

# Murunskit u modelu čvrste veze

---

Vranić, Tin

Master's thesis / Diplomski 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:217:068257>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Tin Vranić

Murunskit u modelu čvrste veze

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

**Tin Vranić**

Diplomski rad

**Murunskit u modelu čvrste veze**

Voditelj diplomskog rada: Prof. dr. sc. Denis Sunko

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2024.

## Sažetak

Murunskit, čija je kemijska formula  $K_2FeCu_3S_4$ , pripada u skupinu željeznih halkogenida. Struktura materijal ista je strukturi željeznih pniktida kao što je  $LaFeAsO$ , čiji je model čvrste veze korišten kao baza za model murunskita. Model čvrste veze jednostavan je način proučavanja svojstava materijala s kompleksnim strukturama. Za proučavanje modela čvrste veze murunskita koristili smo Slater-Koster formalizam; koristeći Slater-Koster koeficijente, zapisali smo integrale skokova između bakra, sumpora i željeza. Koristeći Python napisali smo program kojim možemo izračunati energetske vrpce modela i prikazati ih pomoću grafova energije. Također pratimo energetske vrpce po k-putu u prvoj Brillouinovoj zoni.

Ključne riječi: murunskit, model čvrste veze, Slater-Koster formalizam

# Diploma thesis title

## Abstract

Murunskit, whose chemical formula is  $\text{K}_2\text{FeCu}_3\text{S}_4$ , belongs to the group of iron chalcogenides. The material's structure is identical to that of iron pnictides such as  $\text{LaFeAsO}$ , and the tight-binding model of the iron pnictides was used as a basis for the murunskit model. The tight-binding model is a straightforward way to study the properties of materials with complex structures. For the study of the tight-binding model of murunskit, we used the Slater-Koster formalism. Using Slater-Koster parameters, we calculated the hopping integrals between copper, sulfur, and iron. We wrote a Python program to compute the energy bands of the model and display them using energy graphs. We also track the energy bands along the k-path in the first Brillouin zone.

Keywords: Murunskite, tight binding model, Slater-Koster formalism

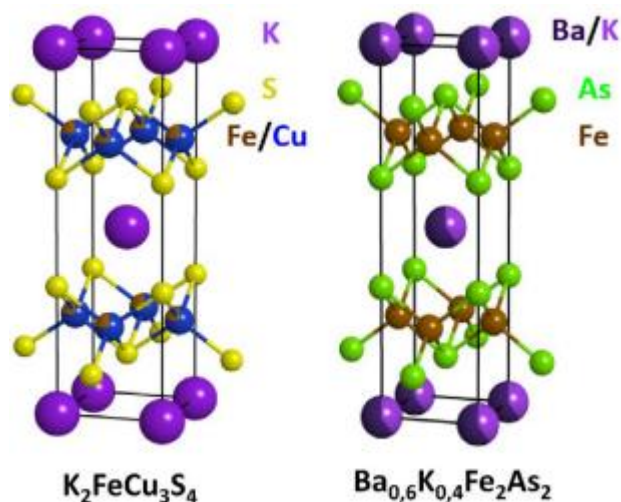
## Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	1
1.1 <i>Murunskit</i> .....	1
1.2 <i>Model čvrste veze</i> .....	2
1.2.1 <i>Općeniti model</i> .....	2
1.2.2 <i>Slater-Koster formalizam</i> .....	3
1.3 <i>Energetske vrpce</i> .....	4
1.4 <i>LaFeAsO</i> .....	5
<b>2. Model</b> .....	7
2.1 <i>Analiza modela</i> .....	12
<b>3. Adaptacija modela za Murunskit</b> .....	15
3.1 <i>Analiza kuta</i> .....	16
3.2 <i>Analiza koeficijenta</i> .....	18
3.3 <i>Interakcija sa s orbitalom</i> .....	21
<b>4. Analiza rezultata</b> .....	24
<b>5. Zaključak</b> .....	26
Literatura .....	27

## 1. Uvod

### 1.1 Murunskit

Murunskit je relativno nova klasa materijala koja je nedavno privukla pozornost fizičara čvrstog stanja i znanosti o materijalima zbog svojih izvanrednih elektronskih i magnetskih svojstava. Murunskit pripada obitelji željeznih halkogenida i ima kemijsku formulu  $K_2FeCu_3S_4$  te je strukturno isti dobro poznatom željeznom pniktidu  $KFe_2As_2$  (slika 1) [1], osim što su u murunskitu arsenidni ligandi zamijenjeni sumporom. Ova zamjena je od velikog interesa jer sumpor ima drugačiju električnu konfiguraciju od arsena te bi stoga mogao omogućiti neovisno manipuliranje metalnim i ligandnim orbitalama.



Slika 1 Strukture murunskita i željeznog pniktida [1]

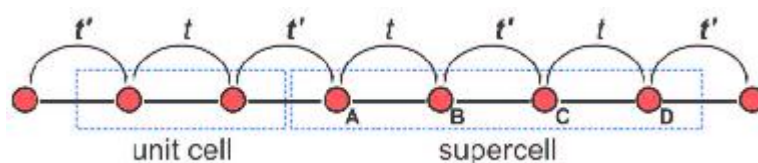
Unatoč svojim obećavajućim svojstvima, prepreka pri proučavanju murunskita je nedostatak modela čvrste veze za ovaj materijal. Modeli čvrste veze koriste se u proučavanju fizike čvrstog stanja kako bi se razumjela elektronska struktura i svojstva materijala. Razvoj modela čvrstih veza za murunskit mogao bi pružiti vrijedne uvide u elektronsku strukturu i magnetska svojstva materijala. Osim toga, razvoj takvog modela mogao bi dovesti do otkrića novih svojstava i primjena murunskita koje još nisu istražene.

U ovom diplomskom radu cilj nam je razviti model čvrste veze murunskita i istražiti njegova elektronska svojstva. Koristit ćemo kombinaciju eksperimentalnih tehnika i računalnih simulacija kako bismo karakterizirali elektronsku strukturu murunskita.

## 1.2 Model čvrste veze

### 1.2.1 Općeniti model

Model čvrste veze je matematički pristup za opis elektronske strukture čvrstih tvari. U ovom modelu, pretpostavlja se da su elektroni čvrsto vezani za individualne atome u kristalu i njihovo ponašanje se određuje interakcijama između elektrona i susjednih atoma. Interakcija između elektrona i susjednih atoma u modelu se naziva faktor skokova. Model se često koristi za objašnjenje električnih svojstava metala, poluvodiča i izolatora.



Slika 2 Ilustracija integrala skokova [2]

Model čvrste veze se koristi u mnogo različitih polja znanosti uključujući fiziku čvrstog stanja, fiziku materijala i elektronike. Često se koristi u kombinaciji s drugim računalnim alatima kao što je teorija funkcionala gustoće (DFT), kako bi se pružilo sveobuhvatnije razumijevanje elektronskih svojstava materijala.

Prednost modela čvrste veze je njegova sposobnost preciznog predviđanja elektronskih svojstava materijala s manjim brojem ulaznih parametara. Također može pružiti uvid u temeljnu fiziku elektronskog prijenosa u materijalima. Osim toga, model se može koristiti za simulaciju učinka nečistoća i defekata na elektronska svojstva materijala.

Međutim, postoje određena ograničenja modela čvrste veze. To je pojednostavljeni pristup koji zanemaruje „many-body effects“ i elektron-elektron interakcije, što mogu biti važne informacije za određene materijale. Također zahtijeva određivanje točnih ulaznih parametara kao što su preklapanja i integrali skokova između atoma, što može biti komplicirano i izazovno za složene materijale.

Korištenje modela čvrste veze zahtijeva dobro razumijevanje ponašanja elektrona u materijalima kao i računalnih alata potrebnih za primjenu modela. Iako može biti izazovno odrediti točne ulazne parametre postoje mnoga sredstva dostupna za primjenu modela na određenim materijalima.



### 1.2.2 Slater-Koster formalizam

Slater-Koster formalizam je metoda koja se koristi u modelima čvrste veze za računanje integrala skokova između atomskih orbitala u kristalnoj rešetci. Ovaj formalizam uzima u obzir presjek atomskih orbitala susjednih atoma i kutnu količinu gibanja tih orbitala.

Formula za integrale skoka dana je kao:

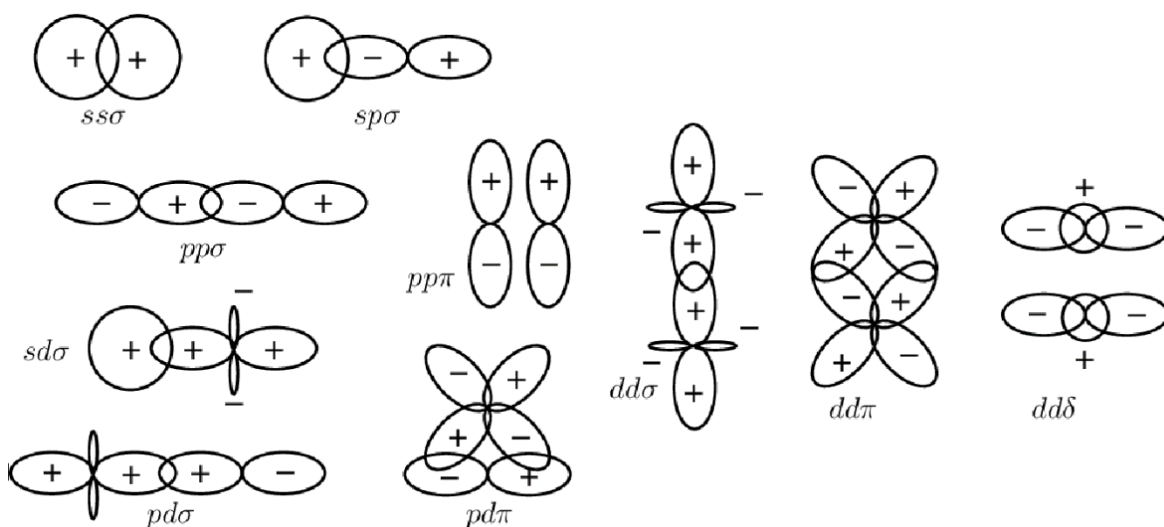
$$t_{ij} = \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{ij}) \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle \quad (1)$$

Gdje je  $t_{ij}$  integral skoka između atoma  $i$  i atoma  $j$ ,  $V_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{ij})$  je interakcijski potencijal između orbitala  $\alpha$  i  $\beta$  koje se nalaze na mjestima  $i$  i  $j$  odvojeni vektorom  $\mathbf{R}_{ij}$ .  $\langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle$  je integral preklopa između orbitala. [3]

Slater-Koster formalizam daje skup pravila za računanje integrala skoka između različitih vrsta atomskih orbitala, kao što su s, p i d orbitale. Na primjer, integral skoka između dvije s-orbitale dan je kao:

$$t_{ss} = V_{ss\sigma}(\mathbf{R}_{ij}) \langle \phi_{s,i} | \phi_{s,j} \rangle$$

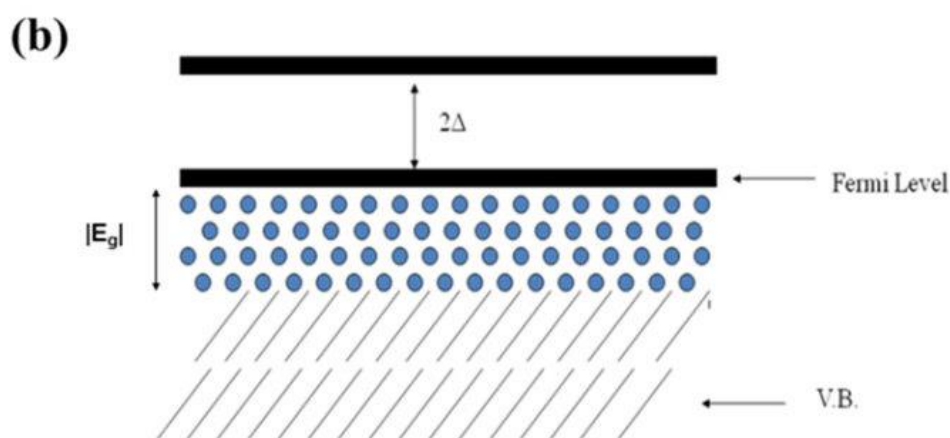
Gdje je  $V_{ss\sigma}(\mathbf{R}_{ij})$  potencijal između dvije s-orbitale i  $\langle \phi_{s,i} | \phi_{s,j} \rangle$  je integral preklopa između dvije s-orbitale.



Slika 3 Vizualna ilustracija Slater-Koster formalizma [4]

### 1.3 Energetske vrpce

Energetske vrpce nastaju iz kvantno mehaničke valne prirode elektrona unutar kristalne rešetke strukture. Koncept energetske vrpce pomaže objasniti ponašanje elektrona i u normalnim vodičima i u supravodičima. U normalnim vodičima energetske vrpce su popunjene do određene energije koju nazivamo Fermijeva energija ( $E_F$ ). Elektroni koji posjeduju energetska stanja ispod Fermijeve energije nalaze se u valentnoj vrpci, dok se oni iznad Fermijeve energije nalaze u vodljivoj vrpci. U ovom slučaju, postoji mali procjep energije između valentne i vodljive vrpce što dopušta elektronima lagan prijelaz između vrpca što pridonosi električnoj vodljivosti.



Slika 4 Ilustracija fermijeve energije i procjepa supravodiča [5]

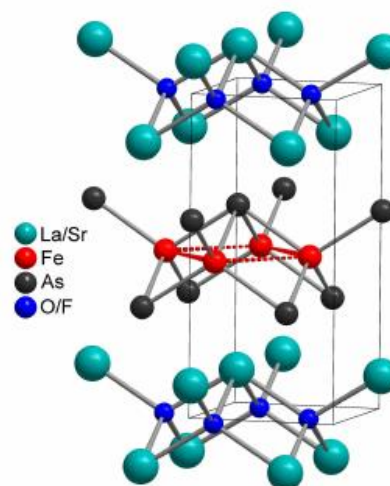
U supravodičima s druge strane situacija je bitno drugačija. Supravodiči posjeduju fenomen koji se zove energetska procjep ili supravodljivi procjep ( $\Delta$ ). Stvaranje energetske procjepa posljedica je sparivanja elektrona u supravodiču. Na niskim temperaturama elektroni stvaraju takozvane Cooper parove koji nastaju zbog atraktivne interakcije posredovane vibracijama rešetke (fononima). Cooperovi parovi mogu se opisati kao kvazičestice kojima je ukupni naboj i spin nula. Stvaranjem Cooper parova dolazi do otvaranja energetske procjepa u strukturi energetske vrpce u supravodiču. Postojanje energetske procjepa sa sobom povlači određena ponašanja elektrona u supravodičima. Kada primijenimo vanjsko električno polje na supravodič elektroni se mogu gibati kroz materijal bez raspršenja i bez sudara s defektima ili nečistoćama što dovodi do prijenosa naboja bez gubitaka. Također, zbog energetske procjepa dolazi do „izbacivanja“ magnetskih polja, poznato kao Meissnerov efekt. Kada supravodič ohladimo ispod njegove kritične temperature ( $T_C$ ) i na

njega primijenimo magnetsko polje, supravodič izbacuje magnetsko polje iz svoje unutrašnjosti.

#### 1.4 LaFeAsO

LaFeAsO je materijal otkriven 2008 koji pripada obitelji željeznih supravodiča. Zbog svoje visokotemperaturne supravodljivosti materijal se puno proučavao u poljima fizike čvrstog stanja i supravodljivosti, a također je pokazao potencijal za praktičnu uporabu. Kao što se vidi iz kemijske formule materijal je napravljen od atoma lantana (La) koji je okružen atomima kisika (O) što stvara sloj tih atoma. Sloj lantana i kisika alternira se sa slojem željeza (Fe) i arsena (As) stvarajući kristalnu strukturu poznatu kao slojevita tetragonalna struktura. [6]

Slika 5 LaFeAsO, prikaz alternirajućih slojeva LaO i FeAs. Prikaz slojevite tetragonalne strukture. [7]



Elektronska konfiguracija željeza u materijalu jest  $[Ar] 3d^6 4s^2$  što znači da željezo pridonosi šest valentnih elektrona. Arsen pridonosi pet valentnih elektrona, lantan tri, a kisik dva.

LaFeAsO posjeduje visokotemperaturnu supravodljivost, mogućnost vođenja električne struje bez otpora na temperaturama višim od onih koje su potrebne za klasične supravodiče. Otkriće supravodljivosti u ovom materijalu bilo je značajno zato što je dokazalo da supravodljivost nije svojstvo koje posjeduju samo kuprati, materijali na bazi bakra.

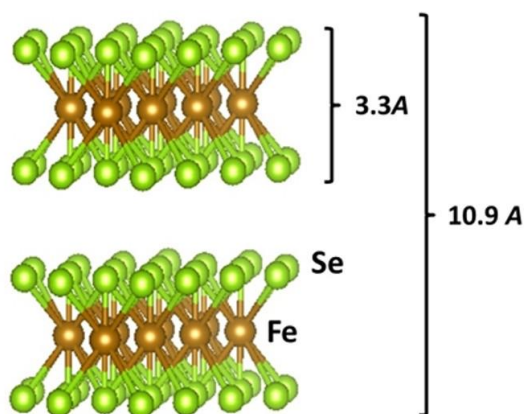
Svojstvo supravodljivosti u LaFeAsO vezano je uz interakciju željezovih 3d orbitala s ostalim elementima, ponajviše s arsenovim 4p orbitalama. Materijal posjeduje supravodljivu prijelaznu temperaturu ( $T_c$ ) od otprilike 26 Kelvina (-247 stupnjeva Celzijeva), što je relativno visoko kada ju usporedimo s temperaturom klasičnih supravodiče, ali niža u odnosu na druge supravodiče na bazi željeza.

Svojstva supravodljivosti materijala moguće je promijeniti koristeći različite metode, kao što su promjena tlaka, doping i supstitucija atoma unutar spoja. Primjerice, zamjenom nekoliko atoma lantana atomima drugih rijetkih zemnih metala ili zamjenom kisika fluoridom moguće je poboljšati svojstva supravodljivosti i povećati  $T_C$ .

### 1.5 Željezni halkogenidi

Za razliku od  $\text{LaFeAsO}$  čiji ćemo model koristiti kao bazu našeg modela čvrste veze murunskita, sam murunskit je željezni halkogenid. To znači da je dio grupe materijala koji sadrže željezne (Fe) atome koji su vezani s halkogenim elementima kao što su sumpor (S), selenij (Se) i tellurij (Te) [8]. Najopširnije proučavan željezni halkogenid je željeni selenid ( $\text{FeSe}$ ) zbog svoje supravodljive prirode u oblicima tankih filmova i kristalima. Za razliku od ostalih supravodiča na bazi željeza, željezni selenid pokazuje supravodljivost čak i u svojem čistom obliku, bez potrebe za dopingom ni vanjskog pritiska. Kristalna struktura željeznih halkogenida ovisi o spoju i vanjskim uvjetima. U slučaju željeznog selenida, on posjeduje tetragonalnu strukturu na sobnoj temperaturi s atomima željeza i selenida postavljenim u slojeve. Ta dvodimenzionalna priroda kristalne strukture igra veliku ulogu u supravodljivosti željeznih halkogenida.

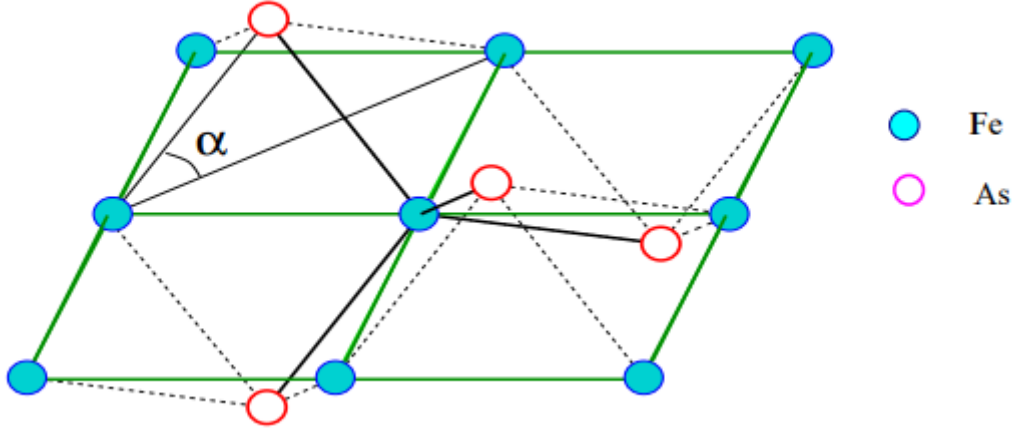
#### Iron Selenide (FeSe)



Slika 6 Struktura FeSe sloja

## 2. Model

Za analizu svojstava murunskita adaptirat ćemo model korišten za analizu LaFeAsO koji se fokusira na analizu FeAs sloja materijala [9]. Kao što se vidi na slici 7, As atomi se nalaze iznad i ispod Fe ravnine pod kutom  $\alpha$ . Hamiltonijan sustava je izražen kao:



Slika 7 Ilustracija FeAs modela s istaknutim pomakom arsena u z smjeru. [9]

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{m,n,\sigma} \left( \sum_{\gamma} \left[ \epsilon_{\gamma} d_{m,n;\gamma,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} + \sum_{s_x=\pm 1} t_{\gamma,\gamma}^x d_{m+s_x,n;\gamma,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} \right. \right. & (2) \\
 + \sum_{s_y=\pm 1} t_{\gamma,\gamma}^y d_{m,n+s_y;\gamma,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} + \sum_{s_x,s_y=\pm 1} \tilde{t}_{\gamma,\gamma} d_{m+s_x,n+s_y;\gamma,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} & \left. \left. \right] \right. \\
 + \sum_{[\gamma \neq \beta]} t_{\gamma,\beta} \left[ \sum_{s_x=\pm 1} d_{m+s_x,n;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} + \sum_{s_y=\pm 1} d_{m,n+s_y;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} \right] & \\
 + \sum_{\langle \gamma \neq \beta \rangle} \sum_{s_x,s_y=\pm 1} s_x s_y \tilde{t}_{\gamma,\beta} d_{m+s_x,n+s_y;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} & \\
 + (-1)^{m+n} \left[ \sum_{(\gamma \neq \beta)} \sum_{s_x=\pm 1} s_x t_{\gamma,\beta}^x d_{m+s_x,n;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} \right. & \\
 + \sum_{((\gamma \neq \beta))} \sum_{s_y=\pm 1} s_y t_{\gamma,\beta}^y d_{m,n+s_y;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} & \\
 + \sum_{(\gamma \neq \beta)} \sum_{s_x,s_y=\pm 1} s_x \tilde{t}_{\gamma,\beta} d_{m+s_x,n+s_y;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} & \\
 \left. \left. + \sum_{((\gamma \neq \beta))} \sum_{s_x,s_y=\pm 1} s_y \tilde{t}_{\gamma,\beta} d_{m+s_x,n+s_y;\beta,\sigma}^{\dagger} d_{m,n;\gamma,\sigma} \right] \right) - \mu &
 \end{aligned}$$

Ovdje  $m$  i  $n$  predstavljaju mjesta u rešetkama,  $\gamma, \beta$  predstavljaju orbitalne indekse,  $\sigma$  je spin, a  $\mu$  je kemijski potencijal. Samo prva suma prolazi kroz sve orbitale dok zgrade predstavljaju restrikcije na orbitale.  $\langle \gamma \neq \beta \rangle$  je restrikcija na parove  $\{\gamma, \beta\} = \{yz, zx\}, \{xy, 3z^2 - r^2\}$ ,  $[\gamma \neq \beta]$  je par  $\{\gamma, \beta\} = \{3z^2 - r^2, x^2 - y^2\}$ ,  $(\gamma \neq \beta)$  su parovi  $\{\gamma, \beta\} = \{yz, 3z^2 - r^2\}, \{yz, x^2 - y^2\}, \{zx, xy\}$ , i  $((\gamma \neq \beta))$  su parovi  $\{\gamma, \beta\} = \{yz, xy\}, \{zx, 3z^2 - r^2\}, \{zx, x^2 - y^2\}$ .  $\epsilon_\gamma$  su energije d orbitala. Zbog degeneracije  $yz$  i  $zx$  vrijedi  $\epsilon_{yz} = \epsilon_{zx}$ . Zbog orbitalne simetrije vrijedi da je  $t_{\gamma,\gamma}^x = t_{\gamma,\gamma}^y$  za  $\gamma = xy, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$ . Za parametre skokova drugih susjeda  $\tilde{t}_{\gamma,\beta}$  gdje su  $\gamma = zx, yz$  i  $\beta = xy, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$  mijenjaju predznak kada se  $\gamma$  i  $\beta$  orbitale zamjene. U bilo kojim drugim kombinacijama vrijedi  $\tilde{t}_{\gamma,\beta} = \tilde{t}_{\beta,\gamma}$  i  $t_{\gamma,\beta}^a = t_{\beta,\gamma}^a$  gdje je  $a = x, y$ . [9]

Kao što se može vidjeti iz Hamiltonijana model opisuje ponašanje Fe orbitala. Iako je promatrani sloj FeAs, As atomi u model ulaze samo preko integrala skokova Fe orbitala, a ne preko direktnih skokova elektrona.

Integrali skokova prvih susjeda u Slater-Koster formalizmu su [9]:

$$t_{xy,xy}^{x,y} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left( -\frac{3}{2}pd\sigma^2 - 2pd\pi^2 + 2\sqrt{3}pd\sigma pd\pi \right) \cos^4 \alpha \sin^2 \alpha + (dd\pi)_1 \quad (3)$$

$$t_{yz,yz}^x = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \left( \frac{3}{4}pd\sigma^2 \sin^2 \alpha + \sqrt{3}pd\sigma pd\pi \cos^2 \alpha \right) \sin^2 2\alpha + pd\pi^2 (\cos^2 \alpha + 2 \sin^2 \alpha [1 - \cos^2 \alpha (3 + \cos 2\alpha)]) \right] + (dd\delta)_1 \quad (4)$$

$$t_{yz,yz}^y = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \left( -\frac{3}{4}pd\sigma^2 + \sqrt{3}pd\sigma pd\pi \right) \sin^2 2\alpha \sin^2 \alpha - pd\pi^2 (1 - 3 \sin^2 \alpha + \sin^2 2\alpha \sin^2 \alpha) \right] + (dd\pi)_1 \quad (5)$$

$$t_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}^{x,y} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ pd\sigma^2 \sin^2 \alpha \left( \frac{1}{2} \cos^4 \alpha - \frac{1}{2} \sin^2 2\alpha + 2 \sin^4 \alpha \right) + \frac{3}{2}pd\pi^2 \cos^2 \alpha \sin^2 2\alpha + \sqrt{3}pd\sigma pd\pi \sin^2 2\alpha \left( -\frac{1}{2} \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha \right) \right] + \frac{1}{4}(dd\sigma)_1 + \frac{3}{4}(dd\delta)_1 \quad (6)$$

$$t_{x^2-y^2,x^2-y^2}^{x,y} = \frac{3}{4}(dd\sigma)_1 + \frac{1}{4}(dd\delta)_1 \quad (7)$$

$$t_{xy,yz}^y = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ -\frac{3}{8\sqrt{2}} pd\sigma^2 \sin^2 2\alpha + \frac{\sqrt{2}}{2} pd\pi^2 \left( 1 - \frac{1}{2} \sin^2 2\alpha \right) + \frac{\sqrt{6}}{4} pd\sigma pd\pi \sin^2 2\alpha + pd\sigma pd\pi \cos^2 \alpha \left( \sqrt{2} - \frac{3}{\sqrt{2}} \cos 2\alpha \right) \right] \sin 2\alpha \quad (8)$$

$$t_{yz,3z^2-r^2}^x = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} pd\sigma^2 \sin^2 \alpha (1 - 3 \cos 2\alpha) + pd\pi^2 \sqrt{\frac{3}{2}} \left( -\frac{1}{4} + \cos 2\alpha + \frac{1}{4} \cos 4\alpha \right) + pd\sigma pd\pi \cos^2 \alpha \left( \sqrt{2} - \frac{3}{\sqrt{2}} \cos 2\alpha \right) \right] \sin 2\alpha \quad (9)$$

$$t_{yz,x^2-y^2}^x = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ -\frac{\sqrt{2}}{2} pd\pi^2 (1 - 2 \cos^2 \alpha) - \frac{\sqrt{6}}{2} pd\sigma pd\pi \cos^2 \alpha \right] \sin 2\alpha \quad (10)$$

$$t_{3z^2-r^2,x^2-y^2}^x = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} pd\pi^2 \sin^2 2\alpha + pd\sigma pd\pi \cos^2 \alpha (1 - 3 \sin^2 \alpha) \right] - \frac{\sqrt{3}}{4} (dd\sigma)_1 + \frac{\sqrt{3}}{4} (dd\delta)_1 \quad (11)$$

Integrali skokova prvih susjeda u Slater-Koster formalizmu su:

$$\tilde{t}_{xy,xy} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ -\frac{3}{4} pd\sigma^2 \cos^2 \alpha \cos 2\alpha + pd\pi^2 \cos 2\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2} pd\sigma pd\pi \sin^2 2\alpha \right] \cos^2 \alpha + \frac{3}{4} (dd\sigma)_2 + \frac{1}{4} (dd\delta)_2 \quad (12)$$

$$\tilde{t}_{yz,yz} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \left( \frac{3}{8} pd\sigma^2 - \frac{\sqrt{3}}{2} pd\sigma pd\pi \right) \cos 2\alpha \sin^2 2\alpha + \frac{1}{4} pd\pi^2 \left( 1 - \frac{5}{2} \cos 2\alpha - \frac{1}{2} \cos 6\alpha \right) \right] + \frac{1}{2} (dd\pi)_2 + \frac{1}{2} (dd\delta)_2 \quad (13)$$

$$\tilde{t}_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ pd\sigma^2 \left( -\frac{1}{4} \cos^6 \alpha + \frac{5}{4} \cos^4 \alpha \sin^2 \alpha - 2 \cos^2 \alpha \sin^4 \alpha + \sin^6 \alpha \right) + \frac{3}{4} pd\pi^2 \cos 2\alpha \sin^2 2\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2} pd\sigma pd\pi \sin^2 2\alpha (3 \sin^2 \alpha - 1) \right] + \frac{1}{4} (dd\sigma)_2 + \frac{3}{4} (dd\delta)_2 \quad (14)$$

$$\tilde{t}_{x^2-y^2, x^2-y^2} = -\frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} pd\pi^2 \cos^2 \alpha + (dd\pi)_2 \quad (15)$$

$$\tilde{t}_{xy, yz} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \frac{1}{4\sqrt{2}} [3pd\sigma^2 \cos^2 \alpha \cos 2\alpha + pd\pi^2(1 + \cos 4\alpha) - \sqrt{3}pd\sigma pd\pi(\cos 2\alpha + \cos 4\alpha)] \sin 2\alpha \quad (16)$$

$$\tilde{t}_{xy, 3z^2-r^2} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \frac{\sqrt{3}}{8} pd\sigma^2 \cos^2 \alpha \left( \frac{3}{2} - \cos 2\alpha + \frac{3}{2} \cos 4\alpha \right) - \frac{\sqrt{3}}{4} pd\pi^2 \cos 2\alpha \sin^2 2\alpha + \frac{1}{4} pd\sigma pd\pi(1 + 3 \cos 2\alpha) \sin^2 2\alpha \right] - \frac{\sqrt{3}}{4} (dd\sigma)_2 + \frac{\sqrt{3}}{4} (dd\delta)_2 \quad (17)$$

$$\tilde{t}_{yz, zx} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \frac{3}{8} pd\sigma^2 \cos 2\alpha \sin^2 2\alpha - \frac{1}{4} pd\pi^2 \left( 1 + \frac{1}{2} \cos 2\alpha + \frac{1}{2} \cos 6\alpha \right) - \frac{\sqrt{3}}{2} pd\sigma pd\pi \cos 2\alpha \sin^2 2\alpha \right] + \frac{1}{2} (dd\pi)_2 - \frac{1}{2} (dd\delta)_2 \quad (18)$$

$$\tilde{t}_{yz, 3z^2-r^2} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} \left[ \frac{\sqrt{3}}{16} pd\sigma^2 (3 - 2 \cos 2\alpha + 3 \cos 4\alpha) + \frac{\sqrt{3}}{2} pd\pi^2 \cos^2 2\alpha + \frac{1}{4} pd\sigma pd\pi (\cos 2\alpha - 3 \cos 4\alpha) \right] \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} \quad (19)$$

$$\tilde{t}_{yz, x^2-y^2} = \frac{1}{|\epsilon_p - \epsilon_d|} pd\pi^2 \frac{\sin 2\alpha}{2\sqrt{2}} \quad (20)$$

Integrali skokova izraženi su u Slater-Koster formalizmu. Parametri koji su nam potrebni za računanje integrala skokova su  $\alpha = 33.2^\circ$ ,  $pd\pi = -0.5$ ,  $(dd\sigma)_1 = -0.6$ ,  $(dd\pi)_1 = 0.48$  i  $(dd\delta)_1 = -0.1$ .  $pd\pi$  je parametar koji povezuje p orbitalu As atoma s d orbitalom Fe atoma, kutna količina gibanja je označena s  $\pi$ . Ostali parametri povezuju dvije d orbitale Fe atoma s različitim količinama gibanja,  $\pi$ ,  $\sigma$  i  $\delta$ . Također, u ovom modelu koristimo samo parametre za prve susjede Fe atoma, parametri drugih susjeda su zanemarivi te se uzimaju kao nula. Parametri drugih susjeda su još uvijek u izrazu za integrale skokova drugih susjeda.



Dodatne simetrije koje vrijede su [9]:

$$\begin{aligned}
t_{zx,zx}^x &= t_{yz,yz}^y \\
t_{zx,zx}^y &= t_{yz,yz}^x \\
t_{zx,xy}^x &= t_{yz,xy}^y \\
t_{zx,3z^2-r^2}^y &= t_{yz,3z^2-r^2}^x \\
t_{zx,x^2-y^2}^y &= -t_{yz,x^2-y^2}^x \\
\tilde{t}_{yz,xy} &= \tilde{t}_{zx,xy} \\
\tilde{t}_{yz,3z^2-r^2} &= \tilde{t}_{zx,3z^2-r^2} \\
\tilde{t}_{yz,x^2-y^2} &= -\tilde{t}_{zx,x^2-y^2}
\end{aligned} \tag{21}$$

Hamiltonijan sustava se može napisati u  $k$  sustavu kao  $10 \times 10$  blok matrica:

$$H_{10 \times 10}(\mathbf{k}') = \begin{pmatrix} H_{5 \times 5}(\mathbf{k}') & 0 \\ 0 & H_{5 \times 5}(\mathbf{k}' + \mathbf{Q}) \end{pmatrix}$$

Gdje je:

$$H_{5 \times 5}(\mathbf{k}') = \begin{pmatrix} H_{2 \times 2}(\mathbf{k}') & H_{2 \times 3}(\mathbf{k}') \\ H_{3 \times 2}(\mathbf{k}') & H_{3 \times 3}(\mathbf{k}' + \mathbf{Q}) \end{pmatrix} - (\mu - \epsilon_\gamma)I$$

Za analizu materijala koristimo  $5 \times 5$  matricu gdje je  $Q = (\pi, \pi)$  i  $I$  je jedinična matrica.

Matrice od kojih je napravljena  $5 \times 5$  matrica su  $H_{2 \times 2}(\mathbf{k}')$ :

$$\begin{pmatrix} 2t_{yz,yz}^y \cos k'_y + 2t_{yz,yz}^x \cos k'_x + 4\tilde{t}_{yz,yz} \cos k'_x \cos k'_y & -4\tilde{t}_{yz,zx} \sin k'_x \sin k'_y \\ -4\tilde{t}_{yz,zx} \sin k'_x \sin k'_y & 2t_{zx,zx}^y \cos k'_y + 2t_{zx,zx}^x \cos k'_x + 4\tilde{t}_{zx,zx} \cos k'_x \cos k'_y \end{pmatrix}$$

$H_{2 \times 3}(\mathbf{k}')$ :

$$\begin{pmatrix} 2i \sin k'_y (t_{yz,xy}^y - 2\tilde{t}_{yz,xy} \cos k'_x) & 2i \sin k'_x (t_{yz,3z^2-r^2}^x - 2\tilde{t}_{yz,3z^2-r^2} \cos k'_y) & 2i \sin k'_x (t_{yz,x^2-y^2}^x - 2\tilde{t}_{yz,x^2-y^2} \cos k'_y) \\ 2i \sin k'_x (t_{zx,xy}^x - 2\tilde{t}_{zx,xy} \cos k'_y) & 2i \sin k'_y (t_{zx,3z^2-r^2}^y - 2\tilde{t}_{zx,3z^2-r^2} \cos k'_x) & 2i \sin k'_y (t_{zx,x^2-y^2}^y - 2\tilde{t}_{zx,x^2-y^2} \cos k'_x) \end{pmatrix}$$

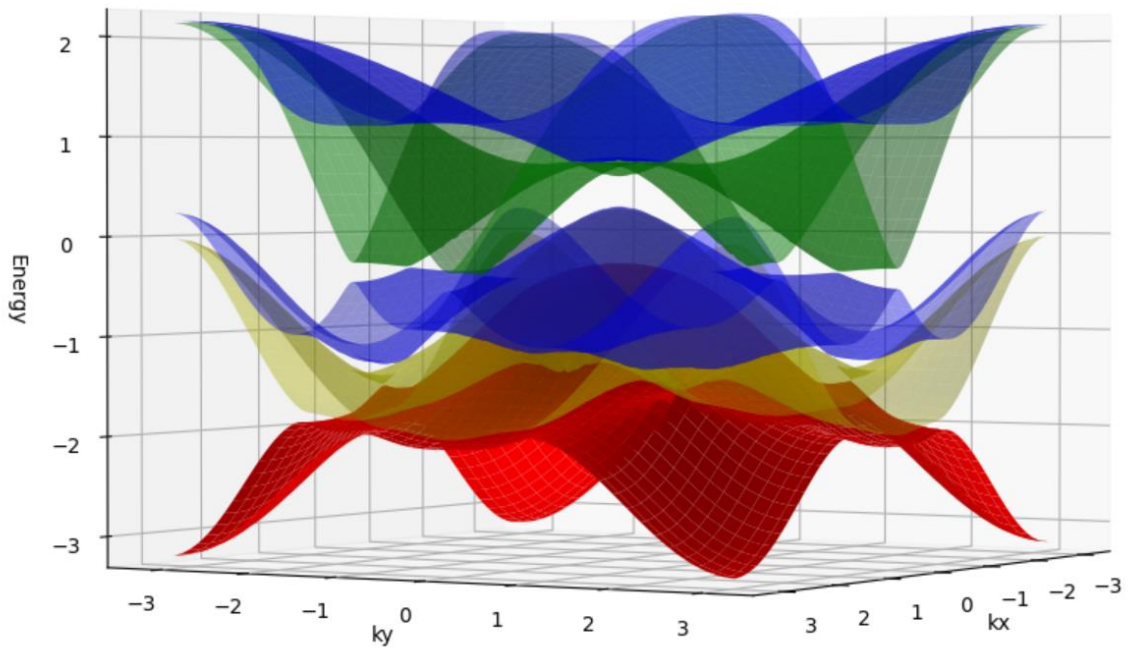
$H_{3 \times 3}(\mathbf{k}')$ :

$$\begin{pmatrix} 2t_{xy,xy}^x(\cos k'_x + \cos k'_y) & -4\tilde{t}_{xy,3z^2-r^2} \sin k'_x \sin k'_y & 0 \\ +4\tilde{t}_{xy,xy} \cos k'_x \cos k'_y & & \\ -4\tilde{t}_{xy,3z^2-r^2} \sin k'_x \sin k'_y & 2t_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}^x(\cos k'_x + \cos k'_y) & 2t_{x^2-y^2,3z^2-r^2}^x(\cos k'_x - \cos k'_y) \\ +4\tilde{t}_{3z^2-r^2,3z^2-r^2} \cos k'_x \cos k'_y & & \\ 0 & 2t_{x^2-y^2,3z^2-r^2}^x(\cos k'_x - \cos k'_y) & 2t_{x^2-y^2,x^2-y^2}^x(\cos k'_x + \cos k'_y) \\ & & +4\tilde{t}_{x^2-y^2} \cos k'_x \cos k'_y \end{pmatrix}$$

Također vrijedi da je  $H_{3 \times 2} = [H_{2 \times 3}^*]^T$ .

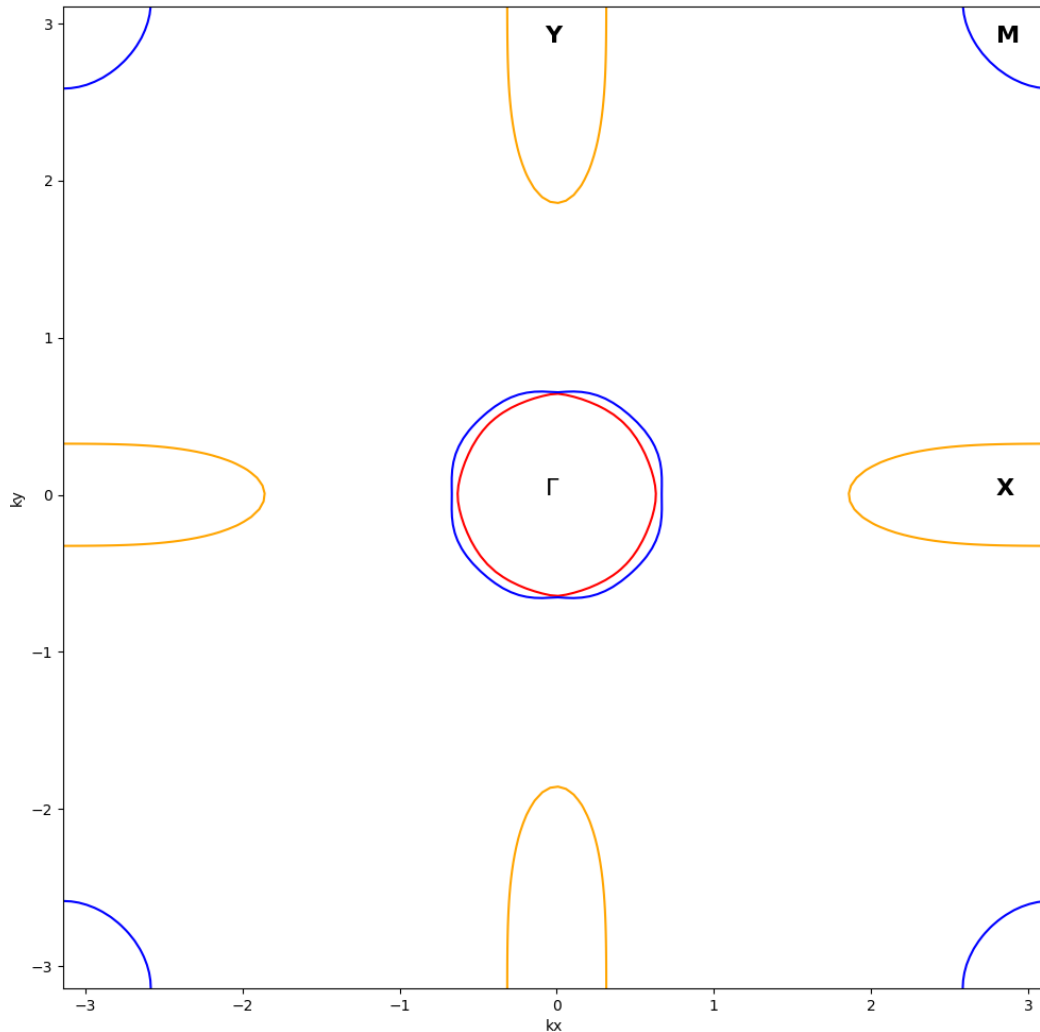
### 2.1 Analiza modela

Nakon numeričke analize  $H_{5 \times 5}$  u kojoj smo definirali skupove vrijednosti  $k_x$  i  $k_y$  u rasponu od  $-\pi$  do  $\pi$ , razlog tome je veličina Brillouinove zone  $H_{5 \times 5}$ . Napravili smo skup vrijednosti Hamiltonijana i pronašli skupove vlastitih vrijednosti Hamiltonijana tj. energije sustava. Te energije se mogu razvrstati u pet energetskih vrpca koje se mogu grafički prikazati u odnosu na  $k_x$  i  $k_y$  prikazano na slici 8.



Slika 8 Ovisnost energije o  $k_x$  i  $k_y$

Za analizu svojstava materijala možemo promatrati Fermijev nivo koji je za ovaj materijal otprilike 0. Presjek energetskih vrpca s Fermijevom energijom nalazi se na slici 9.

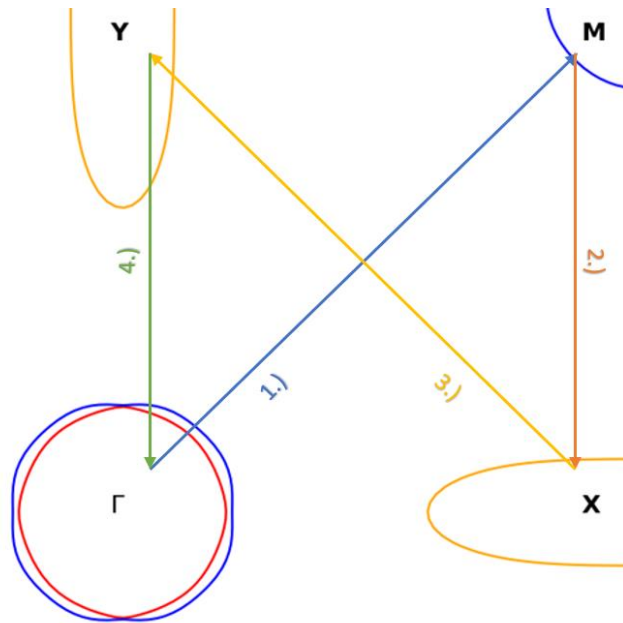


Slika 9 Presjek energetske vrpce s Fermijevom energijom

Iz grafa vidimo da Fermijev nivo presijeca drugu, treću i četvrtu energetske vrpce. Druga energetska vrpca presijeca Fermijev nivo na poziciji  $\Gamma$  u sredini Brillouinove zone. Treća energetska vrpca također presijeca Fermijev nivo na položaju  $\Gamma$ , ali i na položajima  $M$  koji se nalazi na vrhovima Brillouinove zone. Druga i treća vrpca se ne dodiruju na položaju  $\Gamma$ . Četvrta vrpca sječe Fermijev nivo na mjestima  $X$  i  $Y$  koji se nalaze na rubovima Brillouinove zone.

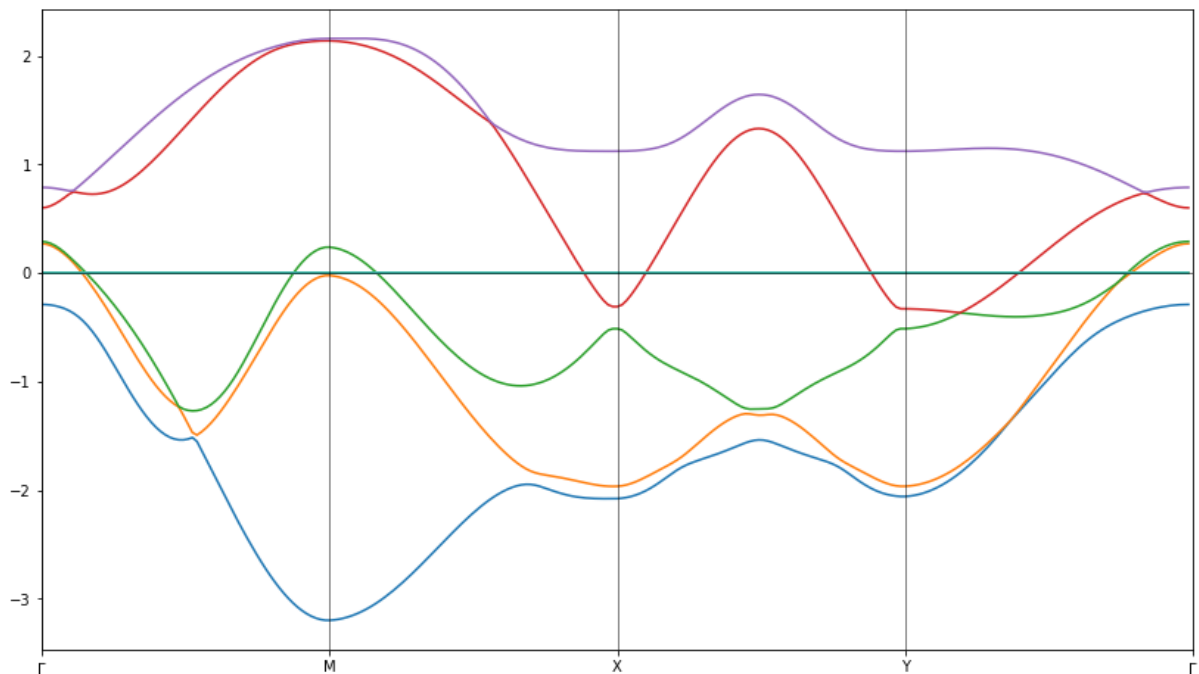
Osim analize Fermijeve plohe i presjeka energetske vrpca možemo promatrati i energetske vrpce na  $k$ -putu kroz Brillouinovu zone. U ovom modelu put koji koristimo je:

$$\Gamma \rightarrow M \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$$



Slika 10 Isječak slike 9. Ilustrira k-put koji promatramo:

- 1) Počinjemo na  $(k_x, k_y) = (0,0)$  [ $\Gamma$ ] do  $(k_x, k_y) = (\pi, \pi)$  [ $M$ ]
- 2) Nakon toga iz  $(k_x, k_y) = (\pi, \pi)$  [ $M$ ] do  $(k_x, k_y) = (\pi, 0)$  [ $X$ ]
- 3) Iz  $(k_x, k_y) = (\pi, 0)$  [ $X$ ] do  $(k_x, k_y) = (0, \pi)$  [ $Y$ ]
- 4) Iz  $(k_x, k_y) = (0, \pi)$  [ $Y$ ] do  $(k_x, k_y) = (0, 0)$  [ $\Gamma$ ]



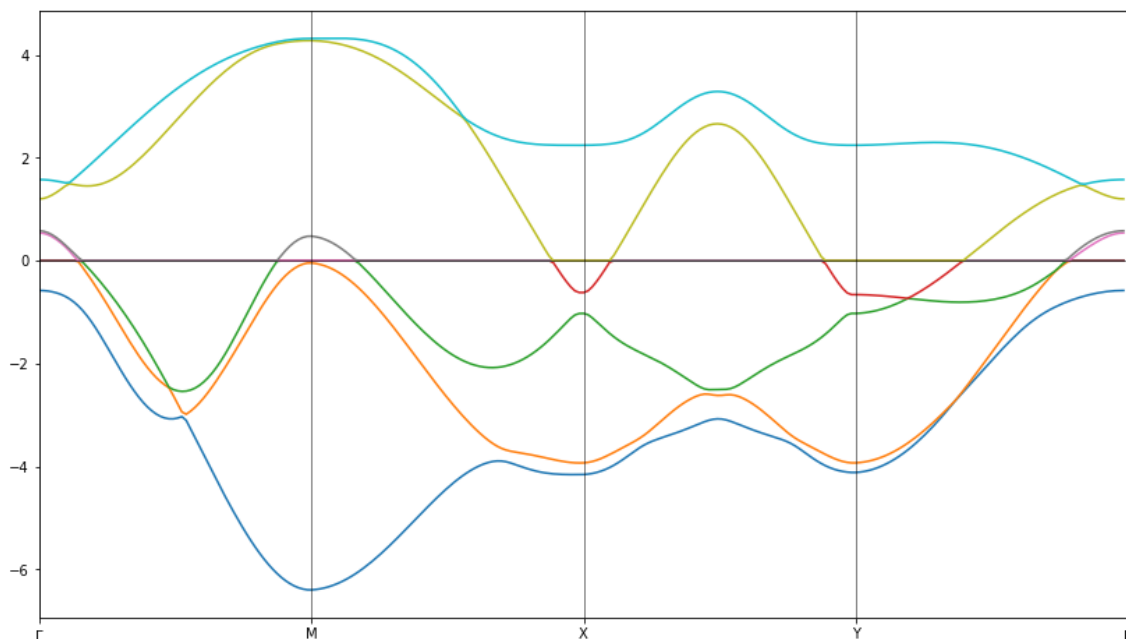
Slika 11 Struktura vrpce LaFeAsO u Brillouinovoj zoni

Slika 11 jako slični onima dobivenim LDA računom. „Džepovi“ na Fermijevom nivou uključuju dva džepa šupljina na  $\Gamma$ , jedan džep šupljina na M i elektronske džepove na X i Y. Dva džepa šupljina u  $\Gamma$  dolaze od degeneracije na vrhu vrpce zbog degeneracije zx i yz orbitala. Tako zvana Diracova točka, koja nastaje iz prijeklopa zx i xy vrpce nalazi se blizu Fermijeva nivoa u blizini Y.

### 3. Adaptacija modela za Murunskit

Za adaptaciju modela prvo moramo usporediti kemijske formule oba materijala. Murunskit ima više varijacija, ali prirodna konfiguracija spojeva jest  $K_2FeCu_3S_4$ . Za razliku od LaFeAsO koji ima dva sloja LaO i FeAs, murunskit ima slojeve  $K_2$  i  $FeCu_3S_4$ . Preciznije, u  $FeCu_3S_4$  sloju svaki četvrti atom bit će atom željeza. Zbog te činjenice moramo promijeniti ćeliju koju promatramo pri analizi materijala. Kod LaFeAsO promatrali smo jediničnu ćeliju i to je bilo dovoljno; kod murunskita međutim morat ćemo proširiti ćeliju u  $2 \times 2$  super ćeliju u kojoj tri elementa opisuju spojeve bakra sa sumporom dok četvrti opisuje spoj željeza sa sumporom. Ovo možemo lagano postići u programu kao što je SageMath tako da definiramo novi prošireni Hamiltonijan kao blok matricu. Za početak napravili smo matricu:

$$H(k) = \begin{pmatrix} H_{5 \times 5}(k_x, k_y) & H_{5 \times 5}(k_x + 2\pi, k_y) \\ H_{5 \times 5}(k_x, k_y + 2\pi) & H_{5 \times 5}(k_x + 2\pi, k_y + 2\pi) \end{pmatrix}$$



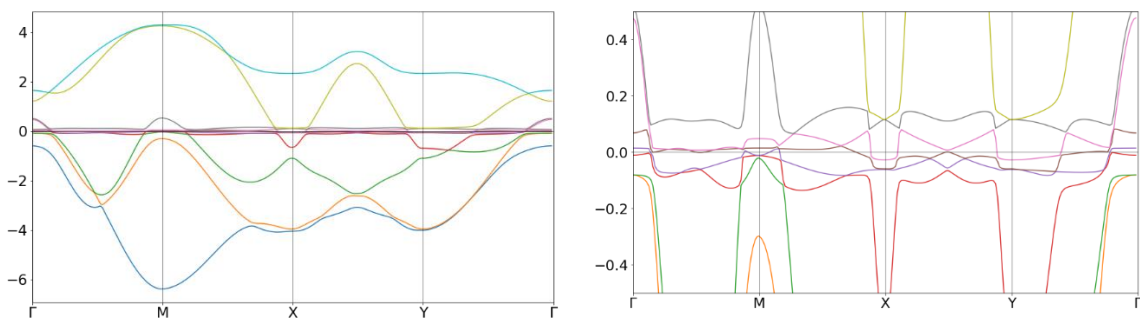
Slika 12 Struktura super ćelije LaFeAsO koja sadrži deset energetskih vrpce.

Ovime smo dobili 2x2 ćeliju koja je napravljena od 4 jedinične ćelije. Način na koji možemo provjeriti da smo uistinu dobili super ćeliju jest da pogledamo strukturu vrpca na istom k-putu kao i na slici 11. Očekivani graf trebao bi biti jednak, samo što u tom slučaju nemamo samo pet vrpca već deset. Na slici 12 vidimo da je struktura ostala jednaka. Sada možemo promijeniti Hamiltonijane unutar super ćelije tako da tri opisuju spojeve bakra sa sumporom, a jedan opisuje spojeve željeza sa sumporom.

$$H(k) = \begin{pmatrix} H_{Cu}(k_x, k_y) & H_{Cu}(k_x + 2\pi, k_y) \\ H_{Cu}(k_x, k_y + 2\pi) & H_{Fe}(k_x + 2\pi, k_y + 2\pi) \end{pmatrix}$$

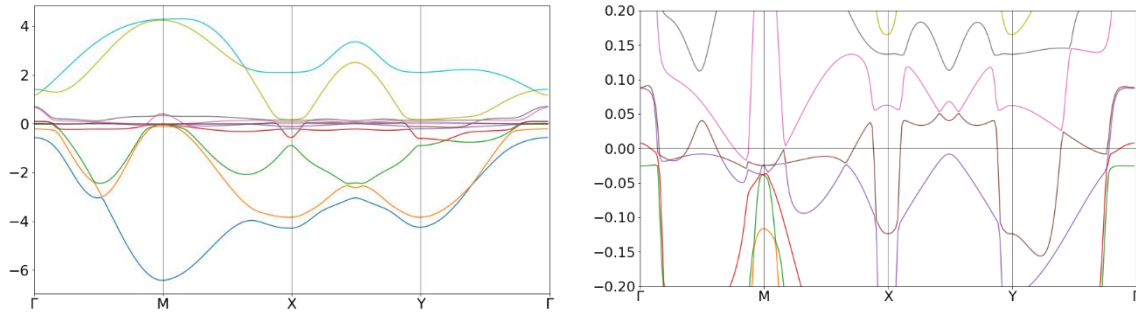
### 3.1 Analiza kuta

Prije nego što krenemo na analizu murunskita, pogledat ćemo što se događa kada mijenjamo određene parametre modela. Za početak pogledat ćemo kako se oblik energetske vrpce mijenja kada promijenimo kut između atoma. Ovaj primjer bi simulirao razliku u kutovima CuS i FeS. Tri Hamiltonijana imat će isti kut dok će četvrtom biti različit.



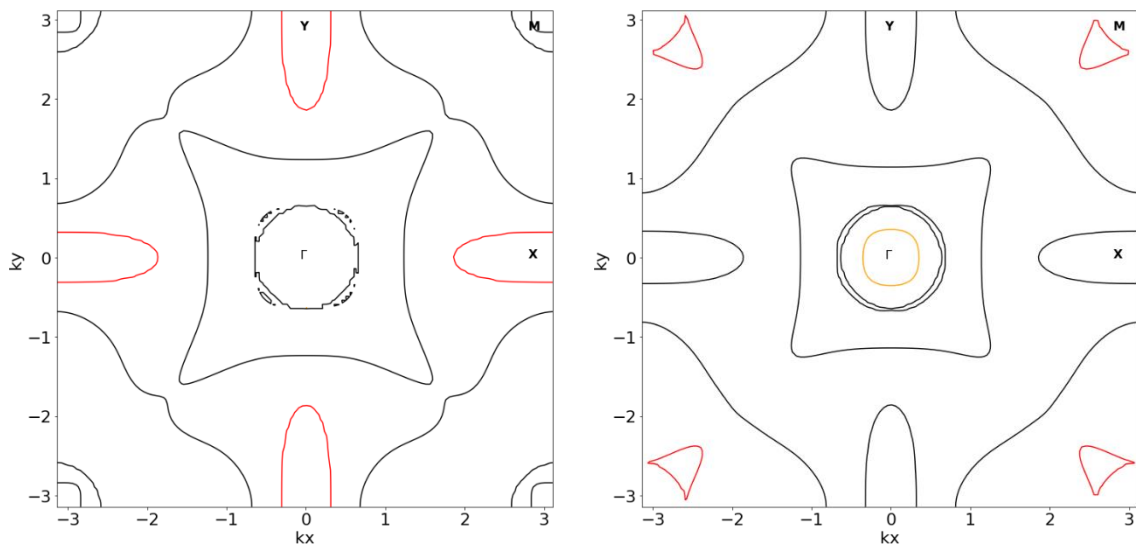
Slika 13 Na lijevoj strani prikazan je oblik energetske vrpce proširene ćelije. S desne strane prikazan je uvećani graf energetske vrpce.

Prva promjena je kut četvrtog Hamiltonijana s 33.2 stupnjeva na 35 stupnjeva. S desne slike vidi se da je daleko od Fermijeve energije oblik vrpce ostao isti kao i na slici 12. Kada se približimo Fermijevoj energiji, vidimo da postoje pet energetske vrpce koje izgledaju potpuno drugačije. Zbog tih novih energetske vrpce sada imamo samo jedan džep šupljine na  $\Gamma$ , dva džepa elektrona između  $\Gamma$  i M, na M sada imamo džep elektrona. Na X ponovno imamo džep elektrona, a između X i Y imamo džep šupljine. Na Y ponovno imamo džep elektrona. Za prvi pokušaj proizvoljno smo odabrali kut veći od ostalih spojeva. Za sljedeći odabrat ćemo kut manji od ostalih. Kut će biti 30 stupnjeva.



Slika 14 Na lijevoj strani prikazan je oblik energetske vrpce proširene ćelije. Na desnoj strani prikazan je uvećani prikaz blizu Fermijeve energije.

Izgled energetske vrpce je ponovno jednak početnom na većoj udaljenosti od Fermijeve energije. Kada se približimo Fermijevoj energiji, vidimo razlike i promjene u presjecanju Fermijeve energije. Na  $\Gamma$  ponovno se nalazi džep jedne šupljine, na M više nema presjecanja s Fermijevom energijom. Između  $\Gamma$  i M postoji jedan džep elektrona i jedan džep šupljine. Na X i Y po prvi put dolazi do džepova elektrona. Između Y i  $\Gamma$  postoji džep šupljine. Iz analize energetske vrpce možemo zaključiti da, promjenom kuta jednom od članova proširene ćelije, dolazi do promjene energetske vrpce koje su blizu Fermijevoj energiji dok one dalje od Fermijeve energije ostaju nepromijenjene. Na donjoj slici prikazane su Fermijeve plohe u oba slučaja.



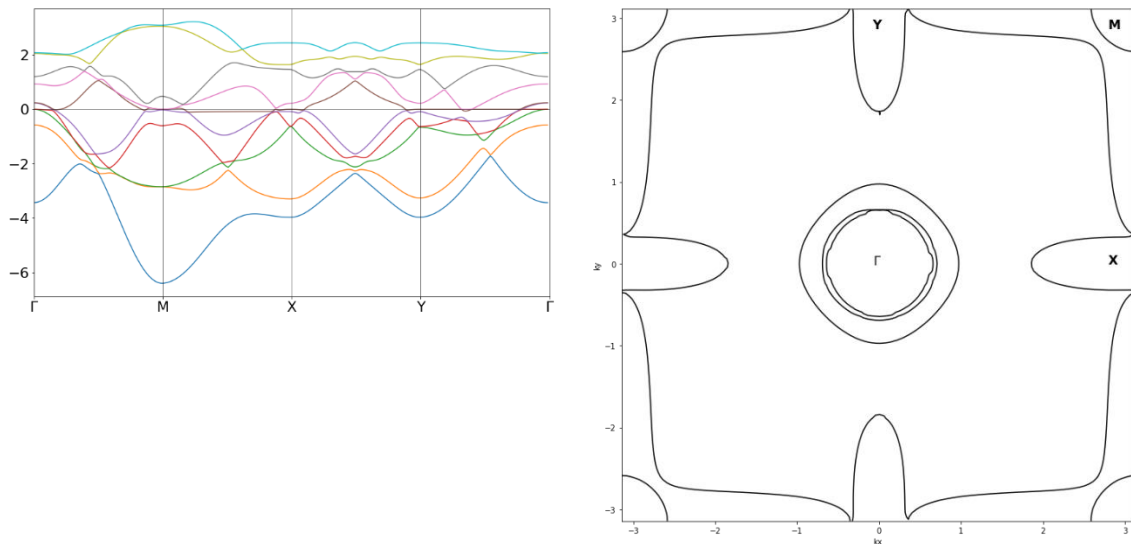
Slika 15 Na lijevoj strani prikazana je Fermi ploha u prvom slučaju za kut od 35 stupnjeva. Na desnoj strani prikazana je Fermi ploha u drugom slučaju za kut od 30 stupnjeva.

Iz gornje slike vidimo da, iako se izgled Fermijeve plohe mijenja, neke stvari ostaju konstante. Ako pogledamo na mjestima X i Y u Brillouinovoj zoni presjeci vrpca s Fermijevom plohom izgledaju jednako, ali iz slike 14 i slike 13 vidimo da se je njihova

priroda promijenila. U prvom slučaju imali smo džepove šupljina dok u drugom slučaju imamo džepove elektrona. Također vidimo da je, za sada, u svim primjerima presjek na mjestu  $\Gamma$  uvijek džep šupljine. Na desnoj strani slike 15 vidimo da je kut od 35 stupnjeva točno na granici gdje gubimo jedan džep šupljine.

### 3.2 Analiza koeficijenta

Sada kada znamo koji utjecaj na energetske vrpce ima kut spojeva možemo početi naivno mijenjati Slater-Koster koeficijente, za sada imamo koeficijente  $pd\pi = -0.5$ ,  $(dd\sigma)_1 = -0.6$ ,  $(dd\pi)_1 = 0.48$  i  $(dd\delta)_1 = -0.1$ . Kut između spojeva je 33.2 stupnjeva kako bismo izolirali promjenu. Za prvu analizu promijenili smo predznak  $pd\pi$  i dobiven izgled elektronskih vrpca se znatno promijenio.



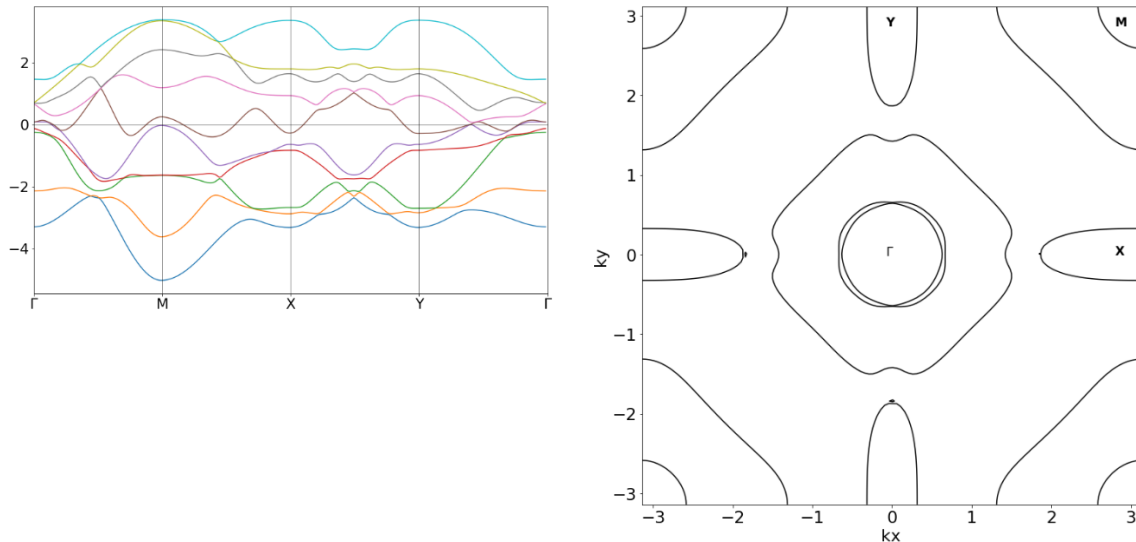
Slika 16 Na lijevoj strani prikazan je oblik elektronskih vrpca za promijenjeni koeficijent  $pd\pi$ . Na desnoj strani prikazana je Fermijeva ploha.

Za razliku od situacije s promijenjenim kutom između spojeva gdje je promjena bila koncentrirana u blizini Fermijevog nivoa promjena koeficijenta izgleda da stvara promjenu u strukturi vrpca na većoj udaljenosti od Fermijeva nivoa. Ako pogledamo desni dio slike 16, iako Fermijeva ploha nije identična početnoj, karakteristični dijelovi Brillouinove zone  $\Gamma$ , X, Y i M ostaju jednaki izgledom. Kada bismo uvećali lijevi dio slike 16 vidjeli bismo da su u  $\Gamma$  ostala dva džepa šupljina dok se u M sada nalazi džep elektrona, a u X džep šupljine. U Y je ostao džep elektrona. Zanimljivo je da iako većina vrpca nisu jednake, vrpca najniže energije ima jako sličan izgled početnoj samo pomaknuta za -3.

Također možemo pogledati što bi se dogodilo kada bismo promijenili predznak svim koeficijentima. Ponovno vidimo daje promjena u obliku elektronskih vrpca drastična no ona



se smanjuje kako se udaljavamo od Fermijeve plohe. Na lijevoj strani slike 17 vidimo da najniža energetska vrpca posjeduje sličnosti onoj s početnim parametrima, pogotovo na karakterističnim mjestima u Brillouinovoj zoni M, X i Y.



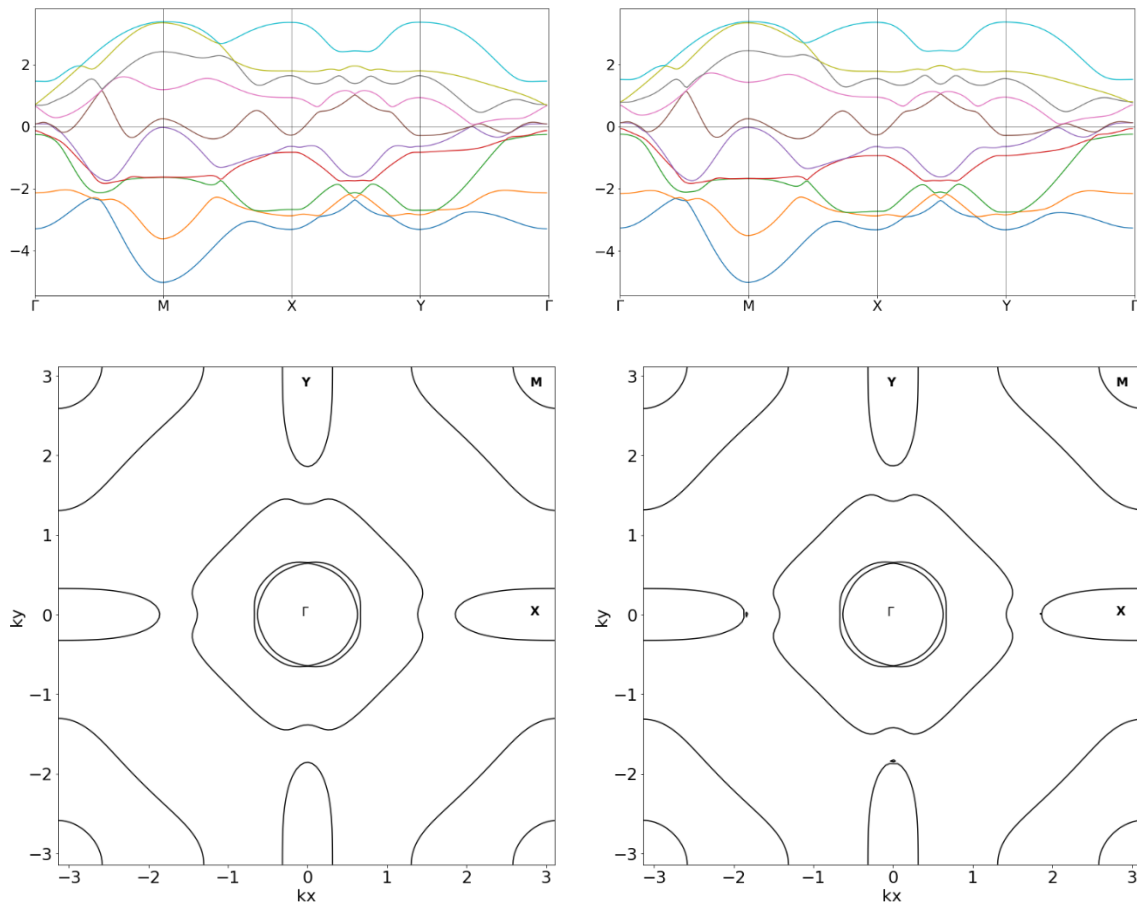
Slika 17 Na lijevoj strani prikazan je oblik elektronskih vrpca za slučaj kada promijenimo predznak svim Slater-Koster koeficijentima. Na desnoj strani je prikaz Fermijeve plohe za taj slučaj.

S desne strane slike 17 vidimo da je Fermijeva ploha ponovno promijenjena, međutim, ponovno imamo jednake oblike na karakterističnim mjestima u Brillouinovoj zoni  $\Gamma$ , M, X i Y. Na  $\Gamma$  imamo dva džepa šupljina, na M imamo jedan džep šupljine, na X i Y imamo po jedan džep elektrona, sve kao i u početnoj situaciji.

Sada možemo probati u isto vrijeme promijeniti i koeficijente i kut između spoja. U ovom slučaju koristit ćemo koeficijente iz prošlog primjera s promijenjenim predznacima i kut između spoja od 35 stupnjeva. Iz slike 18 možemo vidjeti da je oblik energetskih vrpca ostao nepromijenjen iako smo promijenili kut u jednom od četiri spoja. Čini se da promjena koeficijenata ima veći utjecaj na oblik energetskih vrpca od promijene kuta između spoja. Također, pogledamo li Fermijeve plohe jedina vidljiva razlika dolazi u donjem i lijevom dijelu Brillouinove zone gdje presijecanje s Fermijevom plohom nije isprekidano na samom vrhu. Međutim ta činjenica mogla bi biti samo nedostatak numeričke analize energetskih vrpca.

Konačni dio ove analize bit će ponovna promjena kuta, sada će kut između spoja biti 30 stupnjeva. Ponovno, iz slike 19 možemo vidjeti da je oblik energetskih vrpca ostao nepromijenjen. Međutim, pogledamo li Fermijeve plohe vidjet ćemo da se u  $\Gamma$  pojavio novi

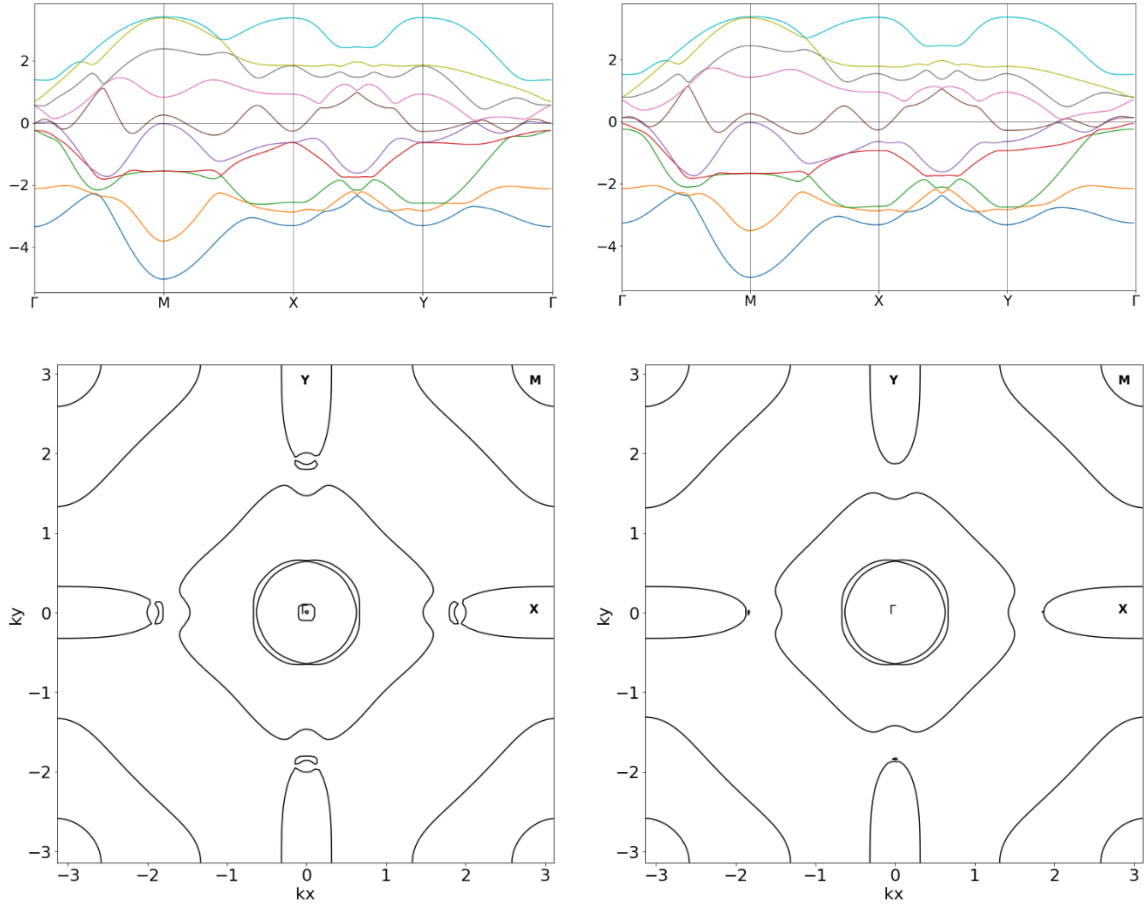
džep, ali je to sada džep elektrona. Također, sami vrhovi presjeka u X i Y dijelovima Brillouinove zone su postali novi džepovi, u ovom slučaju džepovi šupljine.



Slika 18 Gornje slike prikazuju oblike elektronskih vrpca s kutom 33.2 stupnjeva (desno) i 35 stupnjeva (lijevo). Donje slike prikazuju Fermijeve plohe za kut 33.2 stupnjeva (desno) i 35 stupnjeva (lijevo).

Nakon analize svih navedenih primjera možemo zaključiti sljedeće. Promjenom Slater-Koster koeficijenata promijenit ćemo oblike energetske vrpce, ovisno o razini promijene koeficijenata moguće je da najniže energetske vrpce, usprkos promjenama, posjeduju jednaki oblik na karakterističnim mjestima Brillouinove zone,  $\Gamma$ , M, X i Y. Promjena koeficijenata nadvladat će promjenom kuta spoja za energetske vrpce dovoljno udaljene od Fermijevog nivoa. Međutim, promjena kuta također doprinosi promijeni oblika elektronskih vrpca na samom rubu Fermijevog nivoa, kao što smo vidjeli na slikama 13, 14, 18 i 19.

Sljedeća promjena koju možemo napraviti dolazi iz činjenice da, iako sumpor i arsen oboje imaju p orbitalu koja sudjeluje u skokovima elektrona, bakar i željezo nemaju iste orbitale. Željezo ima pet d orbitale dok bakar ima samo jednu s orbitalu.



Slika 19 Gornje slike prikazuju oblike elektronskih vrpca s kutom 33.2 stupnjeva (desno) i 35 stupnjeva (lijevo). Donje slike prikazuju Fermijeve plohe za kut 33.2 stupnjeva (desno) i 35 stupnjeva (lijevo).

### 3.3 Interakcija sa $s$ orbitalom

Model LaFeAsO uključuje interakcije s  $d$  orbitalama željeza i  $p$  orbitalama arsena. Murunskit još dodatno ima interakcije s orbitale bakra s  $p$  orbitalom sumpora. S obzirom na to da željezo u LaFeAsO nije imalo interakcije s orbitale model moramo modificirati tako da uključimo  $s$  orbitalu. Za Hamiltonijane željeza i bakra dodat ćemo jedan stupac i jedan redak u matricu Hamiltonijana kako bismo uključili interakcije sa  $s$  orbitalom. Hamiltonijani željeza i bakra imat će sljedeći oblik:

$$\begin{pmatrix} yz - yz & yz - zx & yz - xy & yz - (3z^2 - r^2) & yz - (x^2 - y^2) & yz - s \\ yz - zx & zx - zx & zx - xy & zx - (3z^2 - r^2) & zx - (x^2 - y^2) & zx - s \\ yz - xy & zx - xy & xy - xy & xy - (3z^2 - r^2) & xy - (x^2 - y^2) & xy - s \\ yz - (3z^2 - r^2) & zx - (3z^2 - r^2) & xy - (3z^2 - r^2) & (3z^2 - r^2) - (3z^2 - r^2) & (3z^2 - r^2) - (x^2 - y^2) & (3z^2 - r^2) - s \\ yz - (x^2 - y^2) & zx - (x^2 - y^2) & xy - (x^2 - y^2) & (3z^2 - r^2) - (x^2 - y^2) & (x^2 - y^2) - (x^2 - y^2) & (x^2 - y^2) - s \\ yz - s & zx - s & xy - s & (3z^2 - r^2) - s & (x^2 - y^2) - s & s - s \end{pmatrix}$$

Članovi na dijagonali označuju energiju postojanja elektrona u tim orbitalama kao i skokovi na prve susjede tih orbitala. Ostali članovi matrice sadrže integrale skokova prvih i drugih susjeda označenih orbitala. Za bakar integrali skokova moraju se modificirati na sljedeći

način. Kao što se vidi iz gornje matrice nema označenih  $p$  orbitala sumpora. Kako bismo ostali na istom modelu kao i početni potrebno je uključiti interakcije  $p$  orbitale sumpora unutar interakcije  $s$  orbitale sa samom sobom. Također, zbog veličine  $s$  orbitale u odnosu na  $d$  orbitalu,  $p$  orbitala sumpora interagira samo sa  $s$  orbitalom bakra. U izrazu za integrale skokova jasno je označeno koji članovi predstavljaju interakciju  $p$  orbitale s  $d$  orbitalom željeza pa u izrazu za  $d$  orbitalu bakra smo izostavili te članove. Kako u željezu nema interakcije sa  $s$  orbitalom svi članovi matrice koji sadrže  $s$  orbitalu bit će nula.

Izrazi za dodatne integrale skokova su:

$$t_{s,s} = ss\sigma \quad (22)$$

$$t_{s,x} = l(sp\sigma) \quad (23)$$

$$t_{s,y} = m(sp\sigma) \quad (24)$$

$$t_{s,z} = n(sp\sigma) \quad (25)$$

$$t_{s,xy} = \sqrt{3}lm(sd\sigma) \quad (26)$$

$$t_{s,x^2-y^2} = \frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2 - m^2)(sd\sigma) \quad (27)$$

$$t_{s,3z^2-r^2} = \left[ n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2) \right] (sd\sigma) \quad (28)$$

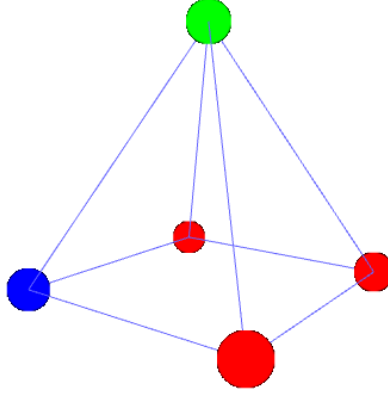
$l$ ,  $n$  i  $m$  su kosinusi smjera vektora  $R$  koji pokazuje od bakra/željeza do sumpora, njihove vrijednosti su:

$$l_{Cu-s} = \frac{R_x}{\sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}} \quad (29)$$

$$m_{Cu-s} = \frac{R_y}{\sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}} \quad (30)$$

$$n_{Cu-s} = \frac{R_z}{\sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}} \quad (31)$$

Kosinuse smjerova možemo dobiti tako da pogledamo izgled  $Cu_3FeS_4$  sloja. Kut između sumpora i sloja željeza i bakra za početak koristit ćemo isti kao i kut između željeza i arsena u  $LaFeAsO$ , radi jednostavnosti. Uz tu pretpostavku dobit ćemo da je:



Slika 20 Izgled jedinične ćelije CuFeS sloja murunskita.

$$R = \cos 45^\circ \cos \alpha \hat{x} + \sin 45^\circ \cos \alpha \hat{y} + \sin \alpha \hat{z} \quad (32)$$

$$l_{Cu-S} = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{1 + 2 \sin^2 \alpha}} \quad (33)$$

$$m_{Cu-S} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{1 + 2 \sin^2 \alpha}} \quad (34)$$

$$n_{Cu-S} = \frac{\sqrt{2} \sin \alpha}{\sqrt{1 + 2 \sin^2 \alpha}} \quad (35)$$

Što se tiče kosinusa smjera za bakar-željezo, znamo de je  $n = 0$  zato što su bakar i željezo u istoj ravnini, također znamo da su  $l$  i  $m$  uvijek neka kombinacija 1 i 0. Sada dobijemo integrale skokova:

$$t_{s,s} = ss\sigma \quad (36)$$

$$t_{s,x} = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{1 + 2 \sin^2 \alpha}} (sp\sigma) \quad (37)$$

$$t_{s,y} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{1 + 2 \sin^2 \alpha}} (sp\sigma) \quad (38)$$

$$t_{s,z} = \frac{\sqrt{2} \sin \alpha}{\sqrt{1 + 2 \sin^2 \alpha}} (sp\sigma) \quad (39)$$

$$t_{s,xy} = \sqrt{3}(sd\sigma) \quad (40)$$

$$t_{s,x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}(sd\sigma) \quad (41)$$

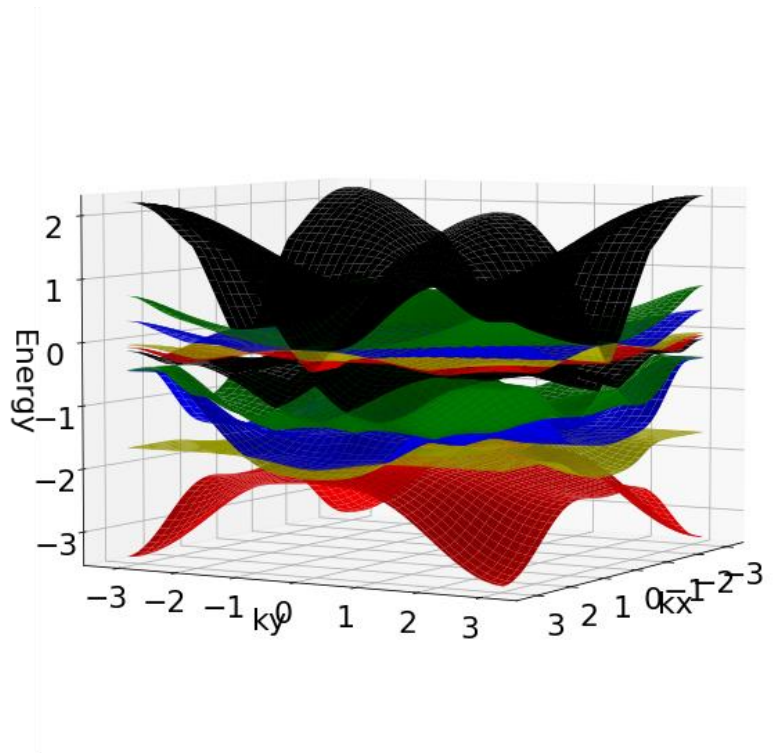
$$t_{s,3z^2-r^2} = -\frac{1}{2}(sd\sigma) \quad (42)$$

Koristeći sve gore navedeno dobit ćemo matricu  $12 \times 12$  Hamiltonijana proširene ćelije:

$$H_{12 \times 12} = \begin{pmatrix} H_{6 \times 6}(Cu) & H_{6 \times 6}(Cu) \\ H_{6 \times 6}(Cu) & H_{6 \times 6}(Fe) \end{pmatrix}$$

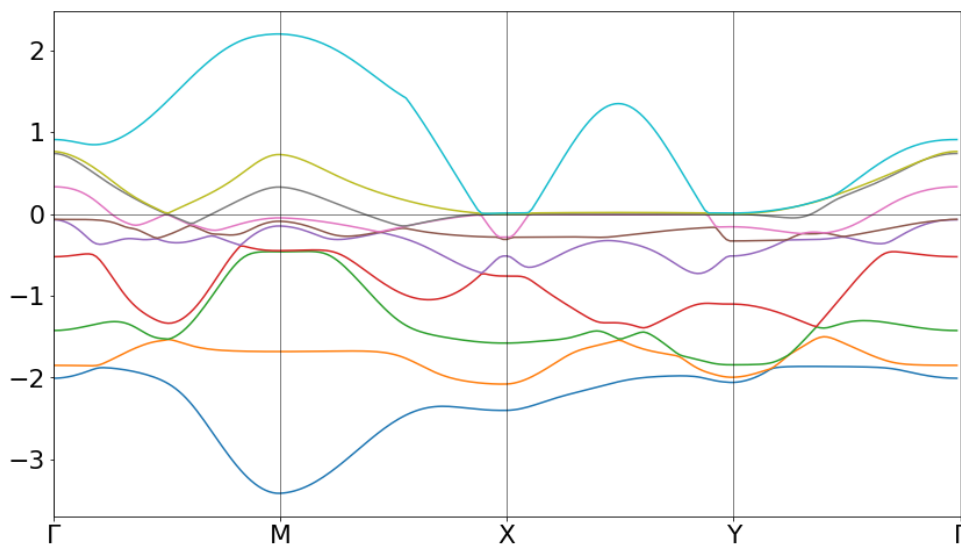
#### 4. Analiza rezultata

Koristeći sve podatke navedene u prošlom poglavlju dobili smo graf energetske vrpce u I. Brillouinovoj zoni,  $k_x$  i  $k_y$  u rasponu od  $-\pi$  do  $\pi$ .



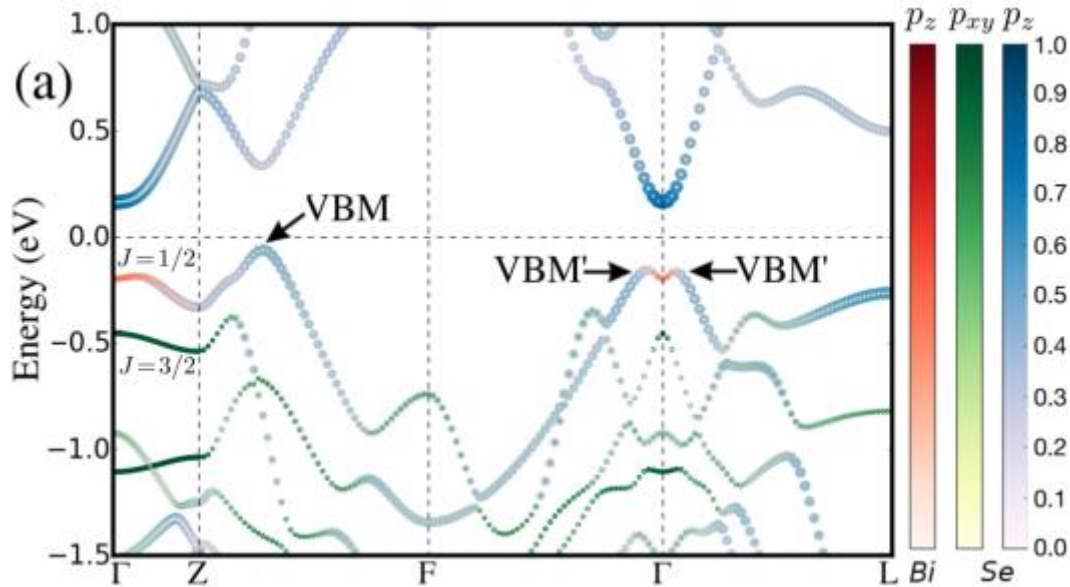
Slika 21 Energetske vrpce modela murunskita.

Kako bismo bolje protumačili rezultate pogledat ćemo graf po k putu, k put bit će jednak putu za LaFeAs.



Slika 22 Struktura super ćelije murunskita na k putu.

Kao što se vidi na slici 22 nešto nije u redu s modelom murunskita. Kako je murunskit izolator po svojoj prirodi predviđeno je da će struktura energetske vrpce sadržati energetski procjep koji je prirodan u izolatorima. Na slici 23 prikazane su energetske vrpce



Slika 23 Struktura energetske vrpce po cijeloj Brillouinovoj zoni za materijal  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [10]

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  po cijeloj Brillouinovoj zoni. Na energetskom nivou 0 eV postoji očit procjep između energetske vrpce tj. očit energetski procjep. Postoji više mogućih objašnjenja zašto model nije prikazao točne rezultate murunskita. Jedan od njih je jednostavno različita priroda materijala koje promatramo.  $\text{LaFeAsO}$  je po svojoj prirodi vodič dok je murunskit izolator. U modelu čvrste veze vodiča pretpostavlja se preklapanje atomskih orbitala što dovodi do stvaranja energetske vrpce koje posjeduju kontinuiranu gustoću stanja. Početni model za  $\text{LaFeAsO}$  nije uračunao postojanje energetske vrpce. Osim energetske vrpce postoji problem hibridizacije. Početni model nije predvidio sp hibridizaciju koja postoji u murunskitu. Hibridizacija atomskih orbitala može dovesti do stvaranja hibridiziranih vrpce. Hibridizirane vrpce imat će različitu strukturu od vrpce napravljenih od pojedinačnih orbitala atoma.

Pogledamo li sliku 22 nemoguće je pronaći energetski procjep zbog čega Fermijev nivo nismo ni računali.

## 5. Zaključak

U ovom radu koristili smo model čvrste veze LaFeAsO kako bismo pokušali definirati model čvrste veze murunskita. Murunskit je željezni halkogenid koji pokazuje obećavajuća elektronska i magnetska svojstva. Murunskit ( $K_2FeCu_3S_4$ ) strukturalno je usporediv s LaFeAsO, ali umjesto arsena sadrži sumpor i svaki četvrti atom u sloju  $FeCu_3S_4$  je željezo dok su ostali bakar [1]. Za razliku od LaFeAsO murunskit je izolator što doprinosi dodatne prepreke u stvaranju modela. Osim same prirode murunskita kao izolatora dolazi i do izazova modeliranja interakcija orbitala između sumpora i bakra u odnos na interakciju željeza i arsena.

U ovom radu fokusirali smo se na detaljnu analizu energetske vrpce i Fermijeve plohe murunskita, koristili smo računalne tehnike za analizu ponašanja materijala, numerički smo analizirali Hamiltonijan i Slater-Koster formalizam [3], računali integrale skokova i orbitalne interakcije, također smo analizirali kako promjena kuta između sumpora i  $FeCu_3$  ravnine utječe na sam model.

Koristeći model za LaFeAsO kao bazu [9] promjenom Slater-Koster koeficijenta, računom novih integrala skokova i analizom modela čvrste veze pokušali smo konstruirati novi model za murunskit. Slater-Koster koeficijente smo smanjili kako bismo dobili bliži model za izolator. Integrali skokova u početnom modelu bili su modificirani od početnih Slater-Koster integrala, unutar integrala interakcija između željeza i arsena dodani su izrazi za interakcije između susjednih arsena. Analizom modela u Python programu dobili smo različite grafove energetske vrpce, uključujući grafove po k-putu u prvoj Brillouinovoj zoni, grafove presjeka u Fermijevoj vrpce i 3D grafova svih energetske vrpce. Dobiveni model ne daje savršene rezultate, međutim mogao bi se koristiti kao novi početak za potpuni model.



## Literatura

- [1] Davor Tolj, Trpimir Ivšić, Ivica Živković, Konstantin Semeniuk, Edoardo Martino, Ana Akrap, Priyanka Reddy, Benjamin Klebel-Knobloch, Ivor Lončarić, László Forró, Neven Barišić, Henrik M. Ronnow, Denis K. Sunko, Synthesis of murunskite single crystals: A bridge between cuprates and pnictides \ \ Applied Materials Today. Vol. 24 (2021)
- [2] Deretzis, Ioannis & Calogero, Gaetano & Angilella, G. G. N. & La Magna, Antonino. (2014). Role of basis sets on the unfolding of supercell band structures: From tight-binding to density functional theory. EPL (Europhysics Letters). 107. 27006. 10.1209/0295-5075/107/27006.
- [3] Slater, J. C. and Koster, G. F., Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem \ \ Phys. Rev., Vol. 94 (1954), str. 1498—1524
- [4] Paxton, Anthony T.. Introduction to the tight binding approximation - implementation by diagonalisation. (2009).
- [5] Seo, Changho & Cho, Seongsoo & Koo, Je Huan. (2020). No Resistive Normal Electrons in Beginning Superconducting States. Mathematics. 8. 10.3390/math8091512.
- [6] Ma, Fengjie and Lu, Zhong-Yi, Iron-based layered compound LaFeAsO is an antiferromagnetic semimetal, \ \ American Physical Society, Vol. 78. (2008)
- [7] Vogt, Marcus & Johansson, S. & Weiss, V. & Schellenberg, I. & Hermes, Wilfried & Poettgen, R. & Johrendt, Dirk. (2008). Synthesis, crystal structure and spin-density-wave anomaly of the iron arsenide-fluoride SrFeAsF. EPL (Europhysics Letters). 84. 10.1209/0295-5075/84/67007.
- [8] Chalcogenide, (11.08.2005) Wikipedia <https://en.wikipedia.org/wiki/Chalcogenide> , 28.10.2023
- [9] Calderon, M. & Valenzuela, Belén & Bascones, E.. (2009). Tight binding model for iron pnictides. Physical Review B. 80. 10.1103/PhysRevB.80.094531.
- [10] Acosta, Carlos & Lima, Matheus & Silva, Antônio & Fazzio, Adalberto & Lewenkopf, Caio. (2018). Tight-binding model for the band dispersion in rhombohedral topological insulators over the whole Brillouin zone. Physical Review B. 98. 035106. 10.1103/PhysRevB.98.035106.