ \AA}$  kod BST2S.

## 2.2. REZULTATI ZA BSTS2

Kristali materijala vrlo se lako kalaju zbog slojevite strukture povezane van der Waalsovima vežama. Kalanjem oštricom pripremljeni su uzorci glatke površine iz kojih se odvajaju vrlo tanki<sup>1</sup> slojevi s pomoću *capton* ljepljive trake. *Capton* traka ne deformira se značajno pri niskim temperaturama<sup>2</sup>, a dodatno pruža mehaničku potporu krhkim uzorcima kojima je trebalo baratati prilikom stavljanja kontakata i instalacije na nosače. Izrezani su uzorci glatke površine veličine 2 mm x 1 mm i na njih su postavljeni kontakti od platinskih žica zalijepljeni srebrnom pastom. Visoki kontaktni otpori poboljšani su metodom točkastog varenja, gdje se nabijeni kondenzator isprazni kroz uzorak pritom stvarajući puno bolji kontakt između žice i površine. Slike 2.4 a) i b) prikazuju tipičnu debljinu uzoraka dobivenu s pomoću ljepljive trake i oblik uzoraka za transportnu karakterizaciju<sup>3</sup>. Slika 2.4 c) prikazuje mjereni otpor uzorka BSTS2. Materijal pokazuje karakteristično ponašanje za topološke izolatore iz te skupine (Slika 2.1 b)). Može ih se promatrati kao tri paralelno spojena otpora, pri čemu se izolatorska unutrašnjost nalazi između dvije vodljive površine. Otpornost raste snižavanjem temperature zbog dominantnog transporta kanalom izolatorske unutrašnjosti. Na određenoj temperaturi vodljivost površine nadvlada vodljivost izolatorske unutrašnjosti što se očituje u metalnom karakteru otpornosti. Ovdje vidimo kako se to događa pri temperaturi od oko 100 K. Na nižim se temperaturama otpornost smanjuje zbog porasta mobilnosti površinskih nosioca uslijed smanjenog utjecaja fononskog raspršenja. Može se napraviti procjena aktivacijske energije pri visokim temperaturama (>200 K) iz izraza za poluvodiče<sup>4</sup>  $\sigma_0 e^{-kT}$  u iznosu od približno 47 meV. Zabilježen je jak magnetootpor od 130% pri temperaturi od 5 K i polju od 16 T (Slika 2.4 d)). Nisu uočene jasne kvantne oscilacije, no postoji naznaka o njihovom javljanju pri usporedbi magnetootpora na temperaturama od 1.6 K i 5 K u najvišim poljima<sup>5</sup>. Od topoloških se izolatora očekuje veliki linearni magnetootpor zbog Diracove disperzije površinskih stanja [90–93] pa opažanje velikog nesaturirajućeg magnetootpora sugerira na prisutnost topološki zaštićenih površinskih stanja u uzorku. Zbog prisutnosti snažne spin-orbit interakcije u topološkim materijalima, njihov magnetootpor često pokazuje slab delokalizacijski efekt (eng. *weak antilocalization*) [94, 95].

<sup>1</sup>Red veličine 10 nm, kako bi površina dolazila do većeg izražaja.

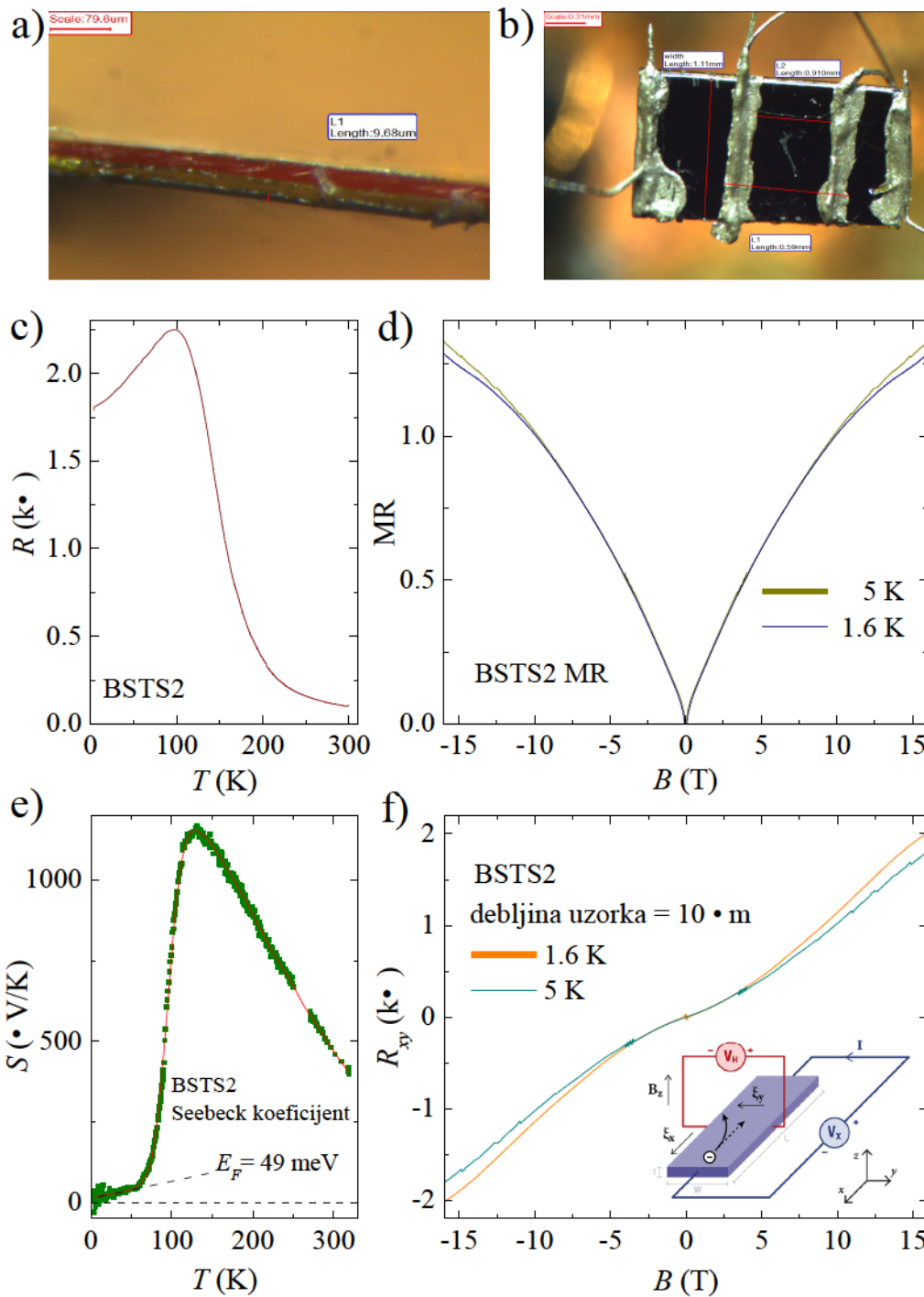
<sup>2</sup>Uzorci se nisu mijenjali termičkim cikliranjem.

<sup>3</sup>Raspored kontakata je za mjerenje  $\sigma(T)$ , prilikom odabira povoljnih uzoraka za daljnju analizu.

<sup>4</sup>Prilagođeni Arrheniusov zakon za vodljivost  $\sigma_0 e^{-kT}$ .

<sup>5</sup>Polje od 16 T je preslabo da bismo bili sigurni.





Slika 2.4: a) Određena debljina uzorka BSTS2 od  $10 \mu\text{m}$ . b) Uzorak s platinskim kontaktima u konfiguraciji 4-kontakta. c) Otpor uzorka BSTS2 u ovisnosti o temperaturi. d) Magneto otpor uzorka pri 5 K iznosi 130% na 16 T. e) Pozitivni Seebeckov koeficijent za uzorak iz iste serije. Nagib koeficijenta na niskim temperaturama od  $0.53 \mu\text{V}/\text{K}^2$  odgovara Fermijevoj energiji od 49 meV. Crvena linija predstavlja usrednjene interpolirane vrijednosti. f) Hallov otpor upućuje na šupljine kao dominantne nosioce naboja, što je u skladu sa Seebeckovim koeficijentom.

Vođenje topline u materijalu ostvaruje se s pomoću fonona i elektrona (šupljina). Kod metala su elektroni dominantni u vođenju te je za male temperaturne gradijente toplinska struja proporcionalna  $T$ . Elektroni koji izlaze iz sudara imaju brzinu određenu lokalnom temperaturom. Što je toplije mjesto sudara, to će elektron nositi više energije i zato postoji kontinuirani rast srednje energije elektrona prema toplijem kraju materijala. Ako je elektronima dozvoljeno gibanje, oni će difundirati prema hladnijem kraju i tamo se gomilati. Nagomilani elektroni stvaraju električno polje, koje se protivi daljnjoj akumulaciji elektrona i postiže se dinamička ravnoteža. U ravnoteži se elektroni s hladnijeg kraja mogu vratiti u topliji zbog povećane koncentracije i stvorenog električnog polja. Bitna razlika u toku naboja (u dinamičkoj ravnoteži) je što elektroni iz toplijeg dijela prenose toplinu u hladniji. Električno polje, koje se javlja u ravnoteži, naziva se Seebeckovim poljem i usmjereno je prema hladnijoj strani materijala. Konstanta proporcionalnosti između razlike potencijala i razlike u temperaturi materijala, naziva se Seebeckovim koeficijentom

$$S = \frac{V}{T} \tag{2.1}$$

U sustavima sa slabim elektron-elektron i elektron-fonon interakcijama, linearni je odgovor vodljivosti dan s:

$$c(E) = \frac{df(E)}{dE} \tag{2.2}$$

gdje je  $c(E)$  vodljivost u ovisnosti o energiji, a  $f(E)$  Fermi-Diracova raspodjela. U metalima i polumetalima, transportna svojstva određuju elektroni bliske energije Fermijevoj razini te se  $c(E)$  sporo mijenja u rasponu  $E - E_F \sim kT$ . Može se napraviti Sommerfeldov razvoj<sup>6</sup>  $c(E) \approx c(E_F) + (E - E_F) \frac{dc(E_F)}{dE} + \frac{1}{2} (E - E_F)^2 \frac{d^2c(E_F)}{dE^2} + \dots$  pa dobivamo izraz za Seebeckov koeficijent metala i polumetala (Mottova formula) [96]:

$$S \approx \frac{2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{dc(E_F)}{dE} \approx \frac{2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{dc(E_F)}{dE} \tag{2.3}$$

Postoji i generalizirana jednačba za  $S$  poluvodiča:

$$S = \frac{k_B}{e} \frac{E_F - E_C}{k_B T} A \tag{2.4}$$

pri čemu je  $A$  konstanta svojstvena svakom materijalu, a  $E_F - E_C$  je razlika u energiji između Fermijeve energije i vodljive vrpce. Za elektronski plin, vrijednost  $\frac{dc(E_F)}{dE}$  proporcionalna je  $1/kT_F$ , gdje je  $T_F$  Fermijeva temperatura. Tipične vrijednosti Seebeckovog koeficijenta u Fermijevom plinu su tada  $S_F \approx \frac{2k_B}{3e} T_F$ . Seebeckov koeficijent proporcionalan je temperaturi kod metala pa se linearno približava  $S \rightarrow 0$  u  $T \rightarrow 0$  i poprima generalno niže vrijednosti

<sup>6</sup> $c(E_F)$  odnosi se na derivaciju  $dc(E)/dE$  za  $E = E_F$ .

nego koeficijenti poluvodiča ili izolatora. Kod poluvodiča (i izolatora) Seebeckov koeficijent divergira za niske temperature zbog mnogo efikasnije električne vodljivosti od toplinske vodljivosti. U jako vodljivim metalima Fermijeva temperatura je reda veličine  $10^4 - 10^5$  K pa je Seebeckov koeficijent u metalima tipično reda veličine  $1 - 10$  V/K.

Mjerenje Seebeckovog koeficijenta izvršeno je pomoću brušenog otpornika, zlatnih naponskih kontakata i chromel-Au/0.1%Fe termočlanka. Temperaturni gradijent je ostvaren pomoću keramičke pločice dobivene brušenjem otpornika od 10 kΩ obloženih otpornim filmom. Otpornik se brusi na debljinu manju od milimetra kako bi dobili keramičku pločicu s otpornim filmom na njenim krajevima koji služe kao grijači. Uzorak se postavlja na pločicu te se na njega postavljaju zlatne žice kao naponski kontakti zbog zanemarivog Seebeck koeficijenta zlata na niskim temperaturama. Koristi se termočlanak sastavljen od *chromela* i zlata s malim udjelom željeza. *Chromel* je slitina nikla i kroma, koja se u kombinaciji sa zlatom često koristi za termočlanke u kriogenim sustavima. Koristi se zlato s malim udjelom (0.03-0.15%) željeza i daje veliku preciznost na jako niskim temperaturama, dok *chromel* zadržava osjetljivost kod sobne temperature. Osjetljivost pri niskim temperaturama i temperaturni raspon ovise o udjelu željeza u zlatu. Tipična je osjetljivost od  $15$  V/K pri najnižim temperaturama od oko  $1.2$  K. Slika 2.4 e) prikazuje mjereni Seebeckov koeficijent na uzorku BSTS2. Raste do visokih vrijednosti ( $1.2$  mV/K) snižavanjem temperature te dostiže maksimum pri temperaturi od oko  $100$  K. Na istoj temperaturi primjećujemo i maksimum u otpornosti. Prema nižim temperaturama dominira metalno ponašanje koje odlikuje linearno približavanje nuli zajedno s temperaturom (odlika elektronskog plina). S obzirom na to da se približava nuli s pozitivnom vrijednošću, zaključujemo da su šupljine dominantni nosioci naboja. Korištenjem izraza 2.3 te vrijednosti nagiba Seebeckovog koeficijenta na niskim temperaturama gdje je ovisnost linearna, odnosno metalnog karaktera, dobivamo vrijednost za Fermijevu energiju od  $E_F = 49$  meV. Kasnije u tekstu ćemo vidjeti da tu vrijednost možemo povezati s položajem  $E_F$  spram Diracove točke površinskih metalnih stanja.

Iz Hallovog efekta (Slika 2.4 f)), poznavajući debljinu uzorka  $t$ , možemo odrediti Hallovu konstantu  $R_H$  iz koje se može procijeniti efektivna (jednovrščana) gustoća nosioca naboja  $n$  u limesu malih polja.

$$R_H = \frac{V_H t}{I B} = \frac{1}{ne} \quad (2.5)$$

Zaključujemo da su šupljine dominantni nosioci naboja, u skladu sa Seebeckovim koeficijentom, na niskim temperaturama koncentracije  $n = 7 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>. Značajno smanjenje gustoće



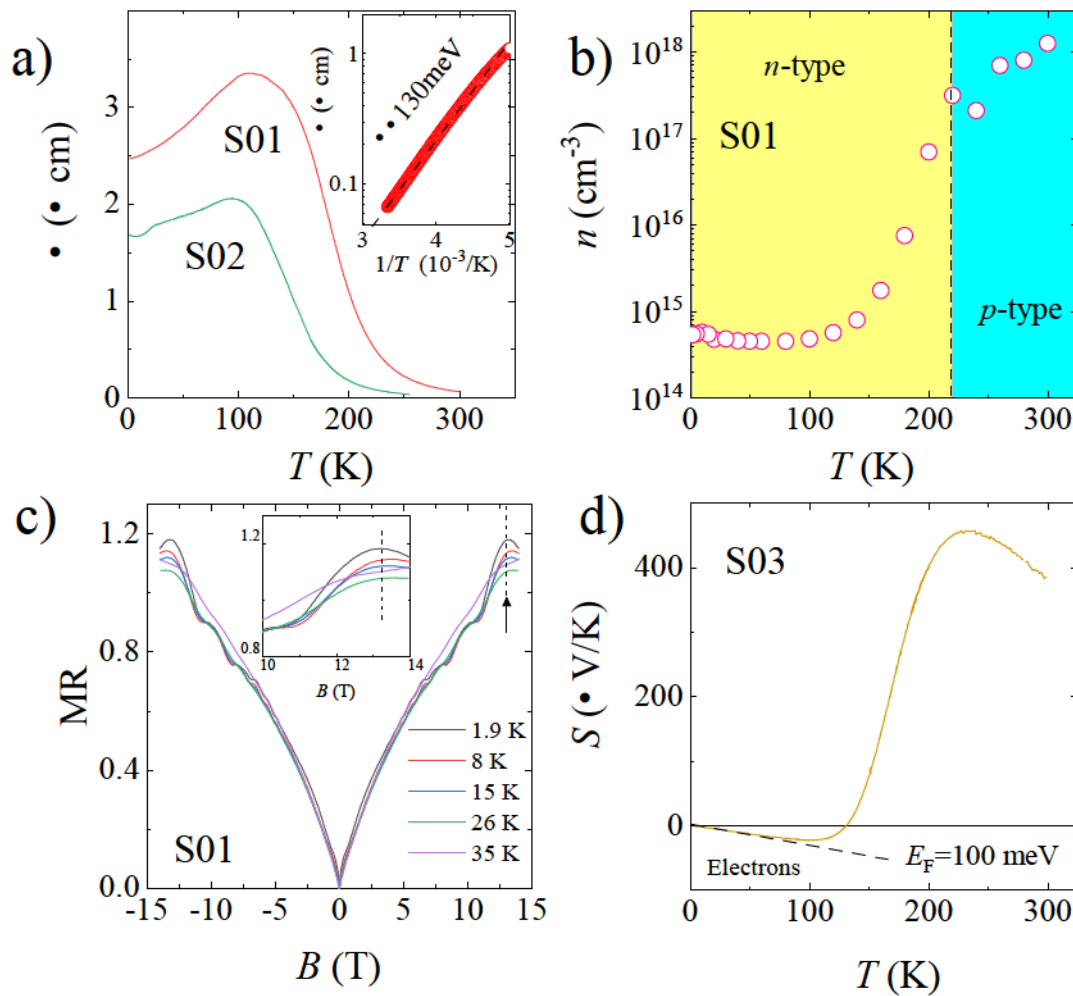
nosioca u odnosu na polazne spojeve  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  može se smatrati velikim uspjehom u smjeru optimizacije izolatorskog ponašanja [77, 81]. Može se procijeniti i Hallova mobilnost

$$\mu_H \approx \frac{R_H}{H} \approx 900 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

## 2.3. REZULTATI ZA BST2S

Monokristali BST2S sintetizirani su improviziranom Bridgmannovom metodom, poput BSTS2. Sinteza je rezultirala s nekoliko sraslih monokristala, za razliku od sinteze BSTS2 gdje je čitava taljevina kristalizirala u jedno zrno. Monokristali se lako odvajaju te se iz njih oštricom i *capton* trakom pripremaju uzorci pravilne geometrije. Zanimljivost kod BST2S predstavlja činjenica da je Diracova točka površinskih stanja udaljenija od valentne vrpce nego u spojevima  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  pa je za očekivati izraženije fenomene koji dolaze od linearne disperzije površinskih stanja [23,24].

Slika 2.5 a) prikazuje otpornost uzoraka BST2S. Kao i kod BSTS2 vidimo ponašanje karakteristično topološkim izolatorima. Otpornost raste snižavanjem temperature te nakon dostizanja maksimuma počinje padati prema najnižim temperaturama. Bitno je i ovdje spomenuti kako BSTS2 lakše kristalizira i daje homogenije uzorke. Uzorci izrezani iz udaljenih dijelova monokristala kod ovakve vrste sinteze mogu imati blago različite sastave i biti više ili manje dopirani dodanim kositrom. Ovdje se to manifestira u sličnom ponašanju otpornosti sa značajnom razlikom temperature na kojoj otpornost prestaje rasti. Kod uzorka S02 rast prestaje pri temperaturi od oko 100 K, dok je kod uzorka S01 maksimum pri temperaturi od oko 120 K. Umetak prikazuje otpornost uzorka S01 u ovisnosti o inverzu temperature u rasponu temperature od 200 do 300 K. Prilagodбом na izraz  $\rho_0 e^{\frac{E_F}{kT}}$  je određena aktivacijska energija u iznosu od 130 meV. Predstavlja udaljenost Fermijeve energije od vodljive vrpce. Iz Hallovoг smo napona aproksimirali gustoću nosioca naboja na raznim temperaturama i primjećujemo njihov pad s padom temperaturom uz prijelaz iz *n*-tipa u *p*-tip pri temperaturi od oko 220 K. Za temperature iznad 150 K Hallov napon na poljima nižim od 1 T je linearan, s pozitivnim nagibom na temperaturama iznad otprilike 220 K i negativnim nagibom ispod 220 K. Na temperaturama ispod 150 K se krivulja počinje zakrivljivati s trendom saturacije pri višim poljima. Smatramo da do prijelaza dolazi zbog postupne dominacije površine snižavanjem temperature. To bi se moglo dokazati kalanjem, međutim, nemamo uvjete za baratanje vrlo tankim uzorcima (trebalo bi ići do veličina manjih od  $\mu\text{m}$ ). Također, trebalo bi raditi s jednim uzorkom i postupno ga kalati, no i onda ostaje problem potencijalne nehomogenosti duž cijele visine. Pri najnižim su mjerenim temperaturama elektroni dominantni nosioci naboja, u skladu sa Seebeckovim koeficijentom. Procijenjena gustoća nosioca naboja pri 2 K u režimu  $B = 0$  iznosi  $n_{3D} = 5.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Tu vrijednost možemo tentativno preračunati u površinsku gustoću nosioca naboja dijeljenjem s



Slika 2.5: a) Otpornost dva uzorka BST2S u ovisnosti o temperaturi. Primjećuje se tipičan oblik za topološke izolatore kod oba uzorka s metalnim ponašanjem na nižim temperaturama. Umetak prikazuje otpornost uzorka S01 u ovisnosti o inverzu temperature u rasponu od 200 do 300 K. Isprekidana linija predstavlja linearnu prilagodbu na Arrheniusov zakon, pomoću kojeg je određena aktivacijska energija  $\Delta \approx 130 \text{ meV}$ . b) Efektivna gustoća nosioca naboja iz Hallovog efekta u granici malih polja u ovisnosti o temperaturi za uzorak S01. Primjećuje se prijelaz iz  $p$ -tipa u  $n$ -tip na temperaturi od oko 220 K te vrlo niske efektivne vrijednosti koncentracije nosioca naboja od oko  $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . c) Magnetootpor uzorka S01 pri temperaturi od 1.8 K pokazuje izražene kvantne oscilacije. Zabilježen je rast od 120% pri 16 T, što je usporedivo s BSTS2. d) Temperaturna ovisnost Seebeckovog koeficijenta uzorka S03 slaže se s trendom dobivenim iz Hallovog efekta (promjena iz  $p$ -tipa u  $n$ -tip). Niskotemperaturno ponašanje pokazuje linearnu ovisnost s negativnim nagibom što upućuje na (elektronski) metalni režim. Nagib od  $0.23 \mu\text{V/K}$  odgovara Fermijevoj energiji od oko 100 meV.

debljinom pa dolazimo do vrijednosti  $n_{2D} = 1.07 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Pokušamo li procijeniti  $n_{2D}$  iz izraza za gustoću stanja, koristeći  $E = v_F k$  i vrijednosti iz ARPES-a ( $v_F = 4.4 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$  i  $E_F = 100 \text{ meV}$  - dobiveno direktno iz ARPES-a) dolazimo do slične vrijednosti:

$$n_{2D} = \frac{E_F}{2\pi} \frac{1}{v_F} \frac{dE}{dE} = \frac{1}{4} \frac{E_F^2}{v_F} = 1.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \quad (2.6)$$

Dobivene vrijednosti izrazito se dobro slažu, te sugeriraju da u navedenom materijalu na niskim temperaturama stvarno imamo dominaciju transporta površinskih stanja spram transporta kroz unutrašnjost. Dobiveno slaganje u režimu  $B = 0$  može se razumjeti putem standardnog modela dviju vrpca gdje doprinos od unutrašnjosti iščezava u tom limesu zbog njegove izrazito male vodljivosti spram površine.

Magnetootpor raste s poljem i postiže vrijednost od 120% pri 16 T na temperaturi od 1.8 K. I ovdje se sublinearni rast može pripisati slabom delokalizacijskom efektu. Primjećuju se izražene Shubnikov-de Haas oscilacije. Nakon što se oduzme pozadina i prikaže oscilacije otpornosti u ovisnosti o inverznom magnetskom polju, može se s pomoću Fourierovog transformata odrediti frekvencije oscilacija. Također, uz poznavanje efektivne mase<sup>7</sup> može se s pomoću Lifshitz-Kosevich modela (1.25) odrediti Dingle temperatura  $T_D = 8.8 \text{ K}$  i kvantno vrijeme raspršenja  $\tau_q = 0.139 \text{ ps}$ . Da bismo odredili efektivnu masu iz kvantnih oscilacija s pomoću Lifshitz-Kosevich modela trebali bi imati poravnate amplitude oscilacija na mnogim temperaturama, što ovdje nije slučaj. Iz izraza za površinski otpor u Drudeovom modelu  $R = \frac{m}{n_{2D} e^2} = 1 \text{ k}\Omega$  možemo aproksimirati  $\tau = 0.350 \text{ ps}$  što je istog reda veličine kao vrijednost određena iz kvantnih oscilacija<sup>9</sup>. Srednji slobodni put se može odrediti iz  $v_F = 160 \text{ nm}$ . Seebeckov koeficijent raste snižavanjem temperature i postiže maksimum od oko 450 V/K pri temperaturi od 220 K<sup>10</sup>. Iz otpornosti vidimo da površina dolazi do većeg izražaja prema nižim temperaturama, što se također reflektira u linearnom približavanju Seebeckovog koeficijenta nuli s temperaturom. Kako se približava s negativnom vrijednošću, zaključujemo da su elektroni dominantni nosioci naboja. Može se napraviti procjena Fermijeve energije iz Mottove formule (izraz 2.3) i dobiva se vrijednost od oko 100 meV što je u skladu s ARPES

<sup>7</sup>Efektivna masa je procijenjena na  $0.11 m_e$  iz izraza 2.8.

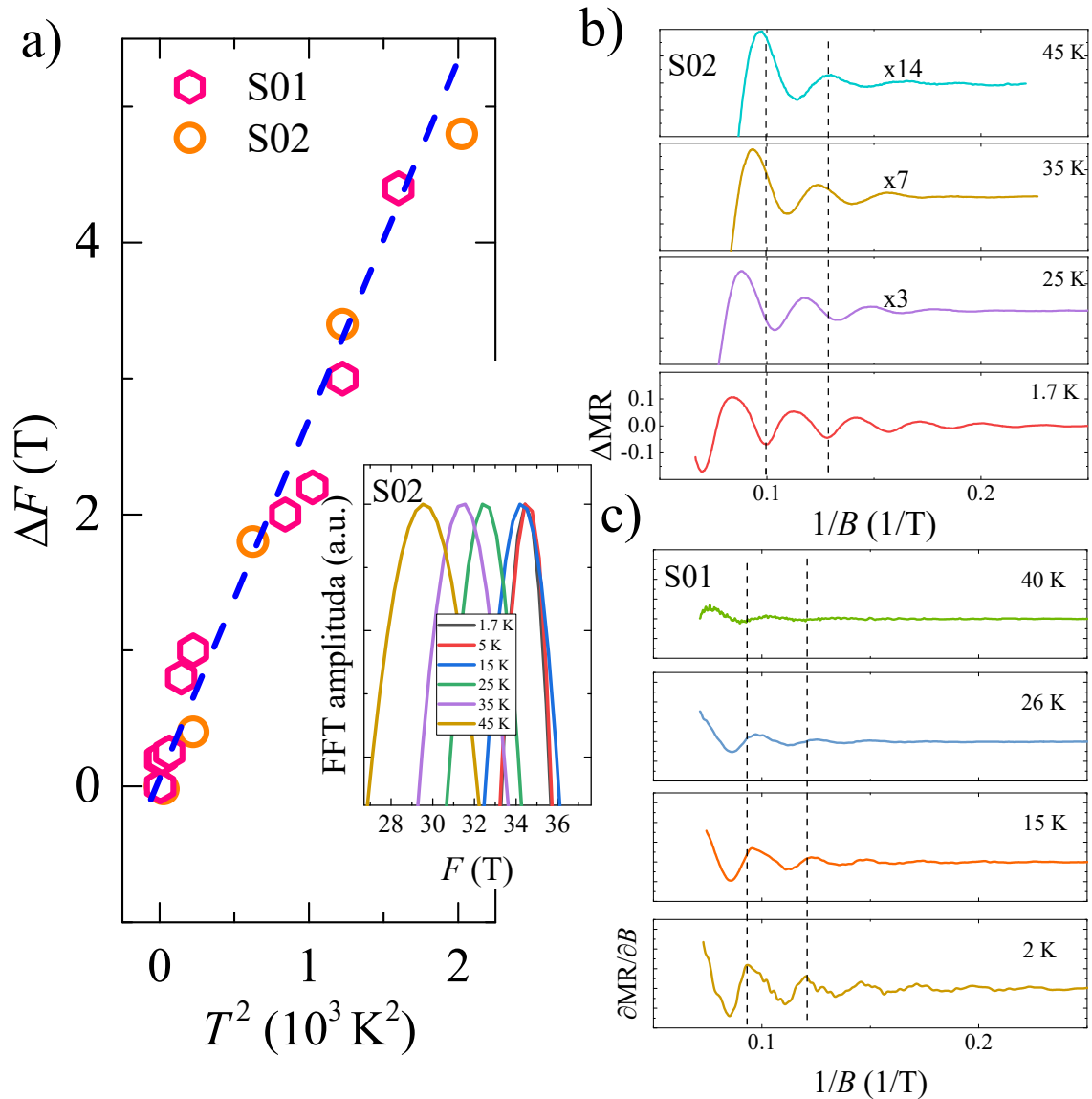
<sup>8</sup>Za geometriju mjerenog uzorka je vrijedilo  $R = 2R$ , omjer duljine između naponskih kontakata i širine je bio oko 2.

<sup>9</sup>Očekuje se da  $\tau$  i  $\tau_q$  budu istog reda veličine.  $\tau$  iz otpornosti predstavlja vrijeme relaksacije elektron-šupljina parova, dok je  $\tau_q$  vrijeme relaksacije elektronskog stanja (jednočestično svojstvo).

<sup>10</sup>Nažalost, ne može se napraviti direktna temperaturna usporedba s otpornosti zbog tehničkih poteškoća kod izvođenja mjerenja

mjerenjima.

Uočena je zanimljiva promjena frekvencije kvantnih oscilacija pri različitim temperaturama kod oba uzorka BST2S (Slika 2.6 a)). Amplituda oscilacija kod uzoraka se očekivano smanjuje s porastom temperature, a njihova postojanost pri temperaturama iznad 40 K upućuje na nisku efektivnu masu nosioca naboja (Slike 2.6 b) i c)) pri čemu ne bi smjelo doći do vidljive promjene frekvencije. Prije nego krenemo na razmatranje uočene pojave možemo procijeniti položaj



Slika 2.6: a) Kvadratna temperaturna ovisnost frekvencije Shubnikov-de Haas oscilacija u BST2S s nagibom  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ T/K}^2$  (plava isprekidana linija). Umetak prikazuje vrhove u Fourierovom transformatu izmjerenih oscilacija. b), c) Shubnikov-de Haas oscilacije u uzorcima S01 i S02.

Fermijeve energije naspram Diracove točke iz frekvencije kvantnih oscilacija. Iz mjerenja na 1.7 K vidimo da je frekvencija za uzorak S01  $F = 40$  T. Korištenjem izraza:

$$F = \frac{E_F}{eh} \frac{1}{v_F} \quad (2.7)$$

gdje je  $v_F = 2.9 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$  dobiva se da je  $E_F = 100 \text{ meV}$  što se slaže s rezultatom Seebeckovog koeficijenta i ARPES-a (vidi u nastavku teksta).

Moguće objašnjenje promjene frekvencije moglo bi se pronaći u radu koji pokazuje da linearna disperzija u topološkim metalima dovodi do temperaturne korekcije  $T^2$  kod frekvencije oscilacija, odsutne kod paraboličnih disperzija. Temperaturna korekcija je eksperimentalno potvrđena u Diracovim polumetalima  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  i  $\text{LaRhIn}_5$  [97]. Kandidati u kojima je izražena potreba za korekcijom su sustavi s malim džepovima u Fermijevoj površini u usporedbi s volumenom Brillouinove zone. Mali se džepovi precizno opisuju Hamiltonijanima  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  koji zadržavaju samo vodeći član, dajući paraboličnu disperziju za "standardne" fermione i linearnu disperziju za Diracove fermione. Ova se dva slučaja mogu razlikovati prema derivaciji energije u odnosu na ciklotronsku masu  $m_c$  (Slika 2.7 a)). Dok je  $m_c = 0$  za paraboličnu disperziju, za linearnu disperziju vrijedi  $E = k_x v_x \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ . Energijska ovisnost površine Fermijevog presjeka  $S$  daje derivaciju energije ciklotronske mase prema sljedećem izrazu

$$S = \frac{E_F^2}{2 v_x v_y} \frac{1}{m_c} = \frac{S}{E} \frac{E_F}{v_x v_y} \frac{1}{m_c} \frac{m_c}{E} \frac{1}{E_F} \quad (2.8)$$

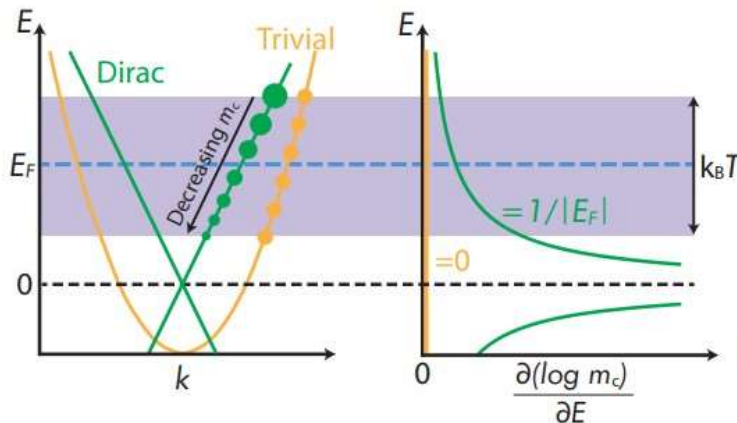
gdje je  $E_F$  Fermijeva energija mjerena od Diracovog čvora te  $v_F$  Fermijeva brzina.

Kako lakše čestice slabije doživljavaju termalno prigušenje od težih čestica, efektivna frekvencija se renormalizira prema lakšim orbitama kako temperatura raste. Taj se efekt ne javlja kod paraboličnih vrpce jer je efektivna ciklotronska masa čestica neovisna o energiji. Međutim, za Fermijevu plohu Diracovog tipa, frekvencija opada s povećanjem temperature jer je efektivna masa manja bliže Diracovom čvoru, kako je prikazano na Slici 2.7 a). Pri povišenim temperaturama gdje je  $2 k_B T$  velik ili usporediv s ciklotronskom energijom,  $T^2$  korekcija za frekvenciju oscilacija je dana s

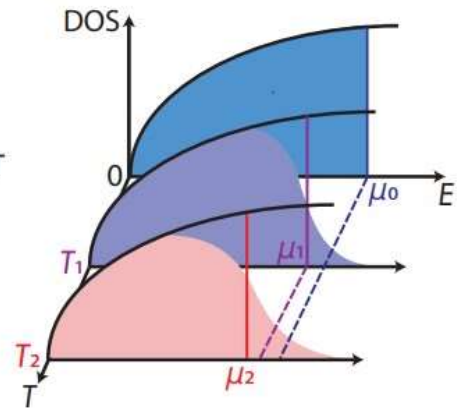
$$F_0 = F - T \frac{F_0}{F} = F^{top} - T \frac{F^{top}}{F} : \frac{2}{4} \frac{k_B T^2}{E} \frac{\log m_c}{E} \quad (2.9)$$

gdje  $\phi$  predstavlja kemijski potencijal, a  $e = 2m_c$  efektivni Bohrov magneton. Topološka korekcija frekvencije oscilacija  $F^{top}$  nestaje za parabolične vrpce, a za linearne je konačna jer vrijedi  $\log m_c = E - 1 E_F$  prema jednadžbi 2.8. Dodatni mehanizam u temperaturnoj

a) Topološki doprinos



b) Sommerfeldov doprinos



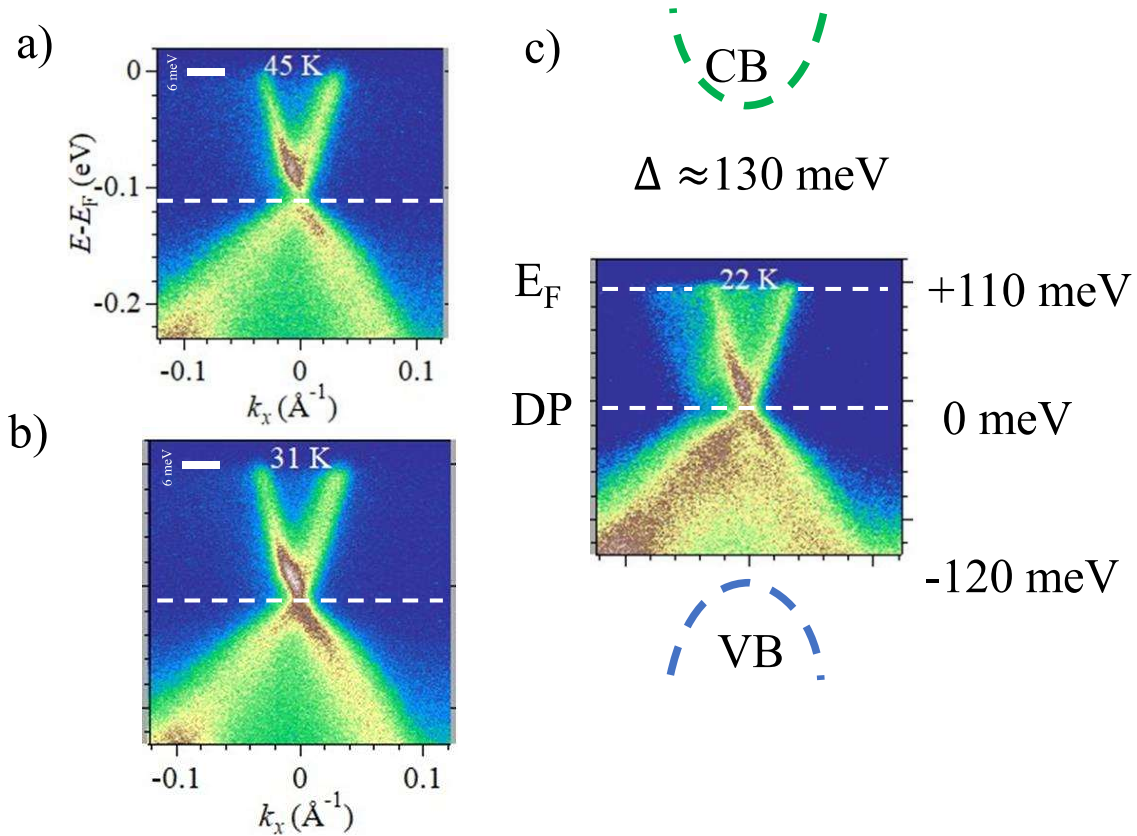
Slika 2.7: Ilustracija topološkog i Sommerfeldovog doprinosa temperaturnoj ovisnosti frekvencije oscilacija. a) Za džep s linearnom disperzijom, derivacija energije u odnosu na ciklotronsku masu,  $\log m_c \sim E$  divergira kada Fermijeva razina doseže Diracov čvor. Približavanjem Diracovom čvoru, Fermijev džep se smanjuje, kao i ciklotronska masa koja teži nuli. Što je manja frekvencija oscilacija, veća je amplituda oscilacija. Nasuprot tome, za džep s paraboličnom disperzijom,  $\log m_c \sim E^2$ . b) Ilustracija Sommerfeldovog doprinosa. Opisuje pomak kemijskog potencijala pri konačnim temperaturama zbog termalnog proširivanja pri fiksnoj gustoći nosioca naboja [97].

ovisnosti frekvencije proizlazi iz temperaturne ovisnosti kemijskog potencijala  $\mu(T)$  pri fiksnoj gustoći čestica, što je dobro poznato u Sommerfeldovoj teoriji metala (Slika 2.7 b)) [98]. Zbroj Sommerfeldove i topološke korekcije izražen je kao:

$$F(T) = F_0 + \frac{k_B T^2}{2F_0 E_F} + O(T^4) \tag{2.10}$$

gdje je  $\beta$  bezdimenzionalni koeficijent, jednak 7.96 kod linearne disperzije. Uvrštavajući vrijednosti  $m_c = 0.11 m_e$  i  $F_0 E_F = 40 \text{ T}$  u izraz 2.10 dobivamo nagib pravca  $5 \cdot 10^{-4} \text{ T/K}^2$  što se razlikuje približno za faktor pet od izmjenenog i prikazanog na Slici 2.6. Vidimo da Sommerfeldova korekcija i korekcija zbog linearne disperzije ne mogu u potpunosti opisati opaženu promjenu. Dodatni (dominantni) doprinos bi mogao doći zbog efekta savijanja vrpce (eng. *band bending effect*). Poznato je iz teorije poluvodiča da na njegovoj granici (površini) dolazi do akumulacije naboja koja savija vrpcu “prema gore” u energiji kad se nakupe elektroni, a “prema dolje” kad se nakupe šupljine. Kako se kod topoloških izolatora relevantna stanja nalaze na površini, ona će biti zahvaćena tim efektom. Odnosno, savijanje vrpce pomiče položaj Diracove





Slika 2.8: Rezultati ARPES-a pri tri temperature na uzorku BST2S. Bijeli pravokutnik od 6 meV označava kolika je očekivana promjena energije koja odgovara maksimalnoj opaženoj promjeni frekvencije. c) Shematski prikaz položaja Diracove točke i Fermijeve energije u odnosu na valentnu i vodljivu vrpcu.

točke u odnosu na Fermijevu energiju koja je definirana stanjima iz unutrašnjosti materijala. Uočeno je da savijanje vrpce kod svježih kalanih uzoraka pomiče Diracovu točku [88], no u našem slučaju takva vremenska evolucija nije uočena jer uzorci nisu mjereni neposredno nakon kalanja, već nakon dužeg perioda stajanja na zraku. U našem je slučaju promjena frekvencije ipak mala (kasnije ćemo vidjeti da ona odgovara promjeni od maksimalno 6 meV) pa bi temperaturno inducirano savijanje vrpce moglo igrati ulogu, pri čemu nam ovakav model daje samo mogućnost kvalitativnog opisa<sup>11</sup>.

Na kraju možemo pogledati i rezultate ARPES mjerenja na Slici 2.8. Mjerenja su napravljena u kolaboraciji s profesorom Akijem Kimurom s Hiroshima University, koristeći energiju

<sup>11</sup>Prije objave rada vezanog uz ovu temu planiramo istražiti doprinos kvadratne zaobljenosti Diracove disperzije, tj. da je disperzija opisana izrazom  $E(k) = v_F k + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$  što bi povećalo efektivnu masu čestica i u konačnici moglo i kvantitativno opisati opaženu promjenu.



izvora od 28 eV. Jasno prikazuju Diracovu točku pri energiji od oko 100 meV ispod Fermijeve energije. Iz ARPES mjerenja ne možemo detektirati opaženu promjenu frekvencije zbog nje-gove “male” osjetljivosti od oko 10 meV. Opaženi pomak u frekvenciji odgovara energiji od oko 6 meV za temperaturu od 45 K (  $\approx 3.88$  meV). Slika 2.8 c) shematski ilustrira našu viziju položaja Diracove točke unutar procijepa. Aktivacijska energija  $E_a \approx 130$  meV određena iz prilagodbe na Arrheniusov zakon u ovom slučaju određuje udaljenost između Fermijeve ener-gije i vodljive vrpce. Smatramo da se zbog primjese kositra formira uska vrpca od nečistoća pozicionirana na Fermijevoj energiji<sup>12</sup>. Kositar (oko 0.2%) je namjerno dodan u smjesu radi stvaranja rezonantnih stanja u energijskom procijepu (eng. *resonant level doping*) te služi da se osigura pozicioniranje Fermijeve razine u procijep. Diracova se točka nalazi 100-110 meV dublje i konačno je udaljena otprilike 120 meV od valentne vrpce. Udaljenost između vodljive i valentne vrpce je stoga 350 meV što je u izvrsnom slaganju s Ref. [99].

<sup>12</sup>Uska vrpca ne bi mogla biti detektirana u ARPES-u.

## 2.4. ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirani monokristali  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeSe}_2$  (BSTS2) i  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  (BST2S) tehnikom kristalizacije iz taljevine. Problem nastajanja mnogih centara nukleacije riješen je uvođenjem snažnijeg temperaturnog gradijenta s pomoću metalnog odvodioaca topline. Difrakcija rendgenskih zraka ne ukazuje na prisustvo neželjenih faza. Uočeno je tipično ponašanje otpornosti u ovisnosti o temperaturi kod oba materijala. Zabilježen je rast otpornosti snižavanjem temperature za koji je zaslužna izolatorska unutrašnjost materijala. Snižavanje temperature povećava vodljivost metalne površine koja na niskim temperaturama dolazi do izražaja (dominira) i rezultira karakterističnim padom otpornosti smanjivanjem temperature. Trend povećanja doprinosa (dominacije) površinskih stanja ostavlja potpis u svim istraženim veličinama. S pomoću Seebeckovog koeficijenta i Halleve otpornosti utvrđeni su dominantni nosioci naboja, šupljine kod BSTS2 te elektroni kod BST2S. Dok u BSTS2 nisu jasno uočene kvantne oscilacije u magnetootporu (potrebno je jače polje), kod BST2S pokazuje snažne kvantne oscilacije te zanimljivu temperaturnu ovisnost frekvencije oscilacija. Potencijalno objašnjenje se pokušalo pronaći u vidu korekcije za linearne disperzije. Navedena korekcija je premala te vjerojatno postoji dodatni efekt koji bi mogao doći od temperaturno induciranog efekta savijanja vrpce. Za uzorak BST2S poznavajući efektivnu masu, može se s pomoću Lifshitz-Kosevich modela odrediti kvantno vrijeme raspršenja  $\tau_q \approx 0.139$  ps što je istog reda veličine kao vrijednost određena iz površinske otpornosti  $\tau_q \approx 0.350$  ps. Važno je napomenuti da  $\tau_q$  i  $\tau_{\text{H}}$  ne mjere u potpunosti iste stvari.  $\tau_q$  mjeri raspršenje koje je izotropno u svim smjerovima, dok je za  $\tau_{\text{H}}$  dominantno povratno raspršenje. Usporedimo li površinsku gustoću nosioca naboja dobivenu iz Halleve otpornosti  $n_{2D} \approx 1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  i iz definicije preko gustoće stanja (izraz 2.6)  $n_{2D} \approx 1.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , ponovno imamo dobro slaganje, što snažno sugerira da je površina dominantan kanal transporta naboja na niskim temperaturama. Da bismo sa sigurnošću utvrdili koliko je zapravo kanal površinske vodljivosti dominantan na niskim temperaturama trebali bismo napraviti eksperiment u kojem sukcesivno stanjujemo uzorak i mjerimo njegovu otpornost. U slučaju dominacije površinskog kanala niskotemperaturna otpornost bi trebala saturirati u neku konačnu vrijednost koja ne ovisi o debljini uzorka. Napravljeni su neki preliminarni eksperimenti gdje se uzorak stanjivao te se dobilo da otpor uzorka na niskim temperaturama saturira s debljinom, no nismo išli do vrlo tankih uzoraka te ne možemo sa sigurnošću tvrditi kako je površinski kanal stvarno dominantan, iako dosadašnji podaci upućuju na to. Konačno, udaljenost Diracove točke

od Fermijeve razine određena je na nekoliko načina (ARPES, kvantne oscilacije te Seebeck koeficijent) koji daju gotovo istu vrijednost od oko 100 meV. Za završetak bih istaknuo zanimljivu opservaciju da Seebeckov koeficijent na niskim temperaturama daje dobre vrijednosti za položaj Fermijeve energije. Za uzorak BST2S to iznosi 100 meV što je u slaganju s našim ARPES-om, dok za uzorak BSTS2 Seebeckov koeficijent daje 49 meV što je u jako dobrom slaganju s ARPES-om objavljenim u Ref. [83]. Ta bi se spoznaja mogla iskoristiti kao metoda karakterizacije promatrane skupine topoloških izolatora ( $\text{Bi}_{1-y}\text{Sb}_y\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ ) za provjeru položaja Fermijeve energije i kvalitete uzoraka bez potrebe korištenja ARPES mjerenja.

### 3. TOPOLOŠKI NODALNI POLUMETAL



Topološki linijski polumetali su materijali u kojima se vodljiva i valenta vrpca dodiruju duž zatvorene krivulje u Brillouinovoj zoni, a ne u diskretnim točkama, što je generalno slučaj kod Diracovih i Weylovih polumetala. Zbog malih gustoća stanja na Fermijevoj energiji, kod Diracovih se materijala predviđa slabije zasjenjenje dugodosežne Coulumbove interakcije nego kod konvencionalnih metala. U kontekstu Diracovih materijala, topološki linijski polumetali imaju izraženiju metalnu prirodu pa je izgledno da će neki od njih razviti zanimljiva uređenja poput supravodljivosti, magnetskog ili nabojnog uređenja [100]. Eksperimentalno potvrđeni materijali koji pripadaju skupini topoloških linijskih polumetala uključuju  $\text{PbTaSe}_2$  [68],  $\text{PtSn}_4$  [101] te sustave oblika  $\text{XSiY}$  ( $\text{X}=\text{Zr}, \text{Hf}$  i  $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) koji su od velikog interesa jer ih odlikuju mnoga distinktna svojstva, ponajviše istraživana u  $\text{ZrSiS}$ -u. Vrpčasta struktura, topologija i svojstva nosioca naboja  $\text{ZrSiS}$ -a istražena su ARPES-om [26, 102–105], kvantnim oscilacijama u magnetootporu [105–112], magnetizaciji [111–113] i Seebeckovom koeficijentu [114] te optičkim mjerenjima [115, 116]. Utvrđeno je da je  $\text{ZrSiS}$  odličan izbor materijala jer se Fermijeva ploha sastoji isključivo od vrpce s linearnom disperzijom koje se protežu kroz veliki energijski raspon [26]. Objavljeno je istraživanje u kojem je inducirana supravodljiva faza pomoću metalnog vrha (eng. *tip-induced superconductivity*) u  $\text{ZrSiS}$ -u uz očuvanje topoloških svojstava, što je interesantna platforma za istraživanje [117]. Potencijalna su platforma za istraživanje korelacijskih efekata u topološkim sustavima [100, 109, 118, 119]. Zbog rasporeda džepova u Fermijevoj površini kod  $\text{XSiY}$ , moguće je i promatranje efekta magnetskog proboja<sup>1</sup> [109, 111].

Topološki linijski polumetali  $\text{HfSiY}$  ( $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) nisu dobili pozornosti poput  $\text{ZrSiY}$ ,

---

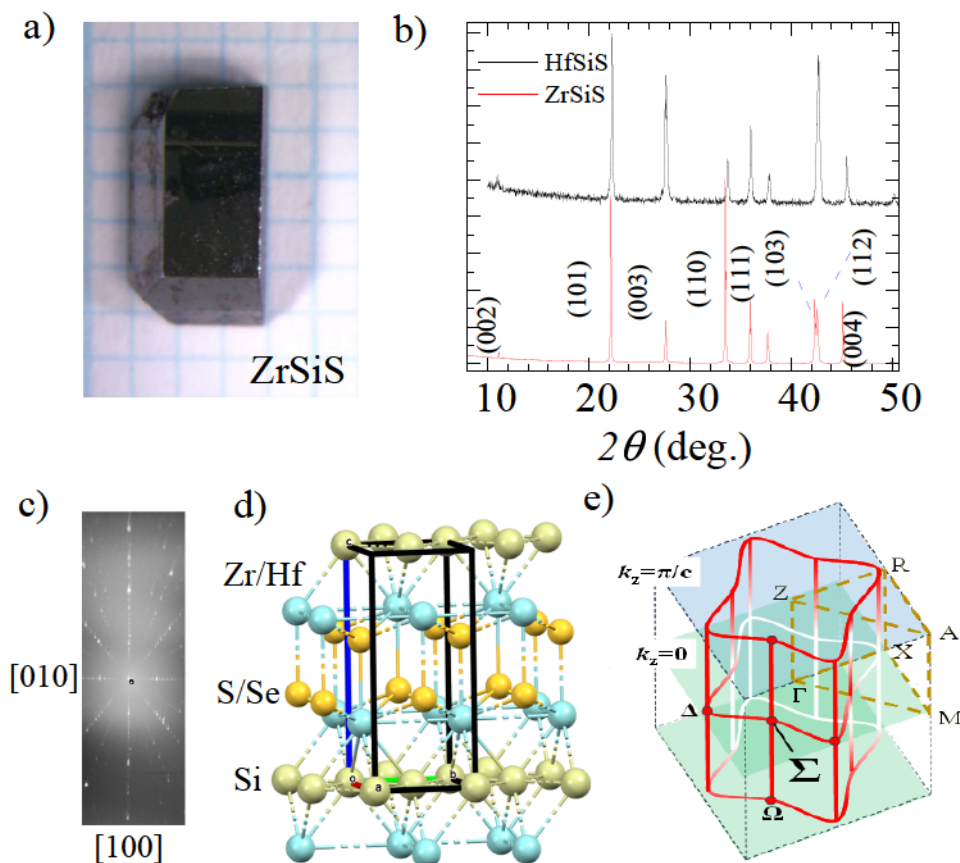
<sup>1</sup>eng. *magnetic breakdown* - Kod jakih magnetskih polja, mogu se pojaviti dodatne visoke frekvencije kvantnih oscilacija koje odgovaraju linearnoj kombinaciji zatvorenih orbita oko susjednih džepova ili čak velikoj orbiti oko cijele Brillouinove zone.

no objavljena su istraživanja Fermijeve plohe HfSiS-a pomoću ARPES-a i kvantnih oscilacija [120–123]. Predstavljaju zanimljiv sustav za istraživanje zbog veće spin-orbit interakcije u prisustvu hafnija. HfSiSe i HfSiTe nisu se pokazali stabilnim spojevima i bili smo neuspješni u nekoliko pokušaja sinteze uobičajenom procedurom za ovu skupinu materijala. Kako su ZrSiS i HfSiS stabilni sustavi, okušali smo se i uspjeli u sintezi sustava  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  za brojne  $y$  između 0 i 1. Efekt većeg i težeg atoma hafnija na mjestu cirkonija u  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  se može promatrati iz perspektive ZrSiS-a u kontekstu uvođenja kemijskog tlaka u kristalnu rešetku. Uvođenje novih vrpca ZrSiS-u sa strane Hf ne predstavlja problem, jer su sve visoke u energiji pa neće dolaziti do izražaja. Izvedena je i uspješna sinteza spojeva ZrSiSe i ZrSiTe. Veći halkogeni elementi u odnosu na ZrSiS dovode do povećanja  $c$  parametra kristalne rešetke, što uz slabo van der Waalsovo vezanje između halkogenih elemenata duž tog smjera rezultira s pločastim kristalima. ZrSiSe je postojan na zraku za razliku od ZrSiTe pa je s njime uvelike lakše rukovati.

Struktura sintetiziranih kristala utvrđena je difrakcijom rendgenskih zraka. Analizirani su džepovi Fermijeve plohe ZrSiS-a i HfSiS-a koji doprinose de Haas-van Alphen oscilacijama s pomoću različitih usmjerenja magnetskog polja paralelnog  $ab$ -ravnini i DFT izračuna. Proučen je utjecaj kemijskog tlaka u  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  i izrađenim je modelom opisan uočeni Lifshitzov prijelaz. Započeto je istraživanje magnetskog proboja na dilucijskim temperaturama u  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$ . Napravljena je usporedba de Haas-van Alphen oscilacija između ZrSiS i ZrSiSe.

### 3.1. SINTEZA

Materijali iz ovog poglavlja sintetizirani su CVT metodom, koristeći jod kao transportno sredstvo. Korišteni su elementi visoke čistoće, svi kupljeni u obliku granula kako bi bili postojaniji nakon otvaranja pakiranja. Sinteza je provedena u dva koraka, predreakcija željenog spoja te rast kristala. U prvom se koraku željeni stehiometrijski omjer elemenata enkapsulira u kvarcu te stavlja u peć koju se zagrijava do temperature od oko 900 C. U ovom se koraku koristila mufozna peć. Unutar takvih peći nema značajnog temperaturnog gradijenta, ali temperatura nije potpuno homogena pa je teško precizno odrediti temperaturu predreakcije, tj. temperaturu na koju je položena kvarcna ampula. Vrijeme predreakcije od pet dana tipično je davalo željene rezultate, a predreakciju smo smatrali završenom kad se ne bi mogli uočiti halogeni elementi karakterističnih boja unutar cjevčice. U ranim smo fazama pomoću difrakcije rendgenskih zraka utvrdili da dobivamo željene materijale, pa je dalje bilo dovoljno prepoznati crnu boju praha  $ZrSiS$ -a i crvenkastu boju praha  $HfSiS$ -a.  $ZrSiSe$  i  $ZrSiTe$  bi uvelike kristalizirali već pri koraku predreakcije, no i oni su podvrgnuti rastu uz jod te su na taj način dobiveni kvalitetniji i veći monokristali. Bitno je sporo podizati temperaturu kod predreakcije ovih spojeva zbog visokog tlaka para kojeg razvijaju korišteni halogeni elementi. Ako se prebrzo postigne visoka temperatura, u kontekstu brzine predreakcije, moguće je pucanje kvarca što momentalno uništava pokušaj sinteze. Korištene kvarcne ampule vanjskog promjera 16 mm i debljine zida od 1 mm aproksimativno mogu podnijeti tri do četiri bara tlaka prije pucanja. Navedeno je veoma bitno i u drugom koraku kod dodavanja joda u cjevčicu. Jod stvara metastabilne spojeve s atomima čineći ih mobilnima unutar cjevčice. Prilikom raspada tih spojeva, formiraju se kristali željenog spoja u dijelu kvarcne cjevčice s adekvatnom temperaturom. Jod će na niskim temperaturama sublimirati te praktički čitavo vrijeme reakcije provesti u plinovitom stanju pa je bitno imati na umu tlak plina. Brzinu predreakcije pospješuje veća reaktivna površina elemenata. Optimalno je koristiti dobro izmiješani, što sitniji prah svih elemenata pa su u tu svrhu granule elemenata smrvljene s pomoću tarionika i tučka. Velik su problem predstavljali iznimno tvrdi Zr i Hf. Pokazali su se tvrdi od ahata od kojeg je izrađeno naše najtvrdje keramičko posuđe, što je onemogućavalo mrvljenje. Korištenje Zr i Hf granula rezultira s vremenski dugom i veoma nespretnom fazom predreakcije koja se mora obavljati u nekoliko ponavljanja, pritom vodeći računa o sačuvanju izreagirale i neizreagirale mase. Prije svakog ponavljanja bi se mrvljenjem trebalo pokušati slomiti ili očistiti površine Zr i Hf kako bi se predreakcija nastavila. Kako je



Slika 3.1: a) Monokristal ZrSiS-a dobiven CVT metodom. b) Difrakcija rendgenskih zraka na prahu dobivenih ZrSiS i HfSiS kristala pokazuje da se radi o izostrukturalnim sustavima. c) Laue difrakcija rendgenskih zraka potvrđuje kvalitetu monokristala. d) Struktura XSiY (X = Zr, Hf; Y= S, Se, Te) sustava. e) Kavez nodalnih linija u Brillouinovoj zoni ZrSiS-a.

samo površina granula Zr i Hf na raspolaganju, efektivno se događa i predreakcija u suvišku ostalih elemenata, što može rezultirati neželjenim spojevima. Pokazalo se krucijalnim stvaranje slitina ZrSi i HfSi pomoću lučne peći kućne izrade, s kojima se moglo baratati. Smrvljeni ZrSi i HfSi su miješani s prahom halogenog elementa kod svakog uspješnog pokušaja. Materijali dobiveni predreakcijom zajedno su s jodom enkapsulirani u kvarc i stavljeni u cijevnu peć s izraženim i kontroliranim temperaturnim gradijentom. Tipično smo koristili 10 mg joda po kubičnom centimetru volumena kvarcne ampule i oko 1 g izreagirane smjese. Korišten je temperaturni gradijent  $950^{\circ}\text{C}$ - $850^{\circ}\text{C}$  na krajevima ampule, a vrijeme rasta je oko 20 dana. Uspješno su dobiveni monokristali željenih spojeva na hladnijem kraju cjevčice. Slika 3.1 a) prikazuje monokristal ZrSiS-a. Struktura dobivenih kristala ZrSiS-a i HfSiS-a utvrđena je difrakcijom rendgenskih zraka (Slika 3.1 b)). Laue difrakcija rendgenskih zraka (Slika 3.1 c)) potvrđuje da se radi o monokristalu.

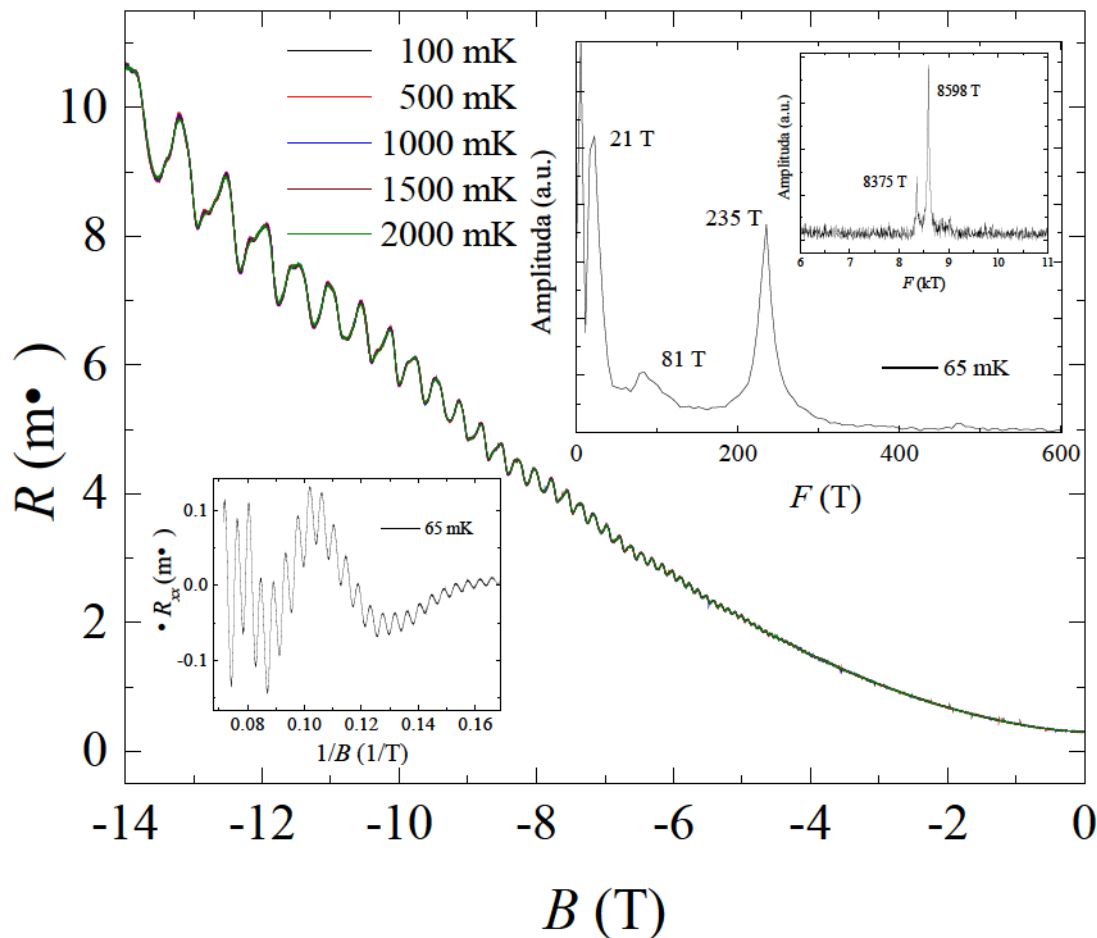
## 3.2. ZRSIS

ZrSiS je prvi primjer Diracovog materijala koji se sastoji od jeftinih, netoksičnih, široko zastupljenih elemenata. Stabilan je u vodi i na zraku te je jednostavan za proizvesti. Kristalizira u tetragonskoj rešetci prostorne grupe<sup>2</sup>  $P4/nmm$ . Kristalna se struktura može opisati kao peterosloj -S-Zr-Si-Zr-S-, gdje je svaki sloj složen oko kvadratne Si mreže (Slika 3.1 d)). Atom silicija povezan je s 4 atoma cirkonija u tetraedarskoj koordinaciji, a atomi sumpora se nalaze na rubovima peterosloja, slabo povezani sa susjednim peteroslojevima van der Waalsovima. Slaba povezanost između slojeva rezultira s lakim kalanjem duž (001) ravnine. Elektronska konfiguracija cirkonija ( $[Kr]4d^25s^2$ ) u kubičnoj koordinaciji i sumpora ( $[Ne]3s^23p^4$ ) u tetraedalnoj koordinaciji implicira disbalans između valentnih elektrona i koordinacijskog broja, što uvelike sugerira Zr-d i S-p hibridizaciju metalne prirode, u skladu s izračunatom vrpčastom strukturom Diracovog polumetala [26, 108, 124]. Prisutne su dvije nesimorfne simetrije u kristalnoj strukturi, klizna zrcalna simetrija (eng. *glide mirror plane*) i dvije vijčane simetrije oko osi  $C_{2x}(C_{2y})$  (eng. *screw axis*). Zbog svoje strukture vrpce idealan je sustav za proučavanje fizike Diracovih elektrona. DFT izračuni pokazuju da su sve vrpce oko Fermijeve energije Diracovog tipa, što znači da neće biti doprinosa elektrona s uobičajenim paraboličnim disperzijama [26]. U ZrSiS-u se nalaze dvije vrste nodalnih linija. Linije topološki zaštićene nesimorfnom simetrijom nalaze se oko 1 eV ispod Fermijeve energije i neće dolaziti do izražaja u prikazanim eksperimentima. Druga vrsta nodalnih linija nalazi se blizu Fermijeve energije i tvori kavez u Brillouinovoj zoni (Slika 3.1 e)). One nisu topološki zaštićene pa uslijed spin-orbit vezanja imaju otvoren procjep od 10–20 meV. Također, imaju širi energijski raspon linearne disperzije (do 2 eV) od mnogih poznatih Diracovih/Weylovih materijala [26]. Magnetotransport, uz prisutne kvantne oscilacije, izvrsna je eksperimentalna tehnika za ispitivanje Fermijeve plohe u topološkim materijalima. Relativistička narav Diracovih fermiona dovodi do visoke mobilnosti i male efektivne mase nosioca naboja, pa su oscilacije izražene i vidljive od malih polja. Dodatno, Landauovi nivoi su kod Diracovih materijala neekvidistantni na način da se udaljavaju međusobno s korijenom nametnutog polja, što se koristi kao svojevrsan dokaz prisutnosti Diracovih fermiona. Niska efektivna masa nosioca naboja, kao i visoka mobilnost u ZrSiS-u utvrđena je Shubnikov-de Haas oscilacijama od strane nekoliko autora [105, 107–109].

Započeto je istraživanje magnetskog proboga za uzorke  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  na dilucijskim tem-

<sup>2</sup>Izostrukturalno spoju PbFCl, po kojem se struktura često naziva.



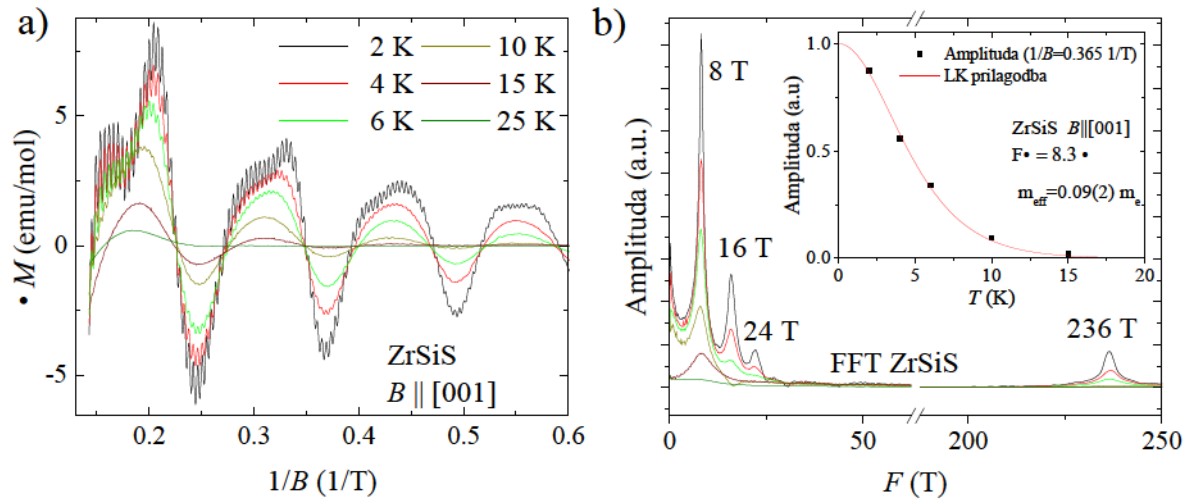


Slika 3.2: Shubnikov-de Haas oscilacije u monokristalu ZrSiS-a. Magnetooppor je mjereno do polja od 14 T paralelnog  $c$  osi, na temperaturama ispod 2 K u dilucijskom kriostatu. Ne vidi se gotovo nikakva razlika između 100 mK i 2 K što se i očekuje za male efektivne mase nosioca naboja. Umetci prikazuju oscilacije u ovisnosti o inverzu magnetskog polja za mjerenje napravljeno pri 65 mK i pripadajuće Fourierove transformate. Prikazani su doprinosi nekoliko frekvencija, uključujući frekvencije veće od 8 kT koje su posljedica magnetskog proboja.

peraturama u suradnji s grupom s AGH University of Science and Technology iz Krakova. Pripremljeni su tanki ( $<100 \mu\text{m}$ ) uzorci desetak kompozicija  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  generalno submili-metarske dužine te su s pomoću *wire bondera* postavljeni kontakti za mjerenje magnetotransporta tehnikom četiri kontakta. S obzirom na to da se radi o metaličnim uzorcima, na niskim se temperaturama očekuje slab signal (mali otpor uzorka) pa uzorci moraju biti veoma tankog presjeka kako bi imali dovoljno dobar signal pri 100 mK. Također, postavljeni kontakti trebaju imati prihvatljivi otpor (oko 1 Ohm) kako ne bi doprinosili zagrijavanju sustava i poremetili temperaturnu stabilnost na dilucijskim temperaturama. Radi se o veoma delikatnom eksperimentu u

kojem uzorci izvrsne geometrije moraju biti precizno postavljeni u magnetsko polje kako bi se izolirali doprinosi Fermijeve plohe u određenom kristalnom smjeru. Kontaktiranje korištenjem *wire bonding* metode se pokazalo kao najboljom tehnikom za stavljanje kontakata na uzorak u vidu malog otpora, ali je vrlo teško izbjeći pucanje uzoraka debljine manje od 100  $\mu$ m. Slika 3.2 prikazuje mjereni magnetootpor u uzorku ZrSiS-a na temperaturama ispod 2 K. Magnetsko polje je usmjereno paralelno kristalografskoj  $c$  osi, dok je struja puštana u smjeru [100]. Magnetootpor je mjereno u smjeru struje te raste s poljem, uz prisutne izražene kvantne oscilacije koje se pojavljuju od 3 T. Magnetootpor pri 2 K i 14 T iznosi približno 3350%. Umeci na Slici 3.2 prikazuju Shubnikov-de Haas oscilacije u ZrSiS-u na 65 mK u ovisnosti o inverziji magnetskog polja. Iz odgovarajućeg Fourierovog transformata se mogu razlučiti tri bitna doprinosa u vidu frekvencija od 21 T, 81 T i 235 T. One se mogu povezati s fermionskim džepovima Fermijeve plohe. Prisutne su i frekvencije veće od 8 kT koje odgovaraju magnetskom proboju. Magnetski proboj je efekt koji nam postaje dostupan za istraživanje na niskim temperaturama i pri jakim magnetskim poljima. Fermioni u takvim uvjetima mogu imati orbite koje se protežu kroz nekoliko džepova u Fermijevoj plohi što nam može dati informacije o njihovim položajima i oblicima. Moguće su i orbite koje okružuju cijelu Brillouinovu zonu. Detaljnija analiza magnetskog proboja bit će dana krajem poglavlja na primjeru  $Zr_{0.95}Hf_{0.05}SiS$  kod kojeg su za sada dobiveni najbolji rezultati. Treba napomenuti da je efekt magnetskog proboja vrlo slab i teško se detektira, jer se ipak ovdje radi o tuneliranju elektrona između susjednih orbita (džepova) koje je potpomognuto perturbacijom magnetskim poljem, stoga nije ni za očekivati da će svaki uzorak dati dobar signal. Štoviše, magnetootpor kao najčešća tehnika za detekciju kvantnih oscilacija, nije i najosjetljivija tehnika za njihovo promatranje.

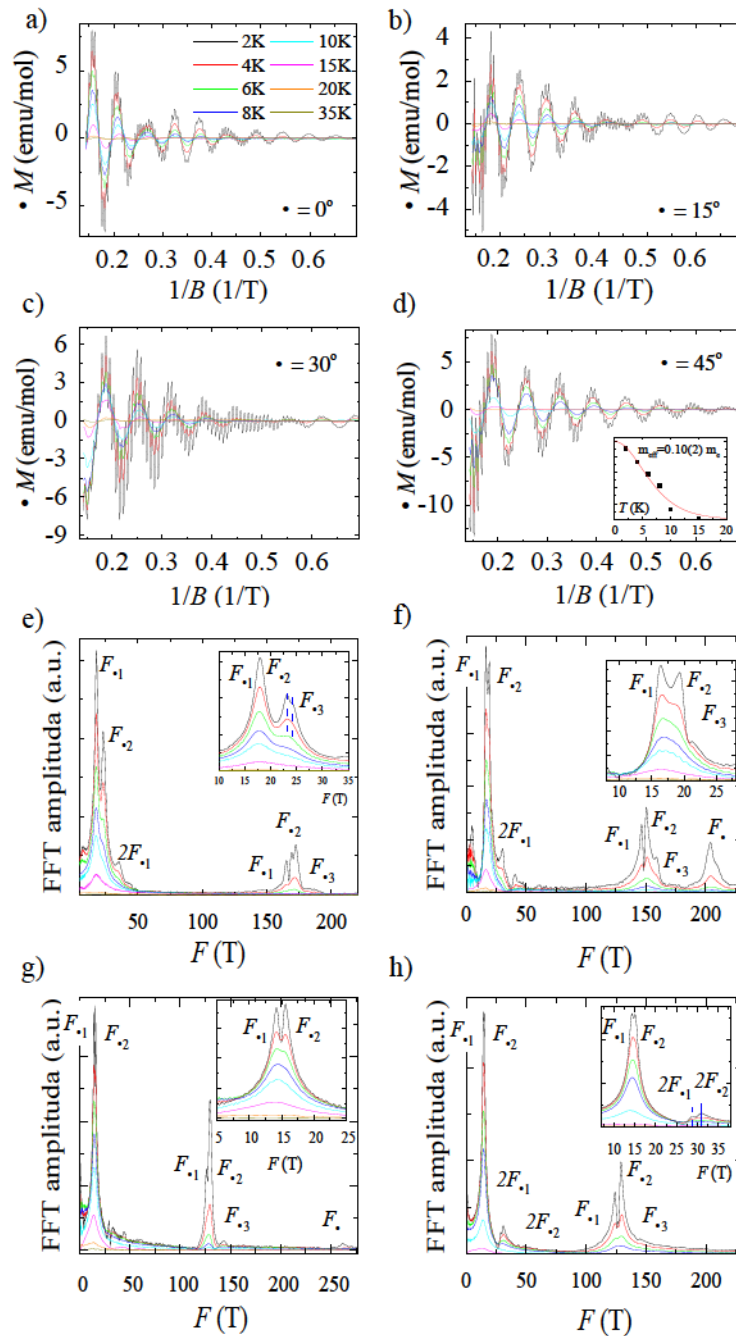
Transport naboja u metalima određen je dostupnim stanjima kod raspršenja. Vjerojatnost raspršenja ovisi o broju dostupnih stanja, a ono oscilira zajedno s oscilacijom gustoće stanja oko Fermijeve energije te uzrokuje Shubnikov-de Haas oscilacije u magnetootporu. One se mogu dodatno zakomplicirati kod materijala s niskom dimenzionalnošću, s raspršenjima nametnutim od rešetke ili nečistoća te raspršenjima između i unutar Landauovih nivoa pa se Lifshitz-Kosevich model ne može jednostavno primijeniti [38, 125, 126]. Zato je istraživanje de Haas-van Alphen oscilacija zahvalnija eksperimentalna metoda. Kod njih se uvijek može dobro primijeniti Lifshitz-Kosevich model jer oscilacijski mehanizam dolazi direktno od slobodne energije nosioca naboja pa daje bolji uvid u Fermijevu plohu. Pogotovo za materijale kod kojih Fermijeva površina nije isključivo 3D, kao što je situacija kod ZrSiS-a [18]. Mjerenje magnetizacije



Slika 3.3: a) De Haas-van Alphen oscilacije u monokristalu ZrSiS-a za magnetsko polje usmjereno duž  $z$  kristalne osi. b) Fourierov transformat prikazuje frekvencije 8 T s izraženim harmonicima pri 16 T i 24 T te frekvenciju od 236 T. Efektivna masa nosioca naboja iznosi  $m_{eff} = 0.09(2)m_e$  (umetak).

je izvedeno s pomoću Quantum Design MPMS3 (SQUID-VSM) u poljima do 7 T. Monokristalni uzorci su postavljeni na kvarcni štap s minimalnim pozadinskim doprinosom. Izotermalne magnetizacijske krivulje  $B||z$  za ZrSiS prikazane su na Slici 1.2 b) u uvodnom dijelu. Primjećuju se jasno izražene de Haas-van Alphen oscilacije na paramagnetskoj pozadini, uz prisutno snažno Zeemanovo cijepanje. Slika 3.3 a) dobivena je oduzimanjem paramagnetske pozadine i prikazivanjem u ovisnosti o inverzu nametnutog polja. Fourierov transformat tog seta podataka (Slika 3.3 b)) pokazuje da se oscilacije sastoje od frekvencije 8 T s izraženim harmonicima pri 16 T i 24 T te frekvencije od 236 T. U ovom se slučaju može jednostavno odrediti efektivna masa nosioca naboja iz podataka različitih temperatura prilagodbom na faktor  $A_T$  iz Lifshitz-Kosevich modela 1.26. Navedeno je prikazano na umetku Slike 3.3 b). Određena je vrijednost efektivne mase  $m_{eff} = 0.09(2)m_e$ . Frekvencije oscilacija utvrđene iz mjerenih vrijednosti za ZrSiS  $B||z$  izvrsno se slažu s objavljenim istraživanjem slične naravi [112].

Napravljena je analiza de Haas-van Alphen oscilacija za polje paralelno  $ab$ -ravnini i potkrijepljena je DFT izračunom Fermijeve plohe. Slika 3.4 prikazuje de Haas-van Alphen oscilacije monokristala ZrSiS-a za nekoliko usmjerenja  $\phi$  polja u  $ab$ -ravnini pri raznim temperaturama. U svim su smjerovima  $\phi$  izražene oscilacije koje se sastoje od nekoliko doprinosa. Oscilacije se pojavljuju već pri 1 T što je pokazatelj niske efektivne mase i visoke kvalitete uzorka. Izvođenjem mjerenja za različita usmjerenja magnetskog polja možemo doći do informacija o obliku



Slika 3.4: a)-d) Temperaturna ovisnost de Haas-van Alphen oscilacija u  $ZrSiS$ -u za četiri usmjerenja magnetskog polja ( $\phi = 0, 15, 30, 45^\circ$ ) u  $ab$ -ravnini. Oscilacije su izražene za sva usmjerenja polja i mogu se prepoznati brojne frekvencije.  $\phi = 0^\circ$  odgovara  $[100]$  (ili  $[010]$ ), dok  $\phi = 45^\circ$  odgovara  $[110]$  smjeru. e)-h) Odgovarajući FFT dijagrami oscilacija u  $ab$ -ravnini. Frekvencije se mogu odvojiti u dvije grupe. Grupa nižih frekvencija sastoji se od dvije frekvencije,  $F_{\gamma 1}$  i  $F_{\gamma 2}$ , te se promjena s  $\phi$  može lijepo promatrati. Izraženi su i prvi harmonici  $2F_{\gamma 1}$  i  $2F_{\gamma 2}$ . Za  $\phi = 45^\circ$  se  $F_{\gamma 1}$  i  $F_{\gamma 2}$  naizgled preklapaju.

džepova fermiona koji doprinose magnetizaciji. Analiza Fourierovim transformatom daje informaciju o spektru frekvencija oscilacija koje se ugrubo mogu podijeliti u dvije grupe. Niskofrekventnoj grupi pripadaju vrhovi  $F_1$  i  $F_2$  s harmonicima  $2F_1$  i  $2F_2$ . Visokofrekventnoj grupi pripadaju vrhovi  $F_1$ ,  $F_2$  i  $F_3$ . Javlja se i  $F$  za određene kutove. Kod niskofrekventne grupe se može proučavati kutna evolucija vrhova.  $F_1$  i  $F_2$  su razdvojeni za  $\theta = 0^\circ$ , dok se za  $\theta = 45^\circ$  spajaju u jedan vrh, što uz prisutne simetrije rešetke upućuje da potječu od istog dijela Fermijeve plohe. Visokofrekventni vrhovi se također mijenjaju s  $\theta$  i pokazat će se dobro slaganje s DFT izračunima u uspoređenim točkama. Njihovu je evoluciju teže promatrati zbog male međusobne udaljenosti te smo u toj analizi bili neuspješni. Procijenjene su efektivne mase nosioca naboja prilagodbom na Lifshitz-Kosevich model. Slika 3.4 d) prikazuje slučaj  $\theta = 45^\circ$  za koji je određena efektivna masa  $m_{eff} = 0.102 m_e$ . Zbog male se efektivne mase oscilacije mogu uočiti i pri temperaturi od 35 K.

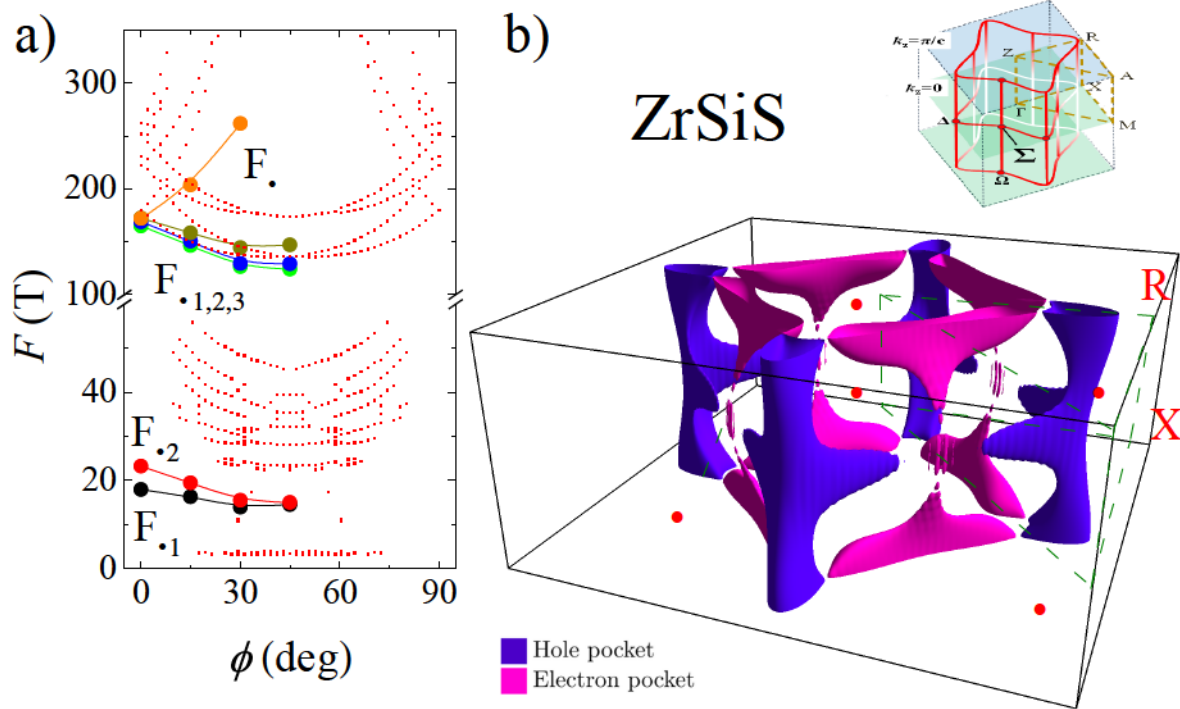
	$F_1$ (T)	$F_2$ (T)	$F_1$ (T)	$F_2$ (T)	$F_3$ (T)	$F$ (T)
0	17.8	23.2	165	169	172	-
15	16.3	19.4	147	151	159	204
30	14	15.5	126	130	144	262
45	14.5	15	124	129	-	-

Tablica 3.1: Frekvencije de Haas-van Alphen oscilacija u ZrSiS za četiri usmjerenja magnetskog polja u  $ab$ -ravnini.

Napravljeni su DFT izračuni kako bi potkrijepili eksperimentalne podatke dodatnim informacijama. Fermijeva ploha, skup setova  $(k_x, k_y, k_z)$  za koje vrijedi  $E(k_x, k_y, k_z) = E_F$ , izračunata je algoritmom ugrađenim u *Quantum Espresso* (podrutina *fermi.x*) [127]. Korištena je Monkhorst-Packova rešetka od  $92 \times 92 \times 40$  k-točaka i PBEsol funkcional [128] koji je varijanta široko korištenog PBE GGA funkcionala [129] namjenjenog za točno reproduciranje parametara rešetke u kristalima. Dobivene vrijednosti parametara rešetke prikazane su u Tablici 3.2. Dobivena datoteka sa skupom setova  $(k_x, k_y, k_z)$  u odgovarajućem formatu je zatim učitana u *FermiSurfer* kako bi se vizualizirala Fermijeva ploha [130]. Površine presjeka likova koje te točke formiraju s ravninama okomitim na magnetsko polje, odnosno frekvencije de Haas-van Alphen oscilacija, dobivene su u SKAEF-u (*Supercell K-space Extremal Area Finder*) [131].

Slika 3.5 prikazuje rezultate DFT izračuna za ZrSiS. Napravljena je usporedba eksperimentalno dobivenih frekvencija i DFT izračuna za razne  $\theta$  u  $ab$ -ravnini (Slika 3.5 a)). Eksperi-





Slika 3.5: Usporedba eksperimentalno dobivenih frekvencija i DFT izračuna za razne  $\phi$  u  $ab$ -ravnini. Uočljivo je dobro slaganje za  $F_{\delta}$  i  $F_{\epsilon}$ , dok za  $F_{\gamma 1}$  i  $F_{\gamma 2}$  možemo prepoznati slaganje u trendu. b) Izračunati oblik Fermijeve plohe ZrSiS-a. Elektronski džepovi označeni su rožom bojom, dok su šupljinski plavi.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a/c$
Exp ZrSiS	3.544	8.055	0.440
DFT ZrSiS	3.519	8.029	0.438
Exp HfSiS	3.498	7.929	0.441
DFT HfSiS	3.520	8.000	0.440

Tablica 3.2: Tablica 2.1: Usporedba eksperimentalnih and DFT parametara ćelije za ZrSiS i HfSiS [132].

mentalno dobivene frekvencije  $F_{\delta 1}$ ,  $F_{\delta 2}$  i  $F_{\delta 3}$  slažu se s napravljenim izračunima. Frekvencija  $F_{\epsilon}$  pokazuje visoku disperziju i može se povezati s izduženim elektronskim džepom na rubu Brillouinove zone ( $k_z = \pm\pi/2c$  ravnina), kao i  $F_{\delta 1}$ ,  $F_{\delta 2}$  i  $F_{\delta 3}$ . Uočene niže frekvencije se kvalitativno slažu s DFT izračunima, no teško im je procijeniti podrijetlo. Niže frekvencije odgovaraju manjim džepovima, koji bi u DFT izračunu bili opisani s malim brojem točaka, što

ih čini nepouzdanim. Odstupanje se generalno može pripisati manjkavosti DFT-a kod simultanog korištenja dodataka za spin-orbit interakciju i van der Waalsovo vezanje koji su prisutni u ZrSiS-u. Također, mala razlika između teorijske Fermijeve energije korištene u računu i eksperimentalne može rezultirati relativno velikim razlikama u obliku i veličini džepova. Slika 3.5 b) prikazuje vizualiziranu izračunatu Fermijevu plohu ZrSiS-a. Formirana je oko kaveza nodalnih linija, a različite boje predstavljaju džepove elektrona i šupljina. Vidljivo je da džepovi šupljina tvore otvorene orbite u  $z$  smjeru, dok su džepovi elektrona s rubova Brillouinove zone slabije povezani.

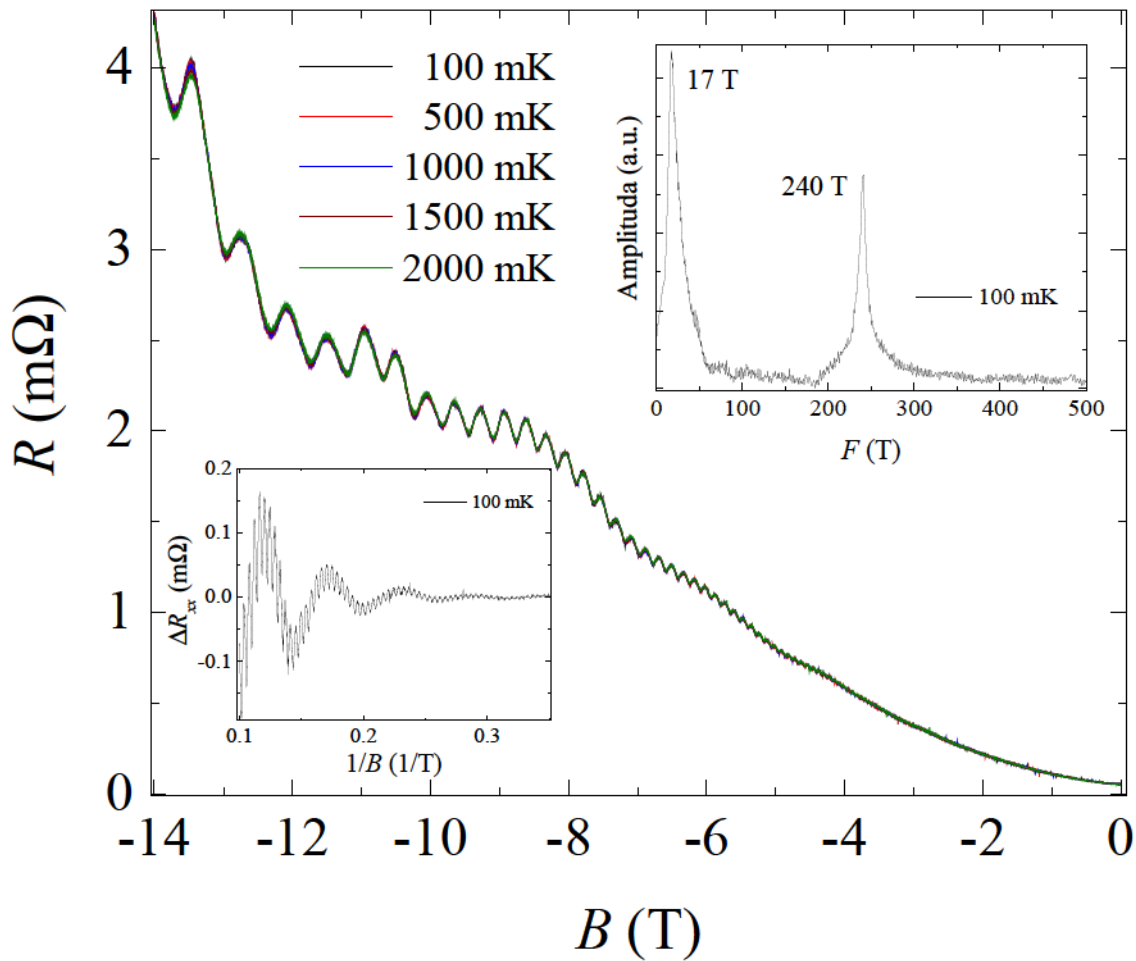
### 3.3. HfSiS

Monokristali HfSiS-a dobiveni su CVT metodom koristeći jod kao transportno sredstvo. Sinteza generalno rezultira manjim kristalima nego ZrSiS i ZrSiSe. Postojani su na zraku i jednostavni za baratanje. Poput preostalih  $XSiY$  ( $X = Zr, Hf$ ;  $Y = S, Si, Se$ ) materijala kristalizira u PbFCI strukturi (tetragonska prostorna grupa  $P4/nmm$ ) gdje su dva sloja Hf i S smješteni između Si kvadratne mreže koja se proteže u  $ab$ -ravnini (Slika 3.1 a)). Slojevi su povezani preko sumpora slabim van der Waalovim vezama, što omogućava lako kalanje duž (001) ravnine. Kao i u ZrSiS-u, prisutne su dvije nesimorfne simetrije u slojevitoj kristalnoj strukturi, klizna zrcalna simetrija i dvije vijčane simetrije oko osi  $C_{2x}(C_{2y})$ , što daje iste temelje formiranju zaštićenih nodalnih linija pozicioniranih na oko 2 eV ispod Fermijeve energije, dok nodalne linije zaštićene  $C_{4v}$  simetrijom (locirane blizu Fermijeve energije) i ovdje tvore kavez u Brillouinovoj zoni. Bitna je razlika što će otvoreni procijep na potonjoj nodalnoj liniji biti veći zbog jačeg spin-orbit vezanja u prisustvu hafnija. U literaturi se mogu pronaći istraživanja kvantnih oscilacija u magnetizaciji [120, 123] i otpornosti [123, 133], istraživanja ARPES-om [121, 122] te istraživanja STS-om i STM-om [134]. Istraživanje ARPES-om uočilo je kvazi 2D elemente Fermijeve plohe i površinska stanja u kutu Brillouinove zone, kod kojih dolazi do Rashba dijeljenja i renormalizacije efektivne mase u vrpci zbog mnogočestične interakcije [121]. U istraživanjima kvantnih oscilacija pri poljima do 31 T uočen je magnetski proboj [120, 133]. Izračunati procijep između džepova u Z-R-A ravnini visoke simetrije 2-3 puta veći nego kod ZrSiS-a, što čini magnetski proboj dostupnim pri višim poljima nego kod ZrSiS-a [116, 133].

Slika 3.6 prikazuje kvantne oscilacije u otpornosti za monokristal HfSiS-a. Mjerenje je napravljeno u polju do 14 T na temperaturama od 100 mK do 2 K uz struju puštanu u [100] smjeru. HfSiS ima pozitivan magnetootpor od približno 7600% pri 14 T na prikazanim temperaturama. Shubnikov-de Haas oscilacije dolaze do izražaja već pri poljima od 4 T. Lijeve umetak na Slici 3.6 prikazuje Shubnikov-de Haas oscilacije u ovisnosti o inverzu magnetskog polja pri temperaturi od 100 mK. Fourierov transform prikazan na drugom umetku pokazuje dvije izražene frekvencije, od 17 T i 240 T. Nisu uočeni vrhovi na visokim frekvencijama koji bi predstavljali magnetski proboj, kao što smo imali priliku vidjeti kod ZrSiS-a. Zbog veće udaljenosti između džepova, potrebna su jača magnetska polja.

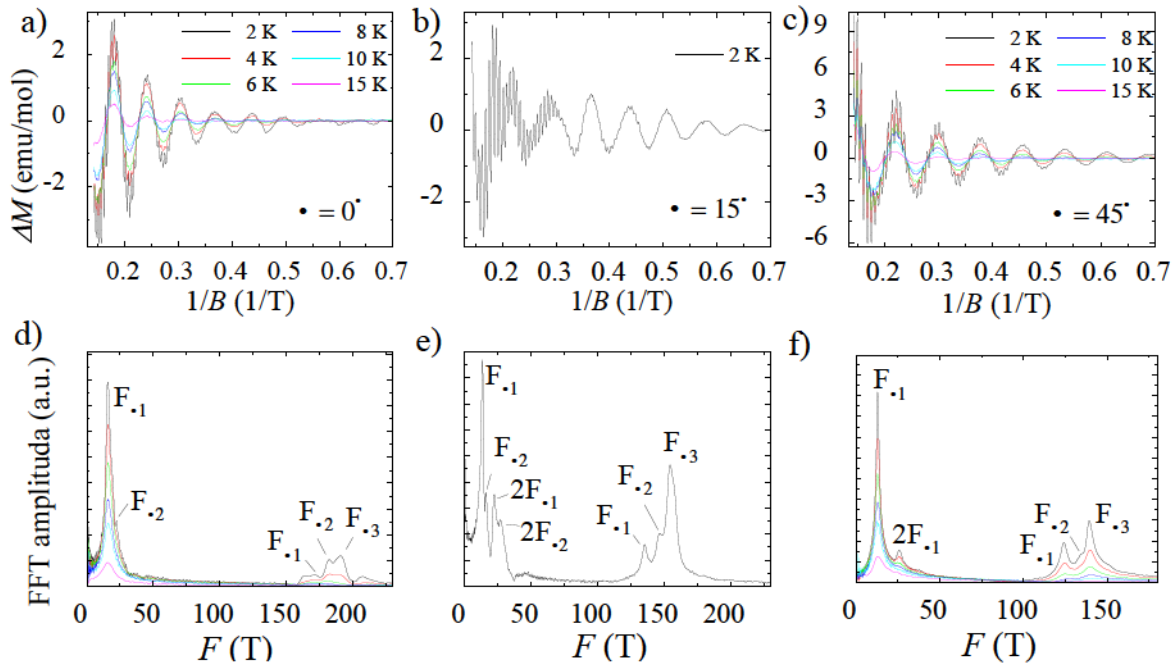
Slika 1.2 b) iz uvodnog dijela prikazuje mjerenu magnetizaciju monokristala HfSiS-a za polje usmjereno paralelno  $z$  osi. Vidljive su jasno izražene kvantne oscilacije na dijamagnetskoj



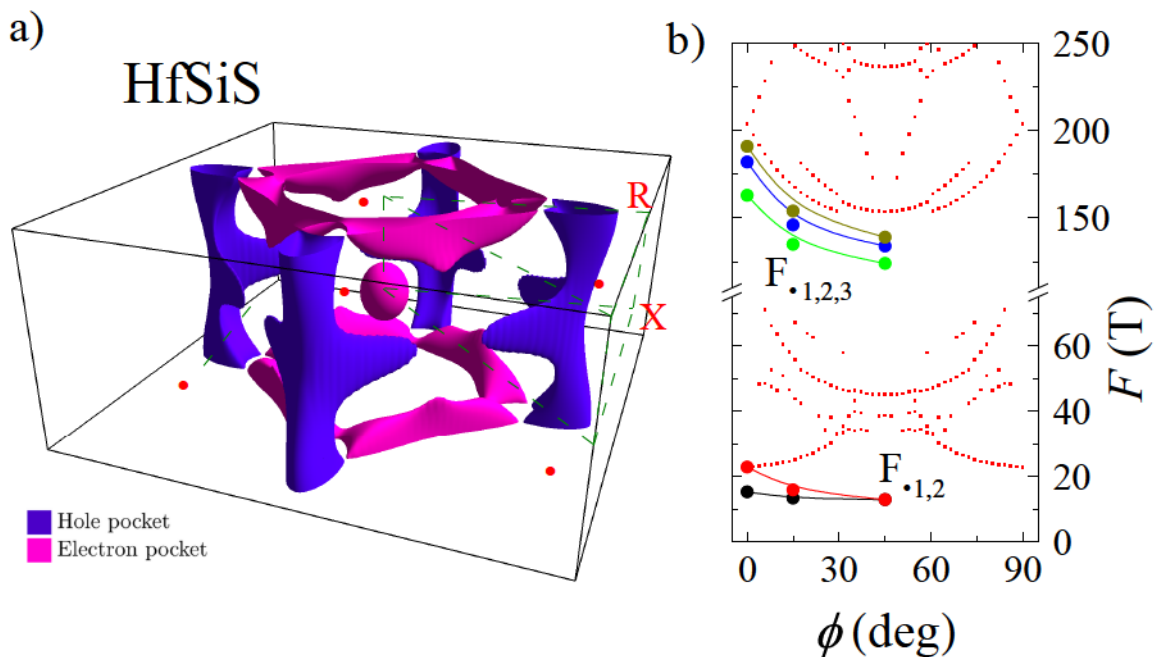


Slika 3.6: Slika prikazuje Shubnikov-de Haas oscilacije u magnetootporu monokristala HfSiS-a za magnetsko polje usmjereno duž [001] smjera i struju u [100] smjeru. Krivulje na mjerenim temperaturama od 100 mK do 2 K se preklapaju zbog male efektivne mase nosilaca naboja. Umeci prikazuju oscilacije pri 100 mK u ovisnosti o inverzu polja i odgovarajući FFT s kojeg se iščitavaju frekvencije od 17 T i 240 T. Nije uočen potpis magnetskog proboja.

pozadini. Izmjerene vrijednosti u skladu su s objavljenim istraživanjima [133]. Po uzoru na ZrSiS, napravljena su mjerenja magnetizacije pomoću SQUID-VSM-a pri raznim temperaturama i za tri usmjerenja magnetskog polja paralelna  $ab$ -ravnini. Obradeni su rezultati prikazani na Slici 3.7. Može se uočiti sličnost s oscilacijama u ZrSiS-u. Javljaju se dvije grupe frekvencija, vidljive već od 1 T. Niža skupina frekvencija pokazuje isto ponašanje kao kod ZrSiS-a. Za  $\phi = 0^\circ$ , vrhovi  $F_{\gamma 1}$  i  $F_{\gamma 2}$  su razdvojeni. Približavaju se i sele prema nižim frekvencijama porastom  $\phi$  i konačno spajaju u jedan vrh za  $\phi = 45^\circ$ . Efektivna masa se može precizno odrediti za  $\phi = 45^\circ$  zbog jednostavnog izoliranja doprinosa oscilacijama usamljenog vrha. Usporediva je



Slika 3.7: a)-c) Temperaturna ovisnost de Haas-van Alphen oscilacija u HfSiS-u za tri različita smjera magnetskog polja  $\phi$  u  $ab$ -ravnini. Oscilacije su izražene i vidljive od malih polja. d)-f) Odgovarajuće FFT slike. Primjećujemo dvije grupe frekvencija.



Slika 3.8: a) Izračunati oblik Fermijeve plohe HfSiS-a. Elektronski džepovi označeni su rožom bojom, dok su šupljinski plavi. b) Usporedba eksperimentalno dobivenih frekvencija i DFT izračuna za razne  $\phi$  u  $ab$ -ravnini. Uočljivo je slaganje u trendu za  $F_\delta$  i  $F_\gamma$ .

	$F_1$ (T)	$F_2$ (T)	$F_1$ (T)	$F_2$ (T)	$F_3$ (T)
0	15.7	22.8	164	182	191
15	13.2	15.9	135	147	154
45	12.8	-	124	134	140

Tablica 3.3: Frekvencije de Haas-van Alphen oscilacija u HfSiS-u za tri usmjerenja magnetskog polja u  $ab$ -ravnini.

s masom kod ZrSiS i iznosi  $m_{eff} = 0.081 m_e$ . Visokofrekventna se grupa sastoji od nekoliko bliskih frekvencija što otežava daljnju analizu. Sličnog su karaktera onima u ZrSiS-u i kreću se prema nižim vrijednostima porastom  $\theta$ .

Napravljeni su DFT izračuni kako bi potkrijepili eksperimentalne podatke. Slika 3.8 a) prikazuje izračunatu Fermijevu plohu u HfSiS-u. Sastoji se od elektronskih i šupljinskih džepova formiranih oko kaveza nodalnih linija. Šupljinski džepovi tvore otvorene orbitale u  $k_z$  smjeru, dok kod elektronskih izostaje povezanost u  $k_z$  točki kakvu smo imali prilike vidjeti u ZrSiS-u. Pojavljuje se elektronski džep u  $k_z$ . Napravljena je usporedba kutne ovisnosti izračunatih i izmjerenih frekvencija (Slika 3.8 b)) te se može prepoznati slaganje u trendu za  $F_1$  i  $F_2$  grupe frekvencija. DFT izračuni generalno daju dobar oblik Fermijeve plohe. Uzroci neslaganja leže u tome što su mali elementi plohe odgovorni za uočene kvantne oscilacije, a kod složene Fermijeve plohe, njihov oblik uvelike ovisi o položaju Fermijeve energije. Čak i mala razlika između teorijske Fermijeve energije korištene u izračunima od eksperimentalne može rezultirati bitnim promjenama džepova.

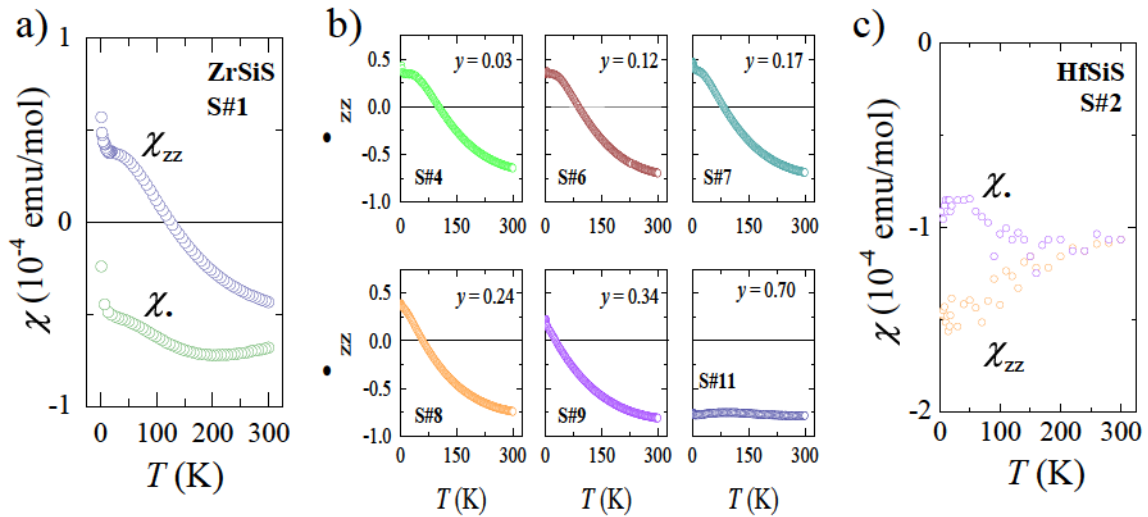
### 3.4. $ZR_{1-y}HF_ySIS$

Objavljeno istraživanje  $ZrSiS$ -a pod visokim tlakom upućuje na mogućnost topološkog faznog prijelaza [135]. Zbog promjene u fazi frekvencije  $F_1$  kvantnih oscilacija, autori pretpostavljaju da do prijelaza dolazi pri tlaku od 0.5 GPa. Autori drugog istraživanja proglašavaju topološki fazni prijelaz pri tlaku od oko 7 GPa, s prijelazom uočnim u frekvenciji  $F_1$  kvantnih oscilacija [136]<sup>3</sup>. U navedenim je istraživanjima korišten hidrostatski tlak, dok smo mi odlučili uvesti kemijski tlak supstitucijom atoma cirkonija većim i težim hafnijem te je uočeno drugačije kvalitativno ponašanje kvantnih oscilacija. Uspjeli smo sintetizirati prve čvrste otopine  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  sustava za desetak različitih  $y$ . Tehnika sinteze  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  je CVT od polikristalne mješavine  $ZrSiS$  i  $HfSiS$  prahova u željenim stehiometrijskim omjerima s jodom kao transportnim sredstvom. Dobiveni su monokristali prizmatičnog oblika od nekoliko  $mm^3$  i mase 20-30 mg. Homogenost i koncentracija dopiranih Hf atoma je utvrđena s pomoću EPMA (eng. *electron probe micro analysis*) i difrakcijom rendgenskih zraka. Difrakcija rendgenskih zraka pokazuje pomak (002) vrha s povećanjem koncentracije Hf bez tragova segregacije faza što je indikator homogene Zr-Hf čvrste otopine. Nije uočeno izraženo proširenje linija, dok prisustvo kvantnih oscilacija u napravljenim eksperimentima sugerira da uvedena supstitucija nije značajno utjecala na nered u strukturi<sup>4</sup>. Valja napomenuti kako su dodatne vrpce koje hafnij unosi u sustav daleko iznad Fermijeve energije, a bitna je razlika između rezultata hidrostatskog i kemijskog tlaka različito sažimanje kristalne rešetke. Kemijska supstitucija cirkonija hafnijem prati Vegardov zakon, omjer  $c/a = 2.273$  tetragonalne rešetke je konstantan kod  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$ . To nije slučaj kod uvođenja hidrostatskog tlaka, gdje se omjer  $c/a$  smanjuje povećanjem tlaka [124, 136]. Pronašli smo dva potencijalna Lifshitzova prijelaza u niskofrekventnom spektru oscilacija. Prvi je prijelaz povezan s pojavljivanjem  $F_1$  frekvencije za  $y = 0.24$ . Drugi je prijelaz primijećen kod  $y = 0.34$  u vidu nestajanja džepa koji doprinosi s  $F_1$ .

Susceptibilnost monokristala  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  mjerena je Quantum Design MPMS SQUID magnetometrom od 300 K do 1.8 K u režimu linearnog odziva za polja od 1 T.  $\chi_{zz}$  je mjereno duž [001], a susceptibilnost  $\chi_{ab}$  u  $ab$ -ravnini je mjerena duž [100] smjera. Magnetizacijske krivulje

<sup>3</sup>Nazivi frekvencija  $F_1$  i  $F_2$  se odnose na oznake korištene u radovima tih autora i ne podudaraju se s ovdje korištenima. Također, u ovom poglavlju korišteni nazivi frekvencija nisu povezani s onima iz prethodnog. Odnose se na drugi smjer magnetskog polja.

<sup>4</sup>Utjecaj Zr/Hf supstitucije ne mora značajno utjecati na vodljivost ako se ona dominantno ostvaruje kanalom Si-S orbitala.



Slika 3.9: Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  kod polja od 1T za razne udjele Hf. a) Susceptibilnost okomita na  $ab$ -ravninu  $\chi_{zz}$  (uzduž [001]) i susceptibilnost u  $ab$ -ravnini  $\chi_{\perp}$  (uzduž [100]) za  $ZrSiS$ .  $\chi_{zz}$  pokazuje anomalnu ovisnost o temperaturi s neočekivanom promjenom iz dijamagnetskog stanja pri visokim temperaturama u paramagnetsko stanje na niskim temperaturama.  $\chi_{\perp}$  pokazuje slabu ovisnost o temperaturi s naglim porastom na najnižim temperaturama koji se može pripisati nečistoćama. b)  $\chi_{zz}$  za razne  $y$ : Povećanje kemijskog tlaka pomiče prijelaz kod  $\chi_{zz}$  prema nižim temperaturama. Za  $y > 0.24$  niskotemperaturna saturacija  $\chi_{zz}$  iščezava. Kod visokog udjela Hf ( $y = 0.7$ ),  $\chi_{zz}$  se izravnuje i ostaje dijamagnetski u čitavom rasponu mjerene temperature. c)  $\chi_{zz}$  i  $\chi_{\perp}$  kod  $HfSiS$ -a pokazuju konvencionalno i gotovo izotropno ponašanje uz blagu ovisnost o temperaturi.

kod hlađenja u polju (FC) i hlađenja bez polja (ZFC) nisu pokazivale razlike. De Haas-van Alphen oscilacije su mjerene u rasponu magnetskog polja od -7 T do 7 T na nekoliko temperatura kako bi se mogla procijeniti efektivna masa kvazičestica iz Lifshitz-Kosevich modela. Oscilacije nisu značajno gubile izražaj povećanjem koncentracije Hf, što upućuje na malu razinu nereda zbog izovalentne supstitucije. Temperaturna ovisnost  $\chi_{zz}(T)$  kod  $ZrSiS$ -a (Slika 3.9 a)) pokazuje neuobičajeni stepenasti oblik, prilikom kojeg sustav prelazi iz dijamagnetskog u paramagnetsko stanje. Prisutna je i saturacija u  $\chi_{zz}$  prema niskim temperaturama. Mali se porasti pri najnižim temperaturama (ispod 10 K) mogu pripisati magnetskim nečistoćama (kojih je manje od 0.01%). Vidljiva je značajna anizotropija između  $\chi_{zz}$  i  $\chi_{\perp}$ .  $\chi_{\perp}$  je blago temperaturno ovisan u odnosu na  $\chi_{zz}$  i ne mijenja predznak. Za bolje razumijevanje anomalne susceptibilnosti  $ZrSiS$ -a uveden je kemijski tlak. Mjerene susceptibilnosti čvrstih otopina prikazane su na Slici 3.9 b).

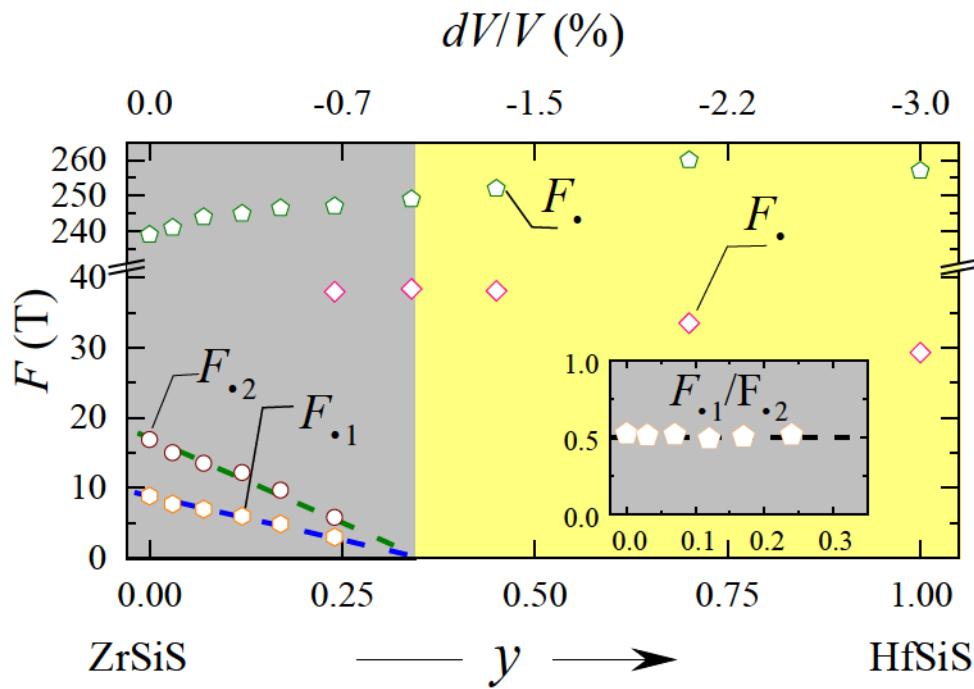
Povećanjem udjela hafnija, stepenasto ponašanje prijelaza iz dijamagnetskog u paramagnetsko stanje seli se prema nižim temperaturama. Za  $y = 0.34$  temperaturna ovisnost susceptibilnosti odstupa od stepenastog ponašanja<sup>5</sup>, dok je prijelaz iz dijamagnetskog u paramagnetsko stanje još uvijek prisutan. Prijelaz postaje značajno manje izražen i prestaje se pomicati prema nižim temperaturama daljnjim povećanjem  $y$ , što sugerira da je efekt koji uzrokuje nekonvencionalno ponašanje potisnut uvedenim kemijskim tlakom. Za  $y = 0.7$   $\chi_{zz}$  postaje neovisna o temperaturi i sustav ostaje dijamagnetičan. Zbog malog broja točaka između  $y = 0.3$  i  $y = 0.7$  ne može se reći dolazi li do promjene postupno. Kod HfSiS-a (Slika 3.9 c)) ne vidimo veliku anizotropiju između  $\chi_{zz}$  i  $\chi_{xx}$  na visokim temperaturama te je susceptibilnost manje temperaturno ovisna nego kod ZrSiS-a, što je više u skladu s očekivanjima za konvencionalne sustave.

Izmjerene su kvantne oscilacije za razne  $y$  s poljem usmjerenim uzduž [001]. Slika 3.10 prikazuje frekvencije de Haas-van Alphen oscilacija kao funkciju kemijskog tlaka. Vidljivo je da se frekvencija  $F_1$ , povezana s džepom šupljina u Z-R-A ravnini, glatko povećava s  $y$ . U niskofrekventnom se dijelu dijagrama mogu uočiti dva Lifshitzova prijelaza [137]. Prvi je  $2\frac{1}{2}$  Lifshitzov prijelaz povezan s pojavljivanjem novog džepa frekvencije  $F_1$ . Frekvencija se pojavljuje za  $y = 0.24$  i možda se može povezati s pojavljivanjem elektronskog džepa u  $\Gamma$  točki, kao što je predviđeno u izračunima iz prvih principa za HfSiS<sup>6</sup>. Drugi Lifshitzov prijelaz odnosi se na kontinuirano smanjenje frekvencije oscilacija frekvencije  $F_1$  do iščezavanja za  $y = 0.3$ . Kao što je prikazano na umetku u Slici 3.10, omjer između  $F_1$  i  $F_2$  je konstantan i iznosi 0.5, stoga smatramo da je  $F_2$  drugi harmonik oscilacija frekvencije  $F_1$  i da ne predstavlja dodatni fermionski džep. Nestajanje  $F_1$  se podudara s nestajanjem stepenastog ponašanja temperaturne ovisnosti susceptibilnosti. Za  $y = 0.24$ , frekvencija  $F_1$  se smanjila dok se istovremeno predznak  $\chi_{zz}$  mijenja iz dijamagnetskog u paramagnetski na nižoj temperaturi. Za  $y = 0.34$   $F_1$  više ne možemo detektirati oscilacije iako  $\chi_{zz}(T)$  i dalje mijenja predznak, ali stepenasti oblik krivulje iščezava. Kako bi se opisala neobična temperaturna ovisnost susceptibilnosti treba odgonetnuti odakle potječe  $F_1$  frekvencija. Pomoću postojećih istraživanja koji se bave oblikom Fermijeve plohe, može se s visokom sigurnošću pretpostaviti da se  $\Gamma_1$  orbita nalazi u blizini točke, između  $\Gamma$  i M (Slika 3.1 d)). Radi se o točki kavezolike strukture u kojoj se sijeku dvije nodalne linije [26, 109]. Zbog male veličine, džep u blizini  $\Gamma_1$  je glavni kandidat za nekonvencionalno ponašanje u  $\chi_{zz}$ .

<sup>5</sup>Stepenasto ponašanje povezali smo s džepom koji doprinosi frekvencijom  $F_1$  pa je ekstrapolacijom podataka o dobivena vrijednost  $y = 0.34$ .

<sup>6</sup>Nije uočen kontinuirani rast s tlakom, već se elektronski džep samo pojavi pri  $y = 0.24$ .





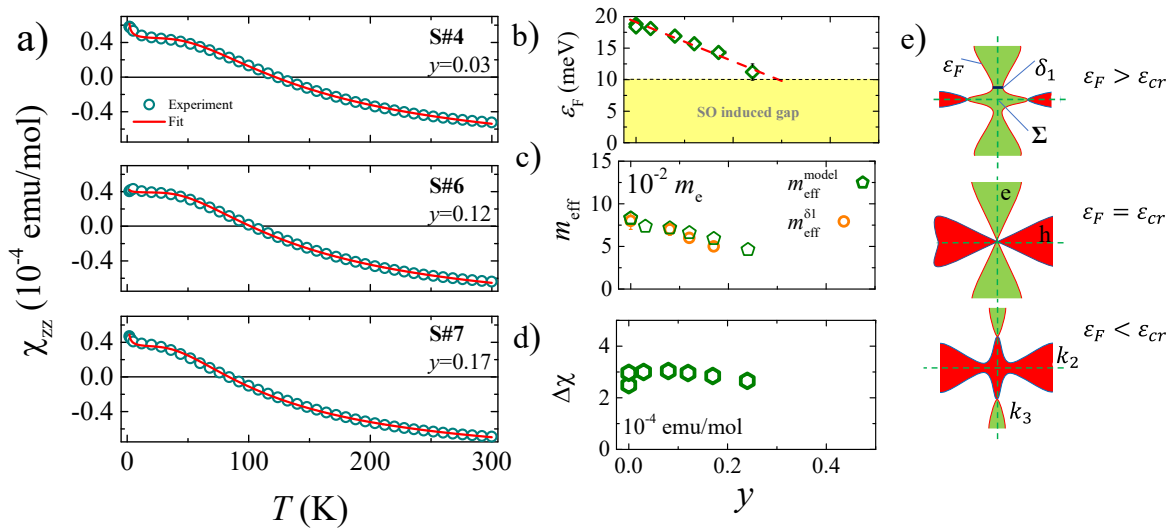
Slika 3.10: Fazni dijagram frekvencije kvantnih oscilacija u ovisnosti o  $y$  u  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  uzduž kristalografske osi [001]. Uočena su dva Lifshitzova prijelaza u niskofrekventnom spektru. Novi džep Frekvencije  $F_{\psi}$  se pojavljuje za  $y = 0.24$  i elektronski džep frekvencije  $F_{\delta 1}$  ( $F_{\delta 2}$ ) nestaje za  $y = 0.34$  (procijenjeno iz linearne ekstrapolacije, isprekidane linije). Očito je da su niskofrekventne oscilacije u [001] smjeru kod ZrSiS i HfSiS topološki nepovezane. S druge strane, frekvencija džepa šupljina  $F_{\alpha}$  raste s  $y$  i postojan je za sve kompozicije  $0 < y < 1$ . Umetak prikazuje omjer  $F_{\delta 1}/F_{\delta 2} = 0.5$  koji se ne mijenja s  $y$ , što sugerira da se radi o harmoniku.

Za daljnju kvantitativnu analizu, poslužili smo se modelom s jakim vezanjem za opis energijskog spektara u blizini točke  $\Sigma$ . Model je napravljen u suradnji s G. P. Mikitikom i Yu. V. Sharlaiem s Instituta za niskotemperaturnu fiziku u Kharkovu. Uz zanemarivanje spin-orbit interakcije, disperzijska relacija koja opisuje dvije dodirujuće vrpce “ $c$ ” i “ $v$ ” u blizini točke dodira može se aproksimirati izrazom: [138, 139]

$$\varepsilon_{c,v} \approx B_2 k_2^2 + B_3 k_3^2 \pm [(v_F k_1)^2 + \beta^2 k_2^2 k_3^2]^{1/2}, \quad (3.1)$$

Parametri  $v_F$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  i  $\beta$  su konstante,  $\varepsilon_{c,v}$  je izražena u odnosu na  $\varepsilon_{\Sigma}$ , a parametri<sup>7</sup>  $k_1$ ,  $k_2$  i  $k_3$  su odabrani relativno prema  $\Sigma$  točki.  $k_1$  leži na osi između točaka  $\Sigma$  i M, na kojoj se nalazi i točka  $\Sigma$ .  $k_2$  i  $k_3$  leže na osima okomitima u odnosu na  $k_1$  i orijentirani su u smjeru nodalnih krivulja

<sup>7</sup>Obnašaju ulogu valnih vektora.



Slika 3.11: a) Prilagodba jednadžbe 3.2 eksperimentalno dobivenim vrijednostima  $\chi_{zz}(T)$  za uzorke  $y = 0.03$ ,  $0.12$  i  $0.17$ . Model se izvrsno slaže s vrijednostima u cijelom temperaturnom rasponu. b) Fermijeva energija ( $\epsilon_F$ ) mjerena od točke u kojoj se sijeku nodalne linije kao funkcija od  $y$ . Model prestaje funkcionirati za  $\epsilon_F$  (mjereno spram točke) manji od  $10$  meV zbog doprinosa spin-orbit induciranog procijepa koji je u modelu zanemaren. c) Efektivna masa  $m_{eff}^1$  procijenjena iz kvantnih oscilacija  $1$  orbitale uspoređena s efektivnom masom dobivenom iz modela  $m_{eff}^{model}$  kao funkcija  $y$ . d) Gotovo konstantna vrijednost (jednadžba 3.3) indicira da Fermijeva ploha u blizini sjecišta nodalnih linija slabo ovisi o  $y$ . e) Shematski prikaz Fermijeve površine u blizini točke . Isprekidane linije predstavljaju nodalne linije,  $\epsilon_{cr}$  kritičnu vrijednosti Fermijeve energije, a  $\delta_1$  označava elektronsku orbitu koja doprinosi frekvencijom  $F_1$ .

(Slika 3.11 e)). Prema izvoru, elektronska stanja u blizini takve dodirne točke mogu uzrokovati anomalije u magnetskoj susceptibilnosti ako je Fermijeva energija  $E_F$  u blizini [138, 139]. Može se iskoristiti i sljedeći izraz za ukupnu susceptibilnost:

$$\chi_{zz} = \chi_0 + \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

gdje je  $E_F$  izražena od energije u dodirnoj točki, a  $\chi_0$  je doprinos susceptibilnosti od udaljenih elektronskih stanja. Konstanta  $C$  definirana je parametrima iz disperzijske relacije 3.1 te za  $4 B_2 B_3 v_F^2$  i uz uzimanje u obzir da se kod  $ZrSi_5$ -a nalaze 4 točke u prvoj Brillouinovoj zoni, ima oblik:

$$C = \frac{4 e^2 v_F}{6 \pi^2 c^2 B_3}. \quad (3.3)$$

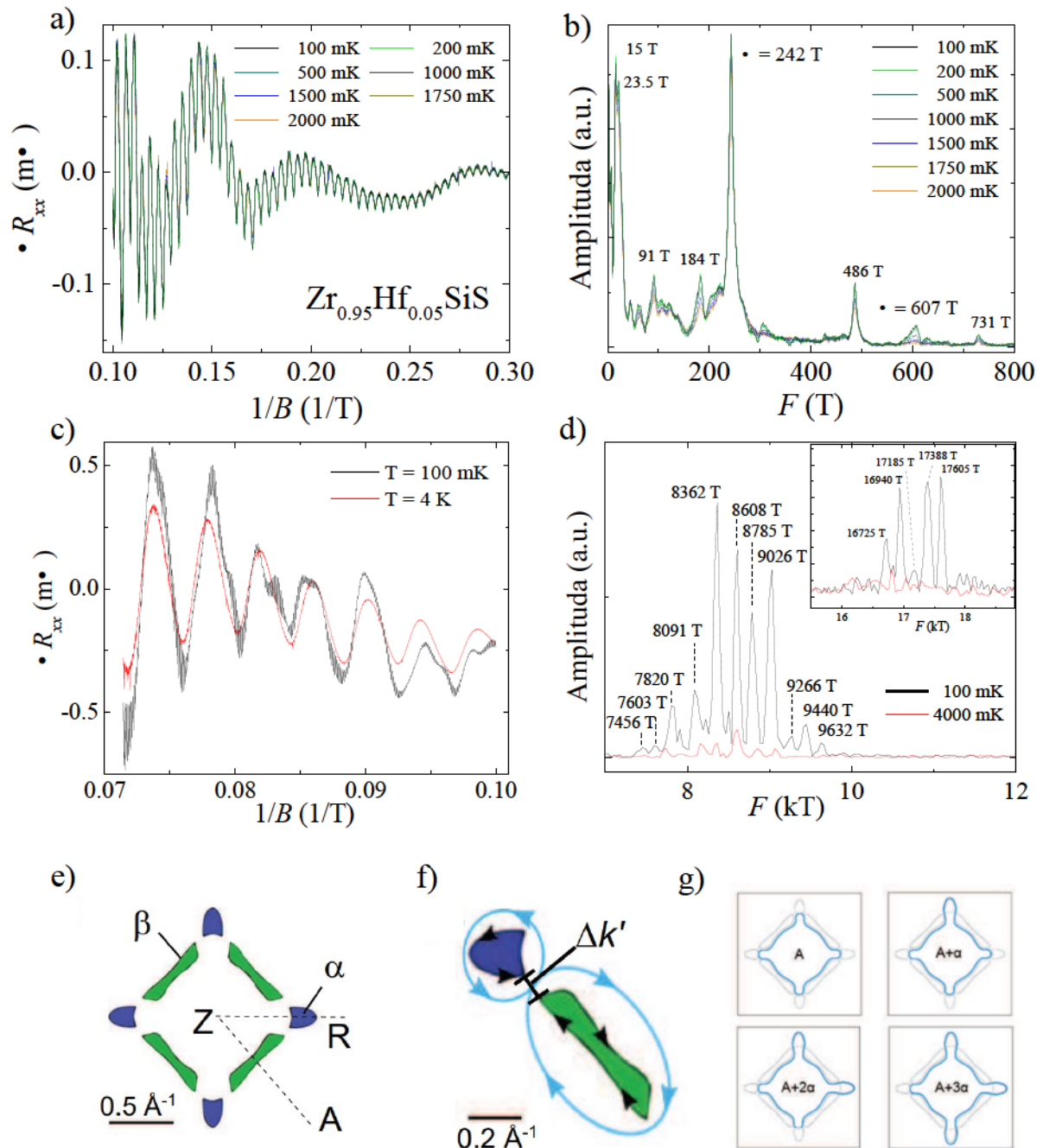
Član  $\frac{1}{C} \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right)$  (gdje je  $C$  konstanta) u jednadžbi 3.2 opisuje lokalizirane magnetske nečistoće te



dolazi do izražaja na temperaturama ispod 10 K. Model veoma dobro opisuje anomalnu temperaturnu ovisnost  $\chi_{zz}$  za male  $y$ , što se vidi u slaganju s eksperimentalnim vrijednostima prikazanim na Slici 3.11 a). Slika 3.11 d) prikazuje kako parametar  $\chi_{zz}$  ostaje praktički konstantan s promjenom  $y$ , što je u slaganju s pretpostavkom modela, da su  $v_F$ ,  $B_2$  i  $B_3$  konstante. Za  $y = 0.3$  model prestaje funkcionirati, tj. jednačba 3.2 prestaje dobro opisivati eksperimentalno dobivene vrijednosti. Razlog tome je što se Fermijeva energija za navedene  $y$  približava vrijednosti od 10 meV što odgovara procijenjenom spin-orbit procijepu u blizini točke  $\Gamma$  koji je zanemaren kod izrade modela (Slika 3.11 b)). Procijenjeni se procijep izvrsno slaže s vrijednošću dobivenom optičkom spektroskopijom  $2 \pm 26$  meV [115]). Korelacija između  $F_1$  i  $E_F$ <sup>8</sup> kao funkcija od  $y$  sugerira da su oboje određeni istim dijelom Fermijeve površine u blizini  $\Gamma$  točke. Dodatna podrška valjanosti naše tvrdnje i modela se može pronaći u usporedbi efektivnih masa. Model aproksimira efektivnu masu preko ciklotronske orbite oko vrata elektronskog džepa cilindričnog oblika kod  $\chi_{zz}$  kao  $m_{eff}^{model} = 3 \frac{eF}{2E_F}$ , gdje je  $F$  frekvencija kvantnih oscilacija od promatrane orbite, a  $E_F$  pripadajuća Fermijeva energija džepa [140]. Koristeći navedeni izraz dobivamo efektivne mase koje se sjajno slažu s dobivenima iz mjerenih oscilacija, kao što je prikazano na Slici 3.11 c). Također,  $\chi_{zz}$  (Slika 3.11 d)) je gotovo neovisan o  $y$ , što upućuje na zaključak da se za male vrijednosti  $y$  kemijski tlak manifestira efektivno mijenjajući samo  $E_F$ . Slika 3.11 e) shematski prikazuje oblik Fermijeve površine u blizini točke  $\Gamma$  baziran prema modelu iz jednačbe 3.1 s postavljenim parametrima  $B_2 = B_3$  i  $B_1 = 0$ . Isprekidane linije predstavljaju nodalne linije, s naznačenim smjerovima parametara  $k_2$  i  $k_3$ . Džepovi elektrona i šupljina su prikazani različitim bojama, a naznačena je i elektronska orbita koja doprinosi iščezavajućom frekvencijom  $F_1$ . Kritična energija  $E_{cr}$  se odnosi na iznos za koji dolazi do topološkog faznog prijelaza. Promjena Fermijeve energije dovodi do Lifshitzova prijelaza karakteriziranog promjenom u konfiguraciji džepova elektrona i šupljina. Rekonstrukcija Fermijeve plohe dovodi do nestajanja  $\Gamma$  orbite. Konačno, za visoke koncentracije Hf ( $y = 0.3$ )  $E_F$  se vjerojatno nalazi unutar spin-orbit procijepa kod  $\Gamma$  te efekt procijepa postaje relevantan, što se može vidjeti u nestajanju stepenastog ponašanja kod  $\chi_{zz}(T)$ . Ako se pogleda oblik Fermijeve plohe dobiven iz računima iz prvih principa, mogu se uočiti neokupirana stanja blizu  $\Gamma$  točke [123]. Pri još višim vrijednostima  $y$ ,  $\chi_{zz}$  postaje temperaturno neovisan što upućuje da oko  $\Gamma$  točke više nemamo dostupnih stanja na  $E_F$ .

Uzorak iz serije čvrstih otopina  $Zr_{0.95}Hf_{0.05}SiS$  podvrgnut je mjerenju magnetootpora pri

<sup>8</sup>dobivenog iz  $\chi_{zz}$



Slika 3.12: a) Shubnikov-de Haas oscilacije u monokristalu  $Zr_{0.95}Hf_{0.05}SiS$  za polje do 12 T. b) Fourierov transformat tog seta podataka na kojem su označene frekvencije  $F_\alpha = 242$  T i  $F_\beta = 607$  T koje odgovaraju orbitama oko džepova u Z-R-A ravnini. c) Kvantne oscilacije za polje od 12 T do 14 T na dvije temperature. d) Prikazane frekvencije iznad 7 kT odgovaraju raznim orbitama magnetskog proboja. e) Raspored džepova u Z-R-A ravnini [133]. f) Fermionske orbite oko džepova su istaknute crnom strelicom. Zelenom bojom je označen elektronski džep, a šupljinski plavom. g) Potencijalne šupljinske orbite magnetskog proboja u Z-R-A ravnini [109].

dilucijskim temperaturama. Slika 3.12 a) prikazuje izolirane kvantne oscilacije nakon oduzimanja glatke polinomske pozadine, dok je na Slici 3.12 b) prikazan odgovarajući Fourierov transformat oscilacija. Kod niskih se polja oscilacije sastoje od brojnih doprinosa od kojih valja istaknuti šupljinski  $F = 242$  T i elektronski  $F = 607$  T.  $F_+$  i  $F_-$  su nam bitni jer odgovaraju orbitama oko džepova u Z-R-A ravnini duž kojih se ostvaruje magnetski proboj. Slika 3.12 c) prikazuje oscilacije u otpornosti za magnetsko polje od 10 T do 14 T pri dvije temperature. Primjećuje se značajna razlika u oscilacijama između 100 mK i 4 K u vidu izraženosti i efektivnom pojavljivanju mnogih novih frekvencija. Slika 3.12 d) prikazuje Fourierov transformat tog seta podataka. Frekvencije više od 7 kT odgovaraju magnetskom probouju te se u usporedbi s drugim radovima koji su proučavali magnetski proboj u ZrSiS i HfSiS mogu povezati s fermionskim orbitama, navedenim u Tablici 3.4 [109,113,120,133]. Slika 3.12 e) prikazuje raspored džepova u Z-R-A ravnini, dok Slika 3.12 f) ilustrira shematski orbitu koja se proteže kroz džepove  $F_+$  i  $F_-$  [133]. Slika 3.12 g) shematski prikazuje šupljinsku orbitu  $A = N$  [109]. Razlika između frekvencija tih orbita je  $242$  T.

$F(T)$	Orbita
7820	$(A + 4) - 3$
8091	$(A + 4) - 2$
8362	$(A + 4) -$
8608	$(A + 4)$
8785	$(A + 4) + -$

Tablica 3.4: Frekvencije magnetskog proboja u Shubnikov-de Haas oscilacijama uzorka  $Zr_{0.95}Hf_{0.05}SiS$  s pridruženim orbitama.

### 3.5. ZRSISE I ZRSITE

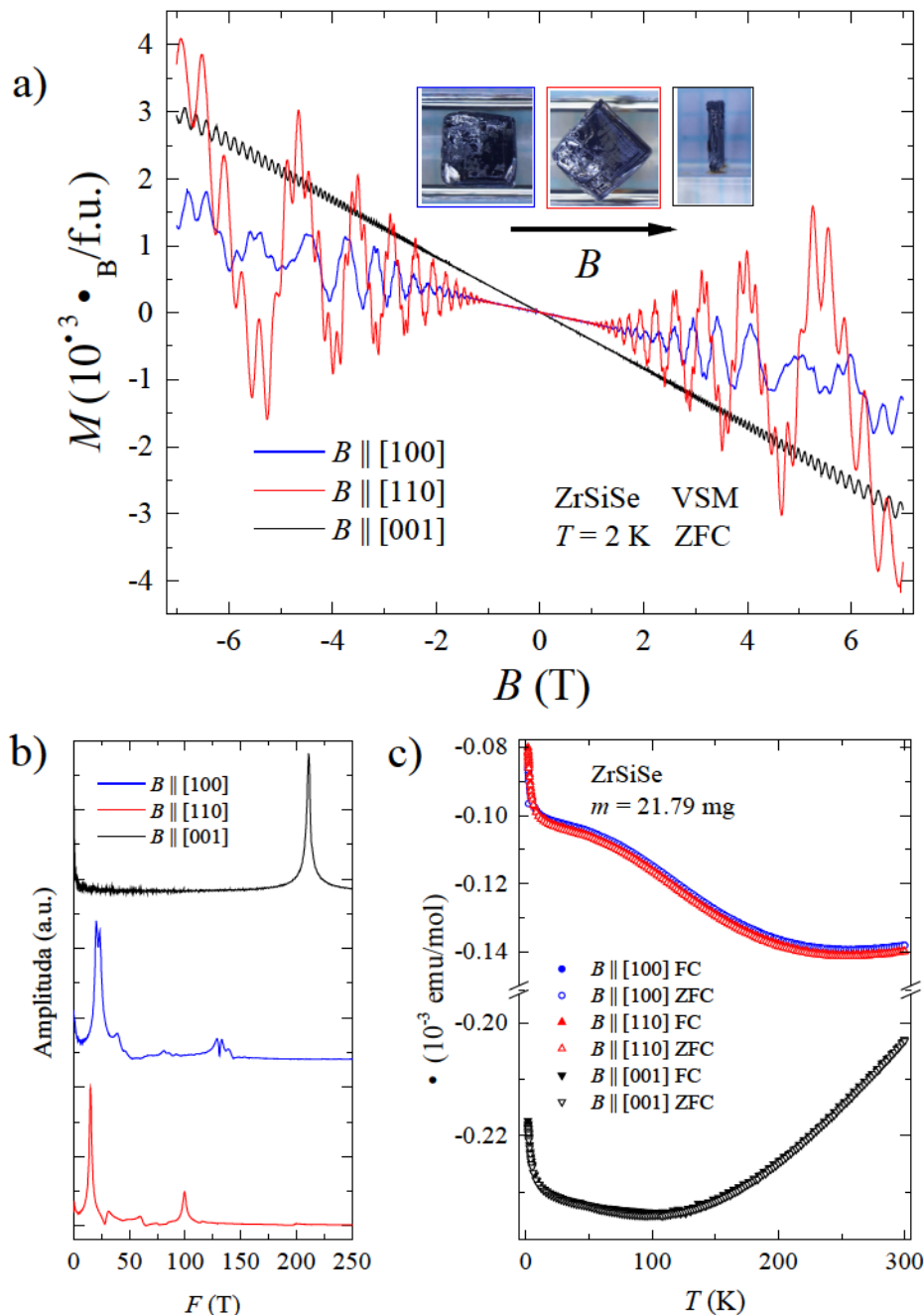
ZrSiSe i ZrSiTe također kristaliziraju u PbFCl strukturi (P4/nmm) sa slojevima Zr i Se/Te smještenima između Si kvadratne mreže koja se proteže u *ab*-ravnini. Rast kristala je brži nego kod ZrSiS-a za oba spoja, a mali kristali su se mogli izdvojiti već nakon trodnevne predreakcije bez značajnog temperaturnog gradijenta. Veći halkogeni elementi u odnosu na sumpor u ZrSiS dovode do povećanja *c* parametra kristalne rešetke, što uz slabo van der Waalsovo vezanje između halkogenih elemenata duž tog smjera rezultira s pločastim kristalima koji se veoma lako kalaju. ZrSiSe je postojan na zraku, za razliku od ZrSiTe, pa je s njime uvelike lakše rukovati. Objavljena su istraživanja kvantnih oscilacija u ZrSiSe-u u magnetizaciji [141] i otpornosti [142]. Objavljeni DFT izračuni Fermijeve plohe za ZrSiSe pokazuju sličnost u Z-R-A ravnini s HfSiS i ZrSiS, dok je razlika u  $k_z$  smjeru značajna [142, 143]. Dobiveni monokristal ZrSiSe na kojem je izvedeno mjerenje magnetizacije prikazan je na umetku Slike 3.13 a).

Magnetizacija je izmjerena za tri usmjerenja magnetskog polja [100], [110] i [001]. U usporedbi s mjerenim frekvencijama koje se pojavljuju u ZrSiS-u, za smjer magnetskog polja  $B \parallel 001$  kod ZrSiSe izostaju vrhovi na frekvencijama oko 20 T, dok je osamljeni vrh pomaknut prema nižoj frekvenciji od 211 T (kod ZrSiS-a je određena frekvencija 236 T). Mjerenja u *ab*-ravnini također pokazuju sličnosti. Za magnetsko polje u smjeru  $B \parallel [100]$ , kod ZrSiSe se pojavljuju dva vrha u niskofrekventnoj grupi s izraženim harmonicima na 20 T i 23 T. U ZrSiS-u su dva vrha više razmaknuta te također pokazuju više harmonike. Visokofrekventna grupa vrhova (128 T, 133 T, 140 T) sličnog je rasporeda onoj u ZrSiS, ali je pomaknuta prema nižim frekvencijama. Za  $B \parallel [110]$  pojavljuje se jedan vrh pri 15 T, što je i situacija u ZrSiS-u, no ne pojavljuje se grupa frekvencija u pojasu 100-200 T već usamljeni vrh na 100 T. Mjerenja za  $B \parallel 001$  su u slaganju s literaturom [141], dok je rezultate za  $B \parallel 100$  i  $B \parallel 110$  teško usporediti s obzirom da su autori objavljenog istraživanja usmjerili magnetsko polje paralelno *ab*-ravnini za neodređen .

Slika 3.13 c) prikazuje mjerenu temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti u monokristalu ZrSiSe. Radi se o dijamagnetskom sustavu koji ne pokazuje razliku kod FC i ZFC krivulja. Temperaturna se ovisnost razlikuje za polje usmjereno duž *c* osi i okomito na nju. Za polje paralelno *c* osi dijamagnetizam raste snižavanjem temperature dok za okomito polje slabi. Dva različita usmjerenja polja u *ab*-ravnini pokazuju isto ponašanje (T). Šiljak u susceptibilnosti na najnižim mjerenim temperaturama dolazi od paramagnetskih nečistoća. Značajna

razlika u susceptibilnosti u smjerovima [001] i [100] odnosno [110] dolazi od elektronskog podsistema i bit će dio budućeg istraživanja.

Uspješno je prošla i sinteza kristala ZrSiTe, no dolazi do brzog propadanja uzoraka na zraku. Potrebno je razviti proceduru za enkapsuliranje uzoraka u inertnoj argonskoj komori što će također biti dio budućeg istraživanja.



Slika 3.13: a) De Haas-van Alphen oscilacije pri 2K za polja do 7 T. Vidljiva je značajna razlika u krivuljama za polje paralelno  $c$ -osi i  $ab$ -ravnini. b) Pripadajući Fourierov format. c) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za polje paralelno i okomito na  $c$ -osi.

### 3.6. ZAKLJUČAK

Monokristali sustava  $XSiY$  ( $x = Zr, Hf$ ;  $Y = S, Si, Te$ ) uspješno su sintetizirani CVT metodom koristeći jod kao transportno sredstvo. Željena struktura potvrđena je difrakcijom rendgenskih zraka. Sintetizirali smo prve čvrste otopine  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  za mnoge  $0 < y < 1$ .

Za uzorke  $ZrSiS$ -a i  $HfSiS$ -a izmjerena je magnetizacija pri niskim temperaturama (2 K - 25 K) za razna usmjerenja magnetskog polja jakosti do 7 T. Zabilježene su izražene de Haas-van Alphen oscilacije. Rezultati za  $B \perp z$  u izvrsnom su slaganju s objavljenim istraživanjima drugih grupa. Oscilacije kod magnetskog polja paralelnog  $ab$ -ravnini analizirane su prilagodbom na Lifshitz-Kosevich model i uspoređene s napravljenim DFT izračunima. Visokofrekventna grupa frekvencija pokazuje izvrsno slaganje s izračunima, dok kod niskih frekvencija imamo slaganje u trendu. Istraživanje je objavljeno u Ref. [144].

Provedeno je istraživanje utjecaja kemijskog tlaka na Fermijevu plohu sustava  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$ . Uočeno je anomalno ponašanje temperaturne ovisnosti susceptibilnosti  $ZrSiS$ -a  $\chi_{zz}(T)$ . Uvođenjem supstitucije Zr/Hf uvodimo kemijski tlak u sustav te dolazi do Lifshitzovog prijelaza koji se manifestira nestajanjem frekvencije  $F_1$  kvantnih oscilacija, tj. rekonstrukcija Fermijeve plohe. Istovremeno nestaje uočeno anomalno ponašanje  $\chi_{zz}$ . Upotrijebljen je model s kojim je izvrsno opisan  $\chi_{zz}(T)$  za  $y = 0.3$ . Korelacija između  $F_1$  i  $E_F$  (dobivenog iz  $\chi_{zz}$ , jednadžba 3.2) kao funkcija od  $y$  sugerira da su oboje određeni istim dijelom Fermijeve površine u blizini točke. Također, potvrđuje da anomalno ponašanje dolazi od džepa povezanog s  $s_1$  orbitalom. Istraživanje je objavljeno u Ref. [145].

Prikazani su rezultati mjerenog magnetootpora pri dilucijskim temperaturama za  $ZrSiS$  i  $HfSiS$ . Vidljiva je značajna razlika u mogućnostima istraživanja Fermijeve površine s dostupnim dilucijskim temperaturama. Kod  $ZrSiS$ -a je uočen magnetski proboj pri 100 mK, dok kod  $HfSiS$ -a efekt za sad izostaje. Uzorak  $Zr_{0.95}Hf_{0.05}SiS$  je dao najbolje rezultate, pokazujući brojne frekvencije magnetskog proboja. Rotacija uzoraka u polju, po uzoru na magnetizaciju kod  $ZrSiS$  i  $HfSiS$ , omogućit će mapiranje Fermijeve plohe. Istraživanje će se nastaviti sa Sveučilištem u Krakovu za brojne kompozicije  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$ . Uspješno su sintetizirani uzorci  $ZrSiSe$  i  $ZrSiTe$ . Napravljena je usporedba de Haas-van Alphen oscilacija u  $ZrSiS$  i  $ZrSiSe$ .

## 4. KVAZI-1D DIRACOV SUSTAV $\text{TaNiTe}_5$

Utjecaj dimenzionalnosti na kvantna stanja fundamentalna je tema fizike kondenzirane materije desetljećima. Istaknuti je primjer sustav u kojem su elektroni prostorno ograničeni u 1D lanac te takav sustav može tvoriti 1D Luttingerovu tekućinu s karakterističnim obilježjem separacije spina i naboja [146, 147]. Kvazi-1D sustavi s netrivialnom topologijom predmet su istraživanja tek proteklih godina. Najviše su pažnje dobili halogenidi  $-\text{Bi}_4\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{Br}$  ili  $\text{I}$ ) [148–150],  $-\text{Bi}_4\text{I}_4$  [150, 151],  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  [152, 153], Weylov polumetal  $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{IrTe}_4$  [154–157] te teorijski predviđeni molibdenovi halkogenidi  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{X}_6$  ( $\text{A} = \text{alkalijski metali, In}$ ;  $\text{X} = \text{halkogeni element}$ ) [158–160].  $-\text{Bi}_4\text{I}_4$  eksperimentalno je potvrđen kao slabi topološki izolator, u kojem su 2D QSH stanja<sup>1</sup> složena u 3D strukturu.  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  teorijski je predviđen i eksperimentalno potvrđen kao Weylov polumetal tipa III sa spiralnim površinskim stanjima četverostruke simetrije i veoma dugačkih Fermijevih lukova (eng. *Fermi arcs*).  $\text{TaIrTe}_4$  je Weylov polumetal tipa II s najmanje četiri Weylove točke, no sve se nalaze iznad Fermijeve razine što ga čini tehnološki teško primjenjivim. Molibdenovi halkogenidi  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{X}_6$  nedavno su predviđeni kao topološki supravodiči u kojem postoje Diracovi fermioni s kubičnom disperzijom. U jednom se smjeru pojavljuju sjecišta linearnih vrpca, dok se u okomitoj ravnini javljaju vrpce s kubičnim disperzijama. Generalna je geometrijska karakteristika kvazi-1D sustava jaka preferencija rasta u određenom smjeru te su rezultati sinteze igličasti monokristali što ponekad otežava njihovo istraživanje anizotropije.

$\text{TaNiTe}_5$  je predviđen kao kvazi-2D sustav s netrivialnom topologijom [161, 162], no izražena 3D anizotropija i struktura koja se sastoji od Ta i Ni lanaca bude interes oko pronalaska potpisa reducirane dimenzionalnosti. Materijal je prvi put sintetiziran 1989. godine no nije privukao veliku pažnju [163]. Utvrđeno je da je sustav paramagnetičan metal i da kristalizira u ortorombskoj prostornoj grupi ( $Cmcm$ , 63) s parametrima rešetke  $a = 3\,6674 \text{ \AA}$ ,  $b = 13\,172 \text{ \AA}$ ,  $c = 15\,142 \text{ \AA}$  te  $\beta = 90^\circ$ . Kraći parametar  $a$  upućuje na značajnu anizotropiju

---

<sup>1</sup>*Quantum spin Hall states*



sustava. Kao što prikazuje Slika 4.1 a), struktura se sastoji od lanaca Ta i Ni duž kristalograf-ske  $a$ -osi povezanih atomima Te. Susjedni Ta atomi su povezani preko tri atoma Te, dok su Ni povezani preko dva atoma Te [164]. Lanci su jače vezani duž  $c$  nego  $b$  smjera, što rezultira slojevitim materijalom koji dominantno raste u jednom smjeru ( $a$  smjeru). Slojevi se mogu jednostavno odvojiti kalanjem duž (010) ravnina. Objavljen je mali broj istraživanja od povratka interesa za sustav. Mogu se pronaći istraživanja kvantnih oscilacija u otpornosti i magnetizaciji [28, 165, 166]. Ref. [28] daje najpotpuniju transportnu karakterizaciju<sup>2</sup> iz koje se nazire velika 3D anizotropija iz omjera otpornosti  $a : b : c = 1 : 16 : 7$  pri 320 K te uključuje izračune Fermijeve plohe na koje ćemo se referirati kasnije u tekstu. Objavljeno je ARPES i STM istraživanje obogaćeno izračunom vrpčaste strukture [167]. Ideja našeg istraživanja je pronalazak potpisa reducirane dimenzionalnosti te oblika Fermijeve plohe putem magnetotransporta, magnetizacije i optičkih mjerenja.

---

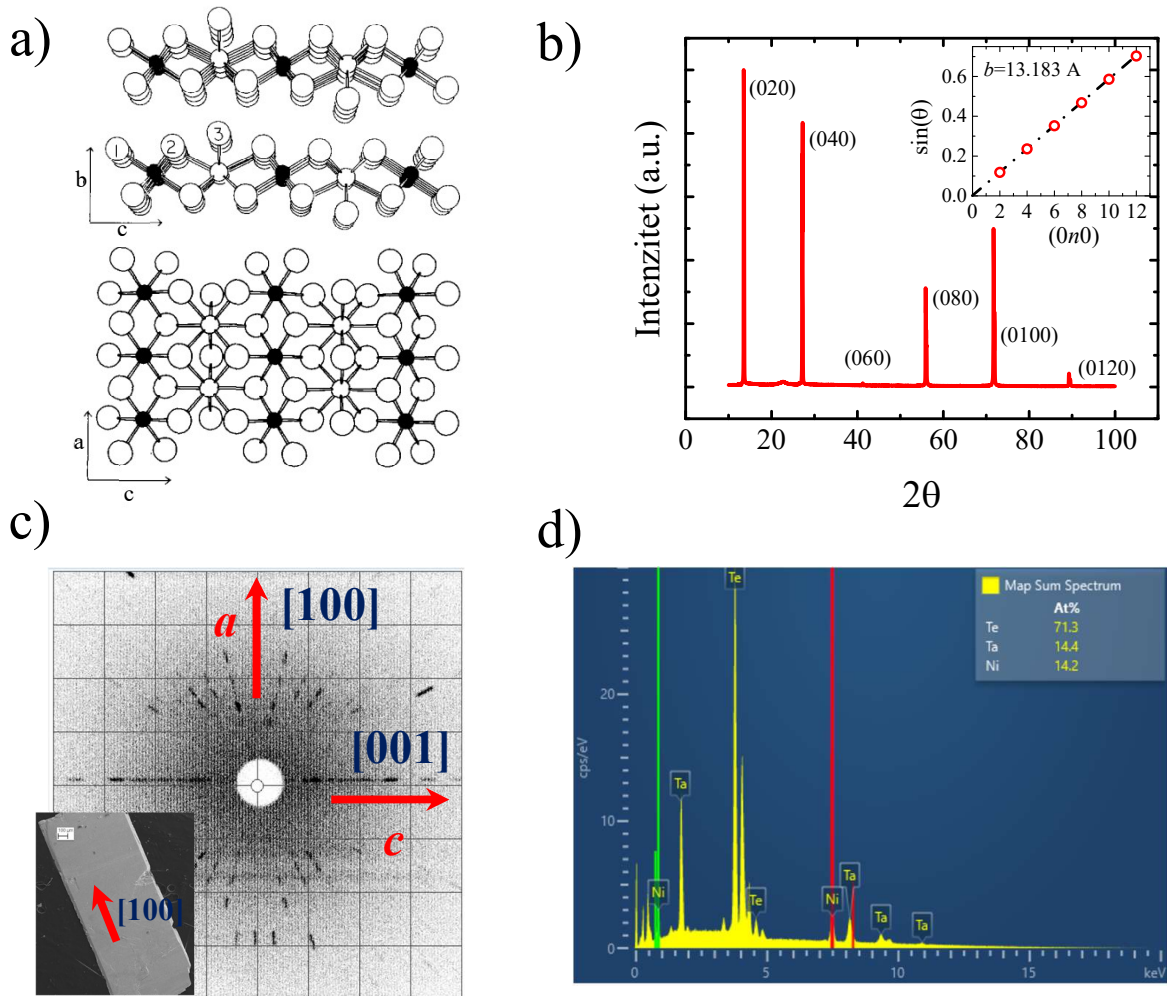
<sup>2</sup>Uspješno su izmjerili otpornost duž  $b$  smjera.



## 4.1. SINTEZA

Sinteza TaNiTe<sub>5</sub> izvodi se “fluks” metodom. “Fluks” metoda je proces u kojem kristali rastu precipitacijom iz otopine snižavanjem temperature. Za otapalo se najčešće koristi metal ili sol s niskom temperaturom tališta, koji neće reagirati s elementima željenog spoja. Ideja je pomiješati stehiometrijski omjer elemenata spoja s većom količinom “fluksa” koji će se rastaliti pri niskim temperaturama i otopiti elemente. Oni tad formiraju kristale unutar “fluksa” i rastu postupnim snižavanjem temperature otopine. Kod “*self fluks*” metode koristi se jedan od sastavnih elemenata spoja u suvišku. Tališta korištenih elemenata su Ta 3020 °C, Ni 1455 °C i Te 450 °C. U ovom se slučaju pomiješa omjer Ta:Ni:Te = 1 : 1 : 15. Telurij će se rano rastaliti i početi otapati Ta i Ni. Sinteza se ne može izvoditi na atmosferi, pa je potrebno elemente pomiješati unutar kvarcne ampule. U kvarcnu se ampulu dodaje i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vata koja će služiti kao filter prilikom centrifugiranja. Koristi se mufolna peć u kojoj se cjevčica postavlja vertikalno. Taljevina će biti pri dnu cjevčice i neće biti u kontaktu s filterom. Peć se sa sobne temperature zagrijava do 1000 °C gdje se zadržava nekoliko dana uz učestalo mućkanje radi homogenizacije. Temperatura se zatim kroz dan spušta do 800 °C te se nastavi sa sporim hlađenjem (5 °C/h) do 500 °C, na kojoj je “fluks” još uvijek u tekućem stanju. Konačno, ampula s materijalom se mora izvaditi iz peći i hitro centrifugirati kako bi se formirani kristali odvojili od neželjenog viška “fluksa”.

Dobiveni su kristali širine manje od milimetra i duljine do centimetra. Podvrgnuti su strukturnoj karakterizaciji kako bi se potvrdila željena faza. Rezultati difrakcije rendgenskih zraka na monokristalu TaNiTe<sub>5</sub> prikazani su na Slici 4.1 b). Kristal je položen tako da je *b* os okomita na podlogu, tj. kut  $\theta$  označava kut između zraka i *b* osi. Primjenjujući Braggov uvjet na (0*n*0) vrhove možemo aproksimirati udaljenost između slojeva  $b = d_{010} = 13\,183 \text{ \AA}$  što se ne razlikuje značajno od vrijednosti iz literature ( $b = 13\,172 \text{ \AA}$  [163]). Slika 4.1 c) prikazuje Laue difrakciju rendgenskih zraka s naznačenim *a* i *c* kristalografskim osima iz koje je očito da se radi o monokristalu. Umetak prikazuje monokristal TaNiTe<sub>5</sub> s naznačenom osi dominantnog rasta. Elementalna analiza s pomoću SEM-EDS-a potvrđuje željenu stehiometriju Ta:Ni:Te=1:1:5 (Slika 4.1 d)).

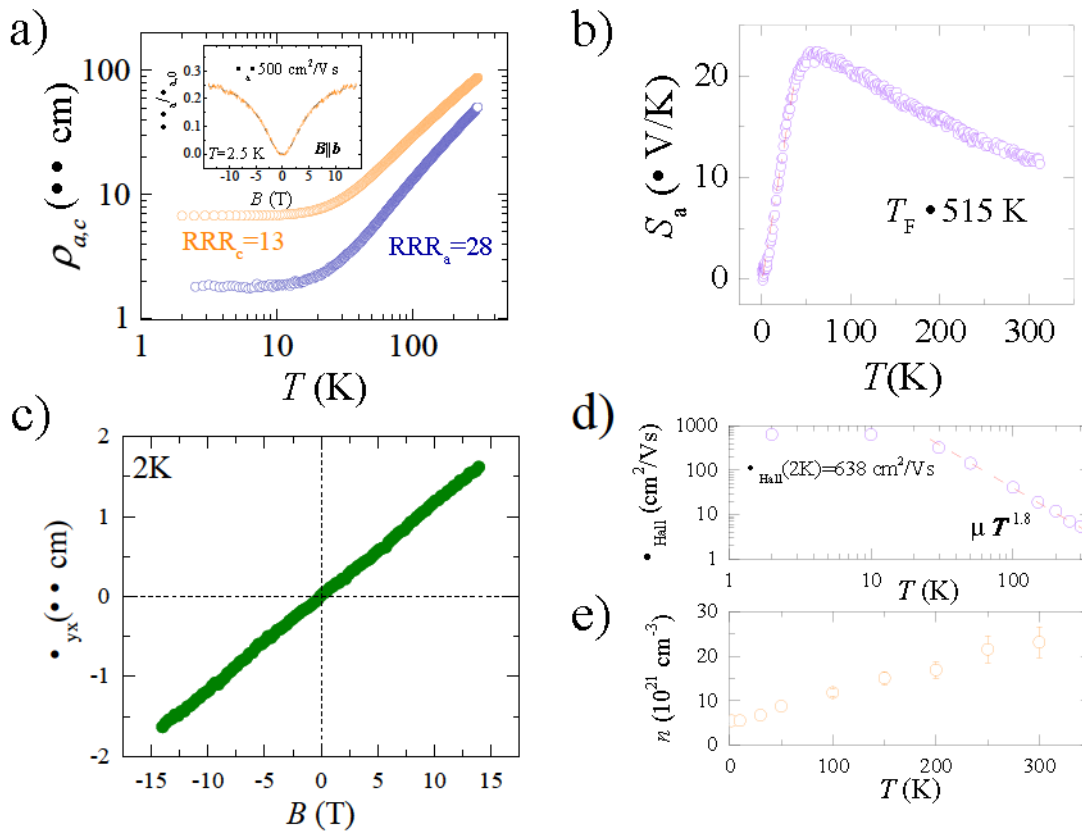


Slika 4.1: a) Struktura TaNiTe<sub>5</sub> sastoji se od jednodimenzionalnih Ta (mali bijeli krug) i Ni (mali crni krug) lanaca koji se protežu duž *a* kristalografske osi i povezuju se atomima Te (veliki bijeli krug) [163]. Slojevi su slabo vezani Te-Te vezama pa se materijal lako kala duž (010) ravnine. b) Difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu TaNiTe<sub>5</sub>. c) Laue difrakcija rendgenskih zraka s naznačenim *a* i *c* kristalografskim osima. Materijal dominantno raste u [100] smjeru. d) Elementalna analiza pomoću EDX pokazuje da se radi o uzorku odlične stehiometrije (Ta:Ni:Te=1:1:5).

## 4.2. REZULTATI

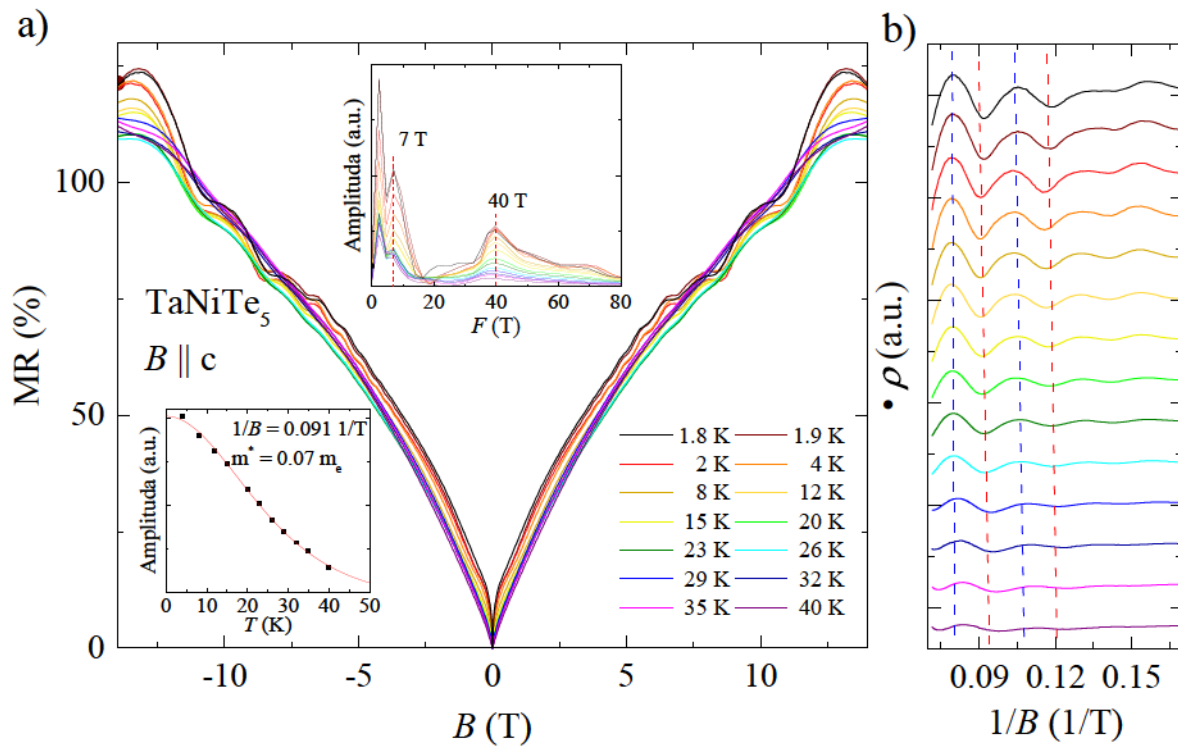
Dobiveni uzorci TaNiTe<sub>5</sub> jednostavno se pripremaju za transportna mjerenja. Zbog lakog kalanja i mekoće materijala, može se izrezati pravilan uzorak u obliku tankog kvadra. Na njega se jednostavno postavljaju platinski kontakti (žica promjera 25 μm) s pomoću srebrne paste. Za uzorke dovoljno velike *ac*-plohe, mogu se pod mikroskopom pripremiti uzorci za mjerenje pada napona uz puštanje struje u *a* ili *c* smjeru. Veoma se izazovnim (i neuspješnim) pokazalo postavljanje kontakata za mjerenje pada napona u *b* smjeru zbog malih debljina uzoraka. Naime, slojevi TaNiTe<sub>5</sub> su slabo vezani van der Waalsovima silama duž *b* smjera pa je uz slab rast moguće i neželjeno kalanje prilikom centrifugiranja i rezanja na željene dimenzije. Uzorke se na željene dimenzije reže s pomoću žičane pile. Pila stvara efekt rezanja putem abrazije sa sitnim česticama SiC. Iako pila proizvodi malu silu na uzorak, često dolazi do kalanja uzoraka. Slika 4.2 a) prikazuje otpornost monokristala TaNiTe<sub>5</sub> za dva naznačena smjera struje od 2.5 K do sobne temperature. Krivulje odlikuje metalično ponašanje s  $RRR_a \approx 28$  te  $RRR_c \approx 13$ .  $RRR$  (eng. *residual-resistivity ratio*) je generalno definiran kao omjer otpornosti materijala pri sobnoj temperaturi i najnižoj mjerenoj temperaturi (često oko 2K). Svojevrsna je mjera za kvalitetu uzorka, gdje je poželjan što veći omjer jer sugerira mali broj nečistoća i defekata. Mjeren je Seebeckov koeficijent u *a* smjeru i pokazuje metalično ponašanje zbog teženja nuli na niskim temperaturama (Slika 4.2 b)). Linearno približavanje nuli s pozitivnim vrijednostima upućuje na šupljine kao dominantne nosioce naboja. Procijenjena Fermijeva temperatura (odnosno energija) korištenjem Mottove formule (izraz 2.3) iznosi  $T_F \approx 515$  K. U ovom je trenutku teško reći ima li dobivena vrijednost ikakvo konkretno fizičko značenje budući da se ovdje radi o sustavu s više vrpca na Fermijevoj energiji (što ćemo pokazati kasnije), a Mottova formula funkcionira dobro samo za sustav s jednom vrpcom koja se ne razlikuje značajno od modela slobodnog plina.

Magnetotransport je mjereno u poljima do 14 T, na temperaturama od 1.8 K do sobne temperature. Korištena je metoda 6 kontakata, s po dva para kontakata za mjerenje pada napona paralelno i okomito na struju. Umetak na Slici 4.2 a) prikazuje magnetootpor za polje paralelno [010] smjeru pri 2.5 K. Magnetootpor iznosi 25% i krivulja pokazuje sublinearni trend, odnosno pokazuje klasičan oblik s kvadratnom ovisnošću na malim poljima te saturacijom na visokim poljima. Korištenjem izraza za klasičan magnetootpor  $\frac{B^2}{1 + B^2}$  dobiva se mobilnost od 500 cm<sup>2</sup>/Vs što je niska vrijednost, u rangu kristala silicija, i granična vrijednost da bi se mogle



Slika 4.2: a) Temperaturna ovisnost otpornosti u TaNiTe<sub>5</sub>. Odlikuje je metaličnost za oba smjera s  $\text{RRR}_a = 28$  te  $\text{RRR}_c = 13$ . Umetak prikazuje magneto otpor za struju koja teče u  $a$ -smjeru uz  $B \parallel [010]$  pri temperaturi od 2.5 K. Aproximirana je mobilnost nosioca naboja  $\mu_a \approx 500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . b) Seebeckov koeficijent u  $a$  smjeru pokazuje metalično ponašanje težnjem nuli na niskim temperaturama uz šupljine kao dominantne nosioce naboja. c) Hallov efekt pokazuje pozitivnu linearnu ovisnost i vrlo je slab što upućuje na visoku šupljinsku koncentraciju nosioca naboja. d), e) Mobilnost i koncentracija nosioca naboja kao funkcija temperature.

opaziti kvantne oscilacije. U navedenoj konfiguraciji nisu opažene kvantne oscilacije u otpornosti. Hallova otpornost pri 2 K prikazana je na Slici 4.2 c). Nagib mjerene krivulje upućuje na šupljine kao dominantne nosioce, što je u skladu s mjerenim Seebeckovim koeficijentom. Aproximirana Hallova mobilnost  $\mu_{\text{Hall}} = R_H/\rho_{xx}$  pri 2 K iznosi  $638 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , dok vrijednosti iznad 30 K pokazuju gotovo kvadratični pad s temperaturom. Gustoća nosioca naboja raste s temperaturom i generalno pokazuje visoke vrijednosti ( $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) na temperaturama ispod 300 K. Zanimljivo je primijetiti da se koncentracija nosioca naboja relativno snažno mijenja s temperaturom. Iako promjena za faktor 5 ne izgleda puno na prvi pogled, ali kad se uzme u obzir da se ovdje radi o metalu s koncentracijom nosioca naboja  $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  promjena je



Slika 4.3: a) Magnetootpor uzorka TaNiTe<sub>5</sub> na brojnim temperaturama ispod 40 K do polja od 14 T paralelnog  $c$  osi. Magnetootpor je pozitivan te pri 14 T iznosi približno 120% na temperaturi od 1.8 K. Umeci prikazuju FFT izoliranih oscilacija s dvije izražene frekvencije, 7 T i 40 T te određenu efektivnu masu fermiona koji doprinosi frekvencijom 40 T u iznosu od  $m^*/m_e \approx 0.07$ . b) Izolirane Shubnikov-de Haas oscilacije.

neuobičajeno jaka (za metale se obično kreće u postocima). Snažne su promjene broja nosioca naboja, odnosno  $R_H = 1/(en)$ , opažene u nekim visokotemperaturnim supravodičima, ali i u metalnim slitinama, gdje je uzrok povezan s temperaturnom ovisnosti anizotropnog vremena raspršenja  $\tau(\mathbf{k}, T)$  [168]. Također, uzrok uočenom padu broja nosioca naboja mogao bi biti i efekt lokalizacije naboja zbog interakcije te zahtijeva dodatno istraživanje.

Magnetootpor uzorka TaNiTe<sub>5</sub> za temperature ispod 40 K te polje paralelno  $c$  osi prikazan je na Slici 4.3. Slika 4.3 b) prikazuje oscilacije nakon oduzimanja pozadine. Sa slike vidimo da su minimumi (maksimumi) ekvidistantni. Zabilježen je pozitivan magnetootpor od oko 120% pri polju od 14 T i u ovoj su konfiguraciji vidljive prominentne Shubnikov-de Haas kvantne oscilacije. U usporedbi s rezultatima za polje paralelno  $b$  osi, uz veći magnetootpor, ovdje se ne vidi jasno efekt saturacije magnetizacije koji bi očekivali u klasičnom modelu magnetootpora. Oscilacije su jasno izražene i pojavljuju se od 5 T pri najnižim temperaturama mjerenja.

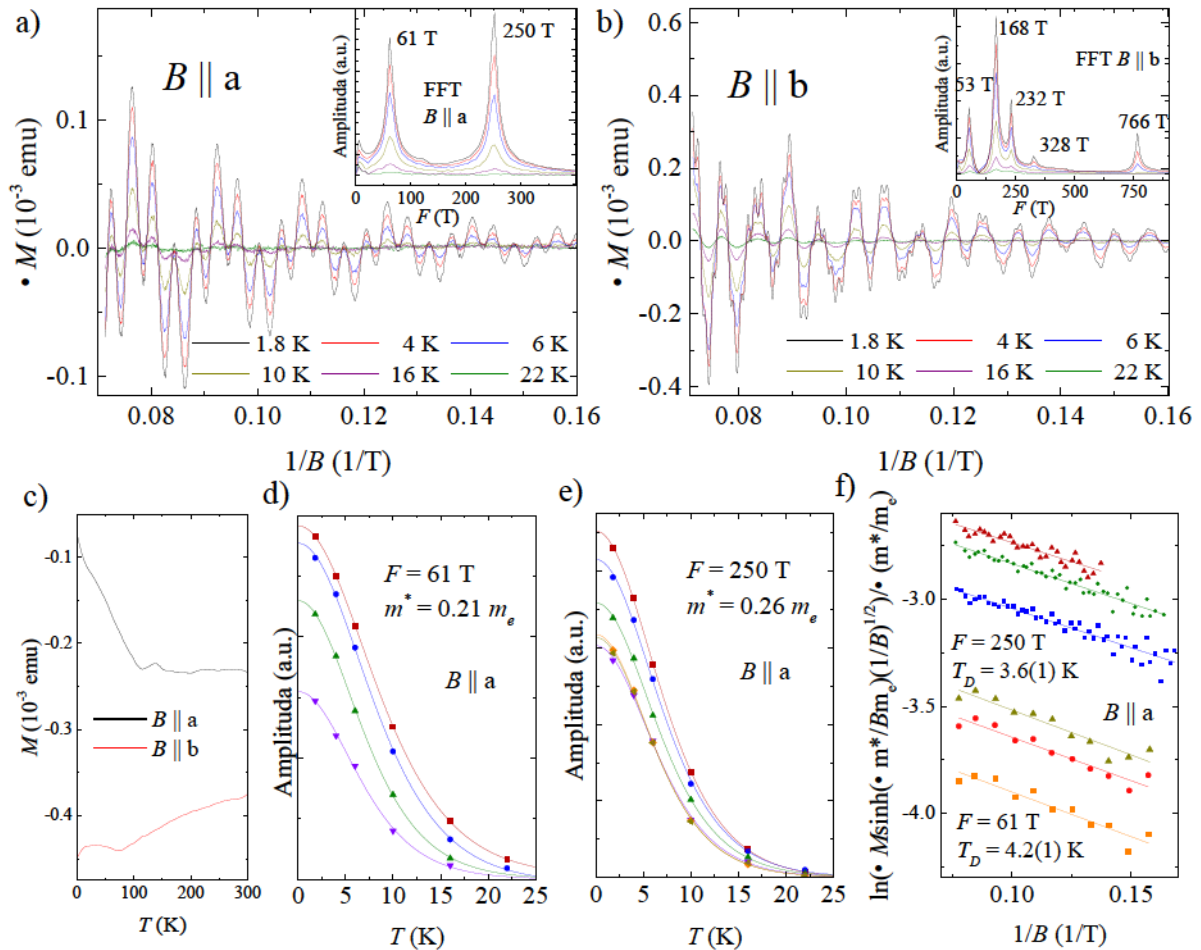
Korištenjem Fourierovog transformata mogu se izdvojiti dvije frekvencije, 7 T i 40 T (umetak na Slici 4.3 a)). Vrh u Fourierovom spektru blizu nule rezultat je suboptimalnog oduzimanja pozadine i vjerujemo da nije potpis kvantnih oscilacija. U ovom se slučaju pozadina oduzela s pomoću polinoma i vjerujemo da je to uzrok navedenog vrha. Unatoč tome, može se odrediti efektivna masa nosioca naboja u iznosu od  $m = m_e = 0.07$  prilagodbom na Lifshitz-Kosevich model 1.25 za vrh od 40 T. Veoma niska vrijednost tipična je za Diracove materijale. Zbog relativno malog broja oscilacija, teško je pouzdano odrediti Dingleovu temperaturu i provesti daljnju analizu. Značajna razlika u ponašanju  $\alpha_a$  za  $B \parallel b$  i  $B \parallel c$  upućuje na veliku anizotropiju Fermijeve plohe.

Za bolje razumijevanje elektronske strukture, provedeno je mjerenje de Haas-van Alphen oscilacija u izotermalnoj magnetizaciji za polje paralelno  $a$  i  $b$  osi<sup>3</sup>. Rezultati su prikazani na Slici 4.4. Općenito vrijedi da se kvantne oscilacije mogu mnogo lakše detektirati mjerenjem magnetskog odziva putem SQUID magnetometrije ili “torque”-magnetometrije. Razlog leži u tome što su te metode puno osjetljivije nego električne transportne metode. Također, kod mjerenje magnetizacije svi elektronski džepovi “podjednako” sudjeluju u oscilacijama, dok će kod transporta džepovi s malom gustoćom imati manji relativni doprinos signalu nego džepovi s većom gustoćom. Zbog toga se vrlo često može dogoditi da neke frekvencije koje se vrlo teško uočavaju u transportnim mjerenjima postanu vrlo izražene u mjerenju kvantnih oscilacija u magnetizaciji (ZrSiS i HfSiS su ogledni primjer). Valja napomenuti da je kod mjerenja kvantnih oscilacija u magnetizaciji, kako se ovdje radi o nemagnetskim materijalima, u principu jednostavno oduzeti pozadinski signal, koji je u pravilu linearan. Naravno, to vrijedi ako se koristi kvarcni nosač koji ima vrlo slabi signal, dok u protivnom “loš” nosač može dati dodatni signal koji se onda mora dodatno odračunati. Za polje paralelno  $a$  smjeru javljaju se dvije frekvencije, od 61 T i 250 T, kao što je prikazano na umetku Slike 4.4 a). Za polje paralelno  $b$  smjeru imamo interferenciju više doprinosa (frekvencija 53 T, 168 T, 232 T, 766 T) što upućuje na složenu i anizotropnu morfologiju Fermijeve plohe (umetak na Slici 4.4 b)). Izgledno je da frekvencija 328 T odgovara drugom harmoniku frekvencije od 168 T. Razdvojene frekvencije oscilacija kod polja paralelnog  $a$  osi omogućuju razdvajanje njihovog doprinosa oscilacijama te se može napraviti daljnja analiza prilagodbom na Lifshitz-Kosevich model (1.25). Iz temperaturne ovisnosti amplitude određena je vrijednost efektivne mase, u iznosu od  $0.21 \pm 2 m_e$  kod džepa koji doprinosi frekvencijom 61 T te  $0.26 \pm 2 m_e$  kod džepa koji doprinosi frekven-

<sup>3</sup>Kod mjerenja magnetizacije duž  $c$  osi nisu uočene de Haas-van Alphen oscilacije, kao ni u Ref. [28, 166].



cijom 250 T. Poznavajući efektivnu masu nosioca, može se odrediti Dingleova temperatura iz ovisnosti amplitude o inverzu magnetskog polja pomoću temperaturnog faktora  $A_T$  i Dingleovog faktora  $A_D$ . Najjednostavniji je način izraziti podatke u formi prikazanoj na Slici 4.4 f) te iz nagiba pravca odrediti vrijednosti  $T_D$ . Za džep frekvencije 61 T određena je Dingleova temperatura  $T_D \approx 4.2(1)$  K pri niskim temperaturama, a kod džepa frekvencije 250 T Dingle-



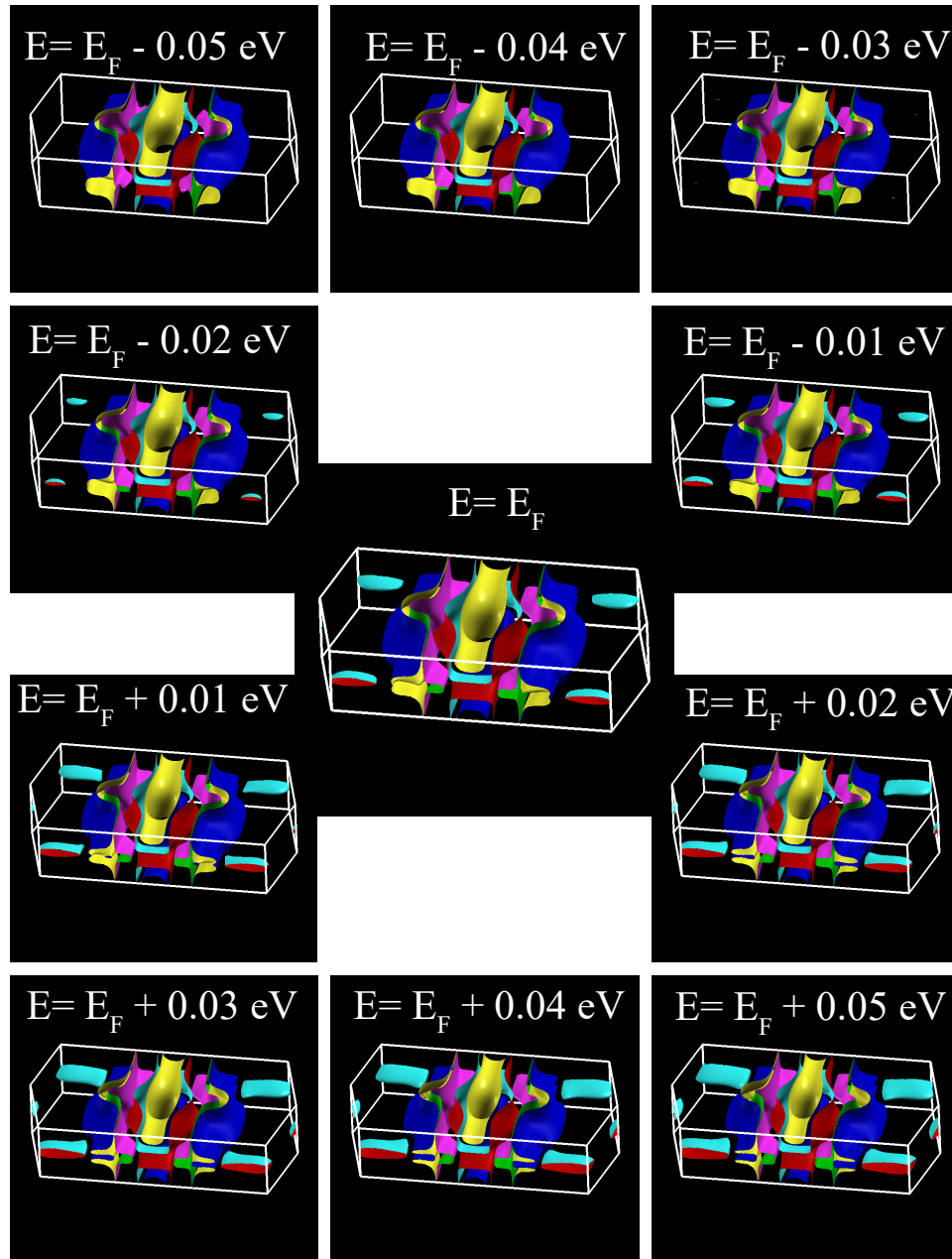
Slika 4.4: a) Kvantne oscilacije u magnetizaciji za uzorak TaNiTe<sub>5</sub> za polje paralelno  $a$  osi. Umetak je odgovarajući FFT na kojem se ističu frekvencije 61 T i 250 T. b) Kvantne oscilacije u magnetizaciji za uzorak TaNiTe<sub>5</sub> za polje paralelno  $b$  osi. Odgovarajući FFT je prikazan na umetku i upućuje na kompliciraniju interferenciju nosioca naboja s više istaknutih frekvencija c) Temperaturna ovisnost magnetizacije za polje paralelno  $a$  i  $b$  smjeru. d), e) Određene efektivne mase za nosioce koji doprinose frekvencijama 61 T i 250 T kod polja paralelnog  $a$  osi. Efektivna masa je određena za nekoliko različitih vrijednosti polja  $1/B$  (položaj lokalnog vrha u oscilacijama) te se dobivene vrijednosti poklapaju. f) Određene Dingle temperature za oscilacije frekvencija 61 T i 250 T na nekoliko temperatura.

ova temperatura  $T_D = 3.6 \text{ K}$ . Kvantno relaksacijsko vrijeme  $\tau_q$  povezano je s Dingleovom temperaturom relacijom  $\tau_q = \frac{h}{2k_B T_D}$  i iznosi  $\tau_q = 0.34 \text{ ps}$  za  $T_D = 3.6 \text{ K}$  te  $\tau_q = 0.30 \text{ ps}$  za  $T_D = 4.2 \text{ K}$ . Nadalje, može se ugrubo procijeniti kvantna mobilnost  $\mu = \frac{e\tau_q}{m}$  koja iznosi približno  $2500 \text{ Vcm}^2\text{s}^{-1}$  za fermione s frekvencijom oscilacija  $61 \text{ T}$  te  $2350 \text{ Vcm}^2\text{s}^{-1}$  za fermione s frekvencijom oscilacija  $250 \text{ T}$ . Dobivene su vrijednosti u izvrsnom slaganju s istraživanjem de Haas-van Alphen oscilacija u TaNiTe<sub>5</sub> [166]. Visoke vrijednosti mobilnosti su usporedive s topološkim polumetalima Na<sub>3</sub>Bi [169] i GdPtBi [170]. Zbog bliskih se vrhova u Fourierovom transformatu kod polja paralelnog  $b$  osi ne može razdvojiti doprinose i provesti daljnja analiza. Isto bi bilo moguće uz prilagodbu na Lifshitz-Kosevich model kao superpoziciju svih prisutnih doprinosa u vidu frekvencija, no to bi nas ostavilo s previše otvorenih parametara. Temperatura ovisnost magnetizacije za dva usmjerenja polja pokazuje da se radi o dijamagnetičnom sustavu značajne anizotropije. Ovakva se anizotropija često uočava u slojevitim materijalima i moglo bi se pripisati anizotropnim Landé  $g$ -faktorima [171, 172].

Da bismo dobili jasniju sliku o izgledu Fermijeve plohe potrebna nam je pomoć DFT numeričkih izračuna koji su napravljeni u suradnji s kolegama iz Češke (University of West Bohemia). Iako je DFT moćan alat za opisivanje sustava sa slabom interakcijom, uvijek postoji problem s detektiranjem malih elektronskih/šupljinskih džepova te određivanje stvarne pozicije Fermijeve energije. Prvi problem je posljedica rezolucije mreže u  $k$ -prostoru na kojoj se vrši modeliranje. Drugi je problem posljedica termodinamike i kemije te se taj problem može jedino riješiti korištenjem eksperimentalno dobivenih parametara. Preliminarni podaci o obliku Fermijeve plohe prikazani su na Slici 4.5. Kalkulacije su napravljene koristeći metodu FP-LAPW (eng. *full-potential linearized augmented planewave method*) [173] i PBE funkcional [129] s uključenom spin-orbit interakcijom. Korištena je rešetka od  $43 \times 43 \times 10$   $k$ -točaka. Slika pokazuje evoluciju oblika Fermijeve plohe s “pomicanjem” Fermijeve energije. Počnemo li razmatranje pri energiji  $E = E_F + 0.05 \text{ eV}$ , možemo vidjeti da se Fermijeva ploha sastoji od niza anizotropnih ploha s otvorenim orbitalama duž  $c$ -osi i  $b$ -osi te se plohe mogu promatrati kao snažno modificirani (“*wrapped*”) analogoni 1D Fermijeve plohe. Povećanjem energije otvaraju se novi fermionski džepovi. Pri energiji  $E = E_F + 0.02 \text{ eV}$  pojavljuju se 4 (crveno/tirkizno obojeni na slici) džepa 3D naravi. Pri energiji  $E = E_F + 0.02 \text{ eV}$  se pojavljuje dodatni džep (istih boja) u kutu Brillouinove zone. Pojava dodatnih 3D fermionskih džepova povećanjem Fermijeve energije mogla bi biti problematičan efekt koji će maskirati potpise anizotropnih (kvazi-1D) dijelova Fermijeve plohe.



Elemente Fermijeve plohe detaljno je analizirala grupa istraživača od kojih je preuzeta Slika 4.6 [28]. Izračunali su vrpčastu strukturu prikazanu na Slici 4.6 a). Pet numeriranih vrpci siječe Fermijevu razinu. Zajedničko svojstvo koje TaNiTe<sub>5</sub> dijeli s kvazi-1D sustavom Tl<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub> je



Slika 4.5: Izračunate plohe konstantne energije bliske Fermijevoj razini. Pri energiji  $E = E_F - 0.05$  eV se čitava ploha sastoji od kvazi-2D elemenata formiranih duž jedne osi. Pri energiji  $E = E_F - 0.02$  eV otvaraju se četiri nova džepa 3D naravi označena tirkiznom i crvenom bojom. Dodatni se džep (istih boja) pojavljuje pri energiji  $E = E_F - 0.02$  eV u kutu Brillouinove zone, također po naravi 3D.



svojstva (optičku vodljivost). Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) tehnika je koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije krutine, tekućine ili plina. FTIR spektrometar istovremeno prikuplja spektralne podatke visoke razlučivosti u širokom rasponu frekvencija, što daje značajnu prednost u odnosu na disperzivni spektrometar koji mjeri intenzitet u uskom rasponu valnih duljina. Cilj je tehnikama apsorpcijske spektroskopije izmjeriti koliko svjetlosti uzorak apsorbira na svakoj valnoj duljini. Najjednostavniji je način da se to učini s pomoću tehnike disperzivne spektroskopije, gdje se monokromatskim svjetlosnim snopom osvijetli uzorak, izmjeri koliko je svjetla apsorbirano i ponovi za svaku drugu valnu duljinu. Umjesto da se uzorak obasjava monokromatskim snopom svjetlosti, ova tehnika obasjava uzorak snopom svjetlosti kontinuiranog spektra frekvencija i mjeri koliko tog snopa apsorbira uzorak. Srce ove metode je Michelsonov interferometar koji se sastoji od konfiguracije zrcala od kojih se jedno pokreće motorom. Kako se ovo zrcalo pomiče, svaka valna duljina svjetlosti u snopu je povremeno blokirana ili propuštena od strane interferometra, zbog postizanja interferencijskih uzoraka. Različite valne duljine moduliraju se različitim brzinama zrcala, tako da u svakom trenutku ili položaju zrcala zraka koja izlazi iz interferometra ima drugačiji, ali dobro definirani spektar. Ovaj proces se brzo ponavlja mnogo puta u kratkom vremenskom razdoblju, nakon čega računalo iz skupljenih podataka rekonstruira apsorpcijski spektar u ovisnosti o valnoj duljini. Ključan alat u rekonstrukciji je Fourierov transformat. Za mjerenje treba pripremiti uzorke glatke površine paralelne s podlogom. Uzorke se dijelom naparuje zlatom kako bi se osvijetljavanjem tih dijelova mogao odrediti pozadinski doprinos signalu<sup>5</sup>. Mjerenje reflektivnosti u infracrvenom spektru napravljeno je s pomoću Brukerovog VERTEX 80/80v FT-IR spektrometra s tri različita izvora, u energijskim rasponima: FIR (< 400 cm<sup>-1</sup>), MIR (400 cm<sup>-1</sup> - 4000 cm<sup>-1</sup>) i NIR (4000 cm<sup>-1</sup> - 13000 cm<sup>-1</sup>)<sup>6</sup>. U FIR se području kao izvor koristi živina lampa, u MIR području globar<sup>7</sup>, a u NIR području volfram. Korištena je polarizacija u dva kristalna smjera. Mjerenja u vidljivom te ultraljubičastom spektru su napravljena s pomoću J.A. Woollam elipsometra.

Indeks loma je zapravo kompleksna veličina  $N = n - ik$  koja se sastoji od realnog indeksa loma povezanog s brzinom svjetlosti u mediju i imaginarnog dijela povezanog s apsorpcijom.

<sup>5</sup>Kako je reflektivnost zlata dobro poznata, može se iskoristiti za određivanje doprinosa okoline mjerenoj reflektivnosti. Kod napanjanja zlata treba paziti da sloj ne bude pretanak, odnosno mora biti barem usporediv s dubinom prodiranja elektromagnetskog zračenja za zlato. Debljina od par stotina nanometara se pokazala dovoljnom.

<sup>6</sup>FIR - *far infrared*, MIR - *middle infrared*, NIR - *near infrared*

<sup>7</sup>Šipke od silicijevog karbida.

cijom. U optičkim se eksperimentima obično mjeri reflektivnost  $R$  koje je povezana s indeksom loma, dielektričnom funkcijom, a time i kompleksnom optičkom vodljivošću:

$$R = \frac{1 - N^2}{1 + N^2} \quad (4.1)$$

Ovaj se izraz odnosi na reflektivnost pod normalnim kutom upada, dok je općeniti izraz kompliciraniji. Kako bismo odredili dielektričnu funkciju  $\epsilon_1 + i\epsilon_2$  iz mjerenja reflektivnosti, koristili smo Kramers-Kronigove relacije:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.2)$$

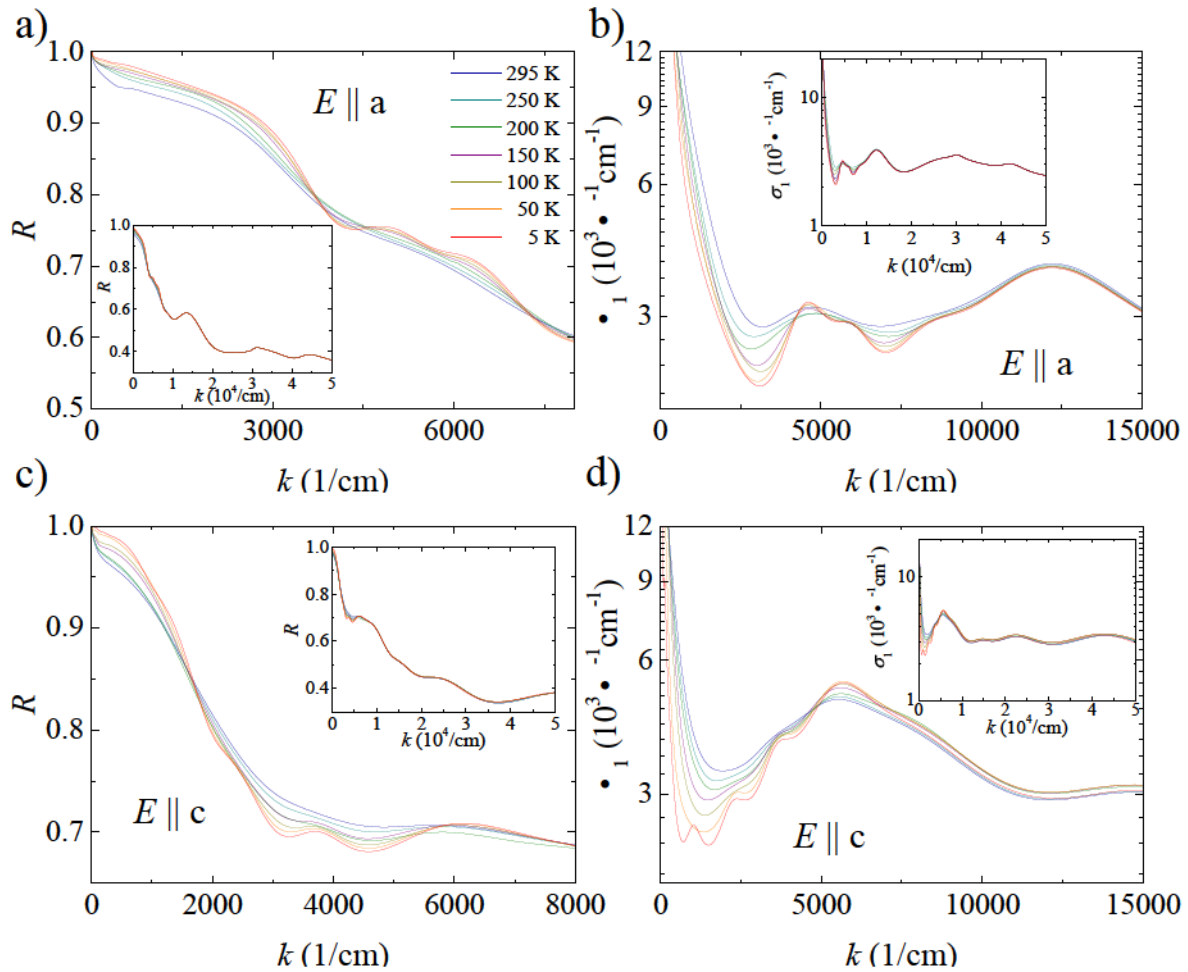
Kramers-Kronigove relacije su matematičke veze između realnog dijela ( $\epsilon_1$ ) i imaginarnog dijela ( $\epsilon_2$ ) kompleksne dielektrične funkcije. Realni dio je povezan s indeksom loma materijala, dok je imaginarni dio povezan s apsorpcijom svjetlosti. Korištenje Kramers-Kronigovih relacija zahtijeva poznavanje reflektivnosti do  $\infty$ . Stoga je potrebno izvršiti mjerenje u što širem frekventnom spektru, a limesi za male i vrlo velike energije se aproksimiraju matematičkim modelima. Za vrlo velike energije ( $\sim 300000 \text{ cm}^{-1}$ ) se uzimala aproksimacije slobodnog elektronskog plina, dok se za vrlo male energije ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) uzimao Hagen-Rubens model<sup>8</sup>. Kada su poznati realni i imaginarni dijelovi kompleksne dielektrične funkcije, optička vodljivost se može dobiti s pomoću relacije:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{d\epsilon_1(\omega)}{d\omega} \quad (4.3)$$

U praksi, dostupne su razne računalne metode i softverski paketi za izvođenje potrebnih izračuna i izdvajanje optičke vodljivosti iz mjerenja reflektivnosti. U našem smo slušaju za izračun Kramers-Kronigovih relacija te određivanje optičke vodljivosti koristili programske pakete KK-light i Osacs 7.

Drude-Lorentzov oscilatorski model je fenomenološki pristup koji se koristi za opis dielektričnog odziva materijala. Posebno je koristan za opis ponašanja materijala u optičkom frekventnom području, gdje odziv ovisi o kolektivnim oscilacijama elektrona (plazmoni) ili drugih polarizirajućih entiteta. Temelji se na pretpostavci da se odziv materijala na elektromagnetska polja može prikazati kombinacijom prigušenih harmoničkih oscilatora. U ovom modelu, dielektrična funkcija materijala se izražava kao zbroj Lorenzijanskih članova, pri čemu svaki član predstavlja odziv elektrona ili polarizirajućih entiteta materijala na upadno elektromagnetsko

<sup>8</sup>U Hagen-Rubens modelu se reflektivnost na vrlo niskim energijama ponaša kao  $R \approx 1 - \frac{2}{\omega}$ .



Slika 4.7: Slika prikazuje eksperimentalne rezultate FT-IR spektroskopije nakon obrade u programskom paketu RefFit. Mjerenje je napravljeno za dvije polarizacije,  $E||a$  i  $E||c$  pri raznim temperaturama. Na umetcima je prikazan veći energijski raspon. a), c) Reflektivnost raste prema jedinici na niskim energijama, što je u skladu s metalnim ponašanjem uzoraka. b), d) Izvedena optička vodljivost. Na niskim energijama je dominantan Drude vrh dok na višim energijama vidimo lijepo definirane međuvrpane prijelaze.

polje. Općeniti oblik dielektrične funkcije u Drude-Lorentzovom modelu je dan izrazom:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad (4.4)$$

$\varepsilon_{\infty}$  je dielektrična konstanta pri visokim frekvencijama i predstavlja doprinos svih oscilatora pri visokim frekvencijama. Parametri  $\omega_{pi}$ ,  $\omega_{0i}$  i  $\gamma_i$  su plazmonska frekvencija, rezonantna frekvencija oscilatora i parametar prigušenja  $i$ -tog Lorentzovog oscilatora. Koristeći programski paket RefFit izrađen je Drude-Lorentzov model na temelju mjerene reflektivnosti i izvedene optičke vodljivosti. Prilagođavanjem parametara modela eksperimentalnim podacima, moguće je izvući

informacije o rezonantnim frekvencijama i brzinama prigušenja tih oscilatora, što pruža uvid u optička svojstva materijala. Važno je napomenuti da je Drude-Lorentzov model pojednostavljeni fenomenološki model i možda ne obuhvaća sve nijanse elektroničke strukture materijala. Međutim, služi kao koristan alat za tumačenje eksperimentalnih rezultata i razumijevanje općih značajki dielektričnog odziva u različitim materijalima.

Reflektivnost i optička vodljivost monokristala TaNiTe<sub>5</sub> za dvije polarizacije ( $E_a$  i  $E_c$ ) te niz temperatura prikazana je na Slici 4.7. Reflektivnost se za obje polarizacije smanjuje porastom energije. Iz krivulja reflektivnosti vidimo da materijal posjeduje snažnu anizotropiju u  $a$  i  $c$  smjeru. Pad u reflektivnosti porastom energije je očekivano ponašanje te reflektivnost uvijek ima značajan pad blizu frekvencije plazme. Pojednostavljeno možemo reći da je materijal (metal) “neproziran” za frekvencije manje od plazmonske frekvencije te “transparentan” za veće frekvencije. To se vrlo lijepo očituje u vrlo oštrm padu u reflektivnosti za Cu, Au, Ag i Al u blizini njihove plazmonske frekvencije [175].

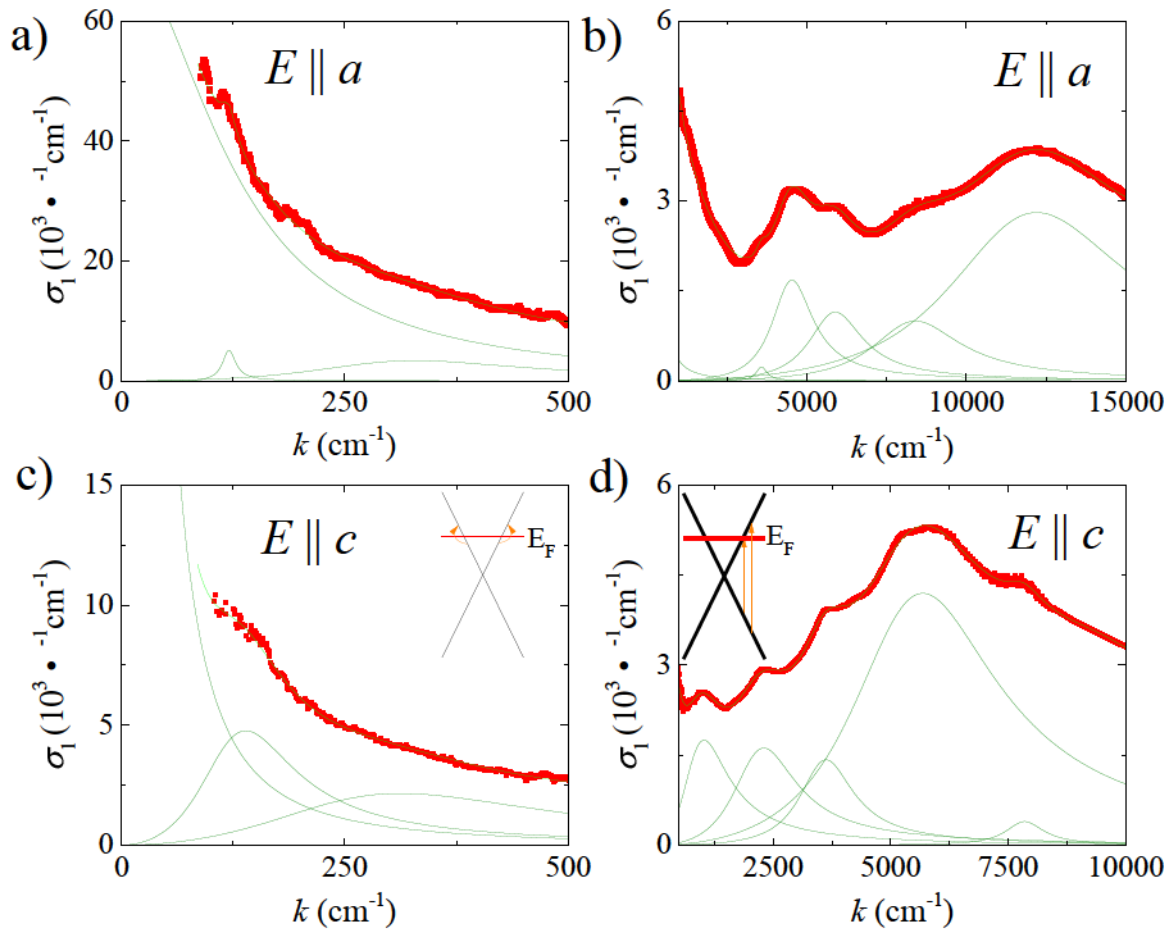
$E_a$			$E_c$		
$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )
0	23071	125	0	16623	15
120	2358	19	140	6137	132
330	7765	299	313	7079	388
3583	2437	426	1030	11196	1194
4537	12597	1573	2300	12663	1650
5896	11936	2067	3625	10928	1398
8409	14268	3395	5683	31075	3833
12210	34426	7034	7851	4844	996
			9639	29891	6896

Tablica 4.1: Dobiveni parametri prilagodbe za Drude-Lorentz oscilatore koji su korišteni za opisivanje optičke vodljivosti u TaNiTe<sub>5</sub>.

Na krivuljama optičke vodljivosti ( $\sigma_1$ ) vidi se snažan porast vodljivosti kako se približavamo niskim energijama (valnim brojevima), što je posljedica unutarvrpčanih pobuđenja. Taj se porast naziva Drudeovim vrhom te on dolazi od pobuđenja u okolini Fermijeve energije. Korištenjem izraza

$$\frac{0}{1 - \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\gamma}{2\omega_0}} \quad (4.5)$$

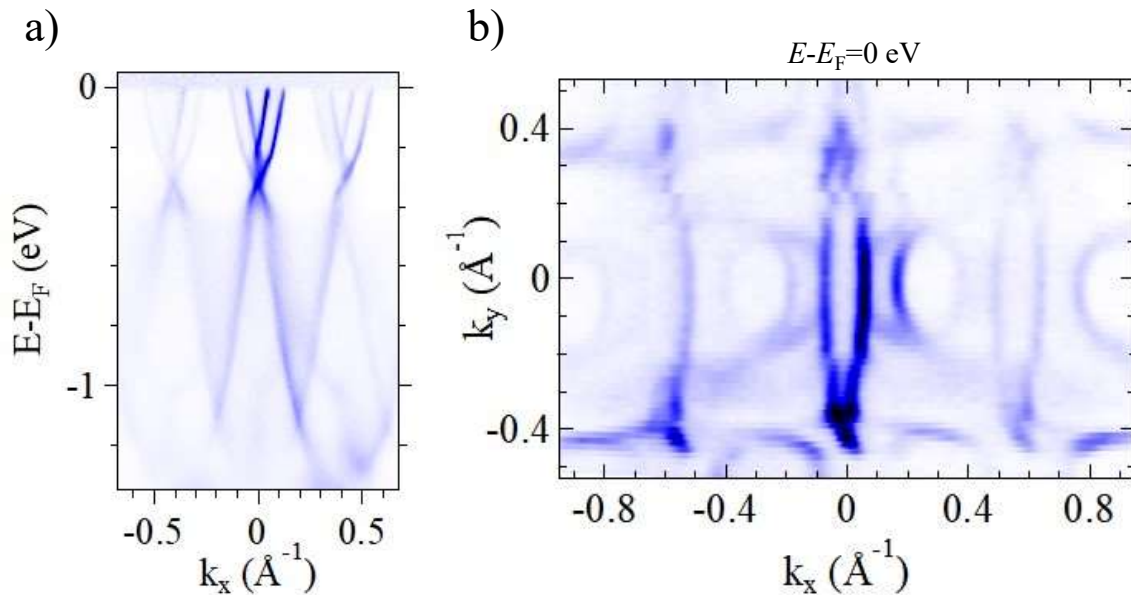




Slika 4.8: Prikaz prilagodbe Drude-Lorentz oscilatora na eksperimentalne podatke optičke vodljivosti. Slike a) i c) prikazuju samo Drude komponentu, dok slike b) i d) prikazuju Drude-Lorentz oscilatore za više energije koji opisuju među-vrpčane prijelaze. Umetci skiciraju unutarvrpčane i međuvrpčane prijelaze.

možemo dobiti informaciju o srednjem vremenu raspršenja  $\tau$ . Na višim se energijama pojavljuje niz lokalnih maksimuma u optičkoj vodljivosti. Kako optička vodljivost ovisi o JDOS<sup>9</sup>, svaki lokalni maksimum odgovara povećanju JDOS, odnosno za tu energiju dozvoljeno je više prijelaza između dviju vrpca. U optičkoj vodljivosti takvi se maksimumi često povezuju s van Hove singularitetima koji su jako izraženi u niskodimenzionalnim sustavima (kao što su kvazi-1D i kvazi-2D sustavi). U sadašnjem trenutku, bez rezultata DFT modela za optičku vodljivost (u tijeku je suradnja s grupom s University of West Bohemia) ne možemo reći koji je pravi uzrok navedenih maksimuma. Navedeni maksimumi mogu dolaziti od prijelaza između dviju vrpca s paralelnim disperzijama. U svakom slučaju, opaženi maksimumi daju vrlo važnu in-

<sup>9</sup>JDOS (eng. *joint density of states*) je veličina koja mjeri broj dozvoljenih prijelaza između okupiranih stanja u valentnoj vrpca i slobodnih stanja u vodljivoj vrpca s razlikom u energiji  $\hbar\omega$ .



Slika 4.9: Slika prikazuje Diracove stošce u ARPES-u na uzorku TaNiTe<sub>5</sub>. Disperzija vrpca i mapiranje Fermijeve plohe je napravljeno pri energiji od 33 eV. Uzorci su kalani duž *ac* ravnine neposredno prije mjerenja u ultra-visokom vakuumu.

formaciju o strukturi vrpca u promatranome materijalu te će biti od velike pomoći u njezinom razumijevanju.

Slika 4.8 prikazuje prilagodbu Drude-Lorentz modela oscilatora na “sirove” eksperimentalne podatke optičke vodljivosti koji su dobiveni nakon Kramers-Kronig analize. Cilj je što bolje opisati mjerenja linearnom superpozicijom  $n$  Drude-Lorentz oscilatora. Funkcija koja opisuje Drudeov vrh dobiva se za  $\omega \rightarrow 0$  u jednadžbi 4.4. Prilagodba za određivanje parametara Drudeovog vrha prikazana je na Slikama 4.8 a) i c). Širina Drudeovog vrha daje nam informaciju o  $\tau$ . Dobiveni parametri su za  $E = a$   $125 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau = 2.67 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ ) te za  $E = c$   $15 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau = 2.22 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ ). Navedeni su parametri samo okvirna procjena jer smo u modelu koristili jedan Drudeov vrh za opis doprinosa svih vrpca koje sijeku Fermijevu razinu, a iz objavljenih DFT izračuna (Slika 4.6 a)) znamo za barem 5 vrpca na Fermijevoj energiji. U Tablici 4.1 navedeni su svi parametri Drude-Lorentz oscilatora koje smo koristili za opisivanje optičke vodljivosti do  $15\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

Kao zadnji eksperimentalni rezultat, prikazat ćemo rezultate ARPES mjerenja na Slici 4.9. Mjerenje disperzije vrpca i mapiranje Fermijeve plohe napravljeno je pri energiji od 33 eV. Disperzija vrpca prikazana je na Slici 4.9 a) za  $\overline{X}$  smjer površinske Brillouinove zone. Vidljivi su Diracovi stošci koji se protežu oko 0.3 eV iznad Diracove točke (do Fermijeve energije) pa do



oko 0.6 eV ispod nje. Također se vide vrpce s paralelnim disperzijama koje mogu biti uzrok snažnim vrhovima viđenim u optičkoj vodljivosti za među-vrpčane prijelaze. Mapirana Fermijeva ploha (Slika 4.9 b)) pokazuje značajnu anizotropiju. Uzorci su kalani duž *ac* ravnine, neposredno prije mjerenja u ultra-visokom vakuumu kako bi osigurali čistu površinu. Provedena ARPES mjerenja će nam također poslužiti za provjeru i prilagodbu DFT izračuna koji se provode za opisivanje optičke vodljivosti.

### 4.3. ZAKLJUČAK

Uzorci TaNiTe<sub>5</sub> uspješno su sintetizirani kristalizacijom unutar “fluksa”. Struktura je potvrđena difrakcijom rendgenskih zraka, a izvrsna je stehiometrija utvrđena s pomoću SEM-EDS analize.

Lančana struktura baza je za značajnu anizotropiju, koja je utvrđena transportnom karakterizacijom. Temperaturna ovisnost otpornosti uzduž dva kristalna smjera ( $\rho_{xx}$  i  $\rho_{zz}$ ) pokazuje metalno ponašanje. U procesu smo sinteze novih uzoraka u nadi da će izrasti dovoljno veliki za određivanje  $\rho_{yy}(T)$ . Mjerenja Seebeckovog koeficijenta također pokazuje metalično ponašanje, težnjom prema nuli na niskim temperaturama. Kako se približava nuli s pozitivnim vrijednostima, zaključujemo da su šupljine dominantni nosioci naboja, što je u skladu s mjerenim Hallovim naponom. Iz Hallove je konstante aproksimirana gustoća nosioca naboja koja pokazuje linearnu ovisnost o temperaturi i velike promjene što nije karakteristično za metalne sustave.

TaNiTe<sub>5</sub> ima pozitivan magnetootpor i izražene Shubnikov-de Haas oscilacije u slučaju  $B \parallel c$ . Za frekvenciju od 40 T može se odrediti efektivna masa u iznosu od  $m^* = m_e \cdot 0.07$ . Niska efektivna masa u skladu je s očekivanjima za materijal s linearnom disperzijom. Složenost se Fermijeve plohe nazire iz mjerene magnetizacije u vidu javljanja mnogih frekvencija de Haas-van Alphen oscilacija i DFT izračuna. Oblik plohe dobiven DFT izračunima je po naravi kvazi-1D, osim “3D” džepova koji nestaju na energijama nižim od  $E = E_F - 0.02$  eV. Eventualno dopiranje koje bi snizilo Fermijevu razinu bi potencijalno rezultiralo uzorcima s izraženim kvazi-1D karakteristikama.

Optička mjerenja za dvije polarizacije pokazala su da je sustav uistinu snažno anizotropan. Opažen je niz međuvrpanih prijelaza koji će kasnije biti modelirani s DFT izračunima te će nam pomoći da dobijemo što bolju sliku o izgledu Fermijeve plohe. Drudeov vrh, koji je pokazatelj metaličnosti, također pokazuje snažnu anizotropiju u vremenu raspršenja nosioca naboja (iako samo gruba procjena zbog velikog broja vrpca koje sijeku Fermijevu razinu). ARPES mjerenja pokazuju Diracove stošce s paralelnim disperzijskim granama te nam daju uvid u oblik Fermijeve plohe.

# ZAKLJUČAK

Uspješno su sintetizirani monokristali  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  i  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  tehnikom kristalizacije iz taljevine. Problem nastajanja mnogih centara nukleacije riješen je uvođenjem snažnog temperaturnog gradijenta s pomoću metalnog odvodioaca topline. Monokristali sustava  $\text{XSiY}$  ( $x = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $Y = \text{S}, \text{Si}, \text{Te}$ ) sintetizirani su CVT metodom koristeći jod kao transportno sredstvo, a uzorci  $\text{TaNiTe}_5$  kristalizacijom unutar "fluksa". Željena struktura dobivenih materijala potvrđena je difrakcijom rendgenskih zraka. Dodatno, izvrsna stehiometrija potvrđena je SEM-EDS-om u slučaju  $\text{TaNiTe}_5$ . Sintetizirali smo niz čvrstih otopina  $\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y\text{SiS}$  za  $0 < y < 1$ .

Uzorci  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  i  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_2\text{S}$  pokazuju ponašanje karakteristično topološkim izolatorima. Postupno povećanje doprinosa metalne površine snižavanjem temperature dolazi do izražaja u mjerenim fizikalnim veličinama. Zanimljiva temperaturna ovisnost frekvencije kvantnih oscilacija dijelom se može objasniti putem korekcija koje dolaze od linearne disperzije površinskih stanja. Korekcija ne daje dovoljno velike popravke u odnosu na eksperimentalno opažene promjene frekvencije, stoga je spekulirano postojanje dodatnog efekta savijanja vrpce površinskih stanja kristala. Korištenjem teorijskih modela i eksperimentalnih podataka bili smo u prilici odrediti niz važnih fizikalnih veličina. S pomoću Lifshitz-Kosevich modela može se iz kvantnih oscilacija odrediti kvantno vrijeme raspršenja  $\tau_q = 0.139$  ps što je u dobrom slaganju s vrijednošću određenom iz površinske otpornosti  $\tau = 0.350$  ps. Dobro smo slaganje dobili i za površinsku gustoću nosioca naboja dobivenu iz Hallove otpornosti  $n_{2D} = 1.2 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  s vrijednošću dobivenom iz definicije gustoće stanja  $n_{2D} = 1.1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Konačno, udaljenost Diracove točke od Fermijeve razine od oko 100 meV vidljiva je u ARPES-u i može se procijeniti iz kvantnih oscilacija i Seebeckovog koeficijenta.

Uzorci  $\text{ZrSiS}$ -a i  $\text{HfSiS}$ -a podvrgnuti su mjerenju magnetizacije pri niskim temperaturama (2 K - 25 K) za razna usmjerenja magnetskog polja do 7 T. Magnetizacija za magnetsko polje paralelno  $ab$ -ravnini je uspoređena s napravljenim DFT izračunima uz izvrsno slaganje kod nekih frekvencija kvantnih oscilacija. Niska efektivna masa fermiona i Dingleova temperatura

određene s pomoću Lifshitz-Kosevich modela iz mjerenih oscilacija posljedica su Diracovih stožaca. Anomalno ponašanje temperaturne ovisnosti susceptibilnosti kod ZrSiS-a temeljito je istraženo uvođenjem kemijskog tlaka supstitucijom cirkonija hafnijem. Povećanjem udjela Hf u  $Zr_{1-y}Hf_ySiS$  dolazi do Lifshitz prijelaza koji se manifestira nestajanjem frekvencije  $F_{11}$  kvantnih oscilacija, tj. rekonfiguracijom Fermijeve plohe. Pokazali smo da anomalno ponašanje dolazi od džepa povezanog s  $s_{11}$  orbitom.

Lančana struktura TaNiTe<sub>5</sub> baza je za značajnu anizotropiju svih izmjerenih fizikalnih veličina. Značajna 3D anizotropija utvrđena je magnetotransportnom karakterizacijom, a složenost Fermijeve plohe se nazire iz mjerene magnetizacije, DFT izračuna te ARPES mjerenja. Napravljena su optička mjerenja reflektivnosti za dvije polarizacije. Optička vodljivost sadrži Drudeov vrh koji je pokazatelj metaličnosti materijala. Također, detektiran je niz maksimuma u optičkoj vodljivosti koji dolaze od međuvrpanih prijelaza. ARPES mjerenja pokazuju Diracove stošce. Oblik plohe dobiven DFT izračunima je po naravi kvazi-1D, osim malih “3D” džepova koji se pojavljuju pri energijama višim od  $E - E_F = 0.02$  eV.

Znanstveni je doprinos ovog doktorata proširenje znanja o Fermijevim ploham odabranih materijala. Objavljena su dva rada iz poglavlja Zr<sub>1-y</sub>Hf<sub>y</sub>SiS. Prvi objašnjava anomalnu temperaturnu ovisnost susceptibilnosti uvođenjem kemijskog tlaka, dok je drugi usporedba de Haas-van Alphen oscilacija za polja paralelna *ab*-ravnini i DFT izračuna za ZrSiS i HfSiS. Značajni je doprinos doktorata i uspostavljanje i optimizacija korištenih tehnika sinteze u kemijskom laboratoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Rad baziran na istraživanju BST2S je u zadnjim fazama pisanja. U tijeku je istraživanje magnetskog proboja u Zr<sub>1-y</sub>Hf<sub>y</sub>SiS na dilucijskim temperaturama kako bi se dobila što detaljnija slika o evoluciji Fermijeve plohe supstitucijom cirkonija i hafnija. Također, istraživat će se fazni dijagram ZrSiS<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> da bi se dobila detaljna informacija o evoluciji Fermijeve plohe te istražila mogućnost postojanja Lifshitzovog prijelaza. Potrebno je izrasti veće kristale TaNiTe<sub>5</sub> kako bi se što preciznije izmjerila otpornost u *b* smjeru te na taj način završila transportna karakterizacija. Dodatna optička mjerenja, ARPES mjerenja i numerički izračuni su u tijeku te se očekuje skora priprema za publikaciju.

# BIBLIOGRAFIJA

- [1] O. Vafek and A. Vishwanath, “Dirac fermions in solids: From high-Tc cuprates and graphene to topological insulators and Weyl semimetals,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 5, pp. 83–112, 2014. 1.
- [2] J. Cayssol, “Introduction to Dirac materials and topological insulators,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 14, pp. 760–778, 2013. 1.
- [3] A. B.-S. T.O. Wehling and A. Balatsky, “Dirac materials,” *Advances in Physics*, vol. 63, no. 1, pp. 1–76, 2014. 1, 17.
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of Graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, 2009. 1, 17.
- [5] M. I. Katsnelson, “Graphene: carbon in two dimensions,” *Materials Today*, vol. 10, pp. 20–27, 2007. 1, 17.
- [6] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 3045–3067, 2010. 1, 17, 20, 21, 22, 23.
- [7] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, “Topological insulators and superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, pp. 1057–1110, 2011. 1, 17, 20, 23.
- [8] N. P. Armitage, E. J. Mele, and A. Vishwanath, “Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 90, p. 015001, 2018. 1.
- [9] B.-C. Shuo Wang, A.-Q. Lin, D.-P. Y. Wang, and Z.-M. Liao, “Quantum transport in Dirac and Weyl semimetals: a review,” *Advances in Physics: X*, vol. 2, pp. 518–544, 2017. 1.
- [10] I. Crassee, R. Sankar, W.-L. Lee, A. Akrap, and M. Orlita, “3D Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>: A review of material properties,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 120302, 2018. 1.

- [11] A. V. Balatsky, I. Vekhter, and J.-X. Zhu, “Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 78, pp. 373–433, 2006. 1, 17.
- [12] A. V. Chubukov, O. Vafek, and R. M. Fernandes, “Displacement and annihilation of Dirac gap nodes in  $d$ -wave iron-based superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 174518, 2016. 1, 17.
- [13] G. Volovik, “Zeros in the fermion spectrum in superfluid systems as diabolical points,” *JETP Lett*, vol. 46, p. 98, 1987. 1, 17.
- [14] G. E. Volovik, *Exotic properties of superfluid  $^3\text{He}$* . Series in modern condensed matter physics; v.1, Singapore ; River Edge, N.J.: World Scientific, 1992. 1, 17.
- [15] J. W. Serene, “Condensed Matter: The Superfluid Phases of Helium 3,” *Science*, vol. 251, pp. 97–98, 1991. 1, 17.
- [16] J. A. Sobota, Y. He, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of quantum materials,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 93, p. 025006, 2021. 1, 7.
- [17] H. Zhang, T. Pincelli, C. Jozwiak, T. Kondo, R. Ernstorfer, T. Sato, and S. Zhou, “Angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 2, p. 54, 2022. 1, 7.
- [18] D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*. Cambridge Monographs on Physics, Cambridge University Press, 1984. 1, 8, 10, 11, 58.
- [19] M. Oliva-Leyva and C. Wang, “Magneto-optical conductivity of anisotropic two-dimensional Dirac–Weyl materials,” *Annals of Physics*, vol. 384, pp. 61–70, 2017. 1.
- [20] P. Cheng, C. Song, T. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, J.-F. Jia, J. Wang, Y. Wang, B.-F. Zhu, X. Chen, X. Ma, K. He, L. Wang, X. Dai, Z. Fang, X. Xie, X.-L. Qi, C.-X. Liu, S.-C. Zhang, and Q.-K. Xue, “Landau quantization of topological surface states in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 076801, 2010. 1.
- [21] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, “Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface,” *Nature Physics*, vol. 5, pp. 438–442, 2009. 2, 23, 31.

- [22] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, "Optimizing  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 165311, 2011. 2, 32, 33.
- [23] S. Kumar, I. Pletikosić, T. Liang, A. Gyenis, S. Lapidus, Y. Tian, H. Zhao, K. Burch, J. Lin, W. Wang, H. Ji, A. Fedorov, A. Yazdani, N. Ong, T. Valla, and R. Cava, "Sn-doped  $\text{Bi}_{11}\text{Sb}_{10}\text{Te}_2\text{S}$  bulk crystal topological insulator with excellent properties," *Nature Communications*, vol. 7, p. 11456, 2016. 2, 34, 42.
- [24] H. Ji, J. M. Allred, M. K. Fuccillo, M. E. Charles, M. Neupane, L. A. Wray, M. Z. Hasan, and R. J. Cava, " $\text{Bi}_2\text{Te}_{16}\text{S}_{14}$ : A topological insulator in the tetradymite family," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 201103, 2012. 2, 34, 42.
- [25] A. A. Burkov, M. D. Hook, and L. Balents, "Topological nodal semimetals," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 235126, 2011. 2.
- [26] L. Schoop, M. Ali, C. Straßer, A. Topp, A. Varykhalov, D. Marchenko, V. Duppel, S. Parkin, B. Lotsch, and C. Ast, "Dirac cone protected by non-symmorphic symmetry and three-dimensional Dirac line node in  $\text{ZrSiS}$ ," *Nature Communications*, vol. 7, p. 11696, 2016. 2, 52, 56, 70.
- [27] Q. Xu, Z. Song, S. Nie, H. Weng, Z. Fang, and X. Dai, "Two-dimensional oxide topological insulator with iron-pnictide superconductor  $\text{LiFeAs}$  structure," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 205310, 2015. 2.
- [28] C. Xu, Y. Liu, P. Cai, B. Li, W. Jiao, Y. Li, J. Zhang, W. Zhou, B. Qian, X. Jiang, Z. Shi, R. Sankar, J. Zhang, F. Yang, Z. Zhu, P. Biswas, D. Qian, X. Ke, and X. Xu, "Anisotropic transport and quantum oscillations in the quasi-one-dimensional  $\text{TaNiTe}_5$ : Evidence for the nontrivial band topology," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 11, pp. 7782–7789, 2020. 2, 3, 80, 86, 89, 90.
- [29] S. Holgate, *Understanding Solid State Physics*. CRC Press, 2009. 4.
- [30] en.wikipedia.org, "Javno dostupni materijali za korištenje." <http://commons.wikimedia.org>, 2023. Online; preuzeto 25. listopada 2023. 5.
- [31] University of Florida, "Fermijeva ploha kemijskih elemenata." <https://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>, 2023. Online; preuzeto 25. listopada 2023. 6.



- [32] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 2007. 7.
- [33] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994. 7.
- [34] K. Hipps, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy: Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)*, pp. 305–350. Springer US, 2006. 7.
- [35] J. Solyom, *Fundamentals of the physics of solids: Volume 1*. Springer Berlin, 2009. 8.
- [36] J. Solyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 2*. Springer Berlin, 2009. 8, 12.
- [37] L. Onsager, “Interpretation of the de Haas-van Alphen effect,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 43, pp. 1006–1008, 1952. 12.
- [38] E. Adams and T. Holstein, “Quantum theory of transverse galvano-magnetic phenomena,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, pp. 254–276, 1959. 16, 58.
- [39] P. A. M. Dirac, “The quantum theory of the electron,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 117, pp. 610–624, 1928. 17, 19.
- [40] M. Katsnelson and K. Novoselov, “Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics,” *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 3–13, 2007. 18.
- [41] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, “Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 205101, 2011. 18, 24, 25.
- [42] S. M. Young, S. Zaheer, J. C. Y. Teo, C. L. Kane, E. J. Mele, and A. M. Rappe, “Dirac semimetal in three dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 140405, 2012. 18, 25, 26.
- [43] Q. Liu, C.-X. Liu, C. Xu, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, “Magnetic impurities on the surface of a topological insulator,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 156603, 2009. 19.

- [44] J. D. Bjorken and S. D. Drell, *Relativistic quantum mechanics*. International series in pure and applied physics, New York, NY: McGraw-Hill, 1964. 19.
- [45] A. Calogeracos and N. Dombey, “Klein tunnelling and the Klein paradox,” *International Journal of Modern Physics A*, vol. 14, p. 631–643, 1999. 20.
- [46] C. L. Kane and E. J. Mele, “ $Z_2$  topological order and the quantum spin Hall effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 146802, 2005. 20, 22.
- [47] J. E. Moore and L. Balents, “Topological invariants of time-reversal-invariant band structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 121306, 2007. 20.
- [48] X.-L. Qi, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Topological field theory of time-reversal invariant insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 195424, 2008. 20.
- [49] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells,” *Science*, vol. 314, pp. 1757–1761, 2006. 21.
- [50] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, “Topological insulators in three dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 106803, 2007. 23, 27.
- [51] L. Fu and C. L. Kane, “Topological insulators with inversion symmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 045302, 2007. 23, 31.
- [52] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. Hor, R. Cava, and M. Hasan, “Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface,” *Nature Physics*, vol. 5, pp. 398–402, 2009. 23, 31.
- [53] L. Muechler, H. Zhang, S. Chadov, B. Yan, F. Casper, J. Kübler, S.-C. Zhang, and C. Felser, “Topological insulators from a chemist’s perspective,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 7221–7225, 2012. 23.
- [54] L. Fu, “Topological crystalline insulators,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 106802, 2011. 23.
- [55] J. Wang, N. Wang, H. Huang, and W. Duan, “Electronic properties of SnTe-class topological crystalline insulator materials,” *Chinese Physics B*, vol. 25, p. 117313, 2016. 23.

- [56] Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, “Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe,” *Nature Physics*, vol. 8, p. 800–803, 2012. 24.
- [57] P. Dziawa, B. Kowalski, K. Dybko, R. Buczko, A. Szczerbakow, M. Szot, E. Lusakowska, T. Balasubramanian, B. Wojek, M. Berntsen, O. Tjernberg, and T. Story, “Topological crystalline insulator states in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ,” *Nature materials*, vol. 11, pp. 1023–1027, 2012. 24.
- [58] J. Neumann and E. Wigner, “Über das Verhalten von Eigenwerten bei Adiabatischen Prozessen,” *Phys. Zschr.*, vol. 30, pp. 467–470, 1929. 24.
- [59] C. Herring, “Accidental degeneracy in the energy bands of crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 52, pp. 365–373, 1937. 24.
- [60] A. Turner and A. Vishwanath, “Beyond band insulators: Topology of semimetals and interacting phases,” *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, vol. 6, pp. 293–324, 2013. 25.
- [61] H. Nielsen and M. Ninomiya, “Absence of neutrinos on a lattice: Proof by homotopy theory,” *Nuclear Physics B*, vol. 185, pp. 20–40, 1981. 25.
- [62] H. Nielsen and M. Ninomiya, “A no-go theorem for regularizing chiral fermions,” *Physics Letters B*, vol. 105, pp. 219–223, 1981. 25.
- [63] M. Koshino and I. F. Hizbullah, “Magnetic susceptibility in three-dimensional nodal semimetals,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 045201, 2016. 26.
- [64] S. Murakami, “Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: Emergence of a topological gapless phase,” *New Journal of Physics*, vol. 9, p. 356, 2007. 25.
- [65] Chern, S., “Characteristic classes of hermitian manifolds,” *Annals of Mathematics*, vol. 47, pp. 85–121, 1946. 25.
- [66] Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, and Z. Fang, “Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 125427, 2013. 26.

- [67] G. Xu, H. Weng, Z. Wang, X. Dai, and Z. Fang, “Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 186806, 2011. 27.
- [68] G. Bian, T.-R. Chang, H. Zheng, S. Velury, S.-Y. Xu, T. Neupert, C.-K. Chiu, S.-M. Huang, D. S. Sanchez, I. Belopolski, N. Alidoust, P.-J. Chen, G. Chang, A. Bansil, H.-T. Jeng, H. Lin, and M. Z. Hasan, “Drumhead surface states and topological nodal-line fermions in  $\text{TiTaSe}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 121113, 2016. 27, 52.
- [69] G. Bian, T.-R. Chang, R. Sankar, S.-Y. Xu, H. Zheng, T. Neupert, C.-K. Chiu, S.-M. Huang, G. Chang, I. Belopolski, D. Sanchez, M. Neupane, N. Alidoust, C. Liu, B. Wang, C.-C. Lee, H.-T. Jeng, C. Zhang, Z. Yuan, and M. Z. Hasan, “Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal  $\text{PbTaSe}_2$ ,” *Nature Communications*, vol. 7, p. 10556, 2016. 27.
- [70] H. Weng, Y. Liang, Q. Xu, R. Yu, Z. Fang, X. Dai, and Y. Kawazoe, “Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 045108, 2015. 27.
- [71] G. P. Mikitik and Y. V. Sharlai, “The Berry phase in graphene and graphite multilayers,” *Low Temperature Physics*, vol. 34, pp. 794–800, 2008. 27.
- [72] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. Hor, R. Cava, and M. Hasan, “A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase,” *Nature*, vol. 452, pp. 970–974, 2008. 31.
- [73] A. Nishide, A. A. Taskin, Y. Takeichi, T. Okuda, A. Kakizaki, T. Hirahara, K. Nakatsuji, F. Komori, Y. Ando, and I. Matsuda, “Direct mapping of the spin-filtered surface bands of a three-dimensional quantum spin Hall insulator,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 041309, 2010. 31.
- [74] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Experimental realization of a three-dimensional topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,” *Science*, vol. 325, pp. 178–181, 2009. 31.
- [75] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan,



- [85] J. Xiong, A. Petersen, D. Qu, Y. Hor, R. Cava, and N. Ong, "Quantum oscillations in a topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  with large bulk resistivity ( $6 \text{ cm}$ )," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, pp. 917–920, 2012. 32.
- [86] S.-Y. Xu, L. A. Wray, Y. Xia, R. Shankar, A. Petersen, A. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, Y. S. Hor, D. Grauer, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, "Discovery of several large families of topological insulator classes with backscattering-suppressed spin-polarized single-Dirac-cone on the surface," arXiv:1007.5111, 2010. 32.
- [87] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, "Fermi level tuning and a large activation gap achieved in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  by Sn doping," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 155301, 2012. 32.
- [88] A. A. Taskin, Z. Ren, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, "Observation of Dirac holes and electrons in a topological insulator," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 016801, 2011. 32, 48.
- [89] C. Dong, "*PowderX*: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, p. 838, 1999. 36.
- [90] X. Wang, Y. Du, S. Dou, and C. Zhang, "Room temperature giant and linear magnetoresistance in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanosheets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 266806, 2012. 37.
- [91] W. J. Wang, K. H. Gao, Q. L. Li, and Z.-Q. Li, "Disorder-dominated linear magnetoresistance in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 232105, 2017. 37.
- [92] K. Shrestha, D. Graf, V. Marinova, B. Lorenz, and C. W. Chu, "Weak antilocalization effect due to topological surface states in  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.1}\text{Te}_{0.9}$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, p. 145901, 2017. 37.
- [93] W. J. Wang, K. H. Gao, Q. L. Li, and Z.-Q. Li, "Disorder-dominated linear magnetoresistance in topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 232105, 2017. 37.

- [94] H.-T. He, G. Wang, T. Zhang, I.-K. Sou, G. K. L. Wong, J.-N. Wang, H.-Z. Lu, S.-Q. Shen, and F.-C. Zhang, “Impurity effect on weak antilocalization in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 166805, 2011. 37.
- [95] H.-Z. Lu and S.-Q. Shen, “Weak localization and weak anti-localization in topological insulators,” in *Spintronics VII* (H.-J. Drouhin, J.-E. Wegrowe, and M. Razeghi, eds.), vol. 9167, p. 91672E, International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2014. 37.
- [96] M. Cutler and N. F. Mott, “Observation of Anderson localization in an electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 181, pp. 1336–1340, 1969. 39.
- [97] C. Guo, A. Alexandradinata, C. Putzke, A. Estry, T. Tu, N. Kumar, F. Feng-Ren, S. Zhang, Q.-S. Wu, O. Yazyev, K. Shirer, M. Bachmann, H. Peng, E. Bauer, F. Ronning, Y. Sun, C. Shekhar, C. Felser, and P. Moll, “Temperature dependence of quantum oscillations from non-parabolic dispersions,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 6213, 2021. 46, 47.
- [98] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976. 47.
- [99] S. K. Kushwaha, I. Pletikosić, T. Liang, A. Gyenis, S. Lapidus, Y. Tian, H. Zhao, K. Burch, J. Lin, W. Wang, H. Ji, A. Fedorov, A. Yazdani, N. Ong, T. Valla, and R. Cava, “Sn-doped  $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  bulk crystal topological insulator with excellent properties,” *Nature Communications*, vol. 7, p. 11456, 2016. 49.
- [100] Y. Huh, E.-G. Moon, and Y. B. Kim, “Long-range Coulomb interaction in nodal-ring semimetals,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 035138, 2016. 52.
- [101] Y. Wu, L. L. Wang, E. Mun, D. D. Johnson, D. Mou, L. Huang, Y. Lee, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, “Dirac node arcs in  $\text{PtSn}_4$ ,” *Nature Physics*, vol. 12, pp. 667–671, 2016. 52.
- [102] M. Neupane, I. Belopolski, M. M. Hosen, D. S. Sanchez, R. Sankar, M. Szlawska, S.-Y. Xu, K. Dimitri, N. Dhakal, P. Maldonado, P. M. Oppeneer, D. Kaczorowski, F. Chou, M. Z. Hasan, and T. Durakiewicz, “Observation of topological nodal fermion semimetal phase in  $\text{ZrSiS}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 201104, 2016. 52.



- [103] A. Topp, J. M. Lippmann, A. Varykhalov, V. Duppel, B. V. Lotsch, C. R. Ast, and L. M. Schoop, “Non-symmorphic band degeneracy at the Fermi level in ZrSiTe,” *New Journal of Physics*, vol. 18, p. 125014, 2016. 52.
- [104] B.-B. Fu, C.-J. Yi, T.-T. Zhang, M. Caputo, J.-Z. Ma, X. Gao, B. Q. Lv, L.-Y. Kong, Y.-B. Huang, P. Richard, M. Shi, V. N. Strocov, C. Fang, H.-M. Weng, Y.-G. Shi, T. Qian, and H. Ding, “Dirac nodal surfaces and nodal lines in ZrSiS,” *Science Advances*, vol. 5, p. 6459, 2019. 52.
- [105] X. Wang, X. Pan, M. Gao, J. Yu, J. Jiang, J. Zhang, H. Zuo, M. Zhang, Z. Wei, W. Niu, Z. Xia, X. Wan, Y. Chen, F. Song, Y. Xu, B. Wang, and G. Wang, “Evidence of both surface and bulk Dirac bands and anisotropic nonsaturating magnetoresistance in ZrSiS,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 2, p. 1600228, 2016. 52, 56.
- [106] Y.-Y. Lv, B.-B. Zhang, X. Li, S.-H. Yao, Y. B. Chen, J. Zhou, S.-T. Zhang, M.-H. Lu, and Y.-F. Chen, “Extremely large and significantly anisotropic magnetoresistance in ZrSiS single crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 244101, 2016. 52.
- [107] R. Singha, A. K. Pariari, B. Satpati, and P. Mandal, “Large nonsaturating magnetoresistance and signature of nondegenerate Dirac nodes in ZrSiS,” *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. 114, pp. 2468–2473, 2017. 52, 56.
- [108] M. Ali, L. Schoop, C. Garg, J. Lippmann, E. Lara, B. Lotsch, and S. Parkin, “Butterfly magnetoresistance, quasi-2D Dirac Fermi surface and topological phase transition in ZrSiS,” *Science Advances*, vol. 2, p. e1601742, 2016. 52, 56.
- [109] S. Pezzini, M. van Delft, L. Schoop, B. Lotsch, A. Carrington, M. Katsnelson, N. Hussey, and S. Wiedmann, “Unconventional mass enhancement around the Dirac nodal loop in ZrSiS,” *Nature Physics*, vol. 14, pp. 178–183, 2018. 52, 56, 70, 74, 75.
- [110] M. Novak, S. N. Zhang, F. Orbanić, N. Biliškov, G. Eguchi, S. Paschen, A. Kimura, X. X. Wang, T. Osada, K. Uchida, M. Sato, Q. S. Wu, O. V. Yazyev, and I. Kokanović, “Highly anisotropic interlayer magnetoresistance in ZrSiS nodal-line Dirac semimetal,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 085137, 2019. 52.
- [111] C. S. A. Müller, T. Khouri, M. R. van Delft, S. Pezzini, Y.-T. Hsu, J. Ayres, M. Breitzkreuz, L. M. Schoop, A. Carrington, N. E. Hussey, and S. Wiedmann, “Determination of the

- Fermi surface and field-induced quasiparticle tunneling around the Dirac nodal loop in ZrSiS,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 2, p. 023217, 2020. 52.
- [112] J. Hu, Z. Tang, J. Liu, Y. Zhu, J. Wei, and Z. Mao, “Nearly massless Dirac fermions and strong Zeeman splitting in the nodal-line semimetal ZrSiS probed by de Haas-van Alphen quantum oscillations,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 045127, 2017. 52, 59.
- [113] F. Orbanić, M. Novak, Z. Glumac, A. McCollam, L. Tang, and I. Kokanović, “Quantum oscillations of the magnetic torque in the nodal-line dirac semimetal zrsis,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. 045122, 2021. 52, 75.
- [114] M. Matusiak, J. Cooper, and D. Kaczorowski, “Thermoelectric quantum oscillations in ZrSiS,” *Nature Communications*, vol. 8, p. 15219, 2017. 52.
- [115] E. Uykur, L. Z. Maulana, L. M. Schoop, B. V. Lotsch, M. Dressel, and A. V. Pronin, “Magneto-optical probe of the fully gapped dirac band in ZrSiS,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 1, p. 032015, 2019. 52, 73.
- [116] M. B. Schilling, L. M. Schoop, B. V. Lotsch, M. Dressel, and A. V. Pronin, “Flat optical conductivity in ZrSiS due to two-dimensional Dirac bands,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 187401, 2017. 52, 64.
- [117] L. Aggarwal, C. K. Singh, M. Aslam, R. Singha, A. Pariari, S. Gayen, M. Kabir, P. Mandal, and G. Sheet, “Tip-induced superconductivity coexisting with preserved topological properties in line-nodal semimetal ZrSiS,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 31, p. 485707, 2019. 52.
- [118] B. Roy, “Interacting nodal-line semimetal: Proximity effect and spontaneous symmetry breaking,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 041113, 2017. 52.
- [119] J. Liu and L. Balents, “Correlation effects and quantum oscillations in topological nodal-loop semimetals,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 075426, 2017. 52.
- [120] C. S. A. Müller, M. R. van Delft, T. Khouri, M. Breitzkreiz, L. M. Schoop, A. Carrington, N. E. Hussey, and S. Wiedmann, “Field-induced quasi-particle tunneling in the nodal-line semimetal HfSiS revealed by de Haas-van Alphen quantum oscillations,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 4, p. 043008, 2022. 53, 64, 75.

- [121] D. Takane, Z. Wang, S. Souma, K. Nakayama, C. X. Trang, T. Sato, T. Takahashi, and Y. Ando, “Dirac-node arc in the topological line-node semimetal HfSiS,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 121108, 2016. 53, 64.
- [122] C. Chen, X. Xu, J. Jiang, S.-C. Wu, Y. P. Qi, L. X. Yang, M. X. Wang, Y. Sun, N. B. M. Schröter, H. F. Yang, L. M. Schoop, Y. Y. Lv, J. Zhou, Y. B. Chen, S. H. Yao, M. H. Lu, Y. F. Chen, C. Felser, B. H. Yan, Z. K. Liu, and Y. L. Chen, “Dirac line nodes and effect of spin-orbit coupling in the nonsymmorphic critical semimetals  $MSiS$   $M = \text{Hf, Zr}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 125126, 2017. 53, 64.
- [123] N. Kumar, K. Manna, Y. Qi, S.-C. Wu, L. Wang, B. Yan, C. Felser, and C. Shekhar, “Unusual magnetotransport from Si-square nets in topological semimetal HfSiS,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 121109, 2017. 53, 64, 73.
- [124] W. Tremel and R. Hoffmann, “Square Nets of Main Group Elements in Solid-State Materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, pp. 124–140, 1987. 56, 68.
- [125] J. Hu, S.-Y. Xu, N. Ni, and Z. Mao, “Transport of topological semimetals,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 49, pp. 207–252, 2019. 58.
- [126] W. Gao, X. Zhu, J. Hu, S. Li, F. Zheng, H. Zhang, M. Wu, G. Zheng, N. Hao, P. Zhang, W. Ning, and M. Tian, “De Haas–van Alphen study on three-dimensional topological semimetal pyrite  $\text{PtBi}_2$ ,” *Science Bulletin*, vol. 64, pp. 1496–1501, 2019. 58.
- [127] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, 2017. 61.

- [128] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, 2008. 61.
- [129] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996. 61, 88.
- [130] M. Kawamura, “Fermisurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes,” *Computer Physics Communications*, vol. 239, pp. 197–203, 2019. 61.
- [131] P. Rourke and S. Julian, “Numerical extraction of de haas–van alphen frequencies from calculated band energies,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, p. 324–332, 2012. 61.
- [132] R. Sankar, P. Ganesan, I. Panneer Muthuselvam, C. Butler, K. Dimitri, M. Neupane, N. R. G., M.-T. Lin, and F. Chou, “Crystal growth of Dirac semimetal ZrSiS with high magnetoresistance and mobility,” *Scientific Reports*, vol. 7, p. 40603, 2016. 62.
- [133] M. R. van Delft, S. Pezzini, T. Khouri, C. S. A. Müller, M. Breitzkreiz, L. M. Schoop, A. Carrington, N. E. Hussey, and S. Wiedmann, “Electron-hole tunneling revealed by quantum oscillations in the nodal-line semimetal HfSiS,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, p. 256602, 2018. 64, 65, 74, 75.
- [134] L. Jiao, Q. N. Xu, Y. P. Qi, S.-C. Wu, Y. Sun, C. Felser, and S. Wirth, “Observation of landau quantization and standing waves in hfsis,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 195137, 2018. 64.
- [135] D. VanGennep, T. A. Paul, C. W. Yergler, S. T. Weir, Y. K. Vohra, and J. J. Hamlin, “Possible pressure-induced topological quantum phase transition in the nodal line semimetal ZrSiS,” *Phys. Rev. B*, vol. 99, p. 085204, 2019. 68.
- [136] C. C. Gu, J. Hu, X. L. Chen, Z. P. Guo, B. T. Fu, Y. H. Zhou, C. An, Y. Zhou, R. R. Zhang, C. Y. Xi, Q. Y. Gu, C. Park, H. Y. Shu, W. G. Yang, L. Pi, Y. H. Zhang, Y. G. Yao, Z. R. Yang, J. H. Zhou, J. Sun, Z. Q. Mao, and M. L. Tian, “Experimental evidence of crystal symmetry protection for the topological nodal line semimetal state in ZrSiS,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 205124, 2019. 68.

- [137] I. M. Lifshitz, “Anomalies of electron characteristics in the high pressure region,” *Soviet Physics JETP*, vol. 11, pp. 1130–1135, 1960. 70.
- [138] G. Mikitik, “Step-like anomaly of the magnetic susceptibility in crystals with degenerate electronic energy bands,” *Low Temperature Physics - LOW TEMP PHYS*, vol. 33, pp. 839–842, 2007. 71, 72.
- [139] G. Mikitik and I. Svechkarev, “Giant anomalies of magnetic susceptibility due to energy band degeneracy in crystals,” *Sov. J. Low Temp. Phys.*, vol. 15, pp. 165–169, 1989. 71, 72.
- [140] G. P. Mikitik and Y. V. Sharlai, “Crossing points of nodal lines in topological semimetals and the fermi surface of ZrSiS,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 205111, 2020. 73.
- [141] J. Hu, Z. Tang, J. Liu, X. Liu, Y. Zhu, D. Graf, K. Myhro, S. Tran, C. N. Lau, J. Wei, and Z. Mao, “Evidence of topological nodal-line fermions in ZrSiSe and ZrSiTe,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, p. 016602, 2016. 76.
- [142] Y.-C. Chiu, K.-W. Chen, R. Schönemann, V. L. Quito, S. Sur, Q. Zhou, D. Graf, E. Kampert, T. Förster, K. Yang, G. T. McCandless, J. Y. Chan, R. E. Baumbach, M. D. Johannes, and L. Balicas, “Origin of the butterfly magnetoresistance in a Dirac nodal-line system,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 125112, 2019. 76.
- [143] J. Song, M. Song, Z. Li, J. Wang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Han, L. Cao, Y. Xiong, and D. Liu, “Signatures of fermi surface topology change in the nodal-line semimetal  $\text{ZrSiSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. 165141, 2021. 76.
- [144] B. Gudac, M. Bosnar, F. Orbanić, T. Ivšić, I. Kokanović, and M. Novak, “In-plane Fermi surface mapping of ZrSiS and HfSiS by de Haas-van Alphen oscillations,” *SciPost Phys. Proc.*, p. 019, 2023. 78.
- [145] B. Gudac, M. Kriener, Y. V. Sharlai, M. Bosnar, F. Orbanić, G. P. Mikitik, A. Kimura, I. Kokanović, and M. Novak, “Nodal-line driven anomalous susceptibility in ZrSiS,” *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. L241115, 2022. 78.
- [146] S.-i. Tomonaga, “Remarks on Bloch’s method of sound waves applied to many-fermion problems,” *Progress of Theoretical Physics*, vol. 5, pp. 544–569, 1950. 79.

- [147] J. M. Luttinger, “An exactly soluble model of a many-fermion system,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 4, pp. 1154–1162, 2004. 79.
- [148] G. Autès, A. Isaeva, L. Moreschini, J. C. Johannsen, A. Pisoni, R. Mori, W. Zhang, T. Filatova, A. Kuznetsov, L. Forró, W. Broek, Y. Kim, K. Kim, A. Lanzara, J. Denlinger, E. Rotenberg, A. Bostwick, M. Grioni, and O. Yazyev, “A novel quasi-one-dimensional topological insulator in bismuth iodide  $\text{-Bi}_4\text{I}_4$ ,” *Nature materials*, vol. 15, pp. 154–158, 2016. 79.
- [149] C.-C. Liu, J.-J. Zhou, Y. Yao, and F. Zhang, “Weak topological insulators and composite Weyl semimetals:  $\text{Bi}_4\text{X}_4$  ( $X = \text{Br, I}$ ),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 066801, 2016. 79.
- [150] R. Noguchi, T. Takahashi, K. Kuroda, M. Ochi, T. Shirasawa, M. Sakano, C. Bareille, M. Nakayama, M. Watson, K. Yaji, A. Harasawa, H. Iwasawa, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, V. Kandyba, A. Giampietri, A. Barinov, S. Shin, and T. Kondo, “A weak topological insulator state in quasi-one-dimensional bismuth iodide,” *Nature*, vol. 566, pp. 518–522, 2019. 79.
- [151] D.-Y. Chen, D.-S. Ma, Y. Li, Z. Z. Du, X. Xiong, Y. He, J. Duan, J. Han, D. Chen, W. Xiao, and Y. Yao, “Quantum transport properties in single crystals of  $\text{Bi}_4\text{I}_4$ ,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 114408, 2018. 79.
- [152] J. Gooth, B. Bradlyn, S. Honnali, C. Schindler, N. Kumar, J. Noky, Y. Qi, C. Shekhar, Y. Sun, Z. Wang, B. Bernevig, and C. Felser, “Axionic charge-density wave in the Weyl semimetal  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ ,” *Nature*, vol. 575, pp. 315–319, 2019. 79.
- [153] Y. Zhang, L.-F. Lin, A. Moreo, S. Dong, and E. Dagotto, “First-principles study of the low-temperature charge density wave phase in the quasi-one-dimensional Weyl chiral compound  $\text{TaSe}_4\text{I}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 174106, 2020. 79.
- [154] K. Koepf, D. Kasinathan, D. V. Efremov, S. Khim, S. Borisenko, B. Büchner, and J. van den Brink, “ $\text{TaIrTe}_4$ : A ternary type-II Weyl semimetal,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 201101, 2016. 79.
- [155] E. Haubold, K. Koepf, D. Efremov, S. Khim, A. Fedorov, Y. Kushnirenko, J. van den Brink, S. Wurmehl, B. Büchner, T. K. Kim, M. Hoesch, K. Sumida, K. Taguchi, T. Yo-

- shikawa, A. Kimura, T. Okuda, and S. V. Borisenko, “Experimental realization of type-II Weyl state in noncentrosymmetric TaIrTe<sub>4</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 241108, 2017. 79.
- [156] W. Zhou, B. Li, C. Q. Xu, M. R. van Delft, Y. G. Chen, X. C. Fan, B. Qian, N. E. Hussey, and X. Xu, “Nonsaturating magnetoresistance and nontrivial band topology of type-II Weyl semimetal NbIrTe<sub>4</sub>,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, p. 1900250, 2019. 79.
- [157] R. Schönemann, Y.-C. Chiu, W. Zheng, V. L. Quito, S. Sur, G. T. McCandless, J. Y. Chan, and L. Balicas, “Bulk Fermi surface of the Weyl type-II semimetallic candidate NbIrTe<sub>4</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 99, p. 195128, 2019. 79.
- [158] Z. Song, B. Li, C. Xu, S. Wu, B. Qian, T. Chen, P. K. Biswas, X. Xu, and J. Sun, “Pressure engineering of the Dirac fermions in quasi-one-dimensional Tl<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, p. 215402, 2020. 79, 90.
- [159] S. Mitra, A. P. Petrović, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, J.-X. Zhu, C. Panagopoulos, and E. E. M. Chia, “Dimensional crossover in the quasi-one-dimensional superconductor Tl<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 054507, 2018. 79.
- [160] S.-M. Huang, C.-H. Hsu, S.-Y. Xu, C.-C. Lee, S.-Y. Shiau, H. Lin, and A. Bansil, “Topological superconductor in quasi-one-dimensional Tl<sub>2-x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 014510, 2018. 79.
- [161] D. Wang, F. Tang, J. Ji, W. Zhang, A. Vishwanath, H. C. Po, and X. Wan, “Two-dimensional topological materials discovery by symmetry-indicator method,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 195108, 2019. 79.
- [162] M. Ashton, J. Paul, S. B. Sinnott, and R. G. Hennig, “Topology-scaling identification of layered solids and stable exfoliated 2D materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, p. 106101, 2017. 79.
- [163] E. W. Liimatta and J. A. Ibers, “Synthesis, structures, and conductivities of the new layered compounds Ta<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub>Te<sub>14</sub> and TaNiTe<sub>5</sub>,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 78, pp. 7–16, 1989. 79, 81, 82.



- [164] P. Alemany and E. Canadell, “Te...Te interlayer interactions, Te  $\rightarrow$  metal electron transfer and electrical conductivity in the  $MM'Te_5$  phases (M = Nb, M' = Ni, Pd; M = Ta, M' = Ni, Pt),” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 1999, pp. 1701–1706, 1999. 80.
- [165] Z. Chen, M. Wu, Y. Zhang, J. Zhang, Y. Nie, Y. Qin, Y. Han, C. Xi, S. Ma, X. Kan, J. Zhou, X. Yang, X. Zhu, W. Ning, and M. Tian, “Three-dimensional topological semimetal phase in layered  $TaNiTe_5$  probed by quantum oscillations,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. 035105, 2021. 80.
- [166] R. Ye, T. Gao, H. Li, X. Liang, and G. Cao, “Anisotropic giant magnetoresistance and de Haas–van Alphen oscillations in layered topological semimetal crystals,” *AIP Advances*, vol. 12, p. 045104, 2022. 80, 86, 88.
- [167] Y. Li, Z. Ran, C. Huang, G. Wang, P. Shen, H. Huang, C. Xu, Y. Liu, W. Jiao, W. Jiang, J. Hu, G. Zhu, C. Xu, Q. Lu, G. Wang, Q. Jing, S. Wang, Z. Shi, J. Jia, X. Xu, W. Zhang, W. Luo, and D. Qian, “Coexistence of ferroelectriclike polarization and Dirac-like surface state in  $TaNiTe_5$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 128, p. 106802, 2022. 80.
- [168] W. W. Schulz, P. B. Allen, and N. Trivedi, “Hall coefficient of cubic metals,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 10886–10890, 1992. 85.
- [169] J. Xiong, S. K. Kushwaha, T. Liang, J. W. Krizan, M. Hirschberger, W. Wang, R. J. Cava, and N. P. Ong, “Evidence for the chiral anomaly in the Dirac semimetal  $Na_3Bi$ ,” *Science*, vol. 350, pp. 413–416, 2015. 88.
- [170] M. Hirschberger, S. Kumar, Z. Wang, Q. Gibson, C. Belvin, B. Bernevig, R. Cava, and N. Ong, “The chiral anomaly and thermopower of Weyl fermions in the half-Heusler  $GdPtBi$ ,” *Nature Materials*, vol. 15, pp. 1161–1165, 2016. 88.
- [171] I. Terasaki, M. Hase, A. Maeda, K. Uchinokura, T. Kimura, K. Kishio, I. Tanaka, and H. Kojima, “Doping effects on the anisotropic magnetic susceptibility in single-crystal  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 193, pp. 365–370, 1992. 88.
- [172] X. Xu, A. Carrington, A. I. Coldea, A. Enayati-Rad, A. Narduzzo, S. Horii, and N. E. Hussey, “Dimensionality-driven spin-flop transition in quasi-one-dimensional  $PrBa_2Cu_4O_8$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 224435, 2010. 88.

- [173] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, “Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems,” *Computer Physics Communications*, vol. 59, pp. 399–415, 1990. 88, 90.
- [174] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 235116, 2006. 90.
- [175] C. Panagopoulos, A. Markaki, and E. Hontzopoulos, “Excimer laser treatment of copper-coated mild steel,” *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 1425–1430, 1997. 94.
- [176] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, “Electronic transport in two-dimensional Graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, pp. 407–470, 2011.

# ŽIVOTOPIS

Bruno Gudac rođen je u Kraljevici 1993. gdje je završio osnovnu školu. Nakon završene srednje škole u Rijeci, Gimnazije Andrije Mohorovičića, upisuje Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, smjer istraživačka fizika. Diplomirao je s radom "Sinteza i karakterizacija uzoraka topoloških izolatora mjerenjem transportnih i termoelektričnih svojstava" 2017. godine. Zapošljava se na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu kao asistent 2017. godine te potom upisuje doktorat iz područja Fizika čvrstog stanja pod mentorstvom izv. prof. Maria Novaka. Tijekom doktorskog studija radio je kao asistent u istraživanju i nastavi, sudjelujući u predmetima Fizika 1 i 2, Početni praktikum iz fizike, Napredni praktikum iz fizike, Osnove fizike materijala i Eksperimentalne tehnike u fizici. Sudjelovao je na mnogim konferencijama i predstavio radove domaćoj i stranoj publici.

## Publikacije

**B. Gudac**, M. Kriener, Y. V. Sharlai, M. Bosnar, F. Orbanić, G. P. Mikitik, A. Kimura, I. Kokanović, M. Novak. "Nodal-line driven anomalous susceptibility in ZrSiS", *Phys. Rev. B*, vol. 105, p. L241115 (2022).

**B. Gudac**, M. Bosnar, F. Orbanić, T. Ivšić, I. Kokanović, M. Novak, "In-plane Fermi surface mapping of ZrSiS and HfSiS by de Haas-van Alphen oscillations," *SciPost Phys. Proc.*, p. 019 (2023).

D. Santos-Cottin, I. Mohelský, J. Wyzula, F. Le Mardelé, I. Kapon, S. Nasrallah, N. Barišić, I. Živković, J.R. Soh, F. Guo, K. Rigaux, M. Puppini, J.H. Dil, **B. Gudac**, Z. Rukelj, M. Novak, A.B. Kuzmenko, C.C. Homes, Tomasz Dietl, M. Orlita, Ana Akrap, "EuCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A Magnetic

Semiconductor", Phys. Rev. Lett. 131, 186704 (2023).

Y. Utsumi Boucher, I. Biało, M. A. Gala, W. Tabis, M. Rosmus, N. Olszowska, J. J. Kolodziej, **B. Gudac**, M. Novak, N. Kumar, C. Muniraju, I. Batistić, N. Barišić, P. Popčević, E. Tutiš, "Intercalation-induced states at the Fermi level and the coupling of intercalated magnetic ions to conducting layers in  $\text{Ni}_{1-3}\text{NbS}_2$ ", Phys. Rev. B, vol. 109, p. 085135 (2024).

B. Gudac i suradnici, "Strong temperature dependence of quantum oscillation frequency in  $\text{Bi}_{1-1}\text{Sb}_{0-9}\text{Te}_2\text{S}$  topological insulator" - članak u pripremi.

B. Gudac i suradnici, "Optical conductivity of layered topological semimetal  $\text{TaNiTe}_5$ " - članak u pripremi.