

Anizotropija transportnih svojstava aproksimantata dekadonalnih kvazikristala

Popčević, Petar

Doctoral thesis / Disertacija

2010

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:217:844726>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
POSLIJEDIPLOMSKI STUDIJ PRIRODNIH ZNANOSTI
FIZIKA

Petar Popčević

**Anizotropija transportnih svojstava
aproksimantata dekahonalnih kvazikristala**

Doktorski rad

Predložen Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta sveučilišta u
Zagrebu radi stjecanja akademskog stupnja doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2010

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno matematički fakultet, Fizički odsjek

Doktorska disertacija

ANIZOTROPIJA TRANSPORTNIH SVOJSTAVA APROKSIMANATA DEKAGONALNIH KVAZIKRISTALA

PETAR POPČEVIĆ

Laboratorij za fiziku transportnih svojstava, Institut za fiziku, Zagreb

U radu je proučavana anizotropija transportnih koeficijenata (električne i toplinske vodljivosti, termostruje i Hallovo koeficijenta) monokristala aproksimata dekagonalnih kvazikristala. Aproksimata dekagonalnih kvazikristala, zbog natjecanja uređenja kratkog i periodičnog uređenja dugog dosegaju posebno zanimljiva fizikalna svojstva od kojih su neka slična onima kod dekagonalnih kvazikristala. Dekagonalni kvazikristali u dvije dimenzije posjeduju kvazikristalno uređenje dok se u trećoj dimenziji kvazikristalne ravnine periodički slažu. Eksperimentalno je utvrđeno da je anizotropija fizikalnih svojstava dekagonalnih kvazikristala ovisna o broju kvazikristalnih ravnina unutar jedne periodičke jedinice. Stoga se postavilo pitanje je li izražena anizotropija fizikalnih svojstava, mjenjenih u, i okomito na ravninu, posljedica kvazikristalnog uređenja unutar dvodimenzionalnih atomskih slojeva i periodičkog uređenja u smjeru okomitom na te slojeve ili je anizotropija posljedica kompleksnog lokalnog atomskog uređenja na skali susjednih atoma bez direktne povezanosti s kvaziperiodičnošću. Zbog nepostojanja translacijske invarijantnosti kvazikristali predstavljaju vrlo složene sisteme za teorijska proučavanja, te se aproksimiraju dekagonalnom kvazikristalnom fazom. Struktura aproksimata dekagonalnih kvazikristala se može opisati pseudodekagonalnim kristalnim ravninama koje odgovaraju kvazikristalnim ravninama u dekagonalnim kvazikristalima, što se periodički slažu u smjeru okomitom na njih. Lokalno atomsko uređenje aproksimata slično je onome u kvazikristalima, no kako je kod aproksimata kristalna struktura periodička, moguće je provesti teorijske proračune za ovu strukturu i usporediti ih s eksperimentima. Kod dekagonalnih kvazikristala transportni koeficijenti mjenjeni u periodičnom smjeru i kvaziperiodičnoj ravnini pokazuju anizotropiju koja se smanjuje s porastom broja dekagonalnih atomskih slojeva unutar jedne periodičke jedinice. Eksperimentalno je opaženo da i kod aproksimata dekagonalnih kvazikristala koji su periodični duž sva tri smjera veličina anizotropije transportnih koeficijenata pada s porastom broja atomskih ravnina koje po lokalnoj atomskoj strukturi odgovaraju dekagonalnim ravninama kod kvazikristala. Utvrđeno je i da je stupanj strukturne savršenosti također faktor koji utječe na iznos anizotropije.

(105 stranica, 65 slika, 6 tablica, 107 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku, Prirodoslovno-matematički fakultet – Fizički odsjek, Bijenička cesta 32, Zagreb

Ključne riječi: aproksimanti dekagonalnih kvazikristala, anizotropija transportnih svojstava, aluminijske slitine, kompleksne metalne slitine, električna otpornost, termostruja, Hallov koeficijent, toplinska vodljivost

Mentorica: Dr. sc. Ana Smontara, znanstvena savjetnica, Laboratorij za fiziku transportnih svojstava, Institut za fiziku

Ocjenjivači: Akademik dr. sc. Slaven Barišić, redovni profesor, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, Zagreb

Dr. sc. Ana Smontara, znanstvena savjetnica, Laboratorij za fiziku transportnih svojstava, Institut za fiziku, Zagreb

Dr. sc. Antun Tonejc, redovni profesor, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, Zagreb

Rad prihvaćen 19. listopada 2010.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science, Department of Physics

Doctoral Thesis

ANISOTROPY OF TRANSPORT PROPERTIES OF APPROXIMANTS TO THE DECAGONAL QUASICRYSTALS

PETAR POPČEVIĆ

Laboratory for the physics of transport phenomena, Institute of Physics, Zagreb

Transport coefficients (electrical and thermal conductivity, thermopower and Hall effect) of the monocrystals of approximants to the decagonal quasicrystals have been explored in the thesis. Because of the competition of the short range order and the periodic long range order, they have especially interesting physical properties, some of them resembling those of the decagonal quasicrystals. Decagonal quasicrystals possess two dimensional quasiperiodic arrangements, while in the third spatial direction these quasiperiodic planes are periodically stacked. It has been experimentally determined that the anisotropy of the physical properties of the decagonal quasicrystals depends on the number of the quasiperiodic layers along one periodic unit. The basic question here is whether the anisotropy of the physical properties between the in-plane and the stacking direction is the consequence of the quasiperiodic structural order within the 2D atomic layers versus the periodic order in the perpendicular direction or is it rather a consequence of complex local atomic order on the scale of near-neighbor atoms with no direct relationship to the quasiperiodicity. Due to the lack of translational periodicity within the quasiperiodic planes, quasicrystals are very complex systems for the theoretical analysis. The problem can be overcome by considering approximant phases to the decagonal phase. The structure of the approximants to the decagonal quasicrystals can be described by the pseudo decagonal atomic layers that correspond to the quasiperiodic layers in the decagonal quasicrystals, which are periodically stacked along the direction perpendicular to the layers. Local atomic order of the approximant phases is similar to that of the quasicrystals, but, since approximant phases are periodic solids in three dimensions; the theoretical simulations are straightforward to perform. The anisotropy of the transport coefficients of the decagonal quasicrystals measured along the stacking direction and in the quasiperiodic plane is decreasing with the increasing number of the decagonal layers in one periodic unit. It has been experimentally observed that in the approximants to the decagonal quasicrystals, which are 3D periodic solids, the amount of the transport coefficient anisotropy also decreases with the increasing number of the atomic layers that correspond to the decagonal layers in decagonal quasicrystals. It has been determined that the degree of structural perfection is also a factor influencing anisotropy amount.

(105 pages, 65 figures, 6 tables, 107 references, original in Croatian)

Thesis deposited in The Central Library for Physics, University of Zagreb, Faculty of Science-Department of Physics, Bijenička cesta 32, Zagreb

Keywords: approximants to the decagonal quasicrystals, transport properties, anisotropy, aluminum alloys, complex metallic alloys, electrical resistivity, thermopower, Hall coefficient, thermal conductivity

Supervisor: Dr. Ana Smontara, Research Advisor, Laboratory for the physics of transport phenomena, Institute of Physics, Zagreb

Reviewers: Academician, dr. Slaven Barišić, Full Professor, University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics, Zagreb
Dr. Ana Smontara, Research Advisor, Institute of Physics, Zagreb
Dr. Antun Tonejc, Full Professor, University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics, Zagreb

Thesis accepted: October 19th 2010.

SADRŽAJ

1	Uvod.....	3
1.1	Kompleksne metalne slitine	4
1.2	Kvazikristali	6
1.3	Aproksimanti kvazikristala	13
2	Struktura i priprema uzoraka, eksperimentalne metode.....	16
2.1	Y-Al-Co-Ni	16
2.2	m-Al ₁₃ Fe ₄ i m-Al ₁₃ (Fe,Ni) ₄	17
2.3	o-Al ₁₃ Co ₄	18
2.4	T-Al _{72.5} Mn _{21.5} Fe _{6.0}	19
2.5	Priprema uzoraka	20
3	Rezultati i analiza.....	31
3.1	Y-Al-Co-Ni	31
3.2	o-Al ₁₃ Co ₄	38
3.3	m-Al ₁₃ Fe ₄ i m-Al ₁₃ (Fe,Ni) ₄	43
3.4	T-Al _{72.5} Mn _{21.5} Fe _{6.0}	51
4	Diskusija.....	60
4.1	Anizotropija transportnih svojstava Al ₁₃ TM ₄ i Al ₁₁ TM ₄ aproksimata.....	60
4.2	Posebosti Taylorove faze T-Al _{72.5} Mn _{21.5} Fe _{6.0}	72
4.3	Razmatranje utjecaja nereda na primjeru Al ₁₃ (Fe,Ni) ₄	81
5	Sažetak i zaključci	87
6	Summary	91
	Literatura.....	95

Ovaj rad napravljen je u Laboratoriju za fiziku transportnih svojstava, Instituta za fiziku pod mentorstvom dr. sc. Ane Smontare. Iskreno joj se zahvaljujem na trudu, energiji i motivaciji koji su doveli do realizacije ovoga rada.

Hvala prof. dr. sc. Slavenu Barišiću i prof. dr. sc. Antunu Tonejcu na korisnim komentarima i motivaciji za proučavanje ove problematike.

Hvala dr. sc. Eduardu Tutišu i prof. dr. sc. Ivi Batistiću na interesu i vrlo korisnom teorijskom rasvjetljavanju stvari. Uvijek su bili spremni za razgovor i diskusiju.

Hvala dr. sc. Jovici Ivkovu na pažljivom čitanju teksta ovoga rada, na korisnim savjetima i diskusijama.

Hvala dipl. ing. Igoru Smiljaniću na detaljnom uvođenju u sve tajne laboratorija.

Hvala i prof. dr. sc. Boranu Leontiću na vrlo korisnim eksperimentalnim savjetima i zanimljivim razgovorima kao i dr. sc. Jagodi Lukateli koja je uvijek bila spremna pomoći.

Hvala kolegi dipl. ing. Kristijanu Velebitu na podršci i pomoći kod eksperimenata te prof. dr. sc. Anti Bilušiću, dr. sc. Denisu Staniću i doc. dr. sc. Željku Biharu na podršci i motivaciji pri ovom istraživanju.

Hvala prof. dr. Janezu Dolinšku na gostoprimstvu u Ljubljani, te korisnim raspravama. Hvala i ostalim kolegama iz Slovenije dr. Stislavu Vrtniku, dipl. ing. Mateju Bobnaru, prof. dr. Zvonku Jagličiću i ostalima...

Hvala i svim kolegama s Instituta za fiziku koji su me tako lijepo prihvatili.

Hvala na podršci i svima koje ovdje nisam poimence spomenuo, a koji me svakodnevno okružuju.

1 Uvod

Danas se od metalnih materijala uglavnom koriste oni koji se baziraju na elementarnim metalima (bakar, željezo) te jednostavnijim binarnim slitinama (mjed, duraluminij) čija su svojstva optimizirana dodavanjem određenih količina drugih elemenata kako bi im se poboljšala mehanička i/ili električna svojstva (čelik). Kristalne strukture tih konvencionalnih metalnih materijala opisane su jediničnim ćelijama koje sadrže nekoliko atoma. Nasuprot njih, kristalna struktura kompleksnih metalnih slitina (*engl.* Complex Metallic Alloys - CMA) opisana je jediničnom ćelijom koja može sadržavati od nekoliko desetaka do nekoliko tisuća atoma. Jedna od klasa kompleksnih metalnih slitina su kvazikristali i njihovi aproksimanti.

Kompleksni metalni sistemi zbog jedinstvene kristalne strukture posjeduju fizikalna svojstva koja su neuobičajena za konvencionalne metalne slitine, te stoga imaju velik potencijal za nove primjene u industriji. To je i jedan od razloga, uz istraživanje njihovih fundamentalnih svojstava, zbog kojeg su kompleksne metalne slitine danas predmet intenzivnog istraživanja.

U fokusu ovog rada su istraživanja anizotropije transportnih svojstva jedne klase kompleksnih metalnih sistema, tzv. aproksimanta dekahonalnih kvazikristala. Rad je podijeljen u 5 poglavlja: 1 Uvod, 2 Struktura i priprema uzoraka, eksperimentalne metode, 3 Rezultati i analiza, 4 Diskusija i 5 Sažetak i zaključci. U nastavku ovog poglavlja prikazana je kratka povijest otkrića kvazikristala, njihovih fizikalnih svojstava te motivacija za proučavanje aproksimanta dekahonalnih kvazikristala. U drugom poglavlju opisana je struktura nekoliko aproksimanta dekahonalnih kvazikristala iz obitelji $Al_{13}TM_4$ i $Al_{11}TM_4$ koji su predmet ovog rada. Pored toga dan je kratak opis metode dobivanja visoko kvalitetnih monokristala, te osnove eksperimentalnih metoda (metode mjerenja električne otpornosti, $\rho(T)$, termostruje, $S(T)$, Hallovo koeficijenta, $R_H(T)$, i toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$) korištenih za realizaciju rada. U trećem poglavlju prikazani su rezultati mjerenja i analiza eksperimentalnih rezultata. Četvrto poglavlje donosi diskusiju dobivenih rezultata u kontekstu utjecaja kompleksnosti kristalne strukture kao i strukturne uređenosti na anizotropiju njihovih fizikalnih svojstava. Posljednje, peto poglavlje sažeto prikazuje glavne rezultate provedenog istraživanja.

1.1 Kompleksne metalne slitine

Iako su intenzivnija proučavanja kompleksnih metalnih slitina počela relativno nedavno otkrićem kvazikristala 1984[1], za njih se već duže zna. Pokušaji rješavanja kristalne strukture prvog kompleksnog metalnog spoja NaCd_2 s 1152 atoma u jediničnoj ćeliji započeli su s L. Paulingom 1923 godine[2], relativno brzo nakon početka primjene rendgenske difrakcije (1912). Rendgenski difraktogram NaCd_2 kristala bio je toliko kompliciran da ga je Pauling uspio riješiti tek 1955 godine[3].

Danas su poznate mnoge kompleksne metalne slitine. Procjenjuje se da postoji par tisuća binarnih metalnih slitina, dok je teoretski moguće oko pola milijuna ternarnih metalnih slitina od kojih je samo malen dio istražen.

Ono što kompleksne metalne slitine čini zanimljivima su njihova fizikalna svojstva koja se u nekim aspektima dosta razlikuju od običnih čistih metala. Tako one imaju zanimljiva svojstva površine kao što su: otpornost na koroziju i oksidaciju, malo trenje, otpornost na hladno zavarivanje, slaba adhezija (prianjanje) za metale i druga. Kompleksne metalne slitine su potencijalni materijali za skladištenje vodika, te termoelektrični materijali čija transportna svojstva (električna vodljivost, toplinska vodljivost, termostruja) se mogu prilagođavati malim promjenama kemijskog sastava. Također posjeduju jedinstvenu kombinaciju nekih svojstava kao što su relativno velika električna vodljivost s malom toplinskom vodljivošću, velika tvrdoća uz slabo močenje (vlaženje), dobra visokotemperaturna svojstva uz slabu osjetljivost na koroziju. Sve ovo navedeno im daje visok potencijal za nove primjene.

Prema kristalnoj strukturi možemo ih podijeliti na dvije skupine: kvazikristale i regularne kristale među kojima su nama najzanimljiviji aproksimanti kvazikristala. Aproksimanti kvazikristala su slitine kojima je lokalno atomsko uređenje vrlo slično onom kod kvazikristala, dok im je kristalna rešetka periodična što omogućava teorijske proračune za ovu strukturu i usporedbu s eksperimentom.

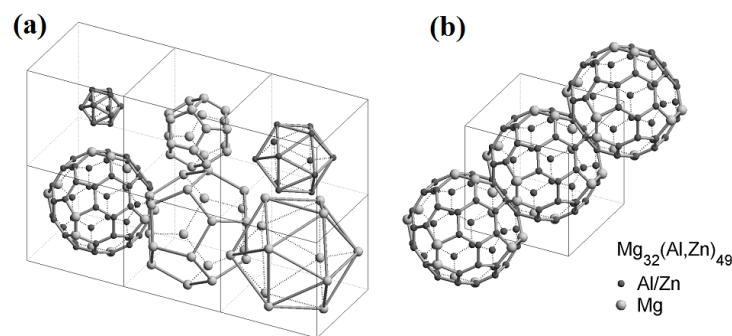
Kristalna struktura kompleksnih metalnih slitina, iako složena, ima neke opće karakteristike kao što su:

- a) velike jedinične ćelije koje sadrže od nekoliko desetaka do nekoliko tisuća atoma (kao što je prikazano u tablici 1.1), dok se kod kvazikristala može reći da je jedinična ćelija beskonačna.

slitina	<i>Broj atoma po jediničnoj ćeliji</i>
YbCu _{4,5}	7448
Ψ-Al-Pd-Mn	1480
β-Al ₃ Mg ₂	1168
NaCd ₂	1152
λ-Al ₄ Mn	586
Al ₈₀ Cr ₁₅ Fe ₅	306
Al ₃₉ Fe ₂ Pd ₂₁	248
T-Al ₇₃ Mn ₂₇	156
o-Al ₁₃ Co ₄	102
Y-Al ₇₆ Co ₂₂ Ni ₂	32

Tablica 1.1: Primjeri kompleksnih metalnih slitina s jediničnim ćelijama koje sadrže od nekoliko desetaka do nekoliko tisuća atoma.

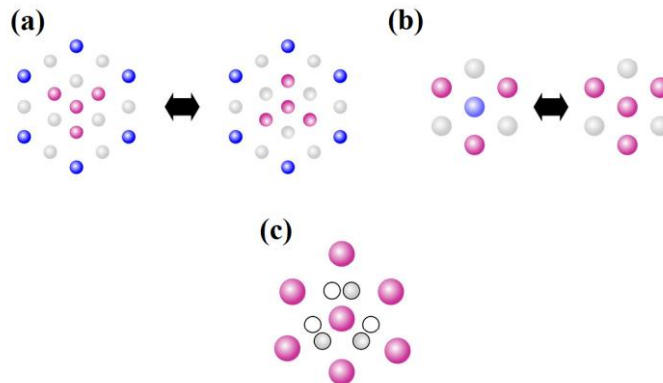
- b) na skali prvih i drugih susjeda, atomi su organizirani u grozdove poliedarske simetrije (vrlo često ikozaedarske). Kod regularnih kristala ti grozdovi tvore jedinične ćelije (slika 1.1) koje se periodično slažu u prostoru, dok se kod kvazikristala ti grozdovi vrlo često međusobno prožimaju te nema periodičnosti u njihovom slaganju.



Slika 1.1: Princip konstrukcije Bergmanove faze Mg₃₂(Al,Zn)₄₉[4]. **(a)** Atomi slojevi Bergmanovog grozda su ikozaedarske simetrije. **(b)** Jedinična ćelija Bergmanove faze konstruirana je kao volumno centrirano pakiranje Bergmanovih grozdova koji međusobno dijele heksagonalnu plohu četvrte ljuske.

- c) nered je gotovo u pravilu prisutan u kristalnoj rešeci kompleksnih metalnih slitina. Postoji više vrsta nereda kao što su (slika 1.2): konfiguracijski nered (varijacija orijentacije pojedinih grozdova atoma), kemijski nered (miješana zauzetost pojedinih atomskih mjesta različitim kemijskim elementima), djelomična zauzetost (zauzetost atomskog mjesta manja od 1), podijeljena (alternativna) zauzetost

(dva bliska atomska mjesta su alternativno zauzeta jer zbog međusobne blizine ne mogu oba biti istovremeno zauzeta).



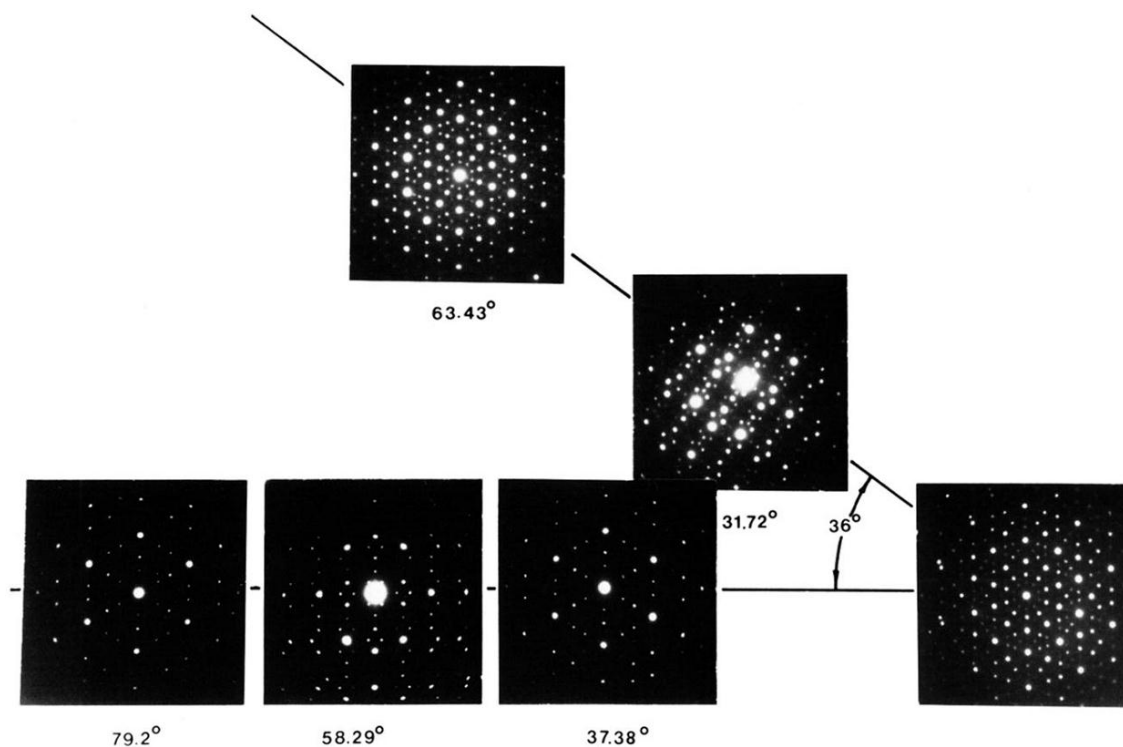
Slika 1.2: (a) Konfiguracijski nered – određeni grozd u kristalnoj rešeci može biti različito orijentiran. (b) Kemijski nered – pojedina mjesta u kristalnoj rešeci mogu zauzimati različiti atomi. (c) Podijeljena zauzetost – pojedina mjesta u kristalnoj rešeci su preblizu da bi bila istovremeno zaposjednuta.

1.2 Kvazikristali

U klasičnoj kristalografiji (prije otkrića kvazikristala) kristali su bili definirani kao tro-dimenzionalne periodične strukture atoma s translacijskom simetrijom duž kristalografskih smjerova. Sve translacijske i rotacijske simetrije kristala opisane su pomoću 230 prostornih grupa. Kod regularnih kristala su dopuštene rotacijske simetrije 2., 3., 4. i 6. reda, dok ostale (npr. 5., 7., 8., 10. ...) nisu dopuštene[5].

Do promjene u gornjem načinu shvaćanja kristala došlo je 1984 godine kad su D. Shechtman *et al.*[1] objavili difraktogram $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ slitine (slika 1.3) koja posjeduje šest osi petog reda (do tada kristalografski zabranjene), deset osi trećeg reda i petnaest osi drugog reda te je ikozaedarske simetrije (prostorna grupa $m\bar{3}\bar{5}$). Do ovog otkrića je došlo tijekom proučavanja metalurgijskih svojstava slitina aluminija i željeza te aluminija i mangana u okviru programa što ga je financirao U.S. Air Force. Koliko je ovo otkriće bilo revolucionarno svjedoči i činjenica da u znanstvenoj zajednici nije odmah prihvaćeno. Linus Pauling nikad nije povjerovao u postojanje kvazikristala. Do objavljivanja postojanja kvazikristala je došlo tek dvije godine nakon samog otkrića.

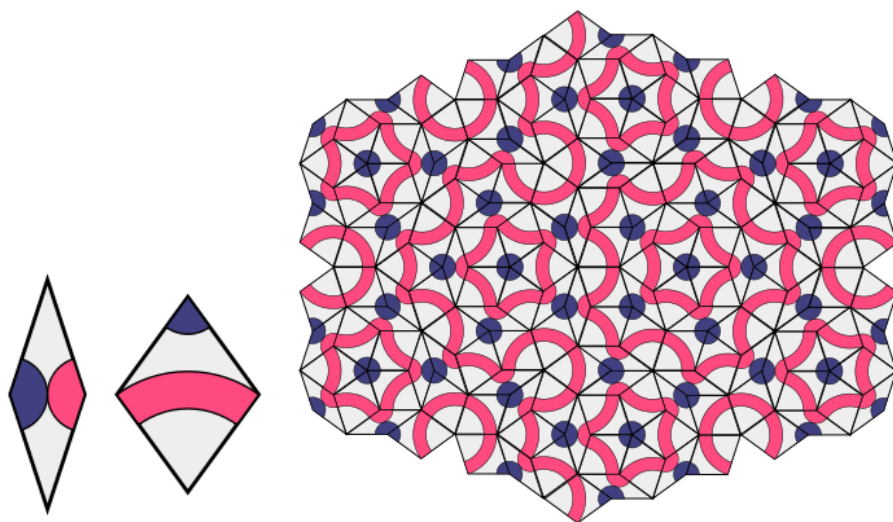
Ovo otkriće dovelo je do preispitivanja definicije kristala. Tako se sad definicija kristala temelji na njihovim svojstvima u recipročnom prostoru prema kojoj je kristal bilo koje čvrsto tijelo s u biti diskretnim difraktogramom. (*engl.* „by crystal we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram“) [6].



Slika 1.3: Difraktogram $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ slitine dobivene ultra brzim hlađenjem[1].

Povijest kvazikristala počela je ranije, a započeli su je matematičari. Hao Wang [7] je 1961 dokazao da je moguće aperiodički popločati beskonačnu ravninu konačnim skupom pločica. Dvije godine kasnije, njegov student Robert Berger je pronašao prvo aperiodičko popločenje s 20426 različitih pločica[8]. S vremenom se povećavao broj aperiodičkih popločavanja, a broj različitih pločica potrebnih za to se smanjivao. Roger Penrose je 1974 pokazao da se ravnina može popločati aperiodički sa samo dvije vrste pločica (dva romba šiljastih kutovi 36° i 72°). Pri tome se moraju poštivati određena pravila, a prosječan omjer pojavljivanja tih dviju pločica u popločavanju jednak zlatnom omjeru $\tau = \frac{1}{2}(\sqrt{5}+1)$. To popločavanje se naziva Penroseovo popločavanje i pokazuje simetriju petog reda (slika 1.4).

Kristali s translacijskom invarijantnošću zovu se periodični kristali, dok su ostali aperiodični kristali. Aperiodični kristali mogu biti *nesumjerljivi* (engl. *incommensurate*) kristali kod kojih postoji periodična modulacija koja je nesumjerljiva s osnovnom periodičnošću strukture, te *kvaziperiodični kristali* (kvazikristali) koji ne pokazuju translacijsko uređenje, no posjeduju dugodosežno uređenje posljedica kojega je diskretna difrakcijska slika.



Slika 1.4: Penroseovo aperiodično popločavanje ravnine pomoću dva romba šiljastih kutova 36° i 72° uz zadana pravila slaganja.

Kvazikristale dijelimo prema strukturi na dvije skupine:

- a) Ikozaedarski (trodimenzionalni) kvazikristali su kristali koji posjeduju kvazikristalno uređenje duž sva tri prostorna smjera te su ikozaedarske simetrije[1, 9].
- b) Poligonalni (dvodimenzionalni) kvazikristali su kristali koji se sastoje od kvaziperiodičnih slojeva atoma koji se periodično slažu duž trećeg prostornog smjera. Kod njih kvaziperiodične ravnine mogu imati osi simetrije osmog[10, 11], desetog[12-14] i dvanaestog [15, 16] reda.

Nađeni su i jednodimenzionalni kvazikristali[17] koji posjeduju kvazikristalno uređenje u jednom smjeru u prostoru, dok im je kristalno uređenje u ostala dva smjera periodično. Jednodimenzionalni kvazikristali su uglavnom modifikacija dekaogonalnih kvazikristala[18] tako da uz jedan periodičan smjer dekaogonalnih kvazikristala, još jedan smjer u dekaogonalnoj ravnini postane periodičan dok drugi smjer u dekaogonalnoj ravnini ostaje aperiodičan.

Prvi sintetizirani kvazikristali su bili metastabilni i dobiveni tijekom vrlo brzog hlađenja taljevine. No ubrzo su sintetizirani i prvi kvazikristali kao ravnotežne faze na određenim temperaturama[19].

Na slici 1.5 su osjenčano prikazani kemijski elementi koji tvore kvazikristale. Kvazikristali su najčešće na bazi aluminija, tj. Al-TM slitine (TM – je prijelazni metal kao Cu,

Fe, Ni, Mn, Co). No ima ih i koji su građeni od polumetala i prijelaznih metala (V-Ni-Si, Cr-Ni-Si, B-Ti-Ru, Ga-Mn), rijetkih zemalja (Cd-Yb) i nekih zemnoalkalijskih elemenata (Zn-Mg-RE (RE = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y)), dok su neki građeni isključivo na bazi prijelaznih metala (Nb-Fe, Cr-Ni, V-Ni).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89* Ac	104 Ku														

* Lanthanide metals	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+ Actinide metals	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Slika 1.5: Elementi koji tvore binarne, ternarne ili kvaternarne, stabilne ili metastabilne kvazikristale ikozaedarske, oktagonalne, dekadagonalne ili dodekagonalne simetrije su osjenčani[20].

Dugo se smatralo da kvazikristali ne postoje u prirodi, no nedavno su L. Bindi *et al.*[21, 22] u Rusiji u Koryak brdima pronašli Al-Cu-Fe minerale koji sadrže zrnca ikozaedarske $i\text{-Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ kvazikristalne faze veličine stotinjak mikrometara.

Difrakcijski maksimumi kvazikristala se kao i oni kod periodičnih kristala mogu opisati linearnom kombinacijom jediničnih vektora baze recipročnog prostora. Baza recipročnog prostora periodičnih kristala sadrži tri vektora, dok je za opis difrakcijske slike kvazikristala potrebno više vektora (5 za poligonalne i 6 za ikozaedarske kvazikristale). Stoga se i difrakcijski maksimumi opisuju s 5 ili 6 Millerovih indeksa.

Opisivanje kvazikristalne strukture je prilično složen postupak pošto se kod njih ne može definirati jedinična ćelija kao kod periodičnih kristala. Stoga su razvijene različite metode. Jedna od njih je i projekcijska metoda[23]. U okviru ove metode kvazikristali se opisuju kao periodične strukture u višedimenzionalnom hiperprostoru (5D za poligonalne, 6D za ikozaedarske kvazikristale), te se njihovom projekcijom na realni trodimenzionalni prostor gubi periodičnost. n -dimenzionalni hiperprostor je podijeljen na dva međusobno okomita potprostora: p -dimenzionalni realni prostor i $(n - p)$ -dimenzionalni paralelni prostor. Ako na realni prostor projiciramo sve točke hiperrešet-

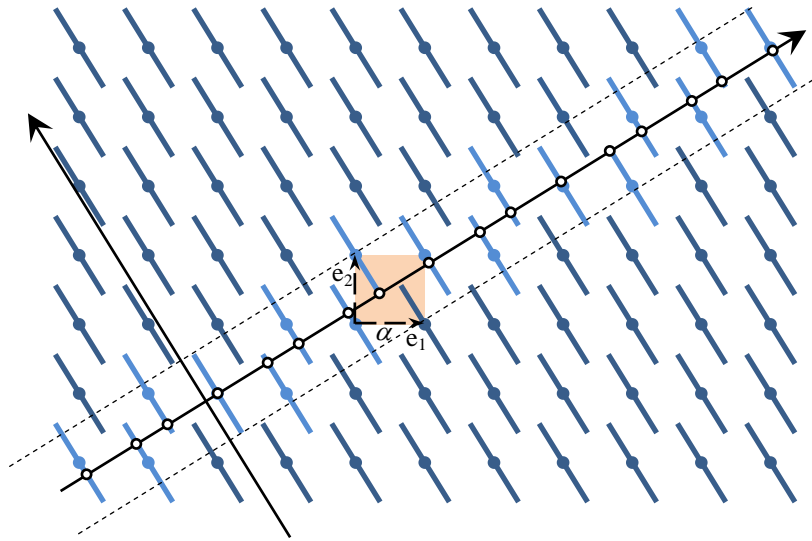
ke koje leže unutar vrpce (trake), definirane kao skup svih točaka dobivenih zbrajanjem bilo kojeg vektora realnog prostora s bilo kojim vektorom jedinične ćelije hiperrešetke, dobit ćemo kvazikristalnu rešetku. Kod hiperrešetke se susrećemo s pojmom okupacijske domene (*engl.* occupation domain – OD u daljnjem tekstu) ili hiperatoma. OD je ekvivalentna atomima u realnoj rešeci. Kod poligonalnih kvazikristala OD su dvodimenzionalni, dok su kod ikozaedarskih kvazikristala OD trodimenzionalni objekti. Nakon projekcije hiperrešetke na realni prostor OD kreiraju atome. Različiti dijelovi OD mogu kreirati različite atome što znači da OD obično nisu homogene nego imaju kemijsku strukturu. Oblici OD su ograničeni simetrijom kristalnog mjesta na kojem se nalaze te su stoga to često objekti visoke simetrije.

Proces konstrukcije hiperrešetke vrlo je složen i sastoji se od par iteracija[24]. Prvo se na temelju slike elektronskog mikroskopa visoke rezolucije (*engl.* High-Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM) i rendgenskog difraktograma konstruira početni model hiperrešetke. Ovo je najteži dio pošto treba pravilno oblikovati OD koje će nakon projekcije dati pravilan raspored atoma, gustoću i kemijski sastav kristala. Pri konstrukciji početnog modela često su vrlo korisni strukturni modeli aproksimantata kvazikristala pošto imaju slične grozdove atoma te im je gustoća gotovo jednaka gustoći kvazikristala. Početni model se metodom najmanjih kvadrata usavršava kako bi se dobili točniji atomski položaji i vjerojatnosti zauzeća pojedinih atomskih mjesta nakon projekcije na realni prostor.

Na slici 1.6 prikazan je primjer konstrukcije jednodimenzionalnog kvaziperiodičnog niza (Fibonaccijev niz) projekcijom dvodimenzionalne periodične rešetke na pravac. Ukoliko je nagib realnog pravca na koji se vrši projekcija u odnosu na vektore jedinične ćelije dvodimenzionalnog hiperprostora iracionalan broj, struktura dobivena projekcijom je aperiodična, a ukoliko je nagib racionalan broj, struktura je periodična. Kad je nagib jednak zlatnom omjeru τ , dobivena struktura je Fibonaccijev niz. Okupacijske domene su ovdje jednodimenzionalni objekti (dužine).

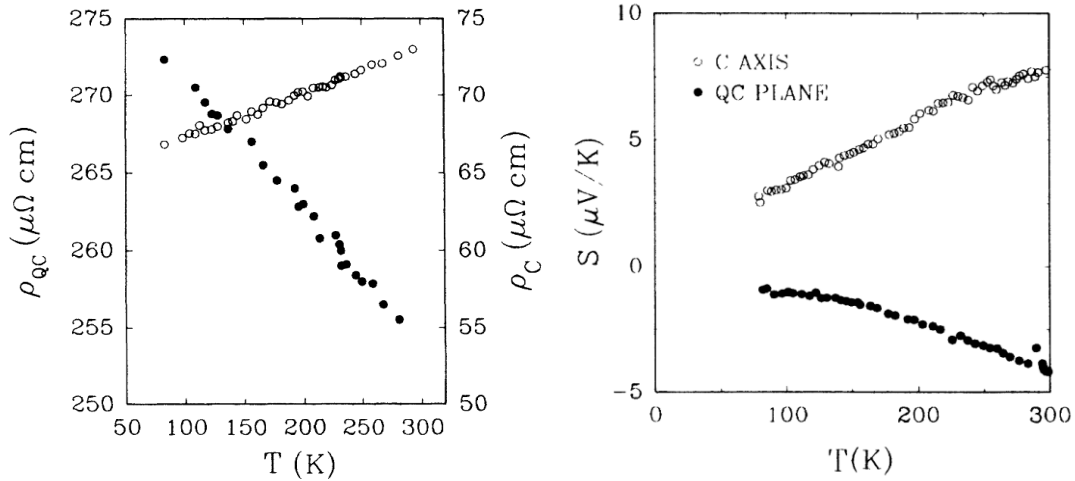
Specifičnost strukture kvazikristala koja posjeduje dugodosežno uređenje kao i regularni kristali, no nasuprot njih nema periodičnosti, za posljedicu ima specifična fizikalna svojstva koja su danas predmet intenzivnog istraživanja. Transportna svojstva kvazikristala su raznolika, te kod dekadagonalnih kvazikristala izrazito anizotropna[25]. Iako su kvazikristali uglavnom na bazi aluminijske (Al) i prijelaznih metala (Cu, Co, Fe, Ni, Mn)

koji u elementarnom obliku većinom imaju vrlo dobru električnu vodljivost (osim Mn), električna vodljivost kvazikristala je mala.



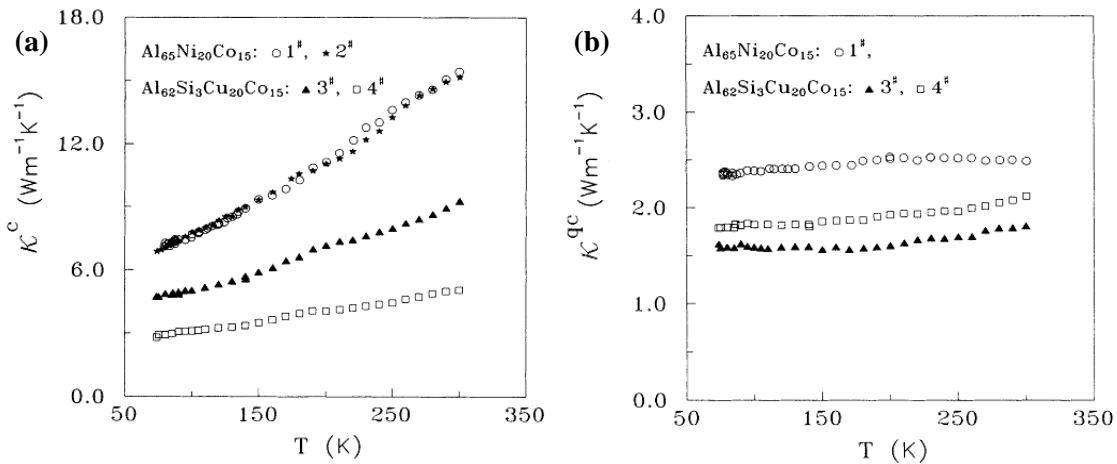
Slika 1.6: Primjer jednodimenzionalnog kvaziperiodičnog niza (Fibonacci niz). Projekcijom dvodimenzionalne jednostavne kubične rešetke na pravac dobivamo kvaziperiodično uređenje za realni pravac nagiba τ ($\tan \mu = \tau = \frac{1}{2}(\sqrt{5}+1)$) gdje je τ zlatni omjer).

Tako iznos električne otpornosti kvazikristala može biti i do četiri reda veličine veći nego kod amorfni metala, i čak do šest redova veličine veći nego kod periodičnih kristalnih metala[26-28]. Kod ikozaedarskih kvazikristala električna otpornost s temperaturom uglavnom pada, ili može imati maksimum na temperaturama nižima od sobne[29]. Specifična pojava kod kvazikristala je i povećanje električne otpornosti s porastom strukturne savršenosti[30], te značajna promjena električne otpornosti s malim promjenama kemijskog sastava[31]. Promjena sastava od blizu 1 at.% kod *i*-AlCuRu, *i*-AlCuFe, *i*-AlCuRuSi uzrokuje velike promjene u električnoj otpornosti što upućuje na smanjenje gustoće stanja na Fermijevom nivou[32]. Kod poligonalnih kvazikristala, temperaturno ponašanje električne otpornosti u periodičnom smjeru je kvalitativno drugačije nego u kvazikristalnoj ravnini, te oni pokazuju izrazitu anizotropiju[33]. Tako električna otpornost u kvazikristalnoj ravnini ima veliku vrijednost i negativni temperaturni koeficijent, dok je njen iznos u periodičnom smjeru red veličine manji te s temperaturom raste[33-35], a slično temperaturno ponašanje pokazuje i termostruja, s tim da je ona u periodičnom smjeru pozitivna, a u kvazikristalnoj ravnini negativna (slika 1.7).



Slika 1.7: Prva mjerenja anizotropije električne otpornosti, $\rho(T)$, i termostruje, $S(T)$, monokristala dekadagonalnih kvazikristala (na slici je d -AlSiCuCo kvazikristal [34], gdje ρ_{qc} je otpornost u kvaziperiodičnoj ravnini a ρ_c otpornost u periodičnom smjeru).

Nadalje, toplinska vodljivost dekadagonalnih kvazikristala, na temperaturama iznad 100 K, u kvaziperiodičnoj ravnini je gotovo konstantna dok u periodičnom smjeru gotovo linearno raste s temperaturom (slika 1.8) i do red veličine je veća od one u kvaziperiodičnoj ravnini[36, 37].



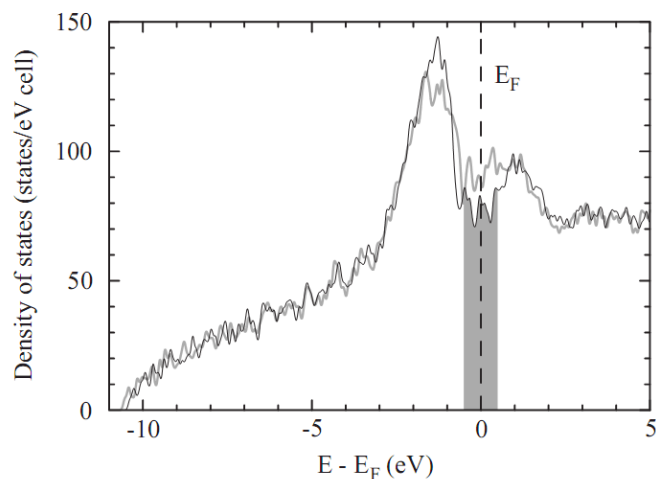
Slika 1.8: Prva mjerenja anizotropije toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristala dekadagonalnih kvazikristala[37]. κ^c je toplinska vodljivost u periodičnom smjeru (a), a κ^{qc} je toplinska vodljivost u kvaziperiodičnoj ravnini (b).

Hallov efekt pokazuje zamjetnu anizotropiju tako da je u slučaju kad magnetsko polje leži u kvazikristalnoj ravnini Hallov koeficijent pozitivan, dok je u slučaju kad je magnetsko polje usmjereno duž periodičnog smjera Hallov koeficijent negativan[38, 39]. Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta u oba slučaja je mala. Trenje na površini mjereno duž različitih kristalnih smjerova također pokazuje anizotropiju[40]. Također je

uočeno da i pri rastu dekalgonalni kvazikristali puno brže rastu u periodičnom smjeru, nego u kvaziperiodičnim smjerovima[41].

Mehanička svojstva kvazikristala (njihova velika tvrdoća i krtošć) posljedica su složenosti njihove kristalne strukture kroz koju se dislokacije puno teže kreću[42, 43].

Bitna karakteristika elektronske strukture kvazikristala je pojava pseudoprocjepa u gustoći stanja na Fermijevom nivou. Pseudoprocjep nastaje kao posljedica međudjelovanja Fermijeve plohe i kvazi-Brillouinove zone (slika 1.9). To međudjelovanje je odgovorno za stabilizaciju kvazikristalne strukture putem Hume-Rothary mehanizma stabilizacije[30]. Prisustvo pseudoprocjepa ima veliki utjecaj i na električna transportna svojstva o čemu se djelomično i razmatra u ovom radu.



Slika 1.9: Elektronska gustoća stanja aproksimanta dekalgonalnog kvazikristala Al(Cr,Fe)[44].

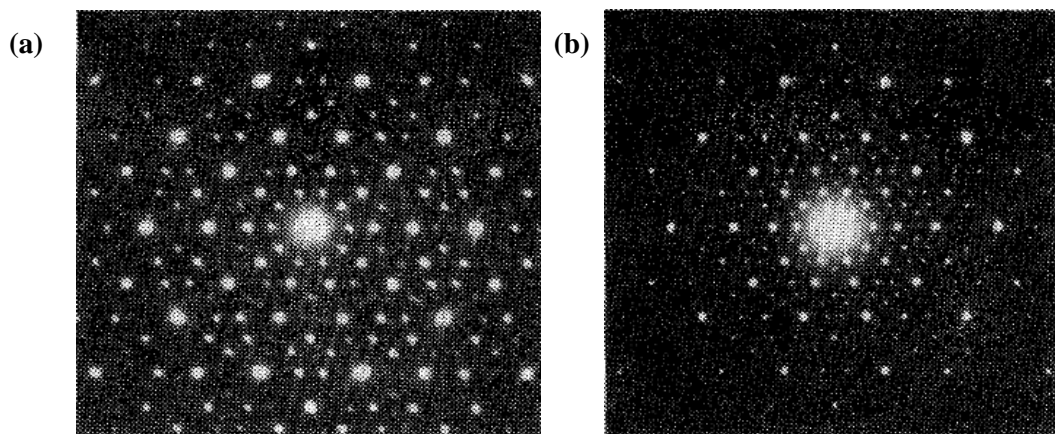
Jedno od osnovnih pitanja u fizici kvazikristala je da li kvaziperiodičnost njihove kristalne strukture utječe na njihova fizikalna svojstva na fundamentalan način, ili je za njihova specifična fizikalna svojstva odgovorno složeno lokalno atomsko uređenje bez direktne povezanosti s kvaziperiodičnošću. U traženju odgovora na ovo pitanje od velike pomoći je skupina kompleksnih metalnih slitina koju zajedničkim imenom nazivamo aproksimanti kvazikristala.

1.3 Aproksimanti kvazikristala

Aproksimanti kvazikristala su metalne slitine čije je lokalno atomsko uređenje vrlo slično ili gotovo jednako onom kod kvazikristala, dok njihova kristalna rešetka nasuprot kvazikristalima posjeduje periodičnost.

Kako bi bolje shvatili povezanost strukture aproksimantata sa strukturom kvazikristala sjetimo se projekcijske metode kojom se struktura kvazikristala opisuje periodičnom hiperrešetkom u višedimenzionalnom prostoru (5D ili 6D). Kvazikristali se iz hiperrešetke dobiju projekcijom na realni prostor u slučaju kad su osi realnog prostora orijentirane prema osima hiperprostora tako da im je nagib iracionalan (kao na slici 1.6). Aproksimante kvazikristala dobivamo tako da hiperrešetku kvazikristala projiciramo na realni prostor, no sad je orijentacija realnog prostora u hiperprostoru takva da je nagib realnih osi racionalan broj[32]. Stoga su grozdovi atoma aproksimantata vrlo slični onima kod kvazikristala. Kako je struktura aproksimantata slična strukturi kvazikristala, oni su od posebne važnosti pri kreiranju strukturnih modela kvazikristala (vidi elektronske difraktograme na slici 1.10). Kako je struktura aproksimantata slična strukturi kvazikristala, oni su od posebne važnosti pri kreiranju strukturnih modela kvazikristala. Zbog nedostatka periodičnosti kod kvazikristala, nemoguće je primijeniti klasične proračune koji se svi temelje na periodičnosti kristalne rešetke. Stoga su i ovdje aproksimanti vrlo važna poveznica regularnih periodičnih kristala i kvazikristala.

Aproksimanti kvazikristala su i po sastavu vrlo slični kvazikristalima te se u faznim dijagramima obično nalaze blizu kvazikristala. Fizikalna svojstva aproksimantata su slična onima kod kvazikristala, te su osjetljiva na male promjene sastava. Pseudoprocjep na Fermijevom nivou je kod aproksimantata manje izražen nego kod kvazikristala[32].



Slika 1.10: Usporedba elektronskog difraktograma Al-Cu-Fe uzorka: **(a)** u kristalnoj romboedarskoj fazi ispod 670°C i **(b)** ikozaedarskoj kvazikristalnoj fazi iznad 680°C[32].

Razlikujemo aproksimante ikozaedarskih kvazikristala te aproksimante poligonalnih kvazikristala među kojima su najviše istraživani aproksimanti dekadagonalnih kvazikristala, pošto su dekadagonalni kvazikristali najzastupljenija klasa poligonalnih kvazikristala..

Aproksimanti dekahonalnih kvazikristala

Dekagonalne kvazikristale možemo podijeliti na više skupina prema duljini periodičnosti duž periodičnog smjera. Eksperimentalno je utvrđeno da se s porastom duljine periodičnosti (broja kvazikristalnih slojeva) duž periodičnog smjera anizotropija fizikalnih svojstava dekahonalnih kvazikristala smanjuje.

Ravnine koje kod aproksimanata dekahonalnih kvazikristala odgovaraju kvazikristalnim ravninama dekahonalnih kvazikristala posjeduju pseudodekahonalnu simetriju. Te pseudodekahonalne ravnine (u daljnjem tekstu samo ravnine) se duž trećeg smjera u prostoru periodično slažu s duljinama periodičnosti koje su gotovo jednake onima kod dekahonalnih kvazikristala. Tako 2 atomska sloja duž periodičnog smjera Al-TM dekahonalnih kvazikristala (i odgovarajućeg smjera kod aproksimanata) unutar jedne periodične jedinice odgovaraju duljini periodičnosti od 0.4 nm, 4 atomska sloja odgovaraju duljini periodičnosti od 0.8 nm, 6 slojeva periodičnosti od oko 1.2 nm, te 8 slojeva periodičnosti od 1.6 nm.

Iako su i dekahonalni kvazikristali i njihovi aproksimanti poznati već dulji niz godina, sistematsko proučavanje anizotropije njihovih fizikalnih (transportnih i magnetskih) svojstava provedeno je tek u ovom radu. Za to je ponajviše odgovoran nedostatak odgovarajućih uzoraka. Sitni monokristalni uzorci pogodni za strukturna proučavanja bili su premali za mjerenja anizotropije fizikalnih (magnetskih, transportnih, ...) svojstava. Kako je zbog kompleksnosti strukture potrebna mala brzina rasta kristala, te dobro poznavanje faznih dijagrama[41, 45, 46], uzorci dovoljno veliki za mjerenje anizotropije fizikalnih svojstava su tek nedavno sintetizirani. Osim toga za istraživanje fizikalnih svojstava sistema koji su jako osjetljivi na male promjene sastava, nužno je i precizna kontrola njihovog kemijskog sastava. To je posebno važno kod kvazikristala gdje je uočeno da se, suprotno običnim periodičnim kristalima, električna otpornost smanjuje uvođenjem nereda u strukturu. S tim u vezi rezultati prikazani u ovom radu se bave tek korelacijom anizotropije fizikalnih svojstava i strukture, dok sistematična ispitivanja utjecaja nereda tek trebaju uslijediti nakon pripreme više kvalitetnih uzoraka dobro definiranog sastava i strukture.

2 Struktura i priprema uzoraka, eksperimentalne metode

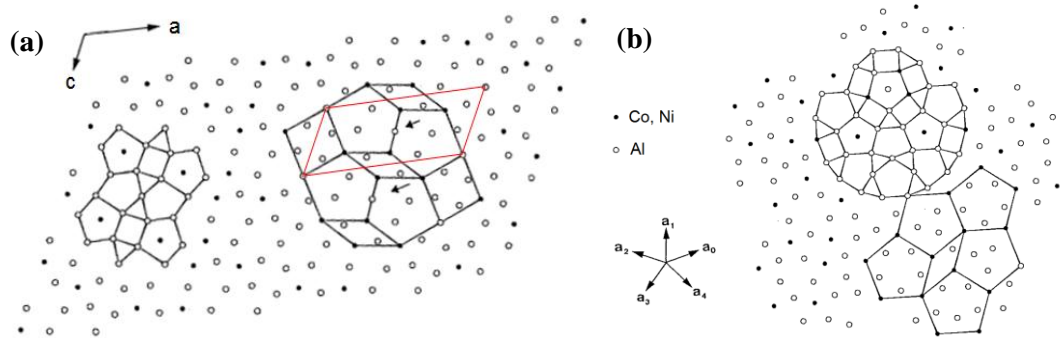
Prema strukturi, proučavane slitine mogu se svrstati u dvije skupine. Prva je $Al_{13}TM_4$ (gdje TM označava prijelazni element) kojoj pripadaju ovdje proučavani monoklinski Y-Al-Co-Ni[47] (gdje Y označava ipsilon fazu opće formule $Al_{13-x}(Co_{1-y}Ni_y)_4$), ortorompski o- $Al_{13}Co_4$ [48], monoklinski m- $Al_{13}Fe_4$ [49] i njegova ternarna ekstenzija m- $Al_{13}(Fe,Ni)_4$ [50], dok su još neki pripadnici te skupine monoklinski m- $Al_{13}Co_4$ [51], m- $Al_{13}Os_4$ [52], m- $Al_{13}Ru_4$ [53] i m- $Al_{13}Rh_4$ [54]. Druga skupina je $Al_{11}TM_4$ [55] (ranije u literaturi navedena kao Al_3TM [56, 57]) kojoj pripada i ovdje istraživana Taylorova faza T- $Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}$ [58].

Sve proučavane slitine strukturno su slične dekadagonalnim kvazikristalima u smislu da im se struktura može opisati slaganjem odabranih kristalnih ravnina čija je lokalna atomska struktura slična onoj u kvaziperiodičnoj ravnini kod dekadagonalnih kvazikristala. Kod dekadagonalnih kvazikristala su te ravnine dekadagonalne simetrije, dok su kod njihovih aproksimanta kvazidekadagonalne simetrije, te se mogu opisati popločavanjem peterokutima i rombovima ili izduženim šesterokutima kako je to prikazano na slikama 2.2b i 2.3 (vidi str. 18)

2.1 Y-Al-Co-Ni

Opća formula Y-Al-Co-Ni faze je $Al_{13-x}(Co_{1-y}Ni_y)_4$ a $Al_{76}Co_{22}Ni_2$ slitina (udjeli pojedinih elemenata zaokruženi su na najbliže cijele brojeve) odgovara vrijednostima $x = 0.33$ i $y = 0.083$. Strukturu $Al_{13-x}(Co_{1-y}Ni_y)_4$ s $x = 0.9$ i $y = 0.12$, što odgovara sastavu $Al_{75}Co_{22}Ni_3$, opisali su 1995 B. Zhang *et al.*[47]. Kristalna rešetka Y-Al-Co-Ni je monoklinske simetrije (prostorna grupa $C2/m$ (broj 12), Pearsonov simbol $mC34-1.8$). Parametri jedinične ćelije su $a = 1.7071(2)$ nm, $b = 0.40993(6)$ nm, $c = 0.74910(9)$ nm i $\beta = 116.17^\circ$ (tablica 2.1). Jedinična ćelija sadrži 32 atoma (8 Co/Ni i 24 Al) koji zauzimaju devet kristalografski različitih atomskih položaja (2 Co/Ni i 7 Al). Od tih devet položaja, dva su djelomično zaposjednuta (Al(6) 90% i Al(6') 10%). Struktura $Al_{13-x}(Co_{1-y}Ni_y)_4$ izgrađena je od dva atomska sloja koji su međusobno ekvivalentni a povezuje ih os simetrije reda 2₁. Ovi atomski slojevi slažu se u duž [0 1 0] kristalnog smjera s periodičnošću od 0.4 nm. Njihova struktura može se opisati (slika 2.1a) popločavanjem peterokutima i rombovima, pošto pravilni peterokuti ne mogu sami popločati rav-

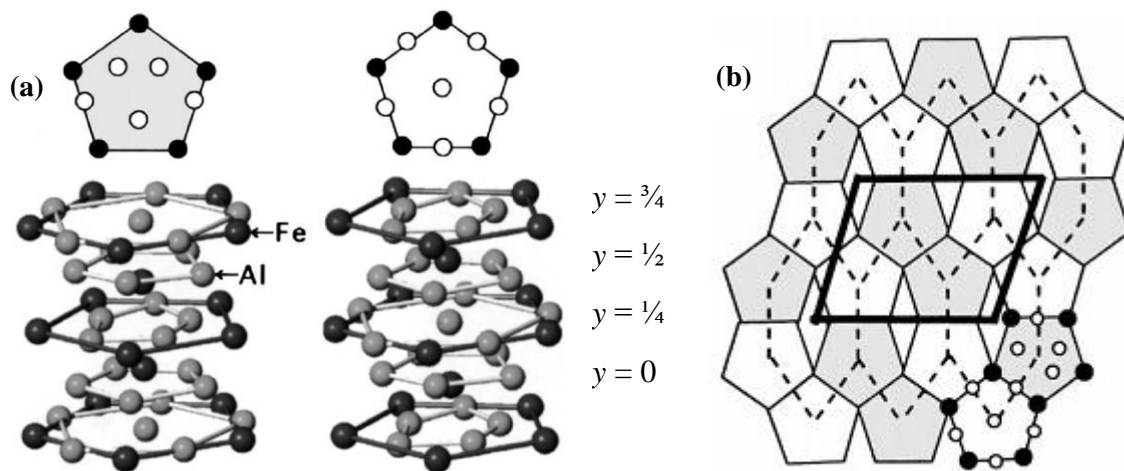
ninu. Lokalna struktura vrlo je slična onoj kod $d\text{-Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ [47, 59] kvazikristala (slika 2.1b). Struktura $d\text{-Al-Co-Ni}$ se također sastoji od samo jedne vrste kvaziperiodičnih atomskih slojeva koji se slažu duž 10_5 osi, te isto daju periodičnost od 0.4 nm s dva kvaziperiodična atomska sloja unutar jedne periodične jedinice.



Slika 2.1: (a) Struktura (010) atomske ravnine $\text{Al}_{13-x}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_4$. Jedinična ćelija naznačena je crvenom bojom. (b) kvazikristalna ravnina dekadagonalnog $d\text{-Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ kvazikristala. Strukturni motivi na dvije različite prostorne skale naznačeni su linijama[47].

2.2 $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$

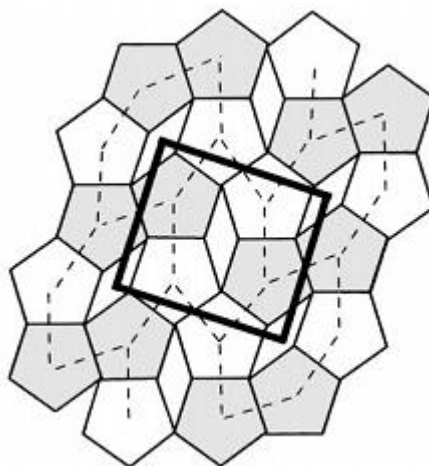
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, čiji strukturni model su opisali 1994 godine Y. Grin *et al.* [49], je monoklinske simetrije (prostorna grupa $C2/m$, Pearsonov simbol $mC102$). Parametri jedinične ćelije koja sadrži 102 atoma su $a = 1.5492$ nm, $b = 0.8078$ nm, $c = 1.2471$ nm i $\beta = 107.69^\circ$ (tablica 2.1). Prema poboljšanom strukturnom modelu[50], napravljenom na bazi rendgenske difrakcije na monokristalima $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ te proračuna načinjenih programskim paketom WINCSD[60], sva mjesta kristalne rešetke su potpuno okupirana. Tako da je u usporedbi s ostalim pripadnicima $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ skupine, $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ gotovo potpuno uređene kristalne strukture. Strukturu ovdje prikazujemo slaganjem atomskih slojeva i to jednog plosnatog na $y = 0$ i $y = \frac{1}{2}$ te dva ekvivalentna nabrana na $y = \frac{1}{4}$ i $y = \frac{3}{4}$ ukupno dajući period od ≈ 0.8 nm duž $[0\ 1\ 0]$ kristalnog smjera. Okomito na $[0\ 1\ 0]$ smjer atomi su složeni u pentagonalne grozdove (slika 2.2a). Monoklinski atomski slojevi (nabrani i plosnati) mogu se prikazati popločavanjem pravilnim peterokutima i rombovima dok je drugi način popločavanje izduženim šesterokutima (slika 2.2b). Zamjenom 2.2% atoma željeza atomima nikla $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ dobivamo $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$. Stoga je u strukturi $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ prisutan kemijski nered pošto broj supstituiranih Fe atoma nije jednak u svakoj jediničnoj ćeliji. $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ slitina je aproksimant $d\text{-Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ dekadagonalnog kvazikristala.



Slika 2.2: (a) Pentagonalni Al-Fe grozdovi orijentirani su duž [0 1 0] smjera[61]. Na slici se vide plosnati (na $y = 0$ i $y = \frac{1}{2}$) i nabrani (na $y = \frac{1}{4}$ i $y = \frac{3}{4}$) atomski slojevi. Desni grozd se dobije pomicanjem lijevoga za dvije atomske ravnine duž [0 1 0] smjera. (b) Struktura monoklinske ravnine može se ekvivalentno opisati i popločavanjem izduženim šesterokutima. Jedinična ćelija naznačena je debljom linijom.

2.3 o-Al₁₃Co₄

Kristalna rešetka o-Al₁₃Co₄ spoja čiji strukturni model su opisali Y. Grin et al.[48] ima jediničnu ćeliju ortorompske simetrije (prostorna grupa $Pmn2_1$, Pearsonov simbol $oP102$). Jedinična ćelija sadrži 102 atoma, i ima parametre $a = 0.8158$ nm, $b = 1.2342$ nm i $c = 1.4452$ nm (tablica 2.1).



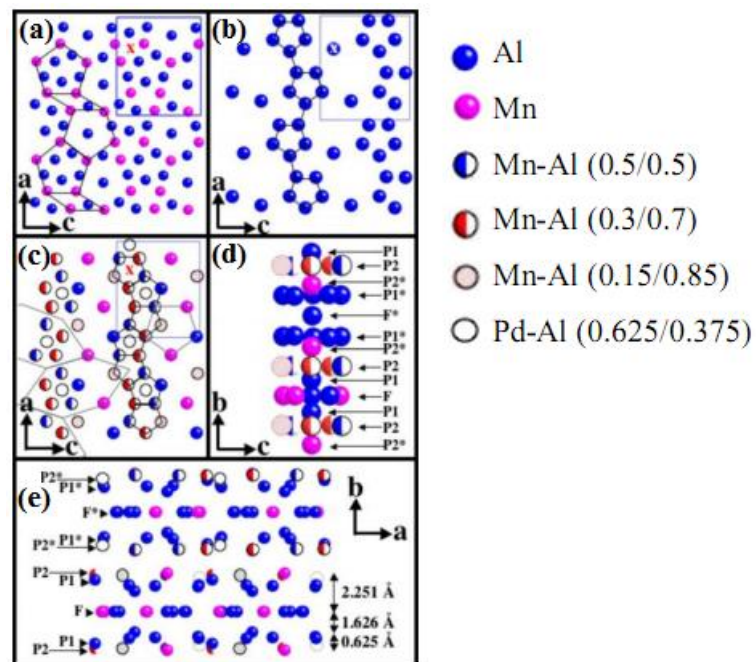
Slika 2.3: Struktura (1 0 0) ravnine o-Al₁₃Co₄. Jedinična ćelija označena je debljom linijom[61].

Kristalna struktura opisuje se pomoću dvije vrste atomskih ravnina[47, 48] koje se slažu duž [1 0 0] smjera. Plosnati atomski sloj nalazi se na $x = 0$ i $x = \frac{1}{2}$ dok se dva simetrično ekvivalentna nabrana sloja nalaze na $x = \frac{1}{4}$ i $x = \frac{3}{4}$ dajući periodičnost od 0.8 nm duž [1 0 0] smjera. Kao i kod m-Al₁₃Fe₄, i ovdje su atomi složeni u pentagonalne grozdove

(slika 2.2a), no sad su oni u ravninama (ovdje (1 0 0) ravninama) složeni drugačije (slika 2.3). Nedavna detaljnija strukturna proučavanja[62] dovela su do zaključka da se $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ može smatrati kavezastim spojem (*engl.* cage compound) u kojem su linearne Co-Al-Co „molekule“ zarobljene unutar atomskih struktura, tako da su kemijske veze unutar Co-Al-Co jedinice i veze između te jedinice i ostatka kristalne rešetke drugačije.

2.4 T- $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$

Binarna Taylorova faza T- $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ i njene ternarne ekstenzije T- $\text{Al}_{11}(\text{Mn},\text{Pd})_4$ i T- $\text{Al}_{11}(\text{Mn},\text{Fe})_4$ su sve strukturno izomorfne. Strukturni model binarne slitine prvi su napravili K. Hiraga *et al.*[56] dok su H. Klein *et al.*[57] opisali model T- $\text{Al}_{11}(\text{Mn},\text{Pd})_4$ slitine, točnog sastava $\text{Al}_{72.3}\text{Mn}_{24.5}\text{Pd}_{3.2}$.



Slika 2.4: Strukturna T- $\text{Al}_{11}(\text{Mn},\text{Pd})_4$. (a) Plosnati sloj F. (b) Naborani sloj P1 sastoji se samo od Al atoma posloženih u gotovo savršene peterokutne lance. (c) Drugi nabrani sloj P2 sastoji se od Al, Pd i Mn atoma te nekoliko atomskih mjesta ima miješanu zaposjednutost. (d) Shematski pogled duž *b* smjera – stupac interpenetrirajućih ikozaedarskih grozdova centriran na mjestu *x* označenom na slikama (a) – (c). (e) Prikaz slaganja atomskih slojeva[63].

Unutar Kleinovog modela[57], T- $\text{Al}_{11}(\text{Mn},\text{Pd})_4$ faza je opisana kao nezavisna ternarna faza strukturno slična binarnoj T- $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ fazi, dok S. Balanetsky *et al.*[55] smatraju da je to samo ternarna čvrsta otopina (*engl.* solid solution) paladija u binarnoj T- $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ fazi, a ne posebna faza. Ista tvrdnja vrijedi i za ternarne T- $\text{Al}_{11}(\text{Mn},\text{Fe})_4$ slitine[58]. Ortorompska jedinična ćelija (prostorna grupa *Pnma*) sadrži 156 atoma, a

parametri kristalne rešetke binarne T-faze su[64] $a = 1.48$ nm, $b = 1.24$ nm i $c = 1.26$ nm (tablica 2.1) dok su vrijednosti za $T-Al_{11}(Mn,Fe)_4$ i $T-Al_{11}(Mn,Pd)_4$ čvrste otopine vrlo slične[58, 63]. Velik dio atomskih položaja pokazuje ili djelomičnu okupiranost (atomska mjesta su preblizu da bi u isto vrijeme bila zauzeta) ili miješanu Al/TM zaposjednutost tako da je u kristalu prisutan strukturni i kemijski nered. Atomska struktura T-faze opisuje se pomoću dvije vrste atomskih slojeva[57] (koje se slažu duž $[0\ 1\ 0]$ smjera) i to jednog plosnatog (F) i jednog nabranog (P) koji se sastoji od dva podsloja (P1 i P2). Struktura $T-Al_{11}(Mn,Fe)_4$ slična je onoj $T-Al_{11}(Mn,Pd)_4$ prikazanoj na slici 2.4[63].

	a (a^*)	b	c	β	n	$at. / j.ć.$
$Al_{13}TM_4$						
Y- $Al_{76}Co_{22}Ni_2$	1.707	0.410	0.749	116.17°	2	32
o- $Al_{13}Co_4$	0.816	1.234	1.445		4	102
m- $Al_{13}Fe_4$	1.549	0.808	1.247	107.69°	4	102
m- $Al_{13}(Fe,Ni)_4$						
Al_4TM						
$Al_4(Cr,Fe)[44]$	1.25	1.26	3.06		6	306
$Al_{11}TM_4$						
T- $Al_{73}Mn_{27}$	1.48	1.24	1.26		6	156

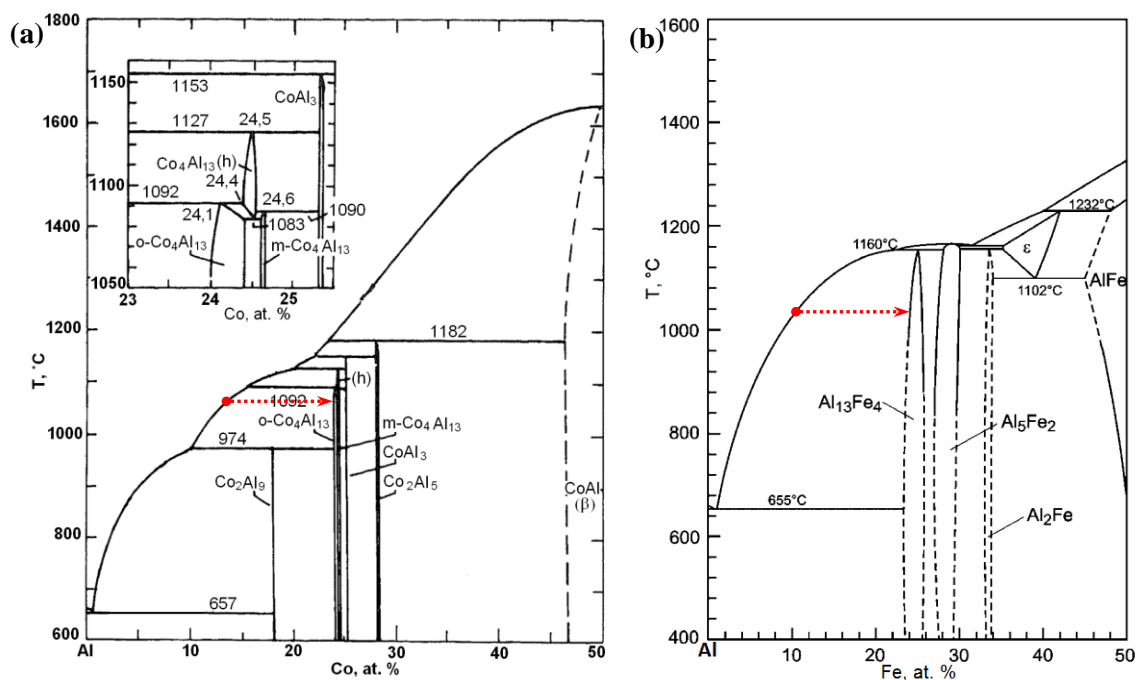
Tablica 2.1: Parametri jedinične ćelije ($a(a^*)$, b , c i β), broj atomskih slojeva duž smjera slaganja, n , i broj atoma po jediničnoj ćeliji aproksimata dekadonálnih kvazikristala Y-Al-Co-Ni, o- $Al_{13}Co_4$, m- $Al_{13}Fe_4$, m- $Al_{13}(Fe,Ni)_4$ i T-Al-Mn-Fe, te za usporedbu $Al_4(Cr,Fe)[44]$. Duljina periodičnosti duž smjera slaganja u tablici je označena debljim slovima.

U prvoj aproksimaciji prijenosa naboja, broj vodljivih elektrona po atomu kod svih navedenih spojeva (osim $T-Al_{11}(Mn,Fe)_4$ gdje je oko 1.5) je otprilike 2, te je kristalna struktura stabilizirana međudjelovanjem Fermijeve površine s rubom Brillouinove zone putem Hume-Rotheryevog mehanizma[65] tvoreći pseudoprocjep na Fermijevom nivou[66]. Stoga su i strukture navedenih spojeva slične.

2.5 Priprema uzoraka

Istraživani uzorci monokristala Y-Al-Co-Ni, o- $Al_{13}Co_4$, m- $Al_{13}Fe_4$ i m- $Al_{13}(Fe,Ni)_4$ sintetizirani su u Ludwig-Maximilians-Universität München, Department of Earth and

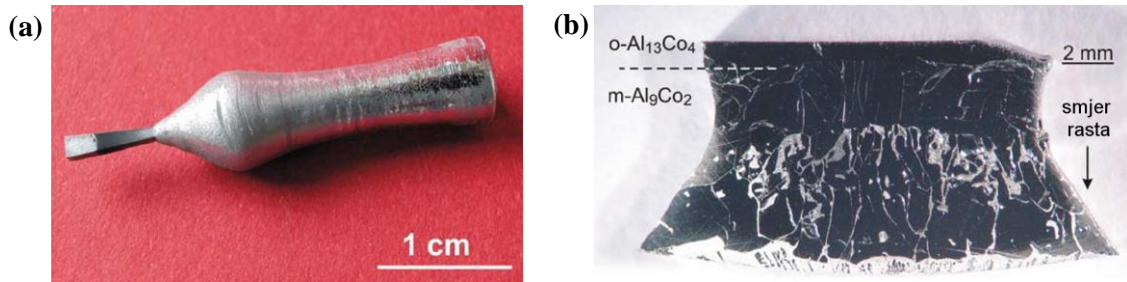
Environmental Sciences, Crystallography Section u Münchenu (Njemačka). Monokristali T-Al-Mn-Fe su sintetizirani u Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, u Jülichu (Njemačka). Uzorci su dobiveni primjenom Czochralski metode rasta monokristala[45]. Zbog kompleksnosti binarnih i ternarnih faznih dijagrama aluminija (slika 2.5[67]) pri dobivanju monokristala korišten je rast kristala iz otopine, a ne iz taljevine. Za rast monokristala o-Al₁₃Co₄ korištena je otopina kobalta (Co) u aluminiju (Al) početnog sastava Al_{86.5}Co_{13.5}[45] (slika 2.5a), a sam proces rasta odvija se na granici tekuće faze, te vremenska ovisnost temperature mora biti pažljivo definirana pošto se sastav otopine mijenja kako kristal raste.



Slika 2.5: (a) Binarni fazni dijagram aluminija (Al) i kobalta (Co) [67] te (b) aluminija (Al) i željeza (Fe)[68].

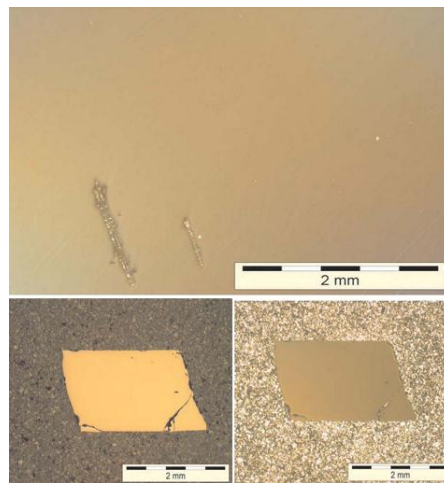
Proces teče vrlo sporo kako bi se omogućila difuzija aluminija s granice rasta kristala, tako da za dobivanje jednog uzorka od par centimetara treba 2-3 tjedna. Na slici 2.6a prikazan je sintetizirani monokristal o-Al₁₃Co₄. Pošto se o-Al₁₃Co₄ faza u faznom dijagramu nalazi ispod 1092°C, a na temperaturi ispod 974°C počinje se sintetizirati Al₉Co₄ faza (slika 2.6b), sinteza uzoraka moguća je samo u tom temperaturnom području. Iz faznog dijagrama (slika 2.5a) vidi se zašto je izabrana baš ortorompska faza. Moguće je sintetizirati i heksagonalnu fazu sličnog sastava, no ona je ravnotežna faza samo iznad 1090°C, dok se na nižim temperaturama raspada na monoklinsku i ortorompsku fazu.

Monoklinsku fazu nije moguće sintetizirati na ovaj način jer u faznom dijagramu ne postoji područje gdje je ona jedina u ravnoteži s tekućom fazom[45].



Slika 2.6: (a) Monokristal $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ dobiven Czochralski metodom rasta gdje je kao jezgra kristalizacije korišten monokristal orijentiran duž $[001]$ kristalnog smjera. (b) Longitudinalni presjek uzorka dobiven na donjem (desnom) kraju. Nakon što je temperatura pala ispod peritektične temperature od 974°C počeo je polikristalni rast monoklinske Al_9Co_2 faze na ortorompskoj $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ fazi što je za posljedicu imalo niz pukotina uzrokovanih naprezanjem. Svijetla područja su strukture gotovo čistog aluminija (Al) nastale brzim hlađenjem nakon kristalnog rasta[45].

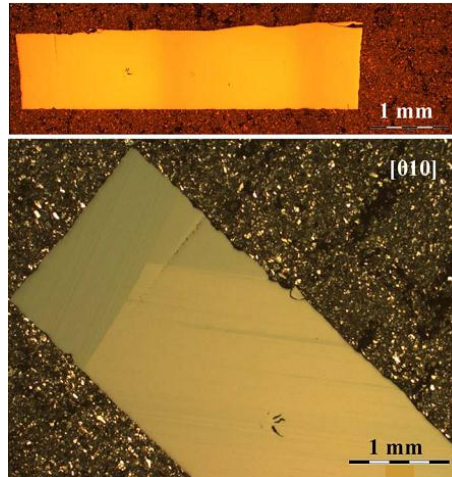
Istraživanja mikrostrukture $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, optičkim mikroskopom[69] su pokazala da su uzorci monokristalni bez sekundarnih faza i granica zrna (slika 2.7)



Slika 2.7: Mikrostruktura $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ uzorka u običnom (dolje lijevo) i polariziranom (dolje desno) svjetlu[69].

Kod monoklinskog $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, situacija je nešto jednostavnija. Na faznom dijagramu (slika 2.5b) vidi se da je u temperaturnom području od 655°C do 1160°C monoklinska faza u ravnoteži s tekućom. Pri narastanju monokristala je korištena otopina početne koncentracije $\text{Al}_{89.5}\text{Fe}_{10.5}$ [45].

Tijekom sinteze $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ često nastaju sraslaci u $(0\ 1\ 0)$ ravnini (slika 2.8). Za naša mjerenja su uzeti (rezani) uzorci s dijela kristala gdje nije uočena prisutnost sraslaca.

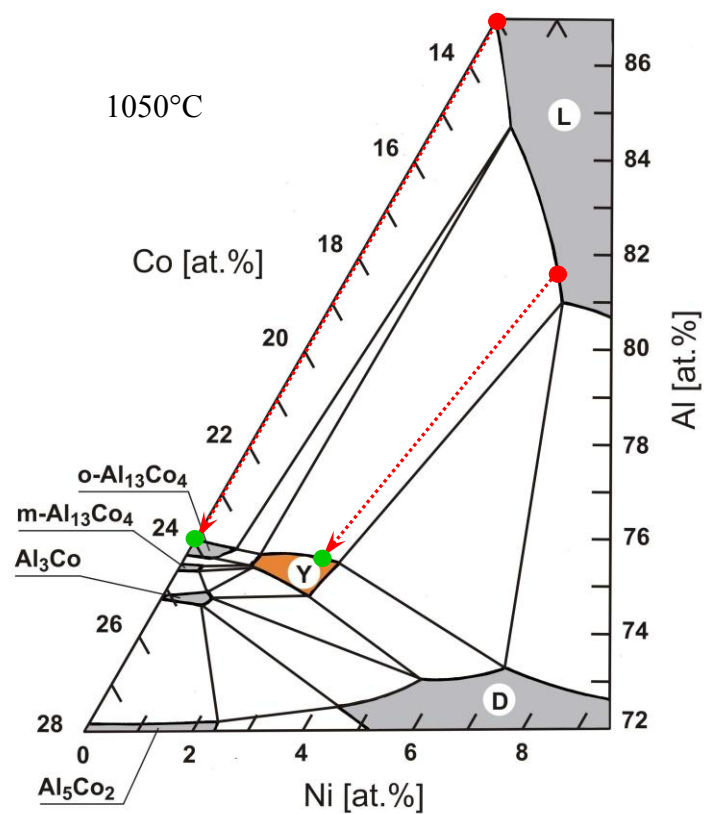


Slika 2.8: Mikrostruktura $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ uzorka u običnom (gore) i polariziranom (dolje) svjetlu[50]. Na donjoj slici jasno se vidi prisutnost sraslaca u (0 1 0) ravnini.

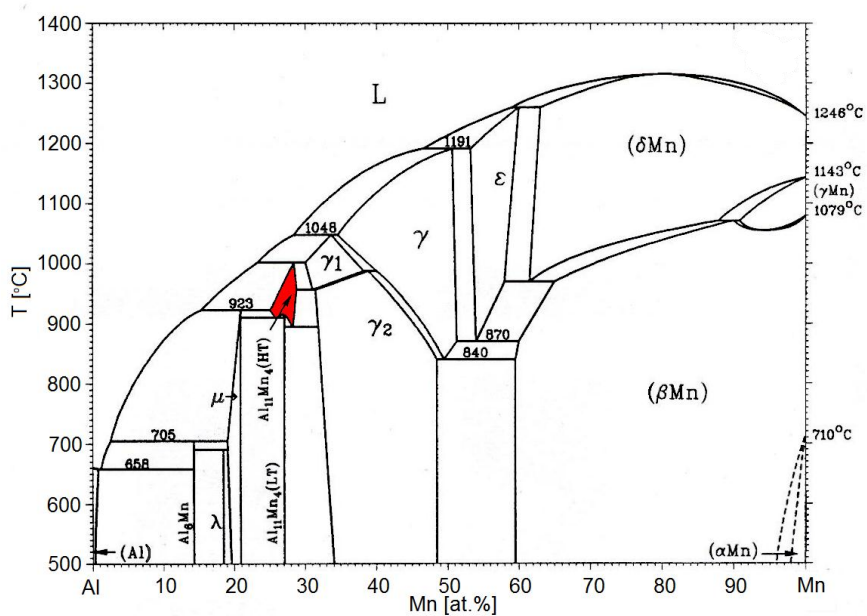
Pri rastu Y-Al-Co-Ni monokristala korištena je aluminijem (Al) bogata otopina početnog sastava $\text{Al}_{81.9}\text{Co}_{14.5}\text{Ni}_{3.6}$ [70] (slika 2.9). Na ternarnom faznom dijagramu se vidi da je Y-faza blizu binarnih faza (ortorompske i monoklinske) i strukture su im slične što nije slučaj s heksagonalnom fazom koja se javlja na nešto višoj temperaturi.

Nasuprot prije spomenutih slitina, Taylorova faza, $\text{T-Al}_{11}\text{Mn}_4$, je u faznom dijagramu ravnotežna faza samo na visokim temperaturama (slika 2.10). Da bi se struktura T-faze očuvala do sobne temperature, po završetku rasta, nastale kristale je potrebno jako brzo ohladiti na sobnu temperaturu. Isto vrijedi i za kristale $\text{T-Al}_{11}(\text{Mn},\text{Fe})_4$, dok su kristali $\text{T-Al}_{11}(\text{Mn},\text{Pd})_4$ stabilni i na nižim temperaturama. Zato je T-Al-Mn-Fe faza sličnija binarnoj T-Al-Mn fazi nego ternarnoj T-Al-Mn-Pd fazi. Razlog je vjerojatno sličnost Mn i Fe atoma pošto su blizu u periodnom sustavu. Monokristal $\text{T-Al}_{11}(\text{Mn},\text{Fe})_4$ dobio je rastom iz otopine početnog sastava $\text{Al}_{75}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_5$ brzinom od 1 mm/h u argonovoj atmosferi. Cijeli proces se odvijao na temperaturi između 1100°C i 1040°C , te je uzorak nakon toga brzo hlađen na sobnu temperaturu[58].

Kod uzoraka $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ i $\text{T-Al}_{11}(\text{Mn},\text{Fe})_4$ sastava $\text{Al}_{76.5}\text{Fe}_{21.3}\text{Ni}_{2.2}$ i $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$ koji su ternarne ekstenzije (otopine) nikla (Ni) i željeza (Fe) u binarnim $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $\text{T-Al}_{11}\text{Mn}_4$ fazama, važno je istaknuti da je interval topivosti treće komponente prilično širok. On iznosi oko 8 at.% Ni kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i 6 at.% Fe kod $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$. Stoga su ovi sistemi pogodni za proučavanje utjecaja sastava i strukturnog nereda na fizikalna svojstva kompleksnih metalnih slitina

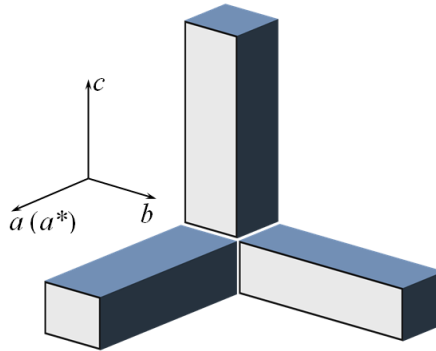


Slika 2.9: Dio izotermalnog presjeka ternarnog Al-Co-Ni faznog dijagrama na temperaturi od 1050°C[71].



Slika 2.10: Fazni dijagram Al-Mn slitina[68]. Crvenom bojom označeno je područje Taylorove (T)-faze $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$

Za mjerenja električne otpornosti, $\rho(T)$, termostruje, $S(T)$, toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, i Hallove otpornosti, $\rho_H(B,T)$ potrebni su uzorci dobro definirane geometrije duž sva tri kristalna smjera. Stoga su od svakog monokristala rezana tri uzorka oblika kvadra približnih dimenzija $2 \times 2 \times 7 \text{ mm}^3$ (kod T-faze sintetizirani monokristali su bili puno manji te su dimenzije uzoraka bile samo $1 \times 1 \times 2 \text{ mm}^3$), gdje su najdulja os uzorka (u daljnjem tekstu dugačka os), duljine 7 mm (kod T-faze 2 mm), bila orijentirana duž jednog kristalnog smjera (vidi sliku 2.11).



Slika 2.11: Shematski prikaz uzoraka za mjerenje transportnih koeficijenata (ρ , S , κ i R_H).

Oblikovanje uzoraka: *a) Y-Al-Co-Ni:* Dugačka os prvog uzorka orijentirana je duž $[0\ 1\ 0]$ smjera (nadalje označenog kao b), koji odgovara periodičnom smjeru dekadonalnog d -Al-Co-Ni kvazikristala. Drugi uzorak orijentiran je duž $[0\ 0\ 1]$ osi (nadalje c) dok je treći uzorak oblikovan tako da mu je dugačka os (nadalje a^*) orijentirana duž smjera u monoklinskoj ravnini, okomito na (b,c) ravninu tako da sa $[1\ 0\ 0]$ kristalnim smjerom tvori kut od 26° . Monoklinska (a,c) ravnina odgovara kvazikristalnoj ravnini kod d -Al-Co-Ni kvazikristala[70]; *b) o-Al₁₃Co₄:* Uzorci su oblikovani tako da je dugačka os prvog uzorka o-Al₁₃Co₄ orijentirana duž $[1\ 0\ 0]$ smjera (nadalje označenog kao a), duž kojega se slažu atomske ravnine, a koji odgovara periodičnom smjeru kod dekadonalnih kvazikristala. Drugi uzorak orijentiran je duž $[0\ 1\ 0]$ osi (nadalje b) dok je treći uzorak oblikovan tako da mu je dugačka os (nadalje c) orijentirana duž $[0\ 0\ 1]$ smjera. (b,c) ravnina odgovara kvazikristalnoj ravnini dekadonalnih kvazikristala[69]; *c) m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄:* Kao i kod Y-Al-Co-Ni, uzorci su oblikovani tako da je dugačka os prvog uzorka orijentirana je duž $[0\ 1\ 0]$ smjera (nadalje označenog kao b), koji odgovara periodičnom smjeru dekadonalnih kvazikristala[50]. Druga dva uzorka rezana su tako da su im dugačke osi orijentirane duž smjerova u monoklinskoj (a,c) ravnini koja odgovara kvazikristalnoj ravnini kod dekadonalnih kvazikristala i to tako da je dugačka os jednoga orijentirana duž $[0\ 0\ 1]$ smjera (nadalje c) a dugačka os drugoga (nadalje a^*)

okomito na $[0\ 0\ 1]$ te s $[1\ 0\ 0]$ kristalnim smjerom tvori kut od 17° ; **d) $T\text{-Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$** : Dugačke osi kod $T\text{-Al}_{11}(\text{Mn,Fe})_4$ orijentirane su kao i kod $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ tako da i ovdje b smjer odgovara periodičnom smjeru a (a,c) ravnina odgovara kvaziperiodičnoj ravnini kod dekadagonalnih kvazikristala.

Kod svih uzoraka za danu orijentaciju dugačke osi, bile su poznate i orijentacije ostalih dviju osi (što je osobito važno pri mjerenju Hallovog efekta). Ovako pripremljeni uzorci omogućili su nam mjerenja transportnih koeficijenata duž tri međusobno okomita kristalna smjera.

Osnove eksperimentalnih metoda

Mjerenja transportnih koeficijenata (električne otpornosti, $\rho(T)$, termostruje, $S(T)$, toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, i Hallove otpornosti, $\rho_H(B,T)$) napravljena su u *Laboratoriju za fiziku transportnih svojstava*, Instituta za fiziku, korištenjem eksperimentalnih uređaja vlastite izrade. Princip i rad pojedinih mjernih uređaja (uređaj za mjerenje električnog otpora i termostruje, uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti i uređaj za mjerenje Hallove otpornosti) sa svim specifičnostima opisani su u literaturi[72-74], a ovdje donosimo samo osnove metoda:

Metoda mjerenja električne otpornosti i termostruje

Električni otpor mjeren je metodom četiri kontakta. Dvije zlatne žice (promjera $50\ \mu\text{m}$) zalijepe se na krajeve uzorka srebrnom pastom (Dupont 4929) i služe kao strujni kontakti (slika 2.12). Na uzorak se istom pastom zalijepe i dva termočlanka (kromel i zlato s $0.07\ \text{at.}\%$ željeza) čije zlatne žice služe kao naponski kontakti. Kroz uzorak se putem strujnih kontakata pusti istosmjerna struja jakosti I (u našem slučaju struje su bile $5\text{--}10\ \text{mA}$) te iz generiranog napona, U , izmjerenog na naponskim kontaktima, prema Ohmovom zakonu izračuna otpor uzorka:

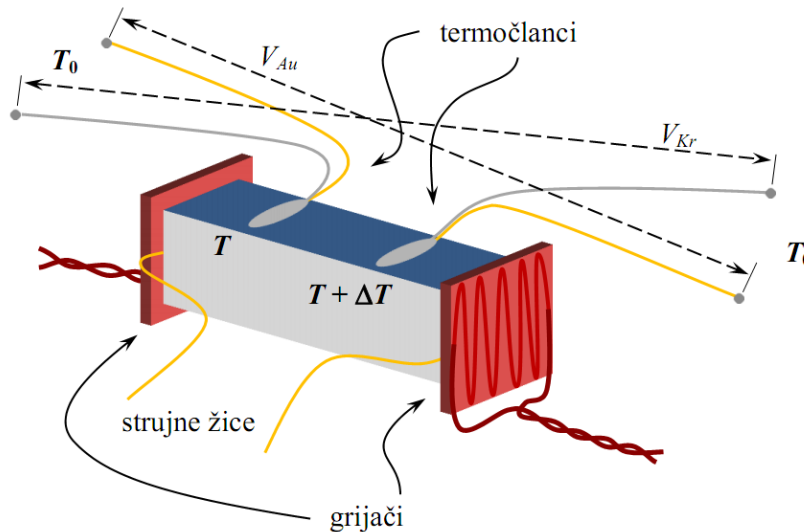
$$R = \frac{U}{I}. \quad (2.1)$$

Poznavanjem poprečnog presjeka uzorka, A , te razmaka između naponskih kontakata, l , dobiva se električna otpornost uzorka prema relaciji:

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

Ukoliko duž uzorka postoji temperaturni gradijent, ΔT , kao posljedica njega javit će se i pad napona duž uzorka, ΔV . Koeficijent proporcionalnosti između termoelektričnog napona i temperaturnog gradijenta naziva se Seebeckov koeficijent ili termostruja, S :

$$\Delta V = S\Delta T \quad (2.3)$$



Slika 2.12: Shematski prikaz metode mjerenja električnog otpora i termostruje

Za mjerenje termostruje potrebni su nam termočlanca od dva materijala različitih termostruja. Ovdje su korištena dva termočlanca sastavljena od žica kromela (legura kroma i aluminijska) i zlata s 0.07 at.% željeza debljine 50 μm . Spojišta termočlanaka su srebrnom pastom (Dupont 4929) zalijepljena na uzorak kako je prikazano na slici 2.12 tako da imaju električni kontakt s uzorkom. Slobodni krajevi žica termočlanaka zalemljeni su za pinove na nosaču. Na jedan kraj uzorka je GE (General Electric) lakom zalijepljen Ru-O₂ otpornik od 1 k Ω koji služi kao grijač. Puštanjem struje kroz otpornik duž uzorka se uspostavi temperaturni gradijent tako da se spojišta termočlanaka nalaze na različitim temperaturama T i $T + \Delta T$. Ukoliko su krajevi žica termočlanaka (koji su zalemljeni na pinove na nosaču) na istoj temperaturi T_0 za pad napona duž kromelne grane termočlanaka vrijedi:

$$V_{Kr} = S_{Kr}(T + \Delta T - T_0) + S_u [T - (T + \Delta T)] + S_{Kr}(T_0 - T) = (S_{Kr} - S_u)\Delta T \quad (2.4)$$

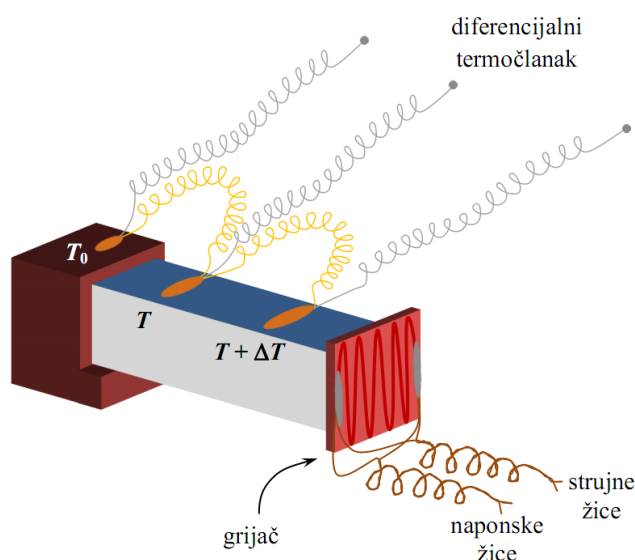
gdje je S_{Kr} termostruja kromela, a S_u termostruja uzorka. Slična relacija vrijedi i za napon na zlatnoj grani termočlanaka, V_{Au} , tako da termostruju uzorka dobivamo pomoću relacije:

$$S_u = S_{Kr} + \frac{V_{Kr}}{V_{Au} - V_{Kr}} (S_{Kr} - S_{Au}). \quad (2.5)$$

Iz gornje relacije vidimo da za što pouzdanija mjerenja moramo za žice termočlanaka birati materijale sa što većom razlikom njihovih termostruja.

Stacionarna metoda mjerenja toplinske vodljivosti

Shematski prikaz stacionarne metode mjerenja toplinske vodljivosti prikazan je na slici 2.13. Na jedan kraj uzorka GE lakom zalijepljen je RuO₂ otpornik koji služi kao grijač. Drugi kraj je nalijepljen na bakreni nosač koji služi kao toplinski spremnik. Grijač dovodi uzorku toplinu Q , te se kroz uzorak uspostavlja tok topline Φ_0 i gradijent temperature ΔT .



Slika 2.13: Shematski prikaz stacionarne metode mjerenja toplinske vodljivosti.

Koeficijent toplinske vodljivosti (u daljnjem tekstu toplinska vodljivost), κ , prema Fourierovom zakonu vođenja topline $\Phi_0 = Q/A$ definiran je relacijom:

$$\kappa = - \frac{l}{A} \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.6)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka uzorka, a l udaljenost toplinskih kontakata termočlanaka (točaka između kojih mjerimo temperaturnu razliku ΔT). Temperaturna razlika se mjeri pomoću diferencijalnog termočlanaka koji se sastoji od 25 μm debelih žica kromela i zlata s 0.07 at.% željeza.

Kako bi mjerenje bilo što pouzdanije, treba osigurati da gubici topline budu minimalni, te da se ona prenosi uzorkom do nosača. Radi minimizacije gubitaka topline, žice termočlanaka kao i strujne i naponske žice grijača su dovoljno dugačke (oko 5 cm) kako bi im se povećao termički otpor, tj. smanjilo odvođenje topline s uzorka kroz žice. Iznad sobne temperature gubici topline zračenjem (za geometriju naših uzoraka i eksperimentalnu izvedbu „uzorka“) su značajni, tako da je opisana metoda pogodna za mjerenja na temperaturama nižima od sobne. Pored toga, da bi se smanjili gubici topline konvekcijom, tlak u prostoru oko uzorka mora biti niži od 1×10^{-6} mbar.

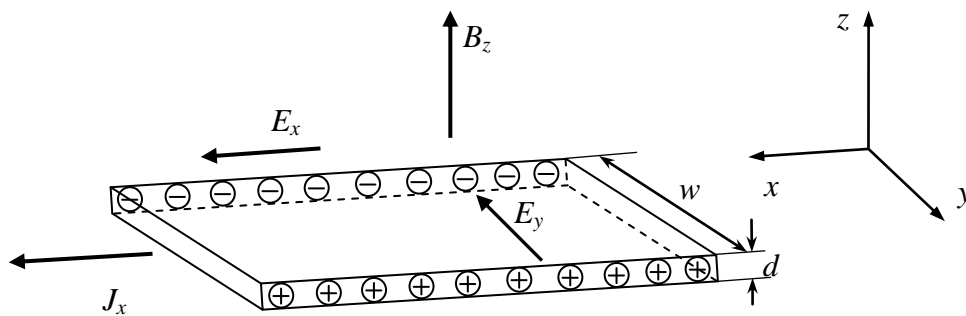
Metoda mjerenja Hallove otpornosti

Kada kroz uzorak (slika 2.14) u smjeru x prolazi električna struja gustoće j_x , zbog djelovanja magnetskog polja B_z , javlja se transverzalna struja u y smjeru kao posljedica Lorentzove sile. Zbog te struje se na krajevima uzorka nakuplja višak naboja te dolazi do stvaranja transverzalnog električnog polja E_y , tzv. Hallovog polja, odnosno Hallovog napona V_H . Hallov efekt se opisuje Hallovom otpornošću ρ_H definiranom s:

$$\rho_H = \frac{E_y}{j_x} \quad (2.7)$$

što izraženo preko veličina koje možemo mjeriti izgleda ovako:

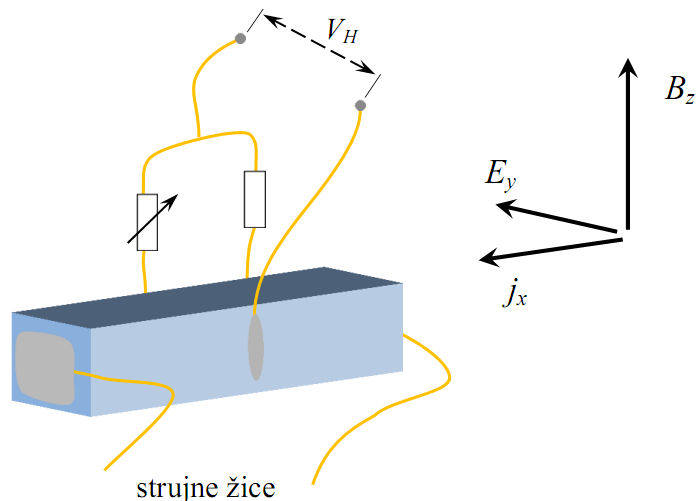
$$\rho_H = \frac{V_H / w}{I / w \cdot d} = \frac{V_H d}{I} \quad (2.8)$$



Slika 2.14: Shematski prikaz Hallovog efekta

U slučaju kad se Hallova otpornost, ρ_H , mijenja s magnetskim poljem, B_z , po linearnom zakonu, Hallov koeficijent, R_H , je omjer Hallove otpornosti i magnetskog polja:

$$R_H = \frac{\rho_H}{B_z} = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{V_H \cdot d}{I \cdot B_z} \quad (2.9)$$



Slika 2.15: Shematski prikaz metode mjerenja Hallove otpornosti.

Za mjerenje Hallove otpornosti korištena je ac metoda s pet kontakata (dva strujna i tri naponska) kao što je prikazano na slici 2.15. Za kontakte su korištene zlatne žice (promjera $50\ \mu\text{m}$), koje su na uzorak zalijepljene srebrnom pastom (Dupont 4929). Od tri naponska kontakta jedan je s jedne strane uzorka, dok su druga dva na suprotnoj strani uzorka i služe za kompenzaciju Ohmskog pada napona na uzorku pomoću promjenjivog otpornika.

Mjerenja transportnih koeficijenata ($\rho(T)$, $S(T)$ i $\kappa(T)$), provedena su u temperaturnom području od 2 do 300 K, a Hallova otpornost $R_H(B, T)$ je mjerena u temperaturnom području od 90 do 370 K.

Mjerenje magnetskih svojstava

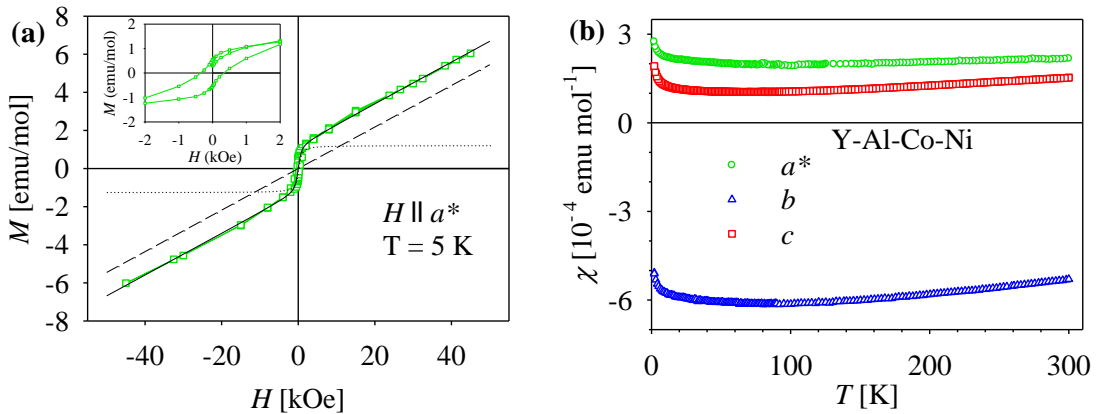
Magnetska mjerenja (magnetizacija kao funkcija magnetskog polja $M(H)$ i magnetska susceptibilnosti $\chi(T)$ u temperaturnom području od 2 do 300 K) napravljena su u *Centru za Magnetne meritve*, Inštituta za matematiko, fiziko in mehaniko u Ljubljani korištenjem SQUID (*engl.* Superconducting QUantum Interference Device) magnetometra. Detaljan opis metoda magnetskih mjerenja dan je u literaturi[75].

3 Rezultati i analiza

3.1 Y-Al-Co-Ni

A. Magnetizacija i magnetska susceptibilnost

Ovisnost magnetizacije o jakosti magnetskog polja, $M(H)$, prikazana je na slici 3.1a. Ovisnost je linearna u cijelom mjerenom području sve do 50 kOe osim za mala polja gdje postoji mala histereza (umetak na slici 3.1a) za magnetsko polje orijentirano u sva tri kristalna smjera. Histereza se zasićuje već na poljima od 2 kOe, što je vrijednost tipična za feromagnetske histereze. Slične histereze primijećene su i kod dekadonálnih d -Al₇₂Ni₁₂Co₁₆[76] i d -Al₇₀Ni₁₅Co₁₅[77] kvazikristala gdje je pretpostavljeno da potječu od niklom i/ili kobaltom bogatih područja ili od malih primjesa sekundarnih faza kobalta i/ili nikla.



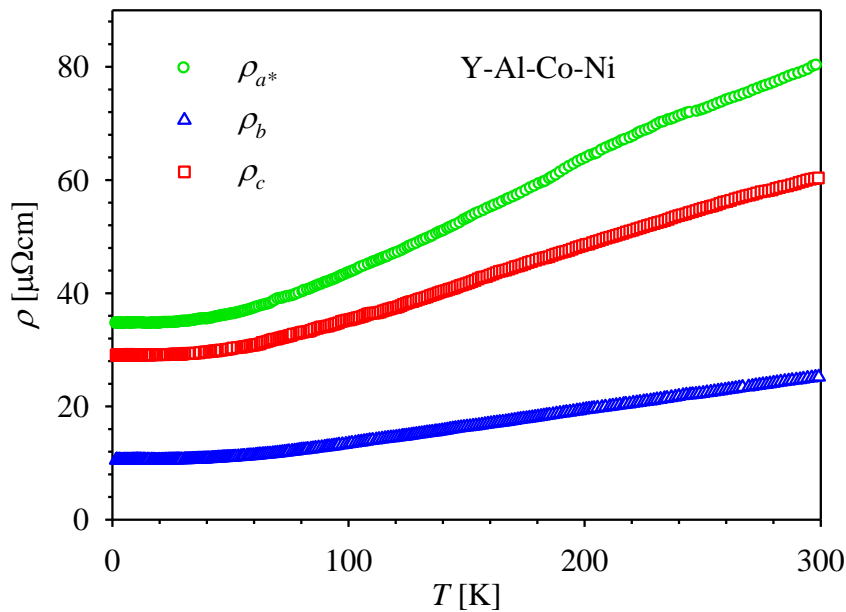
Slika 3.1: (a) Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju, $M(H)$, na temperaturi $T = 5$ K, u slučaju kad je magnetsko polje, H , orijentirano duž a^* smjera uzorka Y-Al-Co-Ni. (b) Temperatura ovisnost magnetske susceptibilnosti, $\chi(T)$, mjerena u magnetskom polju od 10 kOe orijentiranom u tri međusobno okomita smjera a^* , b i c [70].

Linearan porast magnetizacije, M , s magnetskim poljem, H , od 2 do 50 kOe kao i temperatura ovisnost susceptibilnosti, $\chi(T)$, prikazane na slici 3.1b, ukazuje na dominantnu ulogu vodljivih elektrona u magnetizmu Y-Al-Co-Ni. Magnetska susceptibilnost pokazuje izrazitu anizotropiju s obzirom na orijentaciju u odnosu na ravninu. Susceptibilnost je dijamagnetska za slučaj orijentacije polja okomito na monoklinsku (a,c) ravninu, dok je za orijentaciju polja u ravnini susceptibilnost paramagnetska, manja po iznosu i ne ovisi jako o smjeru.

Susceptibilnost za sva tri smjera magnetskog polja na niskim temperaturama ($T \rightarrow 0$) ima i mali Curie-Weisov $\chi = C/T$ doprinos uzrokovan prisustvom paramagnetskih iona. Udio paramagnetskih Co/Ni iona je oko 10 ppm[70] što znači da je većina Co/Ni atoma nemagnetska, te se magnetski Co/Ni atomi mogu smatrati nečistoćama.

B. Električna otpornost

Ovisnost električne otpornosti o temperaturi, $\rho(T)$, monokristala Y-Al-Ni-Co za tri međusobno okomita smjera a^* , b i c prikazana je na slici 3.2. U smjeru slaganja ravnina, b -smjeru, Y-Al-Ni-Co ima najmanju električnu otpornost s vrijednošću na sobnoj temperaturi $\rho_b^{300\text{K}} = 25 \mu\Omega\text{cm}$ i rezidualnom otpornošću od $\rho_b^{2\text{K}} = 10 \mu\Omega\text{cm}$, dok je otpornost u pseudodekagonalnoj ravnini veća te iznosi $\rho_{a^*}^{300\text{K}} = 81 \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_{a^*}^{2\text{K}} = 34 \mu\Omega\text{cm}$ za a^* smjer, a $\rho_c^{300\text{K}} = 60 \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_c^{2\text{K}} = 29 \mu\Omega\text{cm}$ za c smjer. Obzirom na male iznose električne otpornosti, Y-Al-Co-Ni je relativno dobar električni vodič duž sva tri smjera.



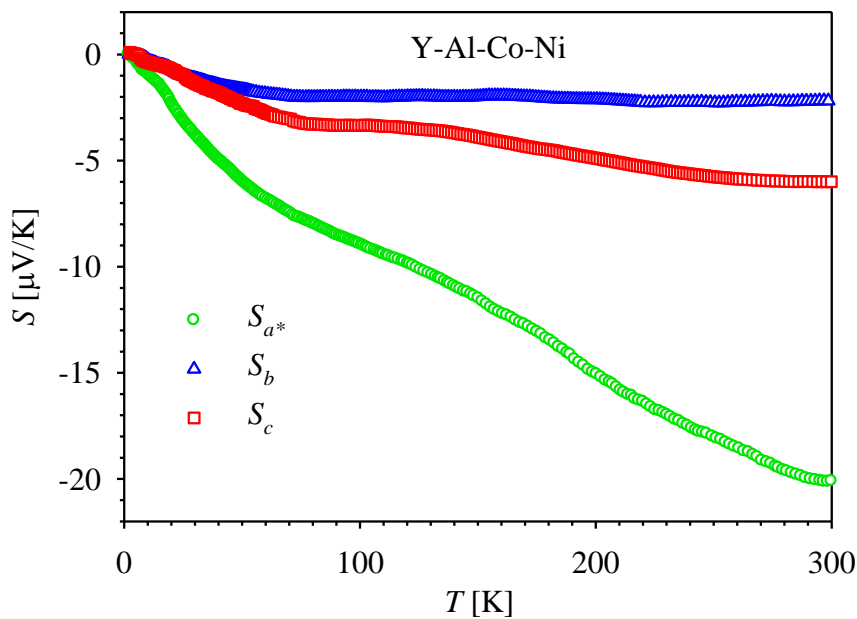
Slika 3.2: Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, u tri međusobno okomita kristalna smjera a^* , b i c monokristala Y-Al-Co-Ni.

Dakle, anizotropija električne otpornosti (ρ_i / ρ_j , $i, j = a^*, b, c$) je najveća u b smjeru (tj. za $i = b, j = a^*, c$) a u ravnini ($i, j = a^*, c$) je manja. Omjeri otpornosti duž različitih kristalnih smjerova na sobnoj temperaturi iznose: $\rho_{a^*} / \rho_b \approx 3.2$, $\rho_c / \rho_b \approx 2.5$ i $\rho_{a^*} / \rho_c \approx 1.3$ te se s temperaturom mijenjaju vrlo malo u cijelom mjerenom području. $\rho(T)$ duž sva tri

kristalna smjera ima istu pozitivnu temperaturnu ovisnost. Ta pozitivna temperaturna ovisnost uz omjer $\rho_{300\text{ K}}/\rho_{2\text{ K}} \approx 2 - 2.5$ ukazuje na to da je raspršenje na fononima usporedivo raspršenju elektrona na nečistoćama, što nije općeniti slučaj kod kompleksnih metalnih slitina.

C. Termostruja

Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, prikazana je na slici 3.3. Negativna vrijednost termostruje u sva tri smjera (a^* , b i c) ukazuje na to da je Fermijeva površina pretežito elektronskog tipa. Vrijednosti termostruje na sobnoj temperaturi su između -2 i -20 $\mu\text{V/K}$, te vrijedi nejednakost $|S_{a^*}| > |S_c| > |S_b|$. Temperaturna ovisnost termostruje $S(T)$ za sve kristalne smjerove je kvalitativno jednaka, a razlikuje se samo po apsolutnom iznosu.

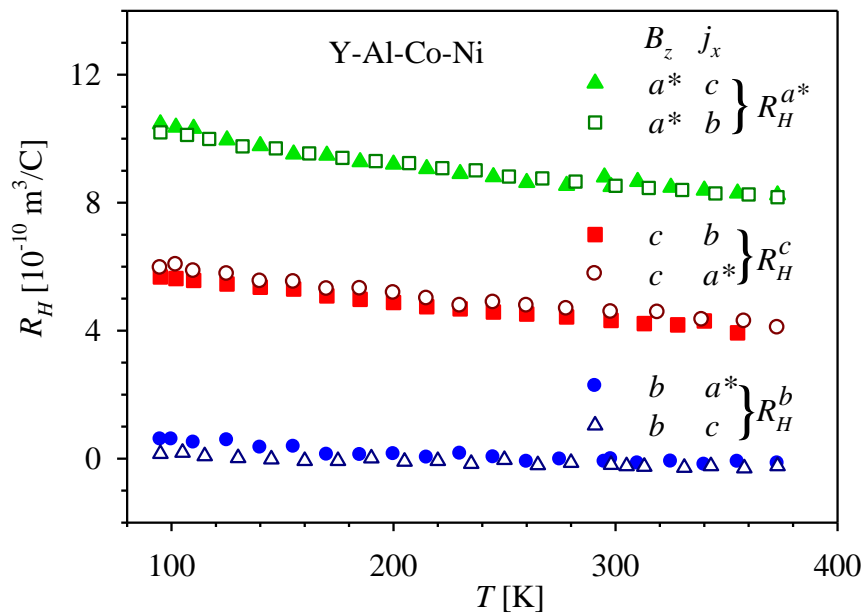


Slika 3.3: Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, monokristalnog Y-Al-Co-Ni duž tri okomita kristalna smjera a^* , b i c .

Termostruja u sva tri kristalna smjera pokazuje promjenu nagiba na temperaturi od oko $T^* = 70$ K, tako da je nagib termostruje na nižim temperaturama veći. Odstupanje od linearnog porasta termostruje na višim temperaturama posljedica su elektron-fonon vezanja (fononsko povlačenje), koje je najjače na temperaturama oko $T = \theta_D/5$ gdje je θ_D Debyeova temperatura. U kompleksnim metalnim slitinama na bazi aluminija Debyeova temperatura je oko $300 - 600$ K [50, 78-80]. U sva tri kristalna smjera, termostruja ima linearno ponašanje za $T \rightarrow 0$.

D. Hallov koeficijent

Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, Y-Al-Co-Ni slitine za šest različitih kombinacija smjera magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x , prikazana je na slici 3.4. Vidimo da su za dani smjer polja Hallovi koeficijenti za dvije okomite orijentacije struja j_x jednaki do na eksperimentalnu pogrešku. To je u skladu sa Onsagerovim relacijama po kojima za transverzalne vodljivosti vrijedi $\sigma_{ij}(H) = \sigma_{ji}(-H)$. Predznak minus se poništava jer u konkretnim mjerenjima okrećemo uzorak, a ne struju iz x smjera u y smjer (odnosno naponske kontakte iz y smjera u x), tj uvijek je $R_H = E_y/j_x B_z$.



Slika 3.4: Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi, $R_H(T)$, u slučaju različitih kombinacija orijentacije magnetskog polja, B_z , i struje, j_x , (eksponent od R_H označava smjer magnetskog polja)

Hallov koeficijent pokazuje izrazitu anizotropiju i relativno malu ovisnost o temperaturi. U slučaju kad je magnetsko polje usmjereno u smjeru slaganja monoklinskih ravnina, b , Hallov koeficijent, R_H , je najmanji, te na sobnoj temperaturi gotovo iščezava. U slučaju orijentacije magnetskog polja, B_z , u ravnini, R_H na sobnoj temperaturi ima vrijednosti $R_H^{a^*}(300 \text{ K}) = 8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ i $R_H^c(300 \text{ K}) = 4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$. Anizotropija Hallovog koeficijenta odražava anizotropiju Fermijeve površine. Kad magnetsko polje leži u ravnini u Hallovom efektu prevladavaju šupljinski doprinosi dajući pozitivan R_H , dok su u slučaju orijentacije magnetskog polja u b smjeru (smjer ekvivalentan periodičnom smjeru kod d -QC) elektronski i šupljinski doprinosi podjednaki, te se poništavaju. U prethodnom odlomku smo na temelju negativnog predznaka termostruje zaključili da su

dominantni nosioci naboja elektroni što je u suprotnosti sa šupljinskim karakterom Hallovog efekta. Drugačiji zaključak je posljedica, ne nužno anizotropije već složenosti Fermijeve površine koja presijeca Brillouinove zone. Tako je na primjer kod bakra, srebra i zlata za dobivanje suprotnih predznaka R_H i S dovoljno to što Fermijeva površina samo dira prvu Brillouinovu zonu[81].

Uspoređujući Hallov koeficijent Y-Al-Co-Ni s onim kod dekahonalnih kvazikristala (d -QC) kao što su d -Al-Ni-Co, d -Al-Cu-Co, d -Al-Si-Cu-Co[82] nalazimo kvalitativno slaganje. Kod navedenih d -QC je $R_H > 0$ u slučaju kad magnetsko polje, B_z , leži u kvaziperiodičnoj ravnini (što kod Y-Al-Co-Ni odgovara R_H^{a*} i R_H^c) dok je $R_H < 0$ kad je magnetsko polje usmjereno duž periodičnog smjera (što odgovara $R_H^c \approx 0$ kod Y-Al-Co-Ni). R_H kod d -QC s temperaturom lagano pada po apsolutnom iznosu kao i kod Y-Al-Co-Ni.

E. Toplinska vodljivost

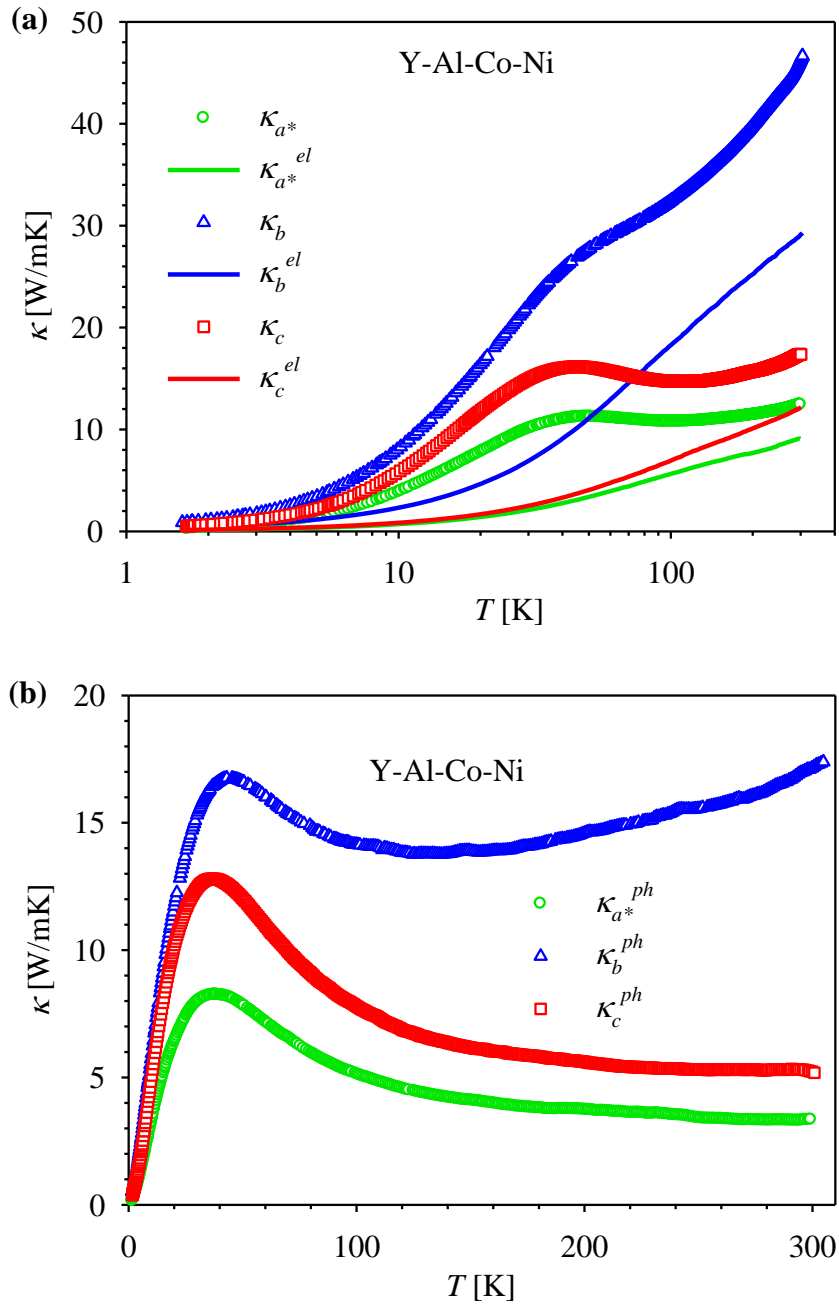
Uz pretpostavku da ukupnoj toplinskoj vodljivosti, κ , doprinose samo elektroni i fononi (titranje kristalne rešetke) te da su ti doprinosi nezavisni[83], vrijedi relacija:

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{el}, \quad (3.1)$$

gdje je κ_{ph} fononski doprinos toplinskoj vodljivosti, a κ_{el} elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti. Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , može se procijeniti na osnovu Wiedemann-Franzovog zakona[84]:

$$\kappa_{el}(T) = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T \sigma(T) \quad (3.2)$$

gdje je $\sigma(T)=1/\rho(T)$ električna vodljivost. Wiedemann-Franzov zakon vrijedi u slučaju da je raspršenje elektrona elastično (očuvana im je energija prilikom raspršenja). To je tako kod raspršenja elektrona na nečistoćama. Raspršenje elektrona na fononima je gotovo elastično na temperaturama iznad Debyeve temperature, θ_D , (što je kod kompleksnih metalnih slitina blizu sobne temperature), dok je na temperaturama ispod Debyeve temperature raspršenje neelastično i ovdje standardni Wiedemann-Franzov zakon ne vrijedi[84].



Slika 3.5: (a) Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristalnog Y-Al-Co-Ni mjerena duž tri različita smjera a^* , b i c . Linijama su prikazani elektronski doprinosi toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, procijenjen iz Wiedemann-Franzovog zakona. (b) Temperaturna ovisnost fononske toplinske vodljivosti, $\kappa_{ph}(T)$, dobivena oduzimanjem elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, od ukupne toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$.

Zbog relativno visoke rezidualne otpornosti kod Y-Al-Co-Ni, koja je posljedica raspršenja elektrona na zamrznutom neredu (vidi poglavlje o strukturi) koje je dominantan proces raspršenja sve do oko 50 K, možemo reći da u tom području, Wiedemann-Franzov (WF) zakon vrijedi. Na sobnoj temperaturi ulazimo u područje gdje je rasprše-

nje elektrona na fononima kvazielastično ($T \sim \theta_D$), te također možemo reći da WF-zakon vrijedi. U temperaturnom području između te dvije granice, WF-zakon više kvalitativno opisuje elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , koji nam može poslužiti pri procjeni fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{ph} . Ta procjena nije tako loša kako se možda čini, tim više što je raspršenje elektrona na zamrznutom neredu u kristalnoj rešeci kanal raspršenja značajan sve do sobne temperature pošto je omjer električne otpornosti na sobnoj temperaturi i rezidualne otpornosti između 2-2.5, što znači da odstupanje od elastičnosti raspršenja elektrona nije veliko, te time ni odstupanje od WF-zakona nije značajna.

Temperaturna ovisnost ukupne toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, te elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, dobivenog iz WF zakona, Y-Al-Co-Ni prikazana je na slici 3.5a.

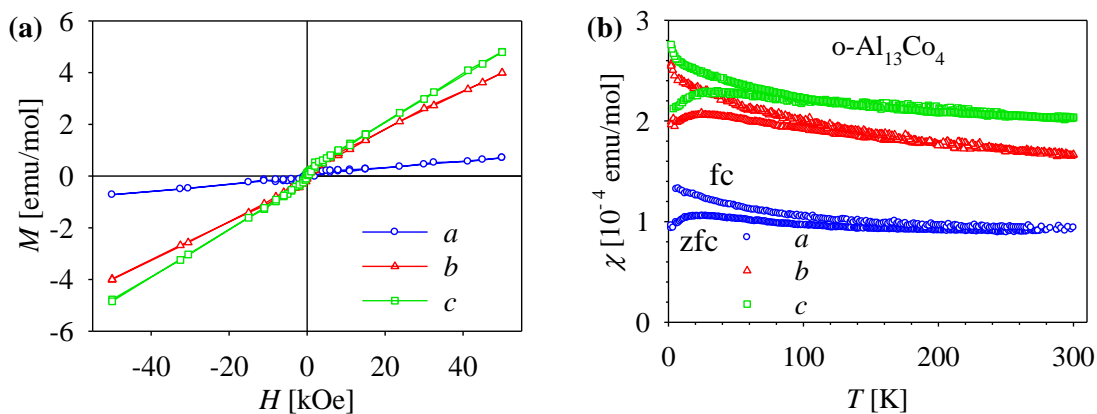
Duž smjera slaganja b slitina Y-Al-Co-Ni najbolje vodi toplinu (iznos toplinske vodljivosti na sobnoj temperaturi je $\kappa_b^{300\text{ K}} = 46.3\text{ W/mK}$), kao što je slučaj i s električnom vodljivošću (slika 3.2), dok je toplinska vodljivost u ravnini nešto manja (s iznosima na sobnoj temperaturi $\kappa_{a^*}^{300\text{ K}} = 12.5\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{300\text{ K}} = 17.4\text{ W/mK}$). Na sobnoj temperaturi elektroni su većinski nosioci topline u sva tri smjera ($\kappa_{a^*}^{el}{}_{300\text{ K}} = 9.1\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{el}{}_{300\text{ K}} = 29.2\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{el}{}_{300\text{ K}} = 12.2\text{ W/mK}$), te uzrokuju porast toplinske vodljivosti na temperaturama iznad 100 K vidljiv na slici 3.5, dok ispod 100 K većinu topline nose fononi.

Fononska toplinska vodljivost (slika 3.5b) na oko 40 K ima klasičan umklap maksimum. Na višim temperaturama fononska toplinska vodljivost κ_{ph} u ravnini opada s porastom temperature dok u b smjeru na oko 130 K ima minimum te na višim temperaturama dalje raste. Takav porast fononske toplinske vodljivosti na visokim temperaturama je općenito svojstvo kompleksnih metalnih slitina. Iznosi fononskih doprinosa toplinskoj vodljivosti slijede općenito ponašanje ukupne toplinske vodljivosti, κ , i električne vodljivosti, σ , tako da vrijedi $\kappa_{a^*}^{ph} < \kappa_c^{ph} < \kappa_b^{ph}$ što nije *a priori* nužno pošto anizotropija fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{ph} , ovisi o anizotropiji disperzije fonona (akustične grane) dok anizotropija električne vodljivosti, σ , (i električnog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{el}) ovisi o anizotropiji Fermijeve površine.

3.2 o-Al₁₃Co₄

A. Magnetizacija i magnetska susceptibilnost

Na slici 3.6a prikazana je ovisnost magnetizacije, $M(H)$, uzoraka o-Al₁₃Co₄ o jakosti magnetskog polja, H , na temperaturi $T = 5$ K. Za sva tri kristalna smjera $M(H)$ je linearna u cijelom istraživanom području polja H , osim za polja manja od 2 kOe gdje je prisutna blaga zakrivljenost feromagnetskog tipa slično kao kod Y-Al-Co-Ni, i vjerojatno je sličnog porijekla.



Slika 3.6: (a) Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju, $M(H)$, monokristala o-Al₁₃Co₄ na temperaturi $T = 5$ K, u slučaju orijentacije magnetskog polja, H , duž tri kristalna smjera. (b) Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi, $\chi(T)$, u magnetskom polju od 1 kOe orijentiranom u tri međusobno okomita kristalna smjera.

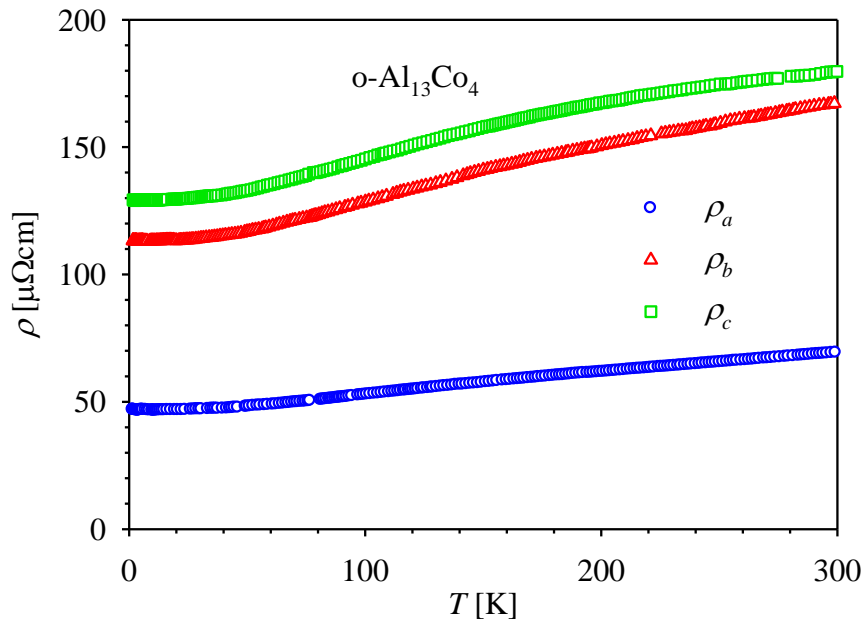
Susceptibilnost, $\chi(T)$, u poljima do 1 kOe prikazana je na slici 3.6b. (za razliku od Y-AlNiCo slika 3.6 gdje je prikazana susceptibilnost u poljima od 2 do 50 kOe). Razdvajanje susceptibilnosti ispod 100 K za slučajeve hlađenja uzorka u magnetskom polju i bez magnetskog polja (*engl.* field cooled - fc i zero field cooled - zfc) uzrokovano je feromagnetskim doprinosima koji u polju od 1 kOe još nisu zasićeni.

Pozitivna linearna ovisnost $M(H)$ i temperaturna ovisnost iznad 100 K ukazuje na dominantan Paulijev spinski paramagnetizam vodljivih elektrona. Magnetska susceptibilnost (slika 3.6b) je najmanja u a smjeru dok je u (b,c) ravnini susceptibilnost veća i anizotropija nije toliko izražena.

B. Električna otpornost

Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, monokristala o-Al₁₃Co₄ mjerene duž tri okomita kristalna smjera a , b i c prikazana je na slici 3.7. Otpornost je najmanja u

smjeru slaganja kristalnih ravnina (smjer a ovdje za razliku od smjera b kod Y-AlNiCo) gdje vrijednost na sobnoj temperaturi iznosi $\rho_a^{300\text{ K}} = 69\ \mu\Omega\text{cm}$, dok je rezidualna otpor-



Slika 3.7: Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, monokristalnog o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ u tri međusobno okomita kristalna smjera a , b i c .

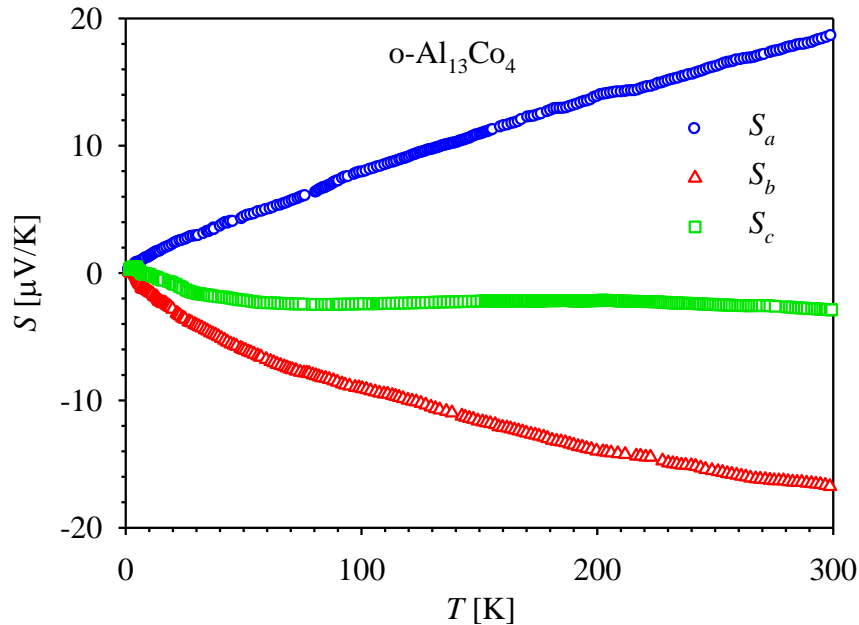
nost $\rho_a^{2\text{ K}} = 47\ \mu\Omega\text{cm}$. Otpornost u ravnini je veća te iznosi $\rho_b^{300\text{ K}} = 169\ \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_b^{2\text{ K}} = 113\ \mu\Omega\text{cm}$ za b smjer te $\rho_c^{300\text{ K}} = 180\ \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_c^{2\text{ K}} = 129\ \mu\Omega\text{cm}$ za c smjer. U (b,c) ravnini je anizotropija električne otpornosti mala te na sobnoj temperaturi iznosi $\rho_c^{300\text{ K}} / \rho_b^{300\text{ K}} = 1.07$ dok je anizotropija u smjeru okomitom na ravnine prema ravnini veća i na sobnoj temperaturi je $\rho_c^{300\text{ K}} / \rho_a^{300\text{ K}} = 2.6$ i $\rho_b^{300\text{ K}} / \rho_a^{300\text{ K}} = 2.5$.

Pozitivni temperaturni koeficijent upućuje na raspršenje elektrona na fononima kao bitan proces raspršenja, dok velika rezidualna otpornost te omjer otpornosti na sobnoj temperaturi i rezidualne otpornosti koji za sva tri kristalna smjera iznosi ≈ 1.45 znači da raspršenje elektrona na zamrznutom strukturnom neredu ima ulogu značajniju od fononskog raspršenja.

C. Termostruja

Ovisnost termostruje o temperaturi, $S(T)$, prikazana na slici 3.8. Duž smjera slaganja ravnina (a -smjer) termostruja je pozitivna, i na sobnoj temperaturi iznosi $S_a^{300\text{ K}} = 18.6\ \mu\text{V/K}$, dok je u ravnini duž smjera b gotovo simetrično negativna $S_b^{300\text{ K}} = -17.1\ \mu\text{V/K}$. Duž smjera c , (drugog smjera u ravnini) termostruja je mala $S_c^{300\text{ K}} = -2.9\ \mu\text{V/K}$. U

smjeru a i b termostruja se s temperaturom mijenja gotovo linearno (mala promjena nagiba je primjetna na temperaturi od oko 50 K što je kao i kod Y-AlNiCo povezano s efektom fononskog povlačenja), a u c smjeru iznad 50 K gotovo temperaturno neovisna.

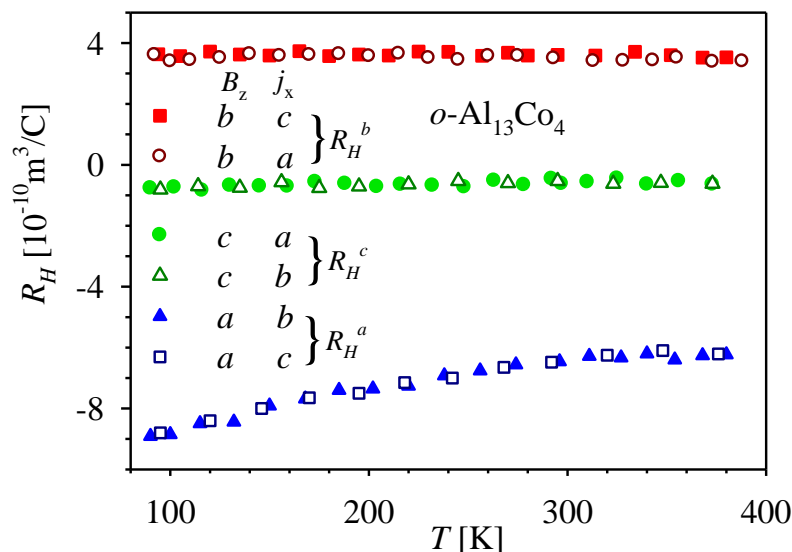


Slika 3.8: Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, monokristalnog $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ duž tri okomita kristalna smjera a , b i c .

Izrazita anizotropija termostruje koja je za različite kristalne smjerove različitog predznaka posljedica je anizotropije Fermijeve površine koja se sastoji od dijelova elektronskog i šupljinskog karaktera. Njihovi se doprinosi za neki kristalni smjer mogu poništiti, te je termostruja u tom smjeru gotovo jednaka nuli. Promjena predznaka termostruje s promjenom smjera toplinskog gradijenta u odnosu na kristalografske osi otvara mogućnost primjene ovog materijala u termoelektričnim sensorima orijentacije.

D. Hallov koeficijent

Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ za šest različitih orijentacija magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x , prikazana je na slici 3.9. I ovdje su $R_H(T)$ krivulje grupirane u tri skupine od po dvije krivulje, te je zamjetna anizotropija slična onoj kod termostruje. Za magnetsko polje usmjereno u smjeru slaganja ravnina, a , Hallov koeficijent, R_H , je negativan te na sobnoj temperaturi iznosi $R_H^a(300\text{ K}) = -6.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$. Kada magnetsko polje leži u ravnini Hallov koeficijent, R_H , na sobnoj temperaturi iznosi $R_H^b(300\text{ K}) = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ i $R_H^c(300\text{ K}) = -0.6 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ te je gotovo temperaturno neovisan.



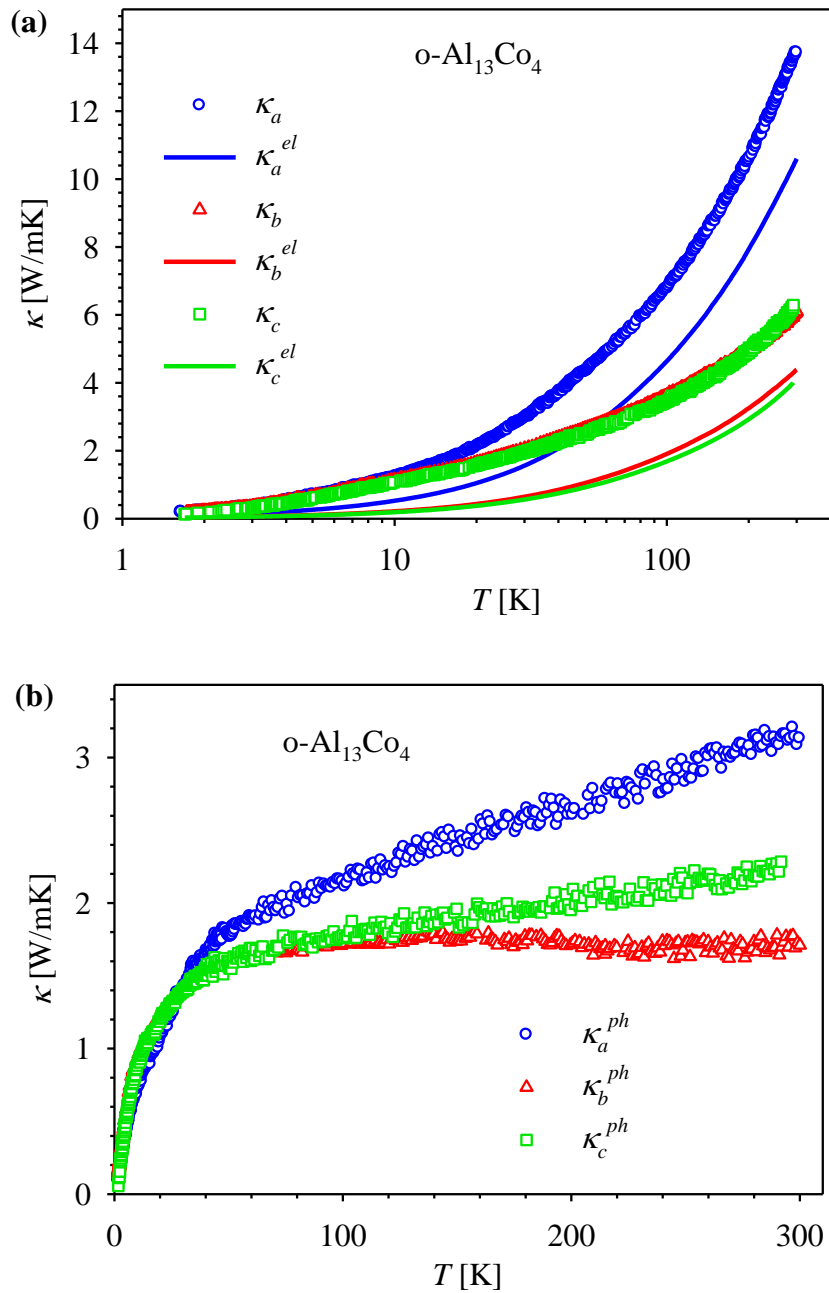
Slika 3.9: Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi, $R_H(T)$, za različite kombinacije orijentacije magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x , kao što je označeno na slici. Eksponent R_H označava smjer magnetskog polja.

Uočena anizotropija Hallovog koeficijenta posljedica je anizotropije Fermijeve površine koja (kao što se može zaključiti i iz termostruje, S) se sastoji od elektronskih i šupljinskih dijelova. Tako se za R_H^a dobiva negativna vrijednost, za R_H^b pozitivna vrijednost, dok se kod R_H^c elektronski i šupljinski doprinosi gotovo ponište te je Hallov koeficijent malen. Slična anizotropija Hallovog koeficijenta određena je i kod Y-Al-Ni-Co i vrijedi ista korelacija sa anizotropijom kod dekadagonalnih kvazikristala.

E. Toplinska vodljivost

Ovisnost toplinske vodljivosti o temperaturi, $\kappa(T)$, monokristalnog $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ za sva tri kristalna smjera a , b i c prikazana je na slici 3.10a. Toplinska vodljivost je najveća duž smjera slaganja ravnina a , te na sobnoj temperaturi iznosi $\kappa_a^{300 \text{ K}} = 13.7 \text{ W/mK}$, dok je toplinska vodljivost u ravnini manja i iznosi $\kappa_b^{300 \text{ K}} = 6.1 \text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{300 \text{ K}} = 6.2 \text{ W/mK}$ tako da anizotropija toplinske vodljivosti na sobnoj temperaturi iznosi $\kappa_a^{300 \text{ K}} / \kappa_b^{300 \text{ K}} \approx \kappa_a^{300 \text{ K}} / \kappa_c^{300 \text{ K}} \approx 2.2$ što je blizu iznosu dobivenom za anizotropiju električne vodljivosti. Na slici 3.10a prikazan je elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, procijenjen upotrebom Wiedemann-Franzovog zakona, za koji ovdje možemo reći da dosta dobro opisuje $\kappa_{el}(T)$ pošto je rezidualna otpornost $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ relativno velika (tablica 3.2) te je omjer otpornosti na sobnoj temperaturi i rezidualne otpornosti oko 1.45 za sva tri smjera (a , b i c). Elektroni (šupljine) su većinski nosioci topline na temperaturama

iznad 100 K (u smjeru slaganja već iznad 30 K) te su za primijećenu anizotropiju oni odgovorni.



Slika 3.10: (a) Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristalnog o-Al₁₃Co₄ mjerena duž tri različita smjera a , b i c . Linijama su prikazani elektronski doprinosi toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, procijenjeni iz Wiedemann-Franzovog zakona. (b) Temperaturna ovisnost fononske toplinske vodljivosti, $\kappa_{ph}(T)$, dobivena oduzimanjem elektronskog doprinosa, $\kappa_{el}(T)$, od ukupne toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$.

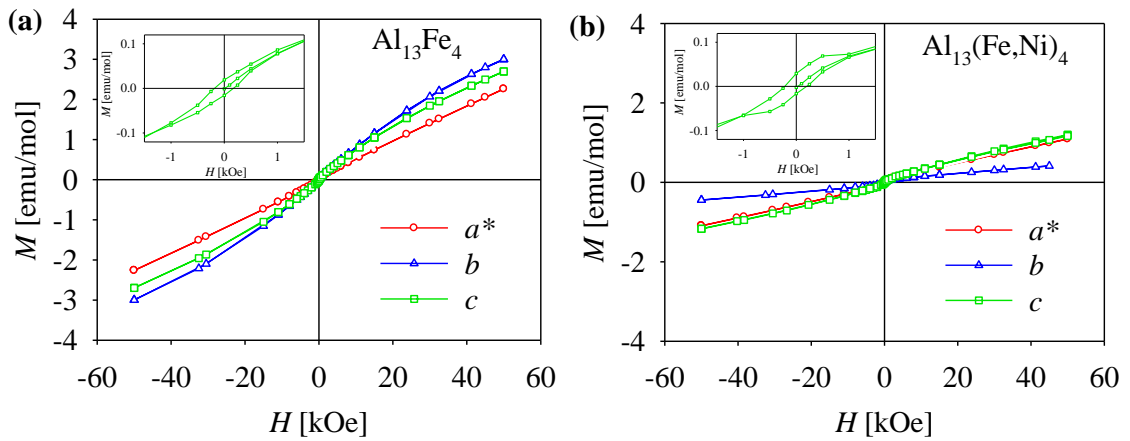
Ovisnost fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{ph}(T)$, prikazana je na slici 3.10b. Vidi se da je i tu prisutna anizotropija, no manjeg je iznosa nego kod elektronskog tran-

sporta te na sobnoj temperaturi iznosi $\kappa_a^{ph} / \kappa_b^{ph} \approx 1.8$ i $\kappa_a^{ph} / \kappa_c^{ph} \approx 1.4$. Anizotropija fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{ph} , u ravnini je manja te suprotna od one primijećene kod električne vodljivosti.

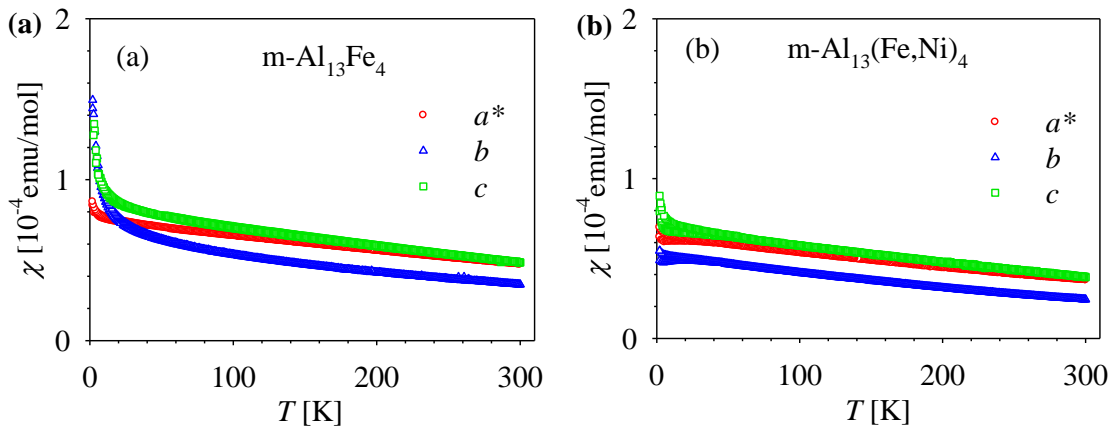
3.3 m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄

A. Magnetizacija i magnetska susceptibilnost

Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju, $M(H)$, kod m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ je prikazana na slici 3.11. Sve $M(H)$ krivulje na manjim magnetskim poljima pokazuju malu histerezu (umetak na slici 3.11a) koja se zasićuje na oko 1 kOe.



Slika 3.11: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju, $M(H)$, na temperaturi $T = 5$ K, za magnetsko polje, H , duž sva tri kristalna smjera uzoraka m-Al₁₃Fe₄ (a) i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ (b). Umetak: Krivulje histereza, $M(H)$, m-Al₁₃Fe₄ (a) i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ (b) slitina za vrijednosti polja između -1.5 i 1.5 kOe.



Slika 3.12: Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi, $\chi(T)$, u magnetskom polju od 1 kOe orijentiranom u tri okomita smjera za m-Al₁₃Fe₄ (a) i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ (b).

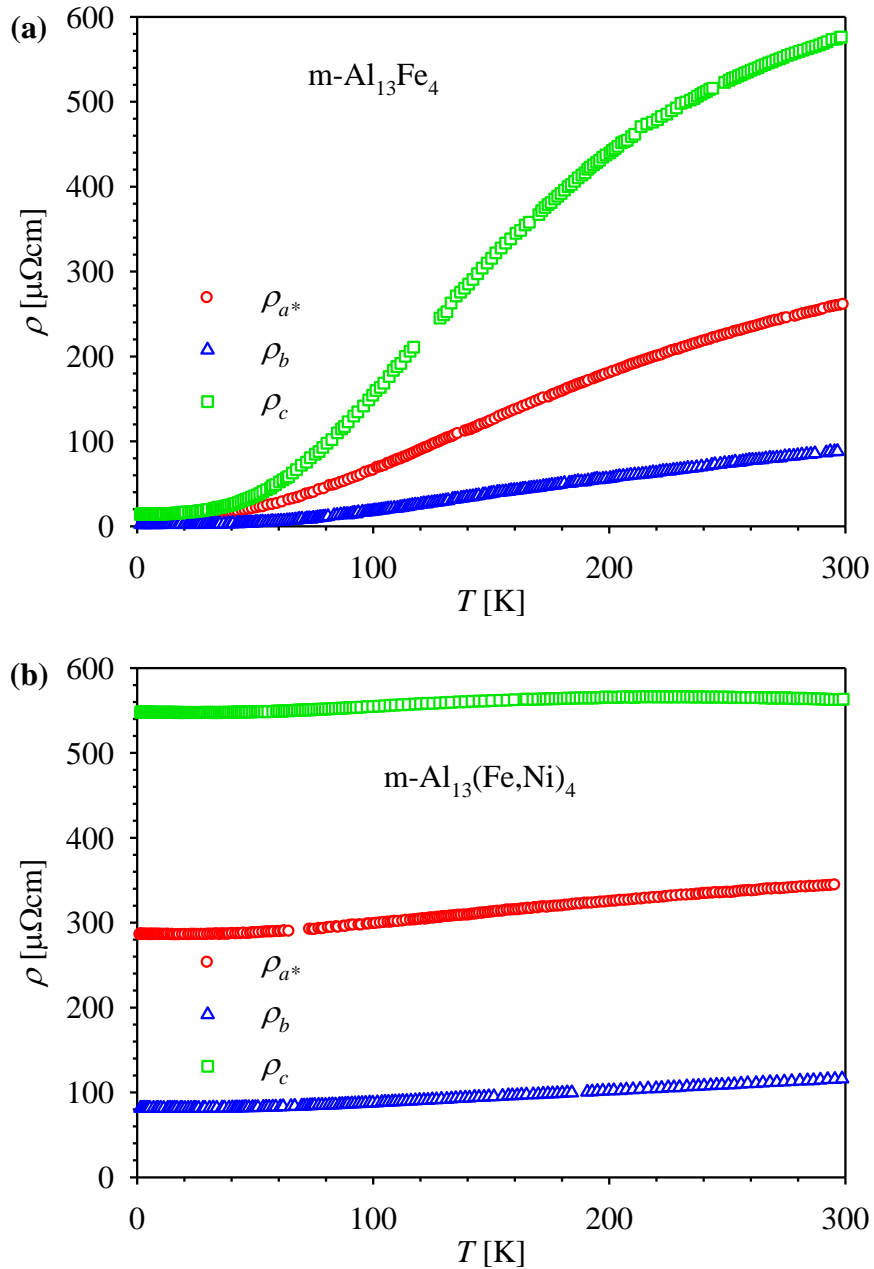
$M(H)$ ovisnost kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ je linearna, dok je kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ magnetizacija veća i pokazuje blagu zakrivljenost karakterističnu za prisutnost lokaliziranih paramagnetskih spinova.

Magnetske susceptibilnosti, $\chi(T)$, uzoraka $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ u magnetskom polju od $H = 1$ kOe su prikazane na slici 3.12. Kod binarne slitine je magnetska susceptibilnost veća po iznosu te ima izraženiji porast Curie-Weisovog doprinosa na niskim temperaturama nego $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$. Pozitivna linearna ovisnost $M(H)$ i temperaturna ovisnost susceptibilnosti, $\chi(T)$, iznad 40 K ukazuju na dominantan Paulijev spinski paramagnetizam vodljivih elektrona. Za obje slitine (kao i za $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$) magnetska susceptibilnost (slika 3.12) je najmanja u smjeru slaganja, dok je za polja u ravnini veća, a anizotropija nije toliko izražena.

B. Električna otpornost

Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, monokristala $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ prikazana je na slici 3.13. Za obje slitine vrijedi nejednakost $\rho_b < \rho_{a^*} < \rho_c$. Otpornost je najmanja, kao što je za očekivati, duž smjera slaganja ravnina (ovdje b -smjer) a anizotropija među otpornostima u ravnini je znatna, za razliku od one u prethodno razmatranim Y-Al-Ni-Co i $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ slitinama.

Bez obzira na sličnu anizotropiju, temperaturno ponašanje otpornosti $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ u odnosu na $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ je bitno različito (slika 3.13). $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ima malu rezidualnu otpornost ($\rho_{a^*}^{2\text{K}} = 11 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_b^{2\text{K}} = 2.5 \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_c^{2\text{K}} = 14 \mu\Omega\text{cm}$) te veliki pozitivni temperaturni koeficijent koji ukazuje na dominantno raspršenje elektrona na fononima. Na 300 K, otpornost je $\rho_{a^*}^{300\text{K}} = 268 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_b^{300\text{K}} = 88 \mu\Omega\text{cm}$ odnosno $\rho_c^{300\text{K}} = 576 \mu\Omega\text{cm}$. S druge strane rezidualna otpornost $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ slitine je puno veća te iznosi $\rho_{a^*}^{2\text{K}} = 286 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_b^{2\text{K}} = 81 \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_c^{2\text{K}} = 548 \mu\Omega\text{cm}$. Temperaturni koeficijent otpornosti je također pozitivan, no malen tako da su vrijednosti na 300 K gotovo jednake onima na 2 K što govori u prilog dominantnog raspršenja elektrona na zamrznutom kemijskom neredu.

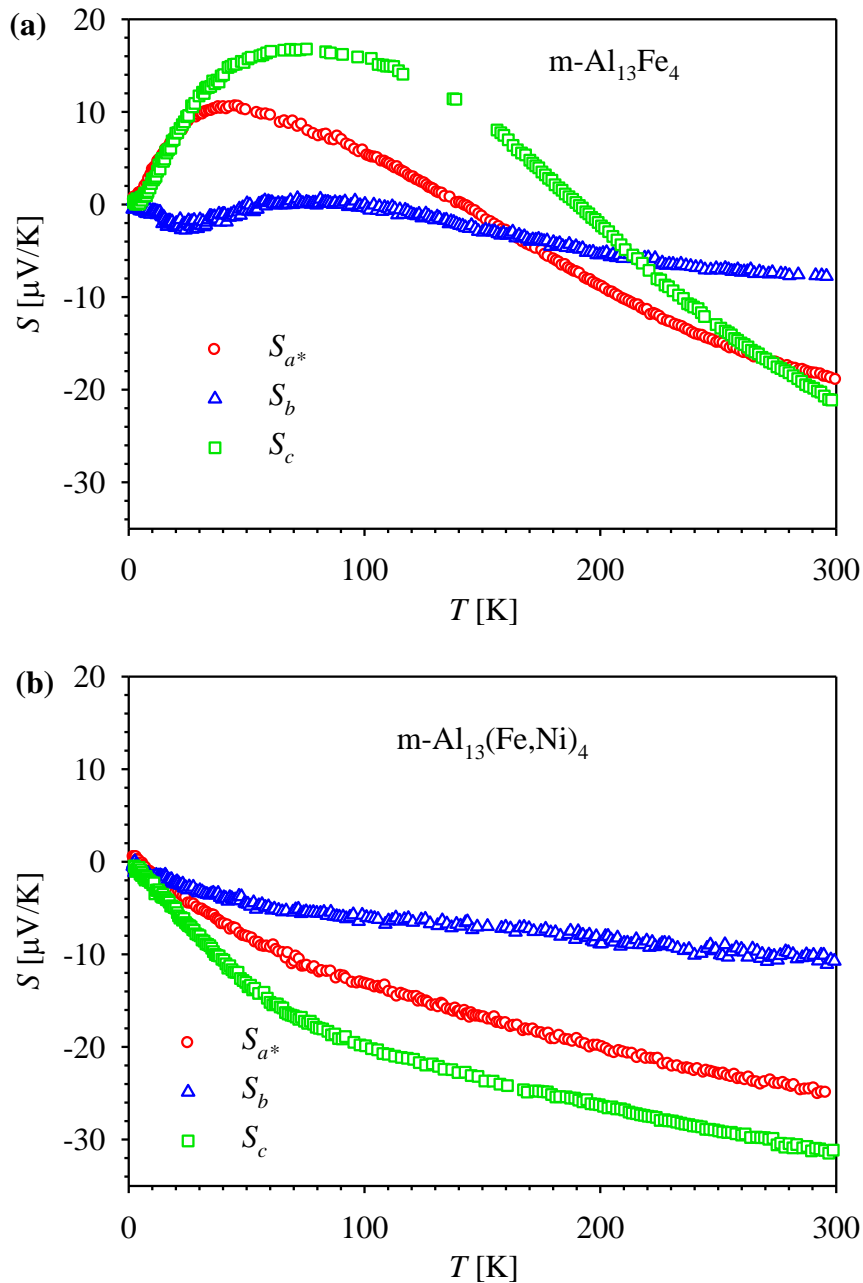


Slika 3.13: Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, monokristala $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ (a) i $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ (b) duž tri međusobno okomita kristalna smjera a^* , b , c .

C. Termostruja

Ovisnost termostruje o temperaturi, $S(T)$, monokristala $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ duž tri kristalna smjera a^* , b i c prikazana je na slici 3.14. Za $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ termostruja ima negativni predznak u cijelom temperaturnom području, što znači da dominiraju negativni nosioci naboja. Vrijednosti na sobnoj temperaturi su $S_{a^*}^{300\text{ K}} = -25 \mu\text{V/K}$,

$S_b^{300\text{ K}} = -11\ \mu\text{V/K}$ i $S_c^{300\text{ K}} = -32\ \mu\text{V/K}$ tako da vrijedi $|S_c| > |S_{a^*}| > |S_b|$. Temperaturno ponašanje je slično u sva tri smjera: termostruja monotono raste s porastom temperature te promjenom nagiba na oko 70 K, što je povezano s međudjelovanjem elektrona s fononima kao kod ranije spomenute Y-Al-Co-Ni faze.



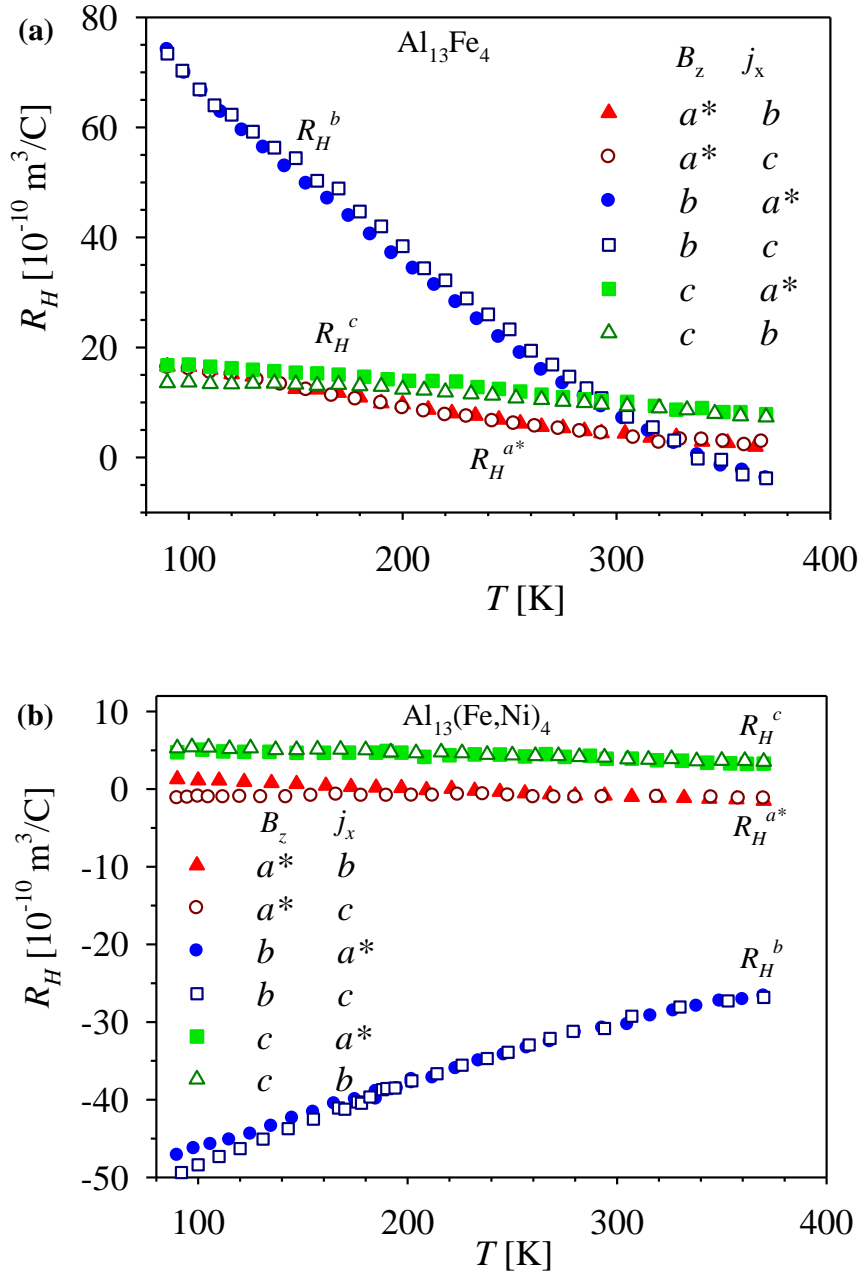
Slika 3.14: Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, kod (a) $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i (b) $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ duž tri okomita kristalna smjera.

Temperaturno ponašanje termostruje kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ je daleko složenije (slika 3.14a). Termostruja duž različitih smjerova na sobnoj temperaturi ima negativni predznak, snižavanjem temperature po iznosu pada, mijenja predznak i pokazuje maksimum. Uz

pretpostavku da elektronska gustoća stanja u blizini Fermijeve energije, E_F , nema oštih promjena, ovakvo ponašanje može imati za uzrok (1) anizotropnu Fermijevu površinu koja sadrži elektronske i šupljinske dijelove i (2) anizotropno međudjelovanje elektrona s fononima, koje je snažnije ovdje nego u strukturno neuređenoj $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ slitini.

D. Hallov koeficijent

Ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi, $R_H(T)$, prikazan je na slici 3.15.



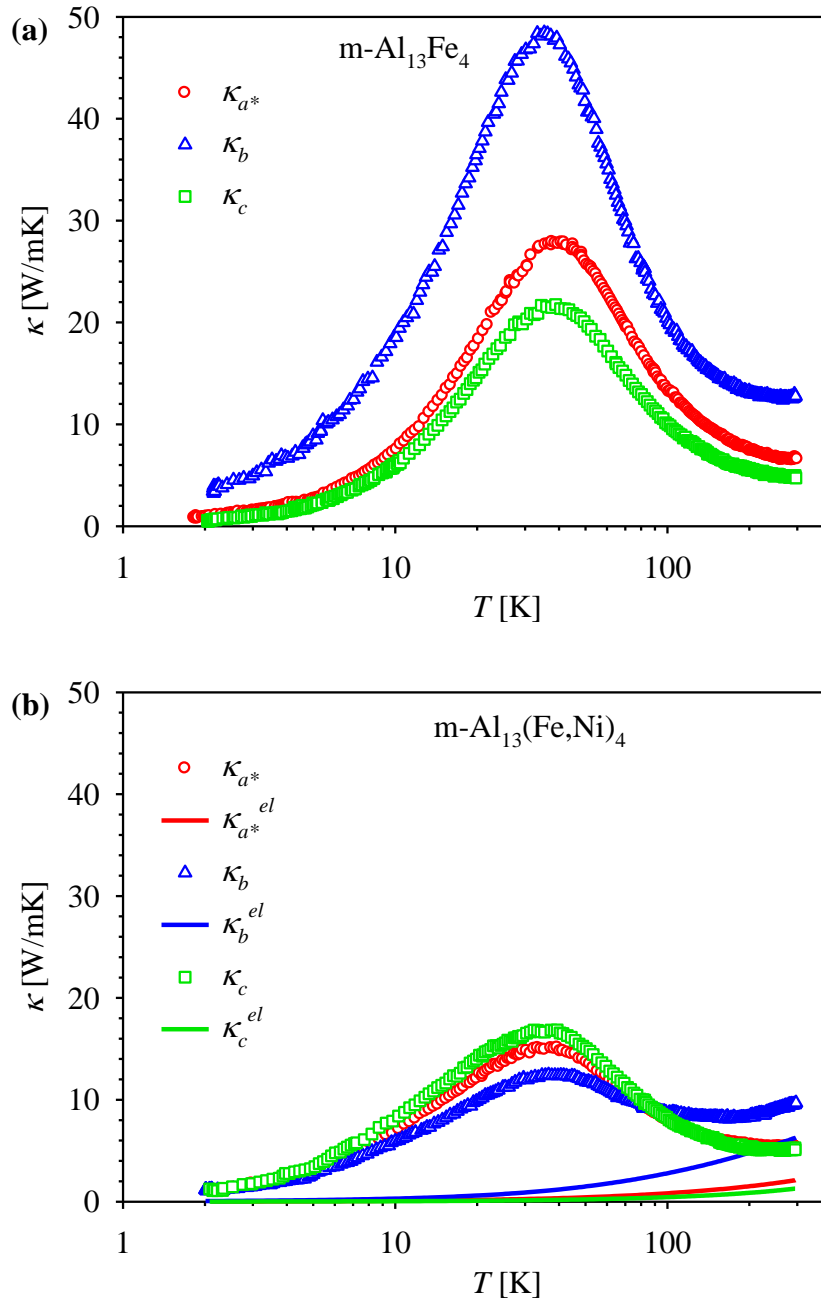
Slika 3.15: Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, monoklinskih $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ (a) i $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ (b) slitina za različite kombinacije orijentacija magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x , (eksponent na R_H označava smjer magnetskog polja).

Jasno je uočljiva anizotropija Hallovog koeficijenta ovisno o tome leži li magnetsko polje u pseudodekagonalnoj ravnini ili je orijentirano u smjeru slaganja ravnina, b . U slučaju da je magnetsko polje orijentirano u b -smjeru, Hallov koeficijent se mijenja jako s temperaturom kod obje slitine. Kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ R_H je na nižim temperaturama pozitivan ($R_H^b(100\text{ K}) = 6.8 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$), s porastom temperature pada te na 350 K mijenja predznak. Kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ R_H je negativan u cijelom istraživanom temperaturnom području ($R_H^b(100\text{ K}) = -4.6 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$) i s porastom temperature pada po iznosu te se iznad 350 K naslućuje zasićenje.

U slučaju kad magnetsko polje leži u ravnini Hallov koeficijent ($R_H^{a^*}$ i R_H^c) je puno manji po iznosu te slabije ovisi o temperaturi, tako da je kod $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ gotovo konstantan u cijelom mjerenom temperaturnom području ($R_H^{a^*}(100\text{ K}) = -1.1 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ i $R_H^c(100\text{ K}) = 4.9 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$). Kod $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ je nešto veći po iznosu ($R_H^{a^*}(100\text{ K}) = 1.7 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ i $R_H^c(100\text{ K}) = 1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$) te se s temperaturom smanjuje. Izrazita temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta za slučaj da magnetsko polje leži u b smjeru može biti posljedica nepostojanja vremena raspršenja elektrona koje je jedinstveno za sve grane Fermijeve površine i/ili anizotropije temperaturno ovisnog vremena raspršenja preko svake pojedine grane. Slabija temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta $R_H(T)$ $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ slitine posljedica je slabije temperaturne ovisnosti vremena raspršenja kao posljedica zamrznutog nereda prisutnog kod te slitine.

E. Toplinska vodljivost

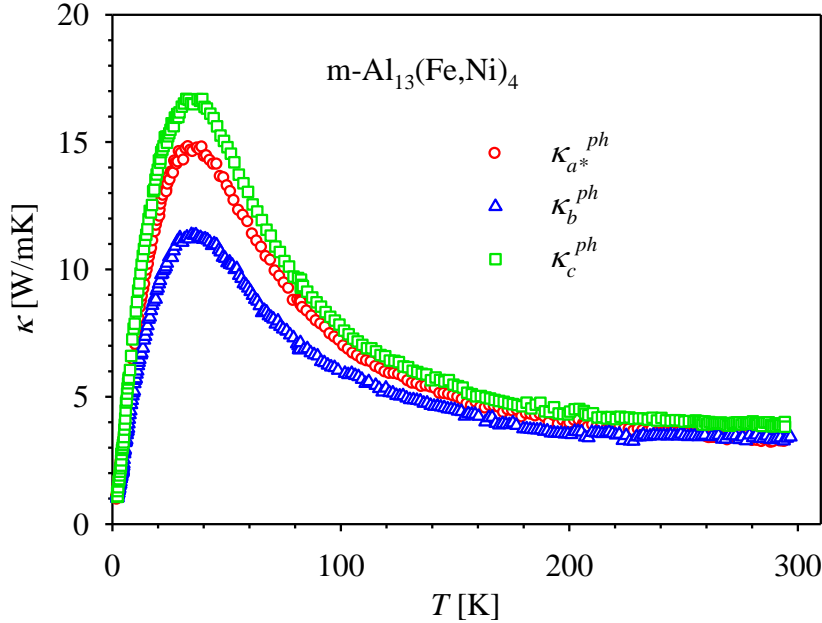
Ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristala $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i njegove ternarne ekstenzije $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ prikazana je na slici 3.16. Toplinska vodljivost obje slitine u sva tri smjera ima klasičan fononski umklap maksimum na temperaturi od oko $T = 35\text{ K}$. Kod $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ prisutna je anizotropija tako da je smjer slaganja b , najvodljiviji smjer i za električnu struju i za toplinu. Anizotropija toplinske vodljivosti u ravnini je manja. Kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ gotovo da i nema anizotropije između smjera slaganja b i (a,c) ravnine, dok su toplinske vodljivosti u ravnini gotovo identične. Bitna razlika između $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ je značajno veća toplinska vodljivost strukturno uređene $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine, tako da je toplinska vodljivost $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ u b smjeru na temperaturi $T = 35\text{ K}$ četiri puta veća nego kod $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$. Ova razlika posljedica je potiskivanja toplinske vodljivosti zbog zamrznutog nereda, tj. kraćeg srednjeg slobodnog puta fonona u $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ u odnosu na $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.



Slika 3.16: (a) Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristala (a) $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i (b) $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ u tri različita smjera a^* , b i c . Na slici (b) prikazan je i elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, procijenjen iz Wiedemann-Franzovog zakona.

Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti može se procijeniti iz Wiedemann-Franzovog zakona. Prisjetimo se da WF-zakon vrijedi u slučaju elastičnog raspršenja elektrona te na temperaturama višim od Debyeve temperature, θ_D . Promotrimo li električnu otpornost $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ (slika 3.13) vidimo da rezidualna otpornost (uzrokovana elastičnim raspršenjem na zamrznutom neredu) ima bitan udio u ukupnoj otpornosti unutar cijelog istraživog temperaturnog područja (omjeri otpornosti na sobnoj tempe-

raturi i rezidualne otpornosti su $\rho_{a^*}^{300\text{ K}} / \rho_{a^*}^{2\text{ K}} = 1.2$, $\rho_b^{300\text{ K}} / \rho_b^{2\text{ K}} = 1.4$ i $\rho_c^{300\text{ K}} / \rho_c^{2\text{ K}} = 1.03$) tako da je procjena elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , pomoću WF zakona pouzdana.



Slika 3.17: Temperaturna ovisnost fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{ph}(T)$, monokristala $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ za tri različita smjera a^* , b i c dobivena oduzimanjem elektronskog doprinosa, $\kappa_{el}(T)$, procijenjenog iz Wiedemann-Franzovog zakona, od ukupne toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$

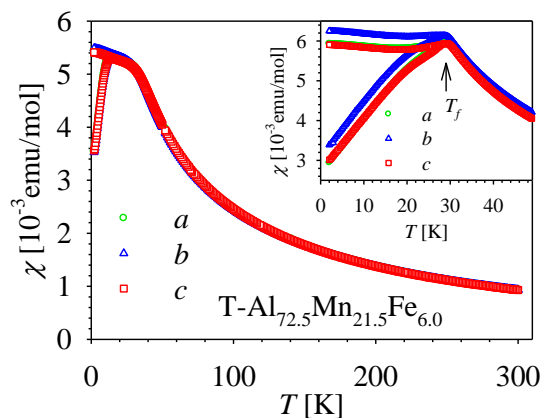
Elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ prikazan je na slici 3.16b te na sobnoj temperaturi iznosi $\kappa_{a^*}^{el}{}_{300\text{ K}} = 2.1\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{el}{}_{300\text{ K}} = 6.3\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{el}{}_{300\text{ K}} = 1.3\text{ W/mK}$, dok je iznos ukupne toplinske vodljivosti na istoj temperaturi $\kappa_{a^*}^{300\text{ K}} = 5.4\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{300\text{ K}} = 9.9\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{300\text{ K}} = 5.1\text{ W/mK}$ tako da su omjeri elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , i ukupne toplinske vodljivosti, κ , jednaki $(\kappa_{a^*}^{el}/\kappa_{a^*})_{300\text{ K}} = 0.39$, $(\kappa_b^{el}/\kappa_b)_{300\text{ K}} = 0.64$ i $(\kappa_c^{el}/\kappa_c)_{300\text{ K}} = 0.25$. Odavde vidimo da su slobodni nosioci naboja bitni iako ne većinski nosioci topline. Ovisnost fononskog doprinosa toplinskoj vodljivosti $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$, za tri različita smjera a^* , b i c , prikazana je na slici 3.17. Anizotropija je i ovdje prisutna iako nije značajna te je najizraženija na temperaturi umklap maksimuma ($T = 35\text{ K}$) dok je na sobnoj temperaturi gotovo zanemariva. No anizotropija je ovdje suprotna nego kod električne vodljivosti, tako da je smjer slaganja b najvodljiviji za električnu struju dok je vođenje topline fononima u tom smjeru najmanje.

Promotrimo sad $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, čija električna otpornost ima snažnu temperaturnu ovisnost (omjeri otpornosti na sobnoj temperaturi i rezidualne otpornosti su $\rho_{a^*}^{300\text{ K}} / \rho_{a^*}^{2\text{ K}} = 22$, $\rho_b^{300\text{ K}} / \rho_b^{2\text{ K}} = 40$ i $\rho_c^{300\text{ K}} / \rho_c^{2\text{ K}} = 41$) što upućuje na to da je dominantno raspršenje elektrona na fononima koje je nelestično te WF zakon ovdje nije primjenjiv. Unatoč tome WF zakon na sobnoj temperaturi nam daje prilično pouzdanu procjenu κ_{el} kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, (iako je Debyeova temperatura, $\theta_D \approx 540\text{ K}$ [50], nešto viša od sobne temperature) tako da je $\kappa_{a^*}^{el}{}_{300\text{ K}} = 2.8\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{el}{}_{300\text{ K}} = 8.3\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{el}{}_{300\text{ K}} = 1.3\text{ W/mK}$. Ukupna toplinska vodljivost na sobnoj temperaturi je $\kappa_{a^*}^{300\text{ K}} = 6.7\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{300\text{ K}} = 12.8\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{300\text{ K}} = 4.7\text{ W/mK}$ te su omjeri elektronskog doprinosa i ukupne toplinske vodljivosti na sobnoj temperaturi jednaki $(\kappa_{a^*}^{el}/\kappa_{a^*})_{300\text{ K}} = 0.42$, $(\kappa_b^{el}/\kappa_b)_{300\text{ K}} = 0.65$ i $(\kappa_c^{el}/\kappa_c)_{300\text{ K}} = 0.28$ što je gotovo jednako vrijednostima dobivenima kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$.

3.4 T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}

A. Magnetska mjerenja

T-AlMn(Fe/Pd) faze se bitno razlikuju od prethodno razmatranih slitina, kod kojih je dominantan dijamagnetizam ili paramagnetizam vodljivih elektrona, jer su one spinska stakla[85] i dominira magnetizam lokaliziranih spinova[86].



Slika 3.18: Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi, $\chi(T)$, T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine u magnetskom polju od $H = 10\text{ kOe}$ orijentiranom duž tri različita kristalna smjera a , b i c . Umetak: $\chi(T)$ u magnetskom polju od $H = 100\text{ Oe}$ orijentiranom duž tri različita smjera a , b i c .

Magnetska susceptibilnost, $\chi(T)$, T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine pri hlađenju u magnetskom polju, kao i bez polja prikazana je slici 3.18. T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} na temperaturi $T_f = 29\text{ K}$ ima magnetski prijelaz u spinsko staklo[58]. Na temperaturama ispod T_f javlja se fc-zfc cijepanje koje je s porastom magnetskog polja potisnuto na niže temperature.

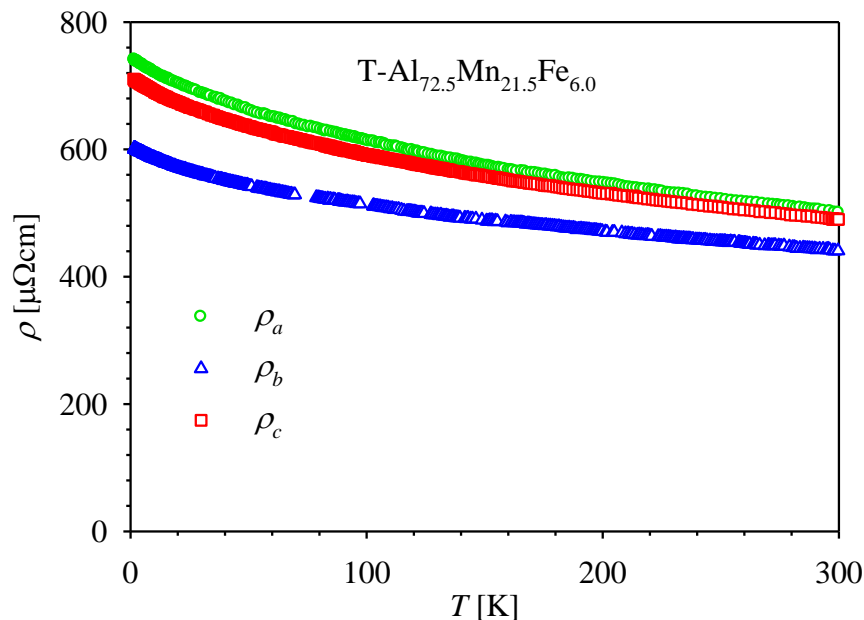
Ispod temperature magnetskog prijelaza, T_f , krivulja magnetizacije, $M(H)$, pokazuje histerezu[58].

Slično ponašanje magnetske susceptibilnosti svojstveno je i polikristalnim T-Al₁₁(Mn,Pd)₄ te T-Al₁₁(Mn,Fe)₄ slitinama[85].

Kao što se vidi sa slike 3.18 anizotropija u susceptibilnosti je zanemariva, a to je u skladu s malom anizotropijom ostalih fizikalnih svojstava, što ćemo vidjeti u slijedećim poglavljima.

B. Električna otpornost

Električna otpornost, $\rho(T)$, T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine prikazana na slici 3.19. Za sva tri smjera temperaturni koeficijent otpornosti je negativan. Otpornost je najmanja duž smjera slaganja ravnina (b -smjer) te na sobnoj temperaturi iznosi $\rho_b^{300\text{ K}} = 441\ \mu\Omega\text{cm}$ dok je vrijednost na $T = 2\ \text{K}$ $\rho_b^{2\text{ K}} = 601\ \mu\Omega\text{cm}$ tako da je porast otpornosti hlađenjem $(\rho_b^{2\text{ K}} - \rho_b^{300\text{ K}}) / \rho_b^{300\text{ K}} = 40\%$. Otpornost u ravnini je veća te iznosi $\rho_a^{300\text{ K}} = 501\ \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_a^{2\text{ K}} = 740\ \mu\Omega\text{cm}$ s porastom od $(\rho_a^{2\text{ K}} - \rho_a^{300\text{ K}}) / \rho_a^{300\text{ K}} = 48\%$ za a smjer i $\rho_c^{300\text{ K}} = 490\ \mu\Omega\text{cm}$ i $\rho_c^{2\text{ K}} = 709\ \mu\Omega\text{cm}$ s porastom od $(\rho_c^{2\text{ K}} - \rho_c^{300\text{ K}}) / \rho_c^{300\text{ K}} = 45\%$ za c smjer.



Slika 3.19: Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} mjerena duž tri međusobno okomita kristalna smjera.

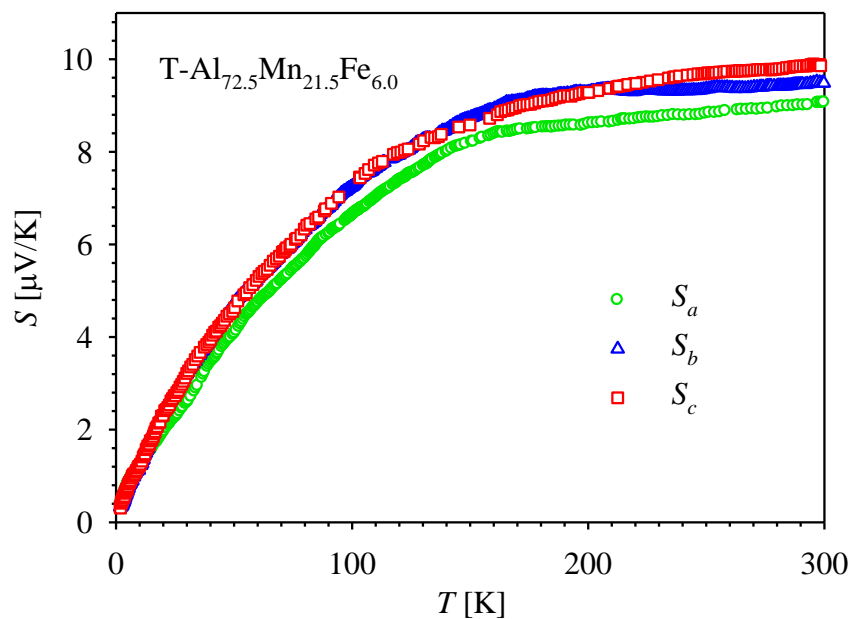
S obzirom da je eksperimentalna pogreška oko 5% (najveći doprinos je zbog pogreške u određivanju geometrije uzoraka), ne može se sa sigurnošću tvrditi da postoji anizotropi-

ja električne otpornosti u ravnini. Anizotropija između električne otpornosti u ravnini i električne otpornosti u smjeru slaganja ravnina iznosi oko 10%.

Spomenimo ovdje i nedavna istraživanja[87] na polikristalima binarne T-Al₇₃Mn₂₇ slitine, polikristalima njene ternarne ekstenzije T-Al₇₃Mn_{27-x}Fe_x (x=2,4) i dekadagonalnom kvazikristalu *d*-Al₇₃Mn₂₁Fe₆. Kod binarne T-Al₇₃Mn₂₇ slitine otpornost je reda veličine 5000 μΩcm na sobnoj temperaturi. Sa zamjenom mangana željezom, otpornost slitine se smanjuje i to za 500-1000 μΩcm po at.% željeza. Otpornost *d*-Al₇₃Mn₂₁Fe₆ na sobnoj temperaturi je 720 μΩcm što je oko 60% više nego kod monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}.

C. Termostruja

Ovisnost termostruje o temperaturi, $S(T)$, T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine prikazana je na slici 3.20. U sva tri smjera (*a*, *b* i *c*), termostruja ima istu temperaturnu ovisnost. Iznos termostruje na sobnoj temperaturi za sva tri smjera je oko 9 μV/K. Anizotropija je minimalna i možemo reći da je unutar eksperimentalne pogreške.



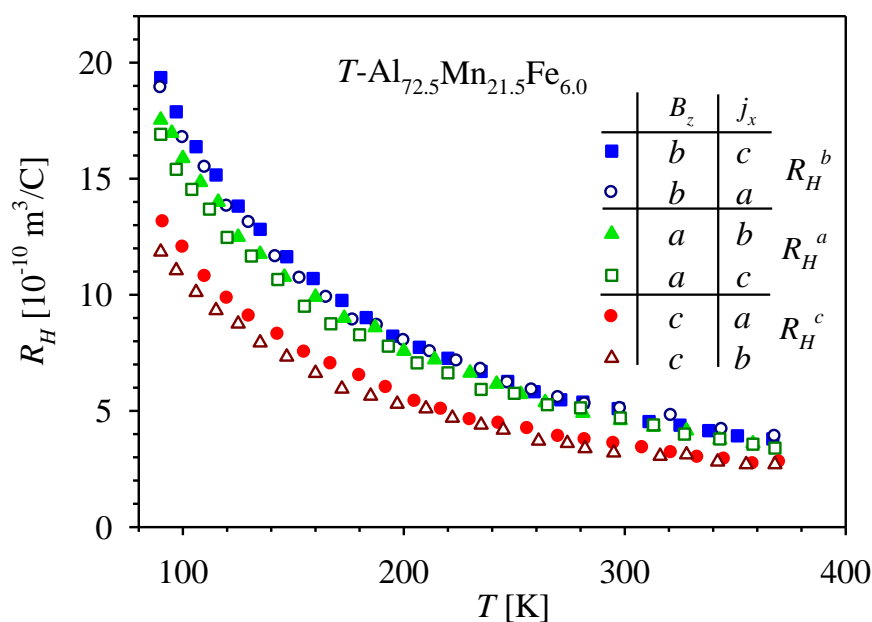
Slika 3.20: Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, Taylorove faze T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} u tri međusobno okomita smjera *a*, *b* i *c*.

Gotovo izotropna termostruja znači da je i anizotropija Fermijeve plohe T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} malena. Pošto je termostruja pozitivna, Fermijevom plohom dominiraju šupljinski dijelovi.

Temperaturno ponašanje termostruje T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slijedi općenito ponašanje termostruje polikristalnih uzoraka T-faze T-Al₇₃Mn_{27-x}Fe_x (x=0,2,4) [74] tako da iznos termostruja raste s porastom udjela željeza u slitini.

D. Hallov koeficijent

Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine za šest različitih kombinacija orijentacije magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x , prikazana je na slici 3.21. $R_H(T)$ krivulje grupirane su u tri skupine od po dvije krivulje s tim da se dvije skupine gotovo preklapaju. Sve krivulje pokazuju porast Hallovog koeficijenta sa sniženjem temperature, te im je temperaturno ponašanje vrlo slično kao i kod magnetske susceptibilnosti, $\chi(T)$, u paramagnetskoj fazi (slika 3.18) što upućuje na to da je anomalni (spontani) magnetski doprinos Hallovom koeficijentu dominantan za razliku od prethodno prikazanih slitina gdje ga uopće nismo uzimali u razmatranje.



Slika 3.21: Ovisnost Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine za različite kombinacije orijentacija magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x .

U magnetskim materijalima općenito, Hallova otpornost, ρ_H , slijedi relaciju[88]:

$$\rho_H = R_0 B + \mu_0 M R_S \quad (3.3)$$

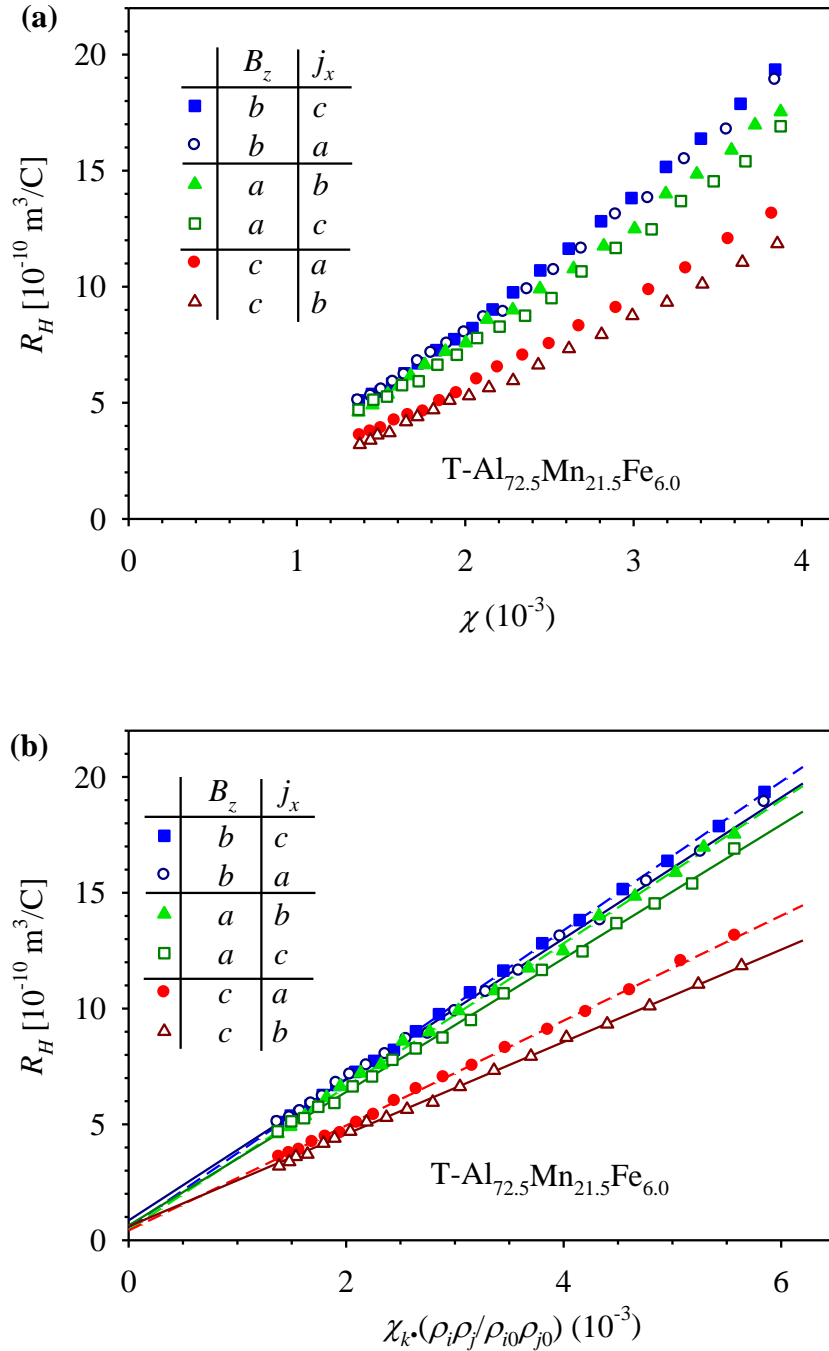
gdje je R_0 normalni Hallov koeficijent koji je posljedica Lorentzove sile na nosioce naboja, a R_S je anomalni (spontani) koeficijent koji je posljedica asimetričnog raspršenja elektrona uzrokovanog vezanjem spina i staze elektrona.

Kod paramagnetskih materijala sa susceptibilnošću dovoljno malenom[74] ($\chi \ll 1$) tako da se demagnetizirajuće polje može zanemariti (što je slučaj kod T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine), Hallov koeficijent za magnetsko polje usmjereno u smjeru k , uz uvođenje anizotropije koeficijenata iz susceptibilnosti, izgleda ovako[88]:

$$R_H^k = R_0^k + \chi_k R_S^k \quad (3.4)$$

Iz relacije (3.4) vidimo da ako R_0 i R_S ne ovise o temperaturi R_H^k (slika 3.21) slijedi Curie-Weissovu temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti, $\chi_k(T)$ (slika 3.18). Kako bi izdvojili normalni i anomalni Hallov koeficijent (R_0^k i R_S^k redom) iz ukupnog R_H^k , na slici (3.22a) prikazujemo ovisnost Hallovog koeficijenta, R_H^k , o magnetskoj susceptibilnosti, χ_k .

Ako R_0^k i R_S^k ne ovise o temperaturi, tada R_0^k dobivamo ekstrapolacijom $R_H^k(\chi_k)$ pravca na vrijednost $\chi_k = 0$, a R_S^k iz nagiba $R_H^k(\chi_k)$ pravca. $R_H^k(\chi_k)$ krivulje (slika 3.22a) pokazuju naizgled linearno ponašanje, no pažljivijom analizom može se utvrditi malo odstupanje od linearnosti, što znači da jedan ili oba koeficijenta R_0^k i R_S^k ovise o temperaturi. R_0^k bi značajno ovisio o temperaturi u slučaju da su relaksacijska vremena elektrona i šupljina anizotropna, te da također imaju značajnu temperaturnu ovisnost, no u tom slučaju i električna otpornost bi trebala pokazivati jaču temperaturnu ovisnost. Kod mjerenih monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} promjena električne otpornosti između 90 K i 300 K je oko 20%, dok Hallov koeficijent u tom temperaturnom području ima puno veću promjenu s temperaturom tako da s padom temperature od 300 do 90 K, R_H naraste oko 3.5 puta. Stoga smo zanemarili temperaturnu ovisnost R_0^k te odstupanje od linearnosti $R_H^k(\chi_k)$ krivulje pripisali temperaturnoj ovisnosti R_S^k . U metalnim sistemima s velikom električnom otpornošću, dominantan doprinos anomalnom Hallovom koeficijentu dolazi od skoka u stranu[89] (*engl.* side jump), efekta koji prilikom raspršenja elektrona uslijed međudjelovanja spina i staze elektrona ima za rezultat bočni pomak elektrona. Navedeni mehanizam ima za posljedicu kvadratnu ovisnost anomalnog Hallovog koeficijenta o električnoj otpornosti, $R_S(T) \sim \rho(T)^2$, a temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, rezultira temperaturnom ovisnošću anomalnog Hallovog koeficijenta, $R_S(T)$ [90].



Slika 3.22: (a) Ovisnost Hallovo koeficijenta, R_H^k , monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitine za različite kombinacije magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x , o magnetskoj susceptibilnosti, χ_k , (b) Hallov koeficijent, R_H^k , kao funkcija $\chi_k(\rho_i \rho_j / \rho_{i0} \rho_{j0})$, gdje i i j označavaju dva međusobno okomita kristalna smjera koji su okomiti na smjer magnetskog polja k , a ρ_{i0} je vrijednost električne otpornosti na sobnoj temperaturi.

Za anizotropne materijale, ρ^2 se zamijeni s $\rho_i \rho_j$, gdje su i i j međusobno okomiti kristalni smjerovi koji su okomiti na smjer magnetskog polja k . Uz normalizaciju otpornosti na vrijednosti na sobnoj temperaturi ($\rho_{i0} \rho_{j0}$) relaciju (3.4) možemo pisati:

$$R_H^k = R_0^k + R_{S,295\text{ K}}^k \cdot \chi_k \cdot (\rho_i \rho_j / \rho_{i0} \rho_{j0}) \quad (3.5)$$

gdje je $R_{S,295\text{ K}}^k$ vrijednost anomalnog Hallovog koeficijenta na temperaturi od $T = 295$ K. Na slici 3.22b gdje je prikazan R_H^k kao funkcija $\chi^k(\rho_i \rho_j / \rho_{i0} \rho_{j0})$ bolje je definirana linearnost i vrijednosti R_0^k i $R_{S,295\text{ K}}^k$ dobivene na temelju te prilagodbe su prikazane u tablici 3.1.

Smjer magnetskog polja (B_z)	Smjer električne struje (j_x)	R_0 [$10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$]	$R_{S,295\text{ K}}$ [$10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$]
a	b	0.6	3.0
	c	0.8	2.8
b	a	0.8	3.0
	c	0.6	3.2
c	a	0.5	2.2
	b	0.7	1.9

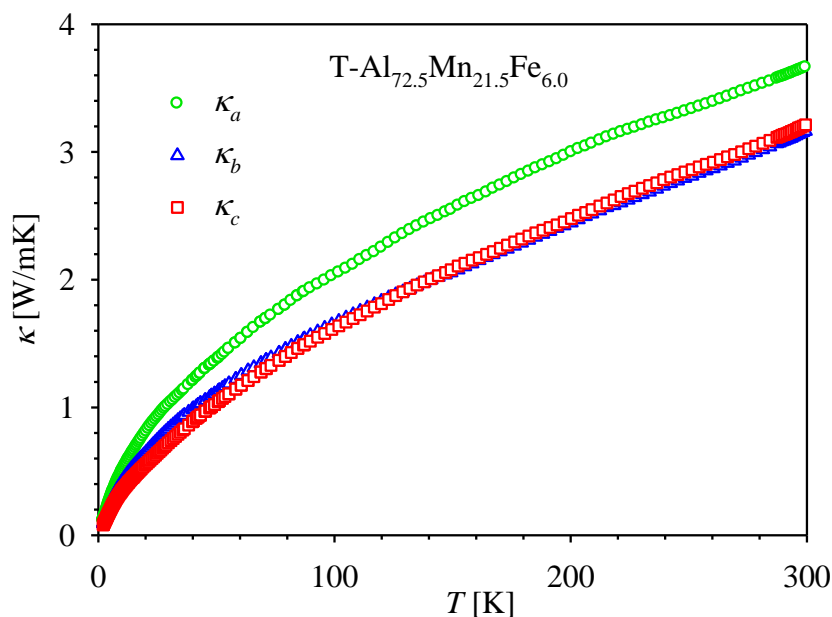
Tablica 3.1: Normalni Hallov koeficijent, R_0 , i anomalni Hallov koeficijent na sobnoj temperaturi (295 K), $R_{S,295\text{ K}}$, monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} za različite orijentacije magnetskog polja, B_z , i električne struje, j_x . Vrijednosti u tablici dobivene su na osnovu rezultata prikazanih na slici 3.22b.

Pozitivan predznak normalnog Hallovog koeficijenta, R_0 , znači da su šupljine većinski nosioci naboja što je u skladu s pozitivnim predznakom termostruje. Red veličine normalnog Hallovog koeficijenta, R_0 , uz pretpostavku jednog tipa nosioca naboja daje nam gustoću nosioca naboja reda veličine 10^{23} cm^{-23} , što je vrijednost karakteristična za metale. Anomalni Hallov koeficijent, $R_{S,295\text{ K}}^k$, najveći je u slučaju orijentacije magnetskog polja, B_z , u b smjeru ($R_{S,295\text{ K}}^b = 3.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$), gdje je umnožak $\rho_a \rho_c$ najveći, što ide u prilog pretpostavke da anizotropija otpornosti uzrokuje anizotropiju anomalnog Hallovog koeficijenta. Vrijednosti anomalnog Hallovog koeficijenta navedene u tablici 3.1 slične su onima za T-Al₈₀Mn₂₀, T-Al₇₈Mn₂₂ i T-Al₇₃Mn₂₇ faze gdje R_S iznosi $(3.2, 4.8 \text{ i } 3.5) \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$ redom [87, 91]. Za usporedbu navedimo da amorfne feromagnetske slitine s otpornošću od $150 \mu\Omega\text{cm}$ imaju anomalni Hallov koeficijent reda veličine $10^{-8} \text{ m}^3/\text{C}$ [90], dok ikozaedarski kvazikristal Al_{70.4}Pd_{20.8}Mn_{8.8} s iznosom otpornosti na sobnoj temperaturi od $\rho_{300\text{ K}} \approx 4000 \mu\Omega\text{cm}$ ima anomalni Hallov koeficijent $R_S = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{C}$ [92].

E. Toplinska vodljivost

Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} duž tri različita smjera a , b i c prikazana je na slici 3.23a. Temperaturna ovisnost je kvalitativno jednaka u sva tri kristalna smjera s malim razlikama u apsolutnom iznosu (vrijednosti na sobnoj temperaturi su $\kappa_a^{300\text{ K}} = 3.7\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{300\text{ K}} = 3.2\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{300\text{ K}} = 3.2\text{ W/mK}$ tako da je odstupanje od izotropnosti do 15%) što se može pripisati eksperimentalnoj pogrešci.

Zbog specifične temperaturne ovisnosti električne otpornosti, nije jasno koji su dominantni procesi raspršenja elektrona (je li to na intrinzičnom neredu prisutnom u rešeci, na fononima ili možda na magnetskim ionima) te se ne može utvrditi valjanost Wiedemann-Franzovog zakona za procjenu elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti.



Slika 3.23: (b) Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, monokristala T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} mjerena duž tri različita kristalna smjera a , b i c .

Na sobnoj temperaturi bi WF zakon ipak trebao dati dobru procjenu elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, κ_{el} , te on za pojedine smjerove iznosi: $\kappa_a^{el}{}_{300\text{ K}} = 1.5\text{ W/mK}$, $\kappa_b^{el}{}_{300\text{ K}} = 1.6\text{ W/mK}$ i $\kappa_c^{el}{}_{300\text{ K}} = 1.5\text{ W/mK}$. Iz ove procjene slijedi da je omjer elektronskog doprinosa, κ_{el} , i ukupne toplinske vodljivosti, κ , na sobnoj temperaturi jednak $(\kappa_a^{el}/\kappa_a^*)_{300\text{ K}} = 0.41$, $(\kappa_b^{el}/\kappa_b^*)_{300\text{ K}} = 0.50$ i $(\kappa_c^{el}/\kappa_c^*)_{300\text{ K}} = 0.47$, tako da na 300 K elektroni prenose otprilike podjednako topline kao i fononi.

U tablici 3.2 su pregledno prikazani rezultati otpornosti, termostruje i toplinske vodljivosti za sva tri smjera proučavanih aproksimantna dekadagonalnih kvazikristala. Za usporedbu prikazani su i rezultati za dekadagonalni aproksimant $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ (s 6 ravnina duž smjera slaganja) i monokristal dekadagonalnog kvazikristala $d\text{-Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{20}$ (s dvije ravnine duž smjera slaganja).

slitina	kristalografski smjer	$\rho_{300\text{K}}$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	$\rho_{2\text{K}}$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	$S_{300\text{K}}$ ($\mu\text{V/K}$)	$\kappa_{300\text{K}}$ (W/mK)
Y-Al-Co-Ni	a^*	81	34	-20.3	12.5
	b	25	10	-2.2	46.3
	c	60	29	-6.0	17.4
o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$	a	69	47	18.6	12.5
	b	180	129	-17.1	6.1
	c	169	113	-2.9	6.2
m- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	a^*	11	268	-20	6.6
	b	2.5	88	-8	12.8
	c	14	576	-21	4.7
m- $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$	a^*	286	344	-25	5.4
	b	81	116	-11	9.7
	c	548	563	-32	5.1
T- $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$	a	501	740	~9	3.2
	b	441	601	~9	3.7
	c	490	709	~9	3.2
$\text{Al}_{80}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_5$ [44]	a	407	403	-0.25	4.9
	b	371	365	-1.3	4.9
	c	297	288	-0.6	4.9
$d\text{-Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}$	[00001]	41	32	1.8	23
	[01000]	270	264	3.5	5.1
	[10 $\bar{1}$ 00]	288	282	3.5	4.9

Tablica 3.2: Električna otpornost, termostruja i toplinska vodljivost monokristala Y-Al-Co-Ni, o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, m- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, m- $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ i T-Al-Mn-Fe te za usporedbu $\text{Al}_4(\text{CrFe})$ slitina mjereni duž tri različita kristalografska smjera a ([001]), b ([010]) i c ([100]). Podaci za transportne koeficijente duž smjera slaganja ravnina su podebljani. Prikazani su i rezultati za dekadagonalni $d\text{-Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{20}$.

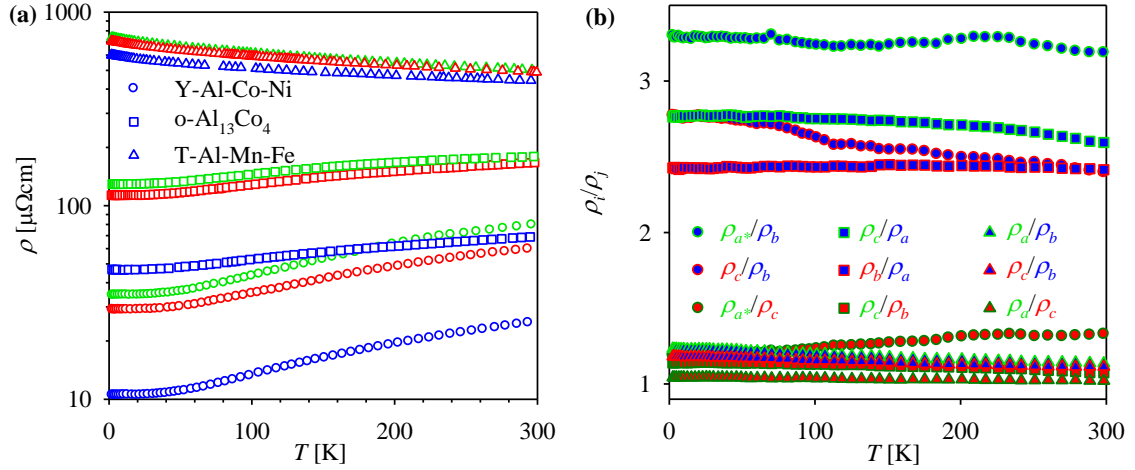
4 Diskusija

4.1 Anizotropija transportnih svojstava $Al_{13}TM_4$ i $Al_{11}TM_4$ aproksimanata

U ovom radu ispitivali smo povezanost anizotropije transportnih svojstava sa strukturnim osobinama aproksimanata dekagonalnih kvazikristala. Već je prije uočeno da je stupanj anizotropije fizikalnih svojstava dekagonalnih kvazikristala povezan sa strukturnim osobinama pojedine faze. Pokazalo se da iznos anizotropije između kvazikristalne ravnine i smjera slaganja kvazikristalnih ravnina ovisi o duljini periodičnosti duž smjera slaganja [93, 94]. Kvazikristali u kojima se duž periodičnog smjera unutar jedne periodične jedinice s duljinom periodičnosti od oko 0.4 nm pojavljuju samo dvije kvazikristalne ravnine su najanizotropniji. Primjer takvih kvazikristala su d -Al-Ni-Co i d -Al-Cu-Co kod kojih je omjer otpornosti u kvaziperiodičnoj ravnini i otpornosti u periodičnom smjeru na sobnoj temperaturi $\rho_Q/\rho_P \approx 6-10$ [33, 35, 95]. Ostali dekagonalni kvazikristali sadrže više kvazikristalnih ravnina duž periodičnog smjera unutar jedne periodične jedinice te je kod njih i anizotropija manja. Kod d -Al-Co, d -Al-Ni, d -Al-Si-Cu-Co unutar jedne periodične jedinice duljine 0.8 nm duž periodičnog smjera su četiri kvaziperiodične ravnine te je na sobnoj temperaturi omjer $\rho_Q/\rho_P \approx 2-4$ [34]. Kod d -Al-Mn, d -Al-Cr i d -Al-Mn-Pd faza je šest kvaziperiodičnih ravnina unutar jedne periodične jedinice duljine 1.2 nm duž periodičnog smjera te anizotropija iznosi $\rho_Q/\rho_P \approx 1.2-1.4$. Kod d -Al-Pd i d -Al-Cu-Fe dekagonalnih faza s osam kvaziperiodičnih ravnina unutar jedne periodične jedinice duljine 1.6 nm duž periodičnog smjera anizotropija gotovo da i ne postoji.

Pogledajmo sad kakva je situacija kod monokristala aproksimanata dekagonalnih kvazikristala. Za usporedbu promotrimo transportna svojstva monoklinskog Y-Al-Ni-Co koji duž b smjera periodičnosti 0.4 nm sadrži dvije pseudodekagonalne ravnine, ortorompskog o- $Al_{13}Co_4$ koji duž a smjera periodičnosti 0.8 nm sadrži 4 pseudodekagonalne ravnine te ortorompske T-Al-Mn-Fe koja duž b smjera periodičnosti 1.25 nm sadrži šest ravnina pseudodekagonalne simetrije. Temperaturna ovisnost otpornosti, $\rho(T)$, tri navedena aproksimanta prikazana je na slici 4.1a gdje vidimo da iznos otpornosti raste s brojem ravnina. Kod Y-Al-Co-Ni (2 ravnine) u smjeru slaganja otpornost na sobnoj temperaturi je $\rho_b^{300\text{ K}} = 25 \mu\Omega\text{cm}$ dok je srednja vrijednost otpornosti u ravnini $\rho_R^{300\text{ K}} \approx 70 \mu\Omega\text{cm}$ tako da je anizotropija otpornosti oko 3 (slika 4.1b). Za slučaj o- $Al_{13}Co_4$ (4

ravnine) otpornost u smjeru slaganja ravnina je $\rho_a^{300\text{ K}} = 69 \mu\Omega\text{cm}$, a otpornost u ravnini je $\rho_R^{300\text{ K}} \approx 175 \mu\Omega\text{cm}$ te je anizotropija oko 2.5. Kod T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} je otpornost u smjeru slaganja ravnina $\rho_b^{300\text{ K}} = 440 \mu\Omega\text{cm}$, dok je otpornost u ravnini $\rho_R^{300\text{ K}} \approx 500 \mu\Omega\text{cm}$ tako da je anizotropija 1.14 te je otpornost gotovo izotropna.



Slika 4.1: (a) Temperaturna ovisnost otpornosti, $\rho(T)$, kod tri aproksimanta dekadagonalnih kvazikristala (Y-Al-Co-Ni (○), o-Al₁₃Co₄ (□) i T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} (Δ)) s različitim brojem pseudo-dekadagonalnih ravnina (2, 4 i 6) duž smjera slaganja ravnina. Plavom bojom je označen najvodljiviji smjer kod sva tri uzorka, dok su ostala dva smjera označeni zelenom i crvenom bojom kao i na slikama 3.2, 3.7 i 3.19. (b) Temperaturna ovisnost anizotropije otpornosti $\rho_i(T)/\rho_j(T)$ istih slitina.

Ova tri primjera potvrđuju empirijsko pravilo uočeno kod dekadagonalnih kvazikristala da anizotropija pada kako broj ravnina duž smjera slaganja raste. U ovu sliku se m-Al₁₃Fe₄ i njegova ternarna ekstenzija uklapaju samo djelomično jer je kod njih anizotropija otpornosti između smjerova u ravnini usporediva s anizotropijom između ravnine i smjera slaganja.

Promotrimo sada električne otpornosti proučavanih aproksimata dekadagonalnih kvazikristala u okviru formalizma Boltzmannove transportne jednadžbe koja glasi:

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{difuzije}} + \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{polja}} + \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{raspršenja}} \quad (4.1)$$

gdje je $f=f(\mathbf{r},\mathbf{k})$ stacionarna funkcija raspodjele (u našem slučaju) elektrona u metalu koja se u prisustvu vanjskih polja i/ili temperaturnog gradijenta razlikuje od Fermi-Diracove funkcije raspodjele $f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}, T)$. Ukoliko je na sistem primijenjeno samo vanjsko električno polje \mathbf{E} (dio od difuzije se zanemari), a stacionarna funkcija raspodjele f se ne

razlikuje jako od f_0 (članovi višeg reda u $\phi = f - f_0$ se zanemare) Boltzmannova transportna jednačina (4.1) postaje [84, 96]:

$$-\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{raspršenja}} = \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) \mathbf{v}_k \cdot (-e) \mathbf{E} \quad (4.2)$$

gdje je ε energija a \mathbf{v}_k brzina. U aproksimaciji vremena raspršenja, τ , (*engl.* relaxation time approximation) gornju relaciju možemo pisati kao:

$$\frac{\phi(\mathbf{k})}{\tau} = \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) \mathbf{v}_k \cdot (-e) \mathbf{E} \quad (4.3)$$

Gustoća električne struje u metalu dana je relacijom:

$$\mathbf{j} = \frac{(-e)}{4\pi^3} \iiint \mathbf{v}_k f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (4.4)$$

što uz $\iiint \mathbf{v}_k f_0(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 0$ prelazi u:

$$\mathbf{j} = \frac{(-e)}{4\pi^3} \iiint \mathbf{v}_k \phi(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (4.5)$$

Uvrštavanjem relacije (4.3) u (4.5) te prelaskom sa integrala po valnom vektoru, \mathbf{k} , na integral po energiji, E , i Fermijevoj površini za gustoću struje dobivamo izraz:

$$\mathbf{j} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{\tau \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k dS_F}{v_{k_\perp}} \mathbf{E} \quad (4.6)$$

gdje je v_{k_\perp} komponenta brzine elektrona okomito na Fermijevu površinu, tako da je električna vodljivost dana relacijom:

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{\tau v_i v_j dS_F}{v_{k_\perp}} \quad (4.7)$$

što se u slučaju izotropnog metala svodi na

$$\sigma = \frac{e^2 \tau v_F S_F}{12\pi^3 \hbar} \quad (4.8)$$

gdje je S_F veličina Fermijeve površine. U aproksimaciji slobodnog elektronskog plina relacija (4.8) daje dobro poznatu Drudeovu formulu

$$\sigma = \frac{\tau n e^2}{m} \quad (4.9)$$

Relacija (4.8) od velike je koristi za razumijevanje transportnih svojstava velikog broja materijala za koje nismo u mogućnosti primijeniti punu relaciju (4.7)

Kako bi se lakše shvatio elektronski transport u neuređenim metalnim sistemima visoke otpornosti, Mott je uveo g parametar definiran kao $g = N(E_F)/N(E_F)^{free}$ gdje je $N(E_F)$ gustoća stanja na Fermijevom nivou E_F , a $N(E_F)^{free}$ je gustoća stanja slobodnog elektronskog plina na Fermijevom nivou. Slučaj gdje je $g < 1$ odgovara situaciji kad se E_F nalazi u pseudoprocjepu u gustoći stanja. Relaciju (4.8) Mott je napisao u obliku:

$$\sigma = \frac{g^2 S_F^{free} e^2 a}{12\pi^3 \hbar} \quad (4.10)$$

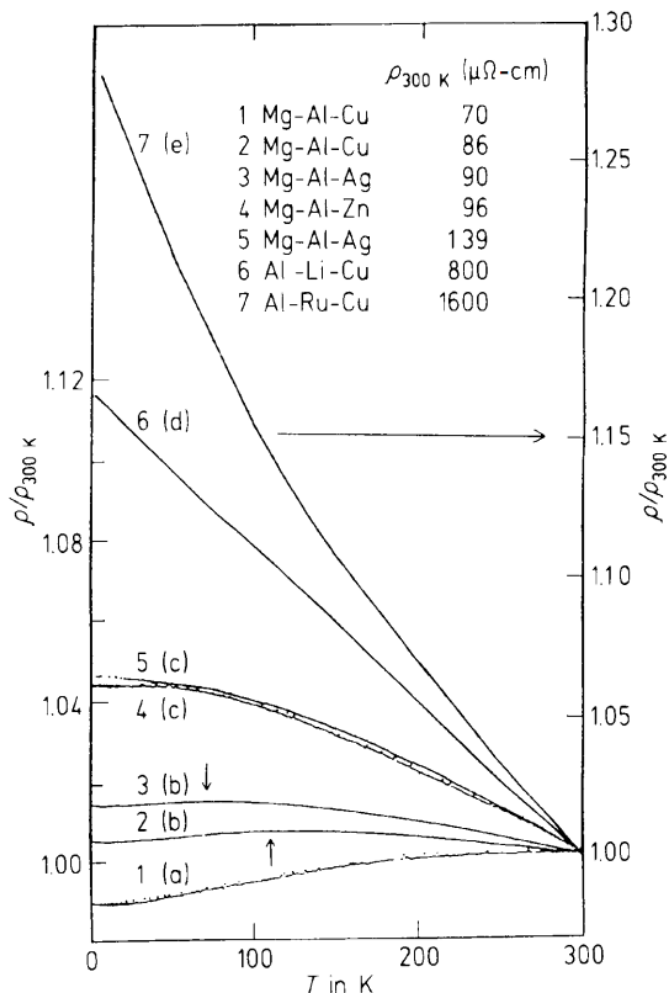
gdje je a međuatomska udaljenost, a S_F^{free} veličina Fermijeve površine slobodnog elektronskog plina. Mott je ovdje srednji slobodni put elektrona $\Lambda_F = \tau v_F$ iz relacije (4.8) zamijenio međuatomskom udaljenošću, pošto je kod neuređenih (amorfni) metala srednji slobodni put elektrona na Fermijevom nivou reda veličine međuatomskih udaljenosti, te na vodljivost utječe samo elektronska struktura kroz g - faktor. No kod kvazikristala i aproksimanata to se ne može napraviti, pošto su ovdje elektroni u koherentnijem potencijalu te je $\Lambda_F > a$, stoga relaciju (4.10) treba pisati:

$$\sigma = \frac{g^2 S_F^{free} e^2 \Lambda_F}{12\pi^3 \hbar} \quad (4.11)$$

Iz relacije (4.11) slijedi da na električnu vodljivost utječu dva faktora: g – tj. gustoća stanja na Fermijevom nivou (broj elektrona raspoloživih za transport) i Λ_F – srednji slobodni put elektrona. Kod regularnih metala s velikom gustoćom elektrona na Fermijevom nivou električnom vodljivošću dominira utjecaj srednjeg slobodnog puta, Λ_F . On se s temperaturom smanjuje te dovodi do velikog porasta njihove električne otpornosti. Kad je srednji slobodni put usporediv s međuatomskom udaljenošću te se više ne može puno smanjivati, tada temperaturna ovisnost električne otpornosti postaje mala.

Zbog kompleksnosti strukture u kojoj je osim zamrznutog nereda prisutan i intrinzični strukturni (djelomična okupiranost pojedinih atomskih položaja) i kemijski (mješovita okupiranost) nered kod aproksimanata dekadagonalnih kvazikristala srednji slobodni put je često usporediv s međuatomskim udaljenostima. Zbog toga, kao i pojave pseudoproc-

jepa u gustoći stanja na Fermijevom nivou, efekti srednjeg slobodnog puta i gustoće stanja često imaju podjednak utjecaj na njihovu električnu otpornost.



Slika 4.2: Temperaturna ovisnost otpornosti različitih kvazikristala[97].

Bez obzira na složenost i međusobno ispreplitanje gore navedenih efekata, iznos električne otpornosti i njena temperaturna ovisnost pokazuju određenu korelaciju koju ćemo ilustrirati na primjeru otpornosti kvazikristala. Prema temperaturnoj ovisnosti električne otpornosti kvazikristala, Mizutani[96] je kvazikristale klasificirao u pet ρ - T tipova kao što je prikazano na slici 4.2.

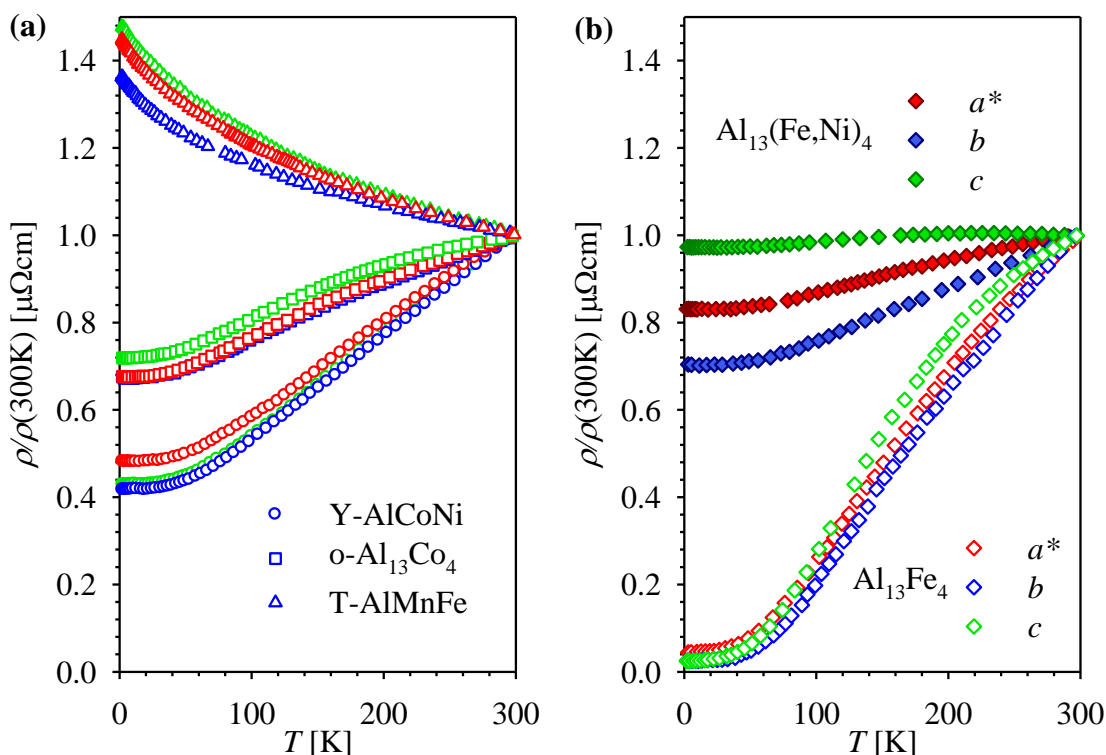
Kod ρ - T tipova (a) do (c), sistematska promjena otpornosti je posljedica skraćivanja srednjeg slobodnog puta na vrijednost međuatomskih udaljenosti, te se mogu opisati Boltzmannovom transportnom jednačom. Važno je napomenuti da je vrijednost otpornosti Al-Mg-Zn kvazikristala $150\ \mu\Omega\text{cm}$, te da se može opisati ρ - T tipom (c) unatoč

tome što na Fermijevom nivou ima pseudoprocjep[66]. ρ - T tip (e) pojavljuje se kod kvazikristala visoke električne otpornosti ($10^4 - 10^5 \mu\Omega\text{cm}$) kao što su Al-Pd-Mn i Al-Cu-Ru kod kojih efekt slabe lokalizacije (koji je detaljnije prikazan u nastavku teze) povezan s elektron-elektron interakcijom dominira električnim transportom.

Kod većine aproksimanata električna otpornost je ρ - T tipa (a) ukazujući da elektronskim transportom dominira Boltzmannov transportni mehanizam, te da nema slabe lokalizacije elektrona. Moguće je i da električna otpornost aproksimanata bude reda veličine $10^3 \mu\Omega\text{cm}$ te da efekt slabe lokalizacije još uvijek bude zanemariv, što je slučaj kad je g -parametar malen te daje tako velik iznos električne otpornosti dok je srednji slobodni put još uvijek veći od međuatomskih udaljenosti.

Na slici 4.3a prikazana je temperaturna ovisnost električne otpornosti Y-Al-Co-Ni, o-Al₁₃Co₄ i T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} normalizirana na sobnoj temperaturi, $\rho(T)/\rho(300 \text{ K})$. Kod Y-Al-Co-Ni i o-Al₁₃Co₄ otpornost je ρ - T tipa (a) te efekt srednjeg slobodnog puta dominira. Ovdje anizotropija temperaturne ovisnosti otpornosti nije toliko izražena. Na prvi pogled bi se moglo zaključiti da se srednji slobodni put skraćuje s povećanjem broja pseudodekagonalnih ravnina. No pogledamo li m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ (slika 4.3b) vidimo da srednji slobodni put mnogo jače ovisi o strukturnom i kemijskom neredu prisutnom u materijalu. Kod m-Al₁₃Fe₄ koji kao i o-Al₁₃Co₄ ima 4 pseudodekagonalne ravnine duž smjera slaganja srednji slobodni put je dulji nego kod Y-Al-Co-Ni koji ima 2 pseudodekagonalne ravnine duž smjera slaganja. Kod m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ uvođenjem nereda pomoću supstitucije 2% željeza niklom, je uvelo anizotropiju u normaliziranu temperaturnu ovisnost električne otpornosti što nije slučaj kod ostalih proučavanih materijala.

Na slici 4.3b sve krivulje su ρ - T tipa (a) osim u slučaju c smjera m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ koja je tipa (b) pošto na temperaturi 220 K ima maksimum u otpornosti. Uočimo još i da sve krivulje na slikama 4.3 imaju puno veću temperaturnu ovisnost nego li je to slučaj kod kvazikristala (slika 4.2), te da su iznosi otpornosti kod o-Al₁₃Co₄, m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ koji su ρ - T tipa (a) veći nego je to slučaj kod istog tipa krivulja kvazikristala. Nasuprot tome T-Al-Mn-Fe bi bio ρ - T tipa (e), no sa izraženijom temperaturnom ovisnošću a manjim iznosom električne otpornosti nego kod kvazikristala (slika 4.2).

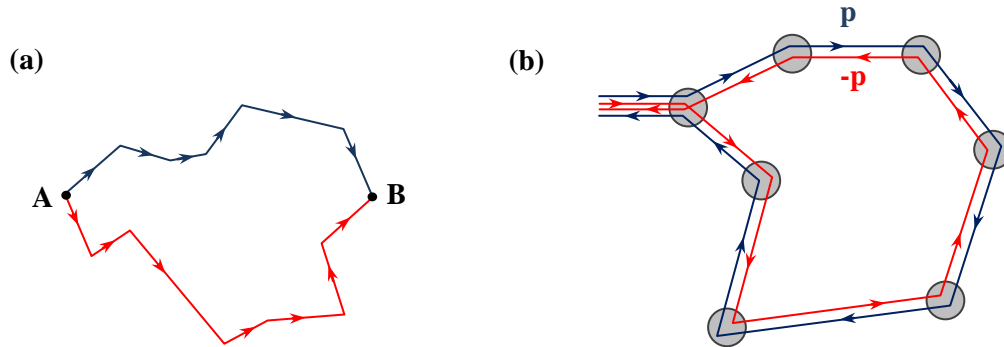


Slika 4.3: Normalizirana temperaturna ovisnost otpornosti, $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$, kod (a) tri aproksimanta dekahonalnih kvazikristala (Y-Al-Co-Ni, o-Al₁₃Co₄ i T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}) s različitim brojem pseudodekahonalnih ravnina (2, 4 i 6) duž smjera slaganja ravnina, te (b) m-Al₁₃Fe₄ i njegove ternarne ekstenzije m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ koji imaju 4 pseudodekahonalne ravnine duž smjera slaganja. Na obje slike plavom bojom je označena električna otpornost u smjeru slaganja ravnina dok su crvenom i zelenom bojom označene otpornosti u ravnini s tim da je zelenom bojom označen smjer s najvećim iznosom otpornosti.

Slaba lokalizacija

U jako neuređenim sistemima do izražaja dolazi valna priroda elektrona kroz efekte kvantne interferencije od kojih je jedan i slaba lokalizacija. Slabu lokalizaciju možemo lako razumjeti ako promatramo dvije tipične putanje elektrona između točaka **A** i **B** u neuređenom materijalu prikazane na slici 4.4a. Putanja se sastoji od serije ravnih linija kojima se elektron giba između dva sudara. Ako su sudari elastični, faza elektrona je na kraju dobro definirana. Međutim, postoji mnogo različitih putanja elektrona između točaka **A** i **B**, koje su različite duljine, te su među njima različite fazne razlike. Interferencijom svih tih mogućih putanja gubi se informacija o fazi (usrednji se na nulu) te nema kvantnomehaničkih efekata, tj. otpornost ne odstupa od Drudeovog modela. Naprotiv toga promotrimo zatvorenu petlju na slici 4.4b kojom se elektron može gibati u suprotnim smjerovima. Ovdje efekt interferencije postaje značajan, jer obje skicirane putanje imaju istu fazu kad se vrate u točku **C** te je interferencija konstruktivna što pos-

pješuje raspršenje unazad (*engl.* backscattering) i daje dodatni doprinos električnoj otpornosti. Crvenu putanju na slici 4.4b možemo promatrati kao vremensku inverziju plave putanje, tako da je efekt slabe lokalizacije posljedica simetrije sistema na vremensku inverziju. Slabo magnetsko polje okomito na petlju narušava simetriju vremenske inverzije te potiskuje slabu lokalizaciju što se očituje kao negativan magnetootpor.



Slika 4.4: (a) Dvije tipične putanje elektrona između točaka A i B. (b) Par zatvorenih putanja koji doprinosi efektu slabe lokalizacije.

Neelastično raspršenje elektrona (npr. na fononima) uzrokuje gubitak fazne koherencije između dviju krivulja na slici 4.4b te se efekt slabe lokalizacije gubi. Stoga se ovaj efekt s porastom temperature gubi, a električna otpornost pada.

Osim ovog direktnog utjecaja kvantne interferencije na otpornost, slaba lokalizacija djeluje i preko elektron-elektron interakcije. U *klasičnim* metalima je jednoelektronska aproksimacija dovoljno dobra jer je u njima uslijed velike mobilnosti elektrona Coulombsko međudjelovanje zasjenjeno. Uslijed pojave slabe lokalizacije, efekt zasjenjenja je oslabljen te je Coulombska interakcija među elektronima snažnija. U trodimenzionalnim sistemima elektron-elektron interakcija prevladava na niskim temperaturama ($T < 20$ K) i ima za posljedicu sljedeću ovisnost električne vodljivosti i Hallovog koeficijenta o temperaturi[98]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 (1 + \alpha \sqrt{T}) \quad (T \leq 20K) \quad (4.12)$$

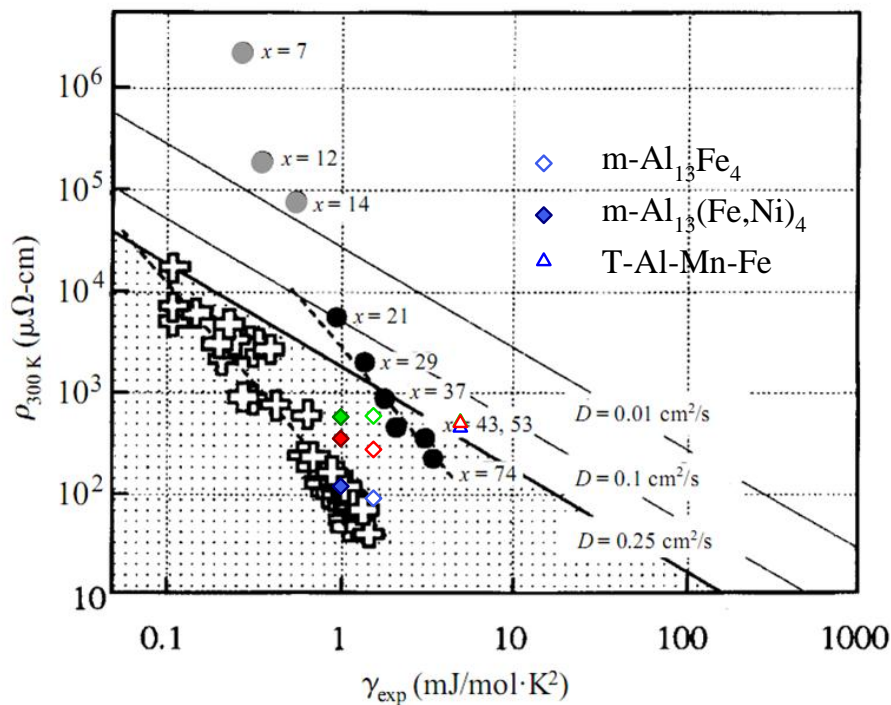
$$R_H(T) = R_H(0)(1 + \beta \sqrt{T}) \quad (T \leq 20K) \quad (4.13)$$

gdje vrijedi $\beta = 2\mu$ [98, 99].

Na višim temperaturama ($T > 30$) električna vodljivost je proporcionalna temperaturi $\sigma \sim T$, dok je Hallov koeficijent temperaturno neovisan[99].

Dakle temperaturna ovisnost $\rho-T$ tipa (d) i (e) posljedica je kvantne interferencije preko efekta slabe lokalizacije i na nižim temperature s njom povezanog elektron-elektron međudjelovanja[96].

Kod kvazikristala i aproksimanata $\rho - T$ tipa (d) i (e) kod kojih je nastupila slaba lokalizacija uslijed toga što je srednji slobodni put reda veličine međuatomskih udaljenosti, za električnu otpornost je eksperimentalno potvrđeno (slika 4.5) da vrijedi relacija (4.10).



Slika 4.5: Ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, na 300 K o γ_{exp} na log-log skali kod kvazikristala i njihovih aproksimanata (\oplus) i amorfni $V_x\text{Si}_{100-x}$ slitina (\bullet - metalnih i \circ - izolatorskih). Osjenčano područje označava metalni režim (Difuzivnost je veća od $D > 0.25\text{cm}^2/\text{s}$). Na slici su prikazani i podaci za monokristale $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ i T-Al-Mn-Fe . Plavom bojom je označena električna otpornost u smjeru slaganja atomskih slojeva, dok su zelenom i crvenom označene otpornosti u ravnini kao i na prethodnim slikama.

Za ocjenu g faktora mogu se koristiti rezultati mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta. Član linearan u temperaturi u specifičnom toplinskom kapacitetu bi prema teoriji slobodnog elektronskog plina trebao biti elektronskog porijekla te je oblika[84]:

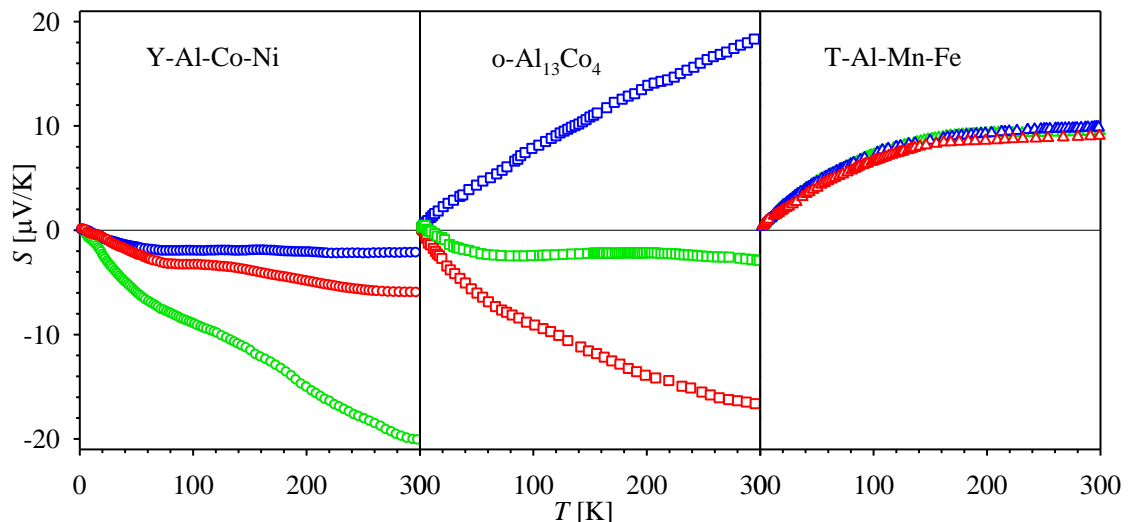
$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) T = \gamma T \quad (4.14)$$

Za iznos električne otpornosti uzeta je vrijednost na sobnoj temperaturi pošto je nisko-temperaturna električna otpornost pod utjecajem efekata kvantne interferencije što nije

uzeto u obzir u relaciji (4.10), a iznos na sobnoj temperaturi se ne razlikuje značajno od rezidualne otpornosti jer je temperaturni koeficijent malen. Podaci za kvazikristale i njihove aproksimante svi leže na Mottovoj liniji nagiba -2 u log-log skali što potvrđuje relaciju (4.10). Na slici 4.5 prikazani su i podaci za ovdje istraživane monokristale $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ [50] i $T\text{-Al-Mn-Fe}$ [100]. Kod prve dvije slitine ne očekujemo dobro slaganje, pošto su one $\rho\text{-}T$ tipa (a), te je iznos njihove električne otpornost velikim dijelom određen duljinom srednjeg slobodnog puta, tako da ne možemo koristiti relaciju (4.10). No srednji slobodni put na sobnoj temperaturi ima vrijednost blisku međuatomskim udaljenostima što se vidi iz saturacije električne otpornosti na sobnoj temperaturi. Kod $T\text{-Al-Mn-Fe}$ je situacija nešto složenija i na nju ćemo se kasnije detaljnije osvrnuti.

Pogledajmo sada još i ostale transportne koeficijente:

Na slici 4.6 prikazana je temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $T\text{-Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$.

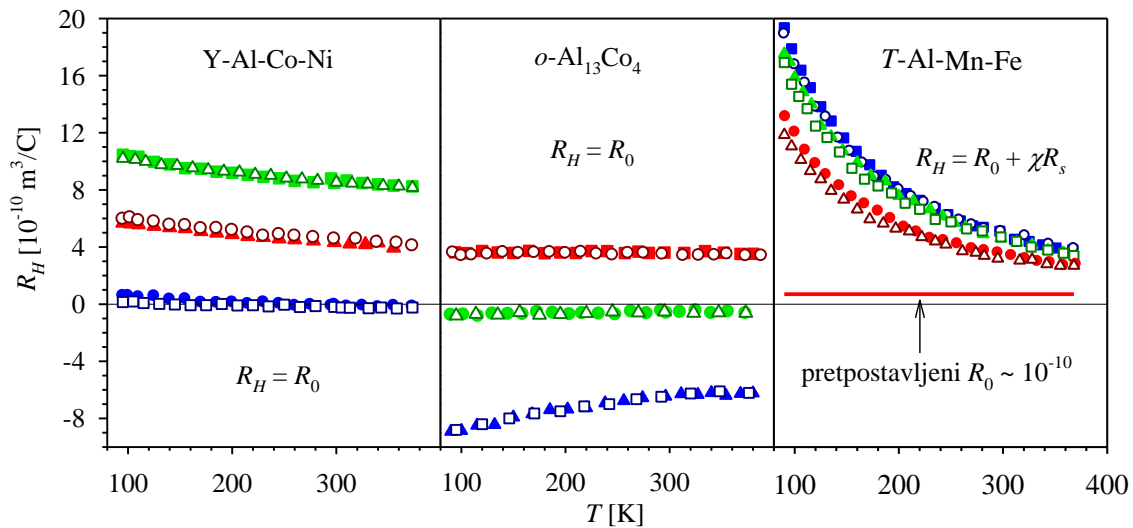


Slika 4.6: Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, kod tri aproksimanta dekalnih kvazikristala ($Y\text{-Al-Co-Ni}$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $T\text{-Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$) s različitim brojem pseudodekalnih ravnina (2, 4 i 6) duž smjera slaganja ravnina. Plavom bojom označena je termostruja u smjeru slaganja ravnina, dok su zelenom i crvenom bojom označene termostruje u ravnini kao i na slikama 3.3, 3.8 i 3.20.

Anizotropija termostruje je kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ snažnije izražena nego kod otpornosti, dok je kod $T\text{-Al-Mn-Fe}$ gotovo i nema. Snažna anizotropija termostruje kod prve dvije slitine posljedica je toga što se Fermijeva površina sastoji od elektronskih i šupljinskih dijelova čiji doprinosi termostruji[96] se za različite smjerove mogu poniš-

tavati ili davati elektronsku ili šupljinsku termostruju dok se takvi efekti u električnoj vodljivosti ne mogu vidjeti pošto se u električnoj vodljivosti naboj elektrona ili šupljina javlja pod kvadratom te se njihovi doprinosi uvijek zbrajaju.

Hallov koeficijent $R_H(T)$, Y-Al-Co-Ni, o-Al₁₃Co₄ i T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} slitina prikazan je na slici 4.7. Prve dvije slitine (s 2 i 4 ravnine duž smjera slaganja), kod kojih vrijedi da je Hallov koeficijent, R_H , jednak normalnom Hallovom koeficijentu, R_0 , imaju sličnu temperaturnu ovisnost Hallovog koeficijenta koji se s porastom temperature malo smanjuje po apsolutnom iznosu te pokazuje zamjetnu anizotropiju. Isto tako primijetimo da kad je magnetsko polje B_z usmjereno duž smjera u ravnini duž kojeg se elektronski i šupljinski doprinosi termostruju poništavaju (slika 4.6), i Hallov koeficijent je tada gotovo jednak nuli, te Hallov koeficijent slijedi anizotropiju termostruje no sa suprotnim predznakom.

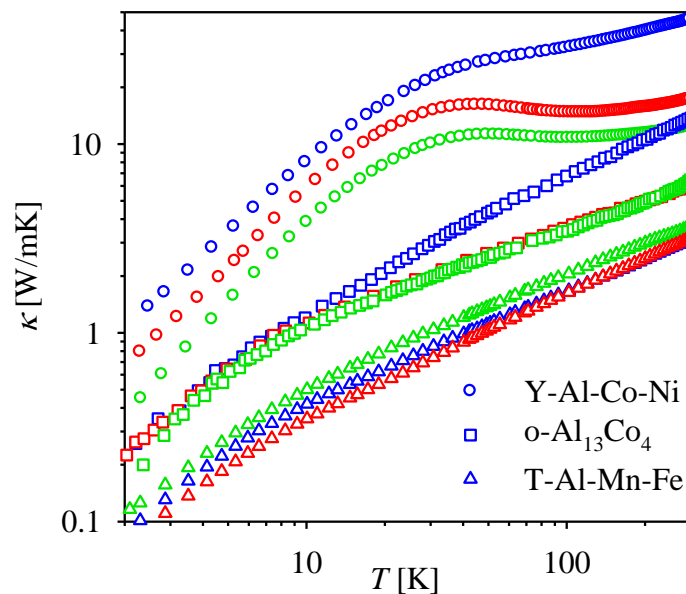


Slika 4.7: Temperaturna ovisnost Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, kod tri aproksimanta dekadagonalnih kvazikristala (Y-Al-Co-Ni, o-Al₁₃Co₄ i T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}) s različitim brojem pseudodekagonalnih ravnina (2, 4 i 6) duž smjera slaganja ravnina. Plavom bojom označen je Hallov koeficijent u slučaju kad je magnetsko polje usmjereno duž smjera slaganja ravnina, dok su zelenom i crvenom bojom označeni Hallovi koeficijenti za slučaj kad magnetsko polje leži u ravnini, kao na slikama 3.4, 3.9 i 3.21

Kod T-Al-Mn-Fe situacija je nešto drugačija jer je $R_H = R_0 + \chi \cdot R_S$. U poglavlju 3.5 D smo pokazali da normalni Hallov koeficijent, R_0 , ne pokazuje izrazitu anizotropiju, a njegovu temperaturno neovisnu vrijednost naznačili smo na slici 4.7 ravnom linijom.

Rezultati za termostruju su i po predznaku i po odsustvu anizotropije sukladni rezultatima za R_0 ove slitine.

Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, Y-Al-Co-Ni, o-Al₁₃Co₄ i T-Al-Mn-Fe slitina prikazana je na slici 4.8. Toplinska vodljivost je slično kao i električna vodljivost najveća kod Y-Al-Co-Ni slitine (2 pseudodekagonalne ravnine duž smjera slaganja), a najmanja kod T-Al-Mn-Fe slitine (6 ravnina). Ovo je u skladu s empirijskim pravilom da se toplinska vodljivost smanjuje s porastom broja kristalnih ravnina. Ono vrijedi i za m-Al₁₃Fe₄, te m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ (slika 3.16), ali samo na višim temperaturama (blizu sobne temperature).



Slika 4.8: Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, kod tri aproksimanta dekadonalnih kvazikristala (Y-Al-Co-Ni, o-Al₁₃Co₄ i T-Al-Mn-Fe) s različitim brojem pseudodekagonalnih ravnina (2, 4 i 6) duž smjera slaganja ravnina.

Na nižim temperaturama se kod m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ pojavljuje umklap maksimum te je toplinska vodljivost kod m-Al₁₃Fe₄ u *b* smjeru ispod 70 K najveća po iznosu. Temperaturne ovisnosti toplinske vodljivosti duž ostalih smjerova se međusobno isprepliću s Y-Al-Co-Ni da bi se na sobnoj temperaturi uspostavio gore spomenuti red. Na nižim temperaturama bitnu ulogu u toplinskoj vodljivosti igra čistoća kristala o kojoj ovisi iznos umklap maksimuma. Kod nedovoljno čistih slitina umklap maksimum ni ne postoji ili je prisutan samo kao promjena nagiba ili plato (nakon kojega toplinska vodljivost dalje raste), što je uglavnom slučaj i kod kvazikristala.

4.2 Posebnosti Taylorove faze T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}

U gornjem odjeljku se vidi kako je temperaturno ponašanje transportnih koeficijenata T-Al-Mn-Fe slitine kvalitativno drugačije od ostalih proučavanih slitina.

Kako bi bolje razumjeli temperaturno ponašanje električne otpornosti T-Al-Mn-Fe monokristalne slitine, promotrimo na što upućuju različite teorije unutar kojih bi se mogla opisati takva temperaturna ovisnost, te koje su zapreke. Ovdje ćemo navesti:

- a) teoriju slabe lokalizacije
- b) teoriju sporih nosioca naboja i
- c) model spektralne vodljivosti

Teorija slabe lokalizacije

Teorija slabe lokalizacije ukratko je već izložena.

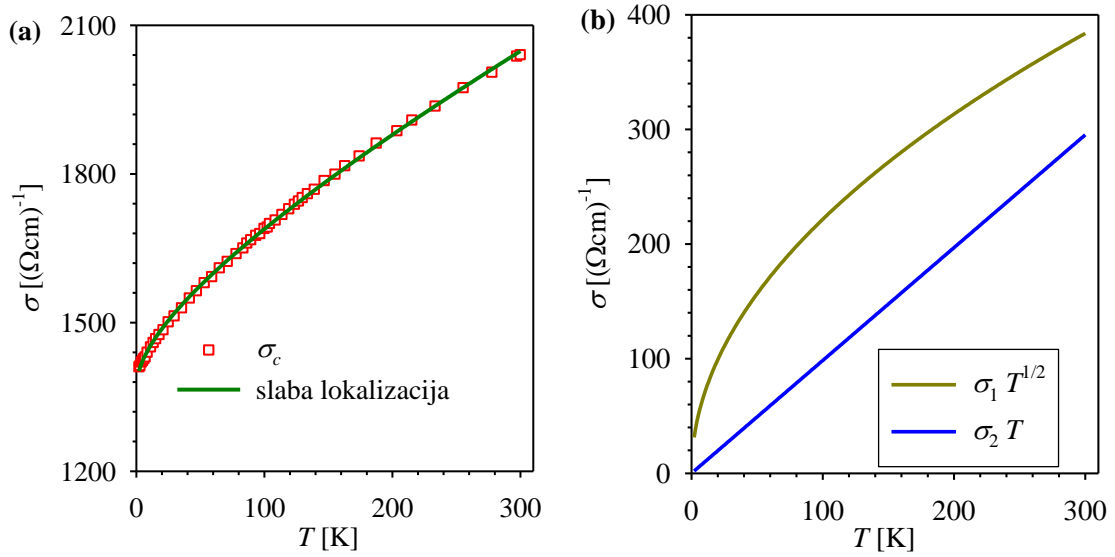
Temperaturna ovisnost električne vodljivosti, $\sigma(T)$, monokristala T-Al-Mn-Fe u smjeru c prikazana je na slici 4.9a. Da bi provjerili primjenjivost teorije slabe lokalizacije za analizu ovih rezultata, radimo njihovu prilagodbu na relaciju

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 \sqrt{T} + \sigma_2 T \quad (4.15)$$

gdje bi korijenski član trebao dominirati na niskim temperaturama, dok bi na višim temperaturama linearni član trebao biti dominantan[98]. Na slici 4.9b prikazana je usporedba korijenskog i linearnog člana, te se vidi da je suprotno od predviđanja teorije slabe lokalizacije[98] korijenski član dominantan u cijelom mjerenom temperaturnom području.

Nadalje, teorija slabe lokalizacije predviđa korijensku ovisnost Hallovog koeficijenta o temperaturi (relacija (4.13))[98] što u ovom slučaju nije moguće provjeriti zbog dominantnog doprinosa anomalnog (spontanog) Hallovog efekta. Nadalje, kao što slijedi iz analize Hallovog efekta, u T-Al-Mn-Fe slitini je prisutno međudjelovanje spina i staze koje potiskuje efekt slabe lokalizacije.

Kako bi se razlučilo je li ovakva temperaturna ovisnost električne otpornosti T-Al-Mn-Fe slitine posljedica slabe lokalizacije ili nekog od niže navedenih efekata, od velike koristi bi bila mjerenja električne otpornosti u magnetskom polju – magnetootpora, koji bi u slučaju slabe lokalizacije elektrona trebao biti negativan.



Slika 4.9: (a) Temperaturna ovisnost električne vodljivosti, $\sigma(T)$, monokristala T-Al-Mn-Fe u smjeru c , te prilagodba na relaciju (4.15). (b) Usporedba korijenskog i linearnog člana iz relacije (4.15)

Teorija sporih nosioca naboja

Nedavno su G. Trambly de Laissardière *et al.*[101] pokazali da poluklasični (Bloch-Boltzmann) model električne vodljivosti ne vrijedi kad je srednji slobodni put nosioca naboja kraći od širine valnog paketa koji ih opisuje. Ovaj efekt je prisutan u materijalima u kojima su elektroni dovoljno spori tako da vrijedi

$$v\tau < L_{vp} \quad (4.16)$$

gdje je v brzina elektrona, τ srednje vrijeme između dva sudara, a L_{vp} širina valnog paketa elektrona. Male elektronske brzine javljaju se u sistemima gdje su vrpce uske tako da su derivacije $\partial E_n(\mathbf{k})/\partial k_j$ male. Primjer takvih sistema su d -QC. Proračuni elektronskih vrpca kod Al-Cu-Co aproksimanta dekahedralnih kvazikristala[94] pokazuju da su elektronske vrpce u smjerovima u pseudodekahedralnoj mnogo uže i s manjom disperzijom nego u smjeru slaganja ravnina tako da su nosioci naboja u ravnini sporiji.

Prema Einsteinovoj relaciji električna vodljivost σ ovisi o gustoći stanja, $n(E)$, i spektralnoj difuzivnosti, $D(E)$, u energetsom intervalu od nekoliko $k_B T$ oko Fermijevog nivoa, E_F . U slučaju da se gustoća stanja u okolini Fermijevog nivoa slabo mijenja te nema pseudoprocjep, može se $n(E)$ zamijeniti s $n(E_F)$. Za difuzijsku konstantu vrijedi sljedeća relacija[101]:

$$D = v^2 \tau + \frac{L^2(\tau)}{\tau} \quad (4.17)$$

gdje je $L^2(\tau)$ nebalistički (ne-Boltzmannov) doprinos kvadratu širenja kvantnog stanja energije E zbog difuzije uprosječen preko vremenske skale definirane s τ . $L(\tau)$ je ograničen veličinom jedinične ćelije te saturira već za kratka vremena uprosječenja. Električna vodljivost u kristalnom smjeru j može se pisati:

$$\sigma_j = \sigma_{Bj} + \sigma_{NBj} = e^2 n(E_F) v_j^2 \tau_j + e^2 n(E_F) \frac{L_j^2(\tau_j)}{\tau_j} \quad (4.18)$$

gdje je σ_{Bj} Boltzmannov a σ_{NBj} ne-Boltzmannov doprinos električnoj vodljivosti. Vjerojatnost raspršenja, τ^{-1} , možemo opisati pomoću dva doprinosa: člana τ_0^{-1} koji je posljedica raspršenja na zamrznutim defektima u kristalnoj strukturi te ne ovisi o temperaturi i temperaturno ovisnog doprinosa τ_p^{-1} uzorkovanog raspršenjem na fononima i magnetskim raspršenjem na lokaliziranim paramagnetskim spinovima. Uslijed anizotropije kristalne strukture i fononski spektar je anizotropan, te i vrijeme raspršenja ovisi o kristalnom smjeru:

$$\tau_j^{-1} = \tau_{0j}^{-1} + \tau_{pj}^{-1} \quad (4.19)$$

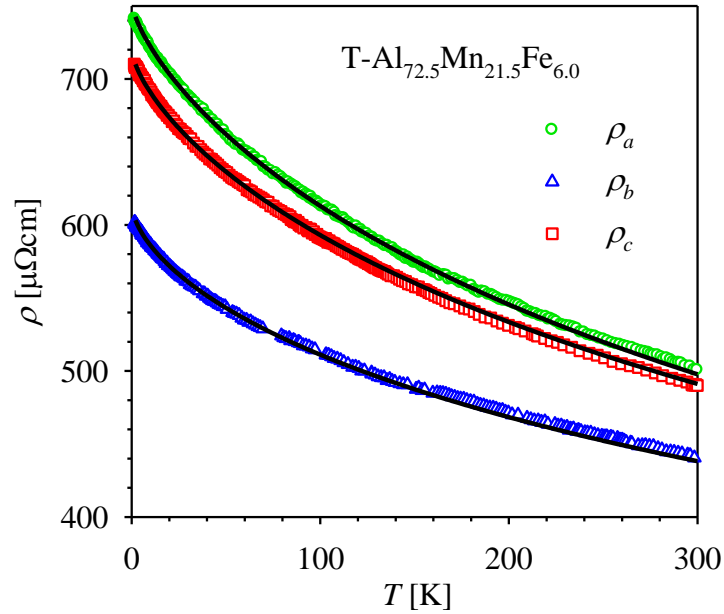
U najjednostavnijem slučaju, τ_{pj} možemo fenomenološki opisati potencijском ovisnošću o temperaturi:

$$\tau_{pj} = \frac{\beta_j}{T^{\alpha_j}} \quad (4.20)$$

gdje je β_j konstanta. Pretpostavljajući da se $L_j^2(\tau_j)$ može zamijeniti svojom graničnom vrijednošću L_j^2 , relacija (4.18) daje minimum u električnoj vodljivosti, σ_j , (odnosno maksimum u električnoj otpornosti, ρ_j) kao funkciji τ_j ili temperature, T , na $\tau_j = L_j/v_j$. Na temperaturama ispod maksimuma u električnoj otpornosti vrijeme raspršenja, τ_j , je dovoljno dugo tako da je sustav u Boltzmannovom režimu gdje se nosioci naboja gibaju balistički te otpornost ima pozitivan temperaturni koeficijent. Na visokim temperaturama (iznad maksimuma u električnoj otpornosti) je vrijeme raspršenja, τ_j , dovoljno malo tako da dominira ne-Boltzmannov (nebalistički) transport te relacija (4.18) daje:

$$\sigma_j = B_j (1 + C_j T^{\alpha_j}) \quad (4.21)$$

gdje je $B_j = e^2 n(E_F) L_j^2 / \tau_{0j}$, a $C_j = \tau_{0j} / \beta_j$. Gornja relacija opisuje električnu otpornost negativnog temperaturnog koeficijenta.



Slika 4.10: Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, monokristala T-Al-Mn-Fe duž tri različita smjera a , b i c . Linijama je naznačena prilagodba na relaciju (4.21).

Teorija sporih nosioca naboja uspješno je primijenjena kod aproksimanta dekadagonalnih kvazikristala $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_5$ [44] koji sadrži 6 pseudodekadagonalnih ravnina duž smjera slaganja. Kod spomenute slitine jasno je vidljiv prijelaz iz Boltzmannovog u ne-Boltzmannov režim u obliku maksimuma u električnoj otpornosti (kao što predviđa relacija (4.18)) u pseudodekadagonalnoj ravnini, dok duž smjera slaganja dominira Boltzmannov transport u cijelom istraživanom temperaturnom području.

Kod T-Al-Mn-Fe je zbog prisutnog zamrznutog kemijskog nereda srednji slobodni put elektrona malen, a J. Dolinšek *et al.*[100] su iz mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta procijenili da je efektivna masa elektrona oko 5 puta veća od mase slobodnog elektrona. To govori u prilog tome da je brzina nosioca naboja mala pa se ovdje može primijeniti teorija sporih nosioca naboja (*engl. slow chagre carriers*)[58]. Negativni temperaturni koeficijent električne otpornosti u cijelom istraživanom temperaturnom području, bez maksimuma sugerirao bi da je uslijed prisutnosti kemijskog i strukturnog nereda sustav cijelo vrijeme u ne-Boltzmannovom režimu, te da je za opis električne otpornosti, $\rho_j = \sigma_j^{-1}$, dovoljna relacija (4.21).

Kristalni smjer	B_j [$\mu\Omega\text{cm}$]	C_j	μ_j
<i>a</i>	1.33×10^{-3}	7.5×10^{-3}	0.74
<i>b</i>	1.63×10^{-3}	1.1×10^{-2}	0.63
<i>c</i>	1.39×10^{-3}	8.1×10^{-3}	0.71

Tablica 4.1: Parametri prilagodbe električne otpornosti (linije na slici 4.10) na relaciju (4.21). Jedinice parametra C_j izabrane su tako da je umnožak $C_j T^{\mu_j}$ bezdimenzionalan.

Parametri prilagodbe električne vodljivosti prikazani su u tablici Tablica 4.1, a na slici 4.10 je prikazana temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, zajedno s prilagodbom na relaciju (4.21).

Magnetski prijelaz u spinsko staklo na temperaturi $T_f = 29$ K, ukazuje na to da magnetske interakcije kod Taylorove T-Al-Mn-Fe faze nisu zanemarive. Stoga se ne može sa sigurnošću reći je li tako velika γ_{exp} vrijednost posljedica elektronskih svojstava ili magnetskog doprinosa toplinskoj vodljivosti koji kod antiferomagnetskih materijala može biti puno veći od elektronskog doprinosa i isto je linearan s temperaturom. Tako da ako je u ovom slučaju ovako velika vrijednost γ_{exp} posljedica magnetskih svojstava T-Al-Mn-Fe slitine (što bi trebalo provjeriti mjerenjima u magnetskom polju), tada bi elektronski doprinos bio puno manji, te bi se (ukoliko je $\gamma_{\text{el}} < \gamma_{\text{free}}$, gdje je γ_{free} toplinski kapacitet slobodnog elektronskog plina) ovakva temperaturna ovisnost električne otpornosti T-Al-Mn-Fe slitine mogla objasniti postojanjem pseudoprocjepa u gustoći stanja

Model spektralne vodljivosti

Temperaturna ovisnost transportnih koeficijenata ikozaedarskih Al-Mn kvazikristala, materijala velike otpornosti i male temperaturne ovisnosti otpornosti, analizirana je detaljno i pomoću modela spektralne vodljivosti[102, 103].

U aproksimaciji linearnog odziva, struje električnog naboja, \mathbf{J} , i topline, \mathbf{Q} , se u prisustvu električnog polja, \mathbf{E} , i gradijenta temperature, ∇T , mogu izraziti na sljedeći način[104]:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J} &= L_{11} \mathbf{E} - \frac{1}{|e|} L_{12} \nabla T \\
 \mathbf{Q} &= \frac{1}{|e|} L_{21} \mathbf{E} - \frac{1}{e^2 T} L_{22} \nabla T
 \end{aligned}
 \tag{4.22}$$

gdje su $L_{\mu\beta}$ kinetički koeficijenti koji se pomoću Chester-Thellung-Kubo-Greenwoodovog (CTKG) formalizma uz linearan odziv[105-107] za čestice bez međudjelovanja mogu izraziti na sljedeći način:

$$L_{\alpha\beta}(T) = (-1)^{\alpha+\beta} \int dE \cdot \sigma_s(E) \cdot (E - \mu)^{\alpha+\beta-2} \cdot \left[-\frac{\partial f_0(E, \mu, T)}{\partial E} \right] \quad (4.23)$$

gdje je μ kemijski potencijal, $f_0(E, \mu, T)$ Fermi-Dirackova funkcija raspodjele, a $\sigma_s(E)$ spektralna funkcija vodljivosti i jednaka je umnošku gustoće stanja, $n(E)$ i difuzivnosti $D(E)$:

$$\sigma_s(E) = n(E) \cdot D(E). \quad (4.24)$$

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

$$D(E) = v_{el}^2(E) \cdot \tau(E) \approx v_F^2 \cdot \tau(E_F) = const. \quad (4.25)$$

Odstupanja od ovog izraza mogu se javiti u režimu niske vodljivosti gdje raspršenje postaje jako veliko[101].

Električna vodljivost, $\sigma(T)$, termostruja, $S(T)$, i elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti, $\kappa_{el}(T)$, izotropnog materijala mogu se izraziti pomoću kinetičkih koeficijenata $L_{\mu\beta}$:

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= L_{11}(T) \\ S(T) &= \frac{1}{|e|T} \cdot \frac{L_{12}}{\sigma(T)} \\ K_e(T) &= \frac{1}{e^2 T} L_{22}(T) - T \cdot \sigma(T) \cdot S^2(T) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Bitno je primijetiti da $\sigma(E)$ sadrži u sebi sva važna obilježja sustava, odnosno sva transportna svojstva promatranog sustava moraju imati podrijetlo u određenom obliku funkcije spektralne vodljivosti.

U anizotropnim materijalima će kinetički koeficijenti $L_{\mu\beta}$ biti tenzori. Transportne jednadžbe su oblika:

$$\begin{aligned}
J_i &= \sum_j L_{11,ij} \left(E_j + \frac{T}{|e|} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{|e|T} \sum_j L_{12,ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \\
Q_i &= \frac{1}{|e|} \sum_j L_{21,ij} \left(E_j + \frac{T}{|e|} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{e^2 T} \sum_j L_{22,ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

gdje je $\vec{J} = (J_x, J_y, J_z)$ vektor električne struje, $\vec{Q} = (Q_x, Q_y, Q_z)$ vektor struje topline i $\vec{x} = (x, y, z)$. $L_{\mu\beta,ij}$ su tenzori kinetičkih koeficijenata koji se sastoje od ukupno 21 nezavisne komponente. Posebnim izborom koordinatnog sustava, moguće je broj tih nezavisnih kinetičkih koeficijenata svesti na 18. Nemoguće je eksperimentalno odrediti svih tih 18 koeficijenata za slučaj općenitog anizotropnog materijala. No T-Al-Mn-Fe je ortorompske simetrije, te je odgovarajućim izborom kristalnih smjerova moguće transportne koeficijente u svakom smjeru mjeriti nezavisno od ostalih. U sustavu glavnih osi kristala, tenzori $L_{\mu\beta,ij}$ postaju dijagonalni:

$$L_{\alpha\beta,ij} = 0 \text{ osim za } i = j \tag{4.28}$$

tako da su transportni koeficijenti za svaki smjer dani s

$$L_{\alpha\beta,ij}(T) = (-1)^{\alpha+\beta} \int dE \sigma_{S,i}(E) \cdot (E - \mu)^{\alpha+\beta-2} \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right). \tag{4.29}$$

Sad možemo iz eksperimentalnih podataka odrediti spektralnu funkciju vodljivosti za svaki smjer neovisno.

Temperaturna ovisnost transportnih koeficijenata dolazi od temperaturne ovisnosti derivacije Fermi-Diracove raspodjele (relacija (4.29)), dok implicitnu temperaturnu ovisnost kroz kemijski potencijal zanemarujemo. Kemijski potencijal prema Sommerfeldovom razvoju slijedi kvadratnu ovisnost o temperaturi. U našem slučaju su članovi reda T^2 i višeg mali, tako da temperaturnu ovisnost kemijskog potencijala možemo zanemariti. To nam sad omogućuje da spektralnu funkciju vodljivosti, $\sigma_S(E)$, rastavimo na simetrični $\sigma^s_{S,i}(E)$ i antisimetrični dio, $\sigma^a_{S,i}(E)$:

$$\sigma_{S,i}(E) = \sigma^s_{S,i}(E) + \sigma^a_{S,i}(E) \tag{4.30}$$

gdje su:

$$\begin{aligned}\sigma_{s,i}^s(E) &= \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{s,i}(E) + \sigma_{s,i}(-E)) \\ \sigma_{s,i}^a(E) &= \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{s,i}(E) - \sigma_{s,i}(-E))\end{aligned}\quad (4.31)$$

Prvo možemo izračunati simetrični dio koji je u potpunosti određen električnom vodljivošću, $\sigma(T)$, a zatim antisimetrični dio koji je određen umnoškom termostruje, $S(T)$, i električne vodljivosti, $\sigma(T)$.

Iz temperaturne ovisnosti električne vodljivosti (relacija (4.15)) te upotrebom relacija (4.26) i (4.29) dobivamo funkcionalni oblik simetričnog dijela spektralne funkcije vodljivosti:

$$\sigma_{s,i}^s(E) = \sigma_{0,i} + a_i \cdot \sqrt{|E|} + b_i \cdot |E| \quad (4.32)$$

gdje su parametri a_i i b_i povezani s parametrima σ_{1i} i σ_{2i} relacijama

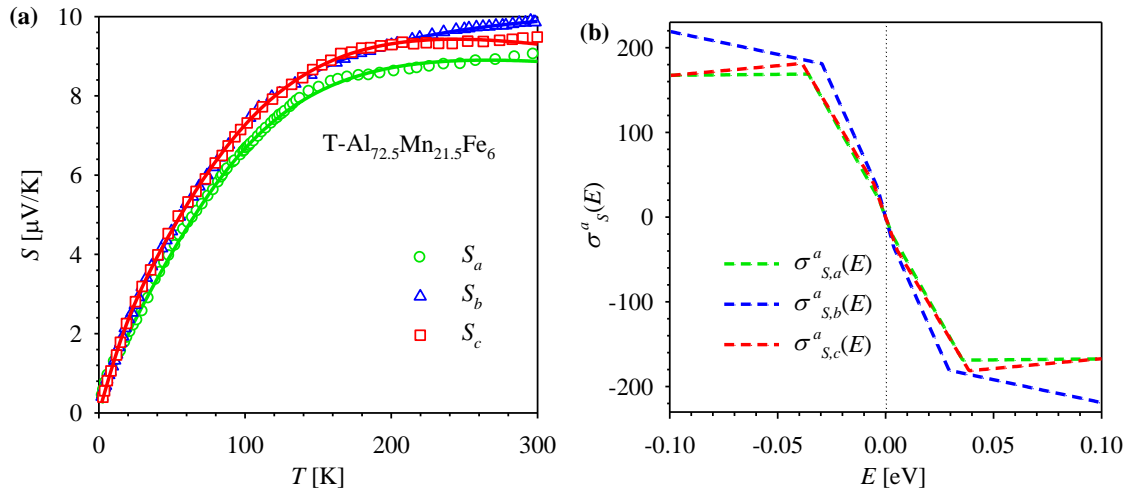
$$\begin{aligned}a_i &= \sigma_{1,i} \cdot 101 K^{1/2} \\ b_i &= \sigma_{2,i} \cdot 8.34 \cdot 10^3 K\end{aligned}\quad (4.33)$$

dobivenima numeričkom integracijom relacije (4.29).

Za reprezentaciju antisimetričnog dijela spektralne funkcije vodljivosti polinomom, bi za zadovoljavajuću prilagodbu bio potreban polinom visokog stupnja što znači i velik broj parametara. Stoga koristimo po dijelovima linearnu funkciju. Ovakva reprezentacija antisimetričnog dijela spektralne funkcije vodljivosti je praktičnija, pošto je svaka promjena nagiba u $\sigma_{s,i}^a(E)$ direktno povezana s temperaturom na kojoj se događa promjena temperaturne ovisnosti termostruje, $S(T)$. U slučaju monokristala T-Al-Mn-Fe je zadovoljavajuća prilagodba (slika 4.11a) postignuta s dvije karakteristične energije, e_{1i} i e_{2i} , tako da antisimetrični dio spektralne funkcije vodljivosti izgleda:

$$\sigma_{s,i}^a(E) = \begin{cases} c_i \cdot E & \text{za } |E| \leq e_{1,i} \\ d_i \cdot E + [e_{1,i}(c_i - d_i)] & \text{za } e_{1,i} \leq E \leq e_{2,i} \\ f_i \cdot E + [e_{1,i}(c_i - d_i) + e_{2,i}(d_i - f_i)] & \text{za } e_{2,i} \leq E \\ -\sigma_{s,i}^a(-E) & \text{za } E \leq 0 \end{cases} \quad (4.34)$$

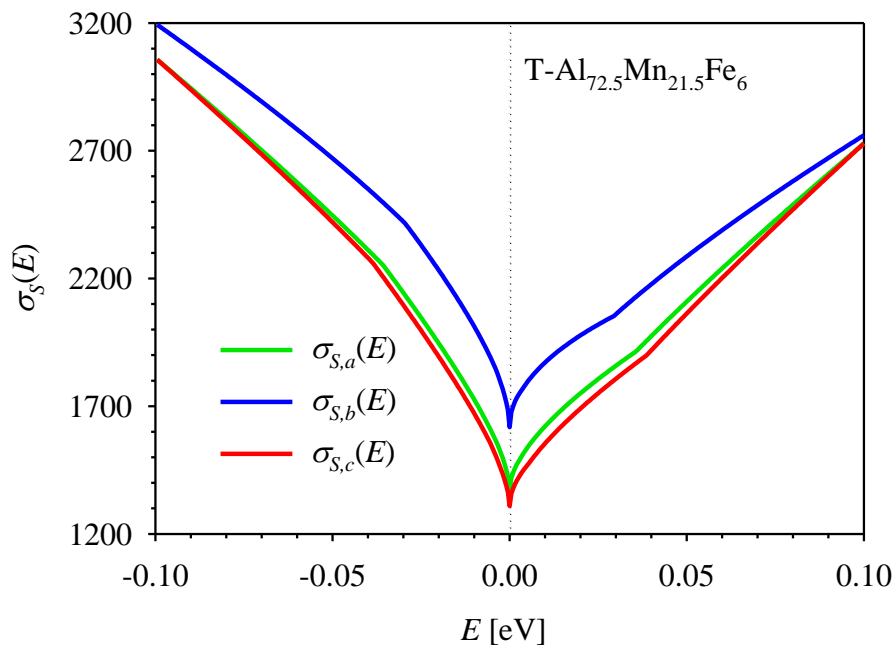
Antisimetrični dijelovi spektralne funkcije vodljivosti dobiveni prilagodbom prikazani su na slici 4.11b.



Slika 4.11: (a) Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, monokristala T-Al-Mn-Fe u tri različita smjera a , b i c . Linijama je prikazana prilagodba relacije (4.26) na eksperimentalne podatke. (b) Antisimetrični dijelovi spektralne funkcije vodljivosti dobiveni prilagodbom.

Parametri prilagodbe prikazani su u tablici 4.2. Energija e_2 povezana je s promjenom nagiba termostruje na temperaturi od oko 150 K, dok je blaga konkavnost termostruje na nižim temperaturama povezana s energijom e_1 .

Ukupna spektralna funkcija za sva tri kristalna smjera dobivena prilagodbom na eksperimentalne rezultate prikazana je na slici 4.12.



Slika 4.12: Spektralna funkcija vodljivosti, $\sigma_{s_i}^a(E)$, za tri različita kristalna smjera ($i = a, b$ i c) monokristala T-Al-Mn-Fe.

kristalni smjer	simetrični dio				antisimetrični dio			
	σ_0	a	b	c	e_1	d	e_2	f
a	1369	2225	8232	-6910	0.003	-4525	0.036	22
b	1618	2744	4939	-9298	0.004	-5673	0.029	-540
c	1309	2124	9151	-7192	0.006	-4274	0.039	232

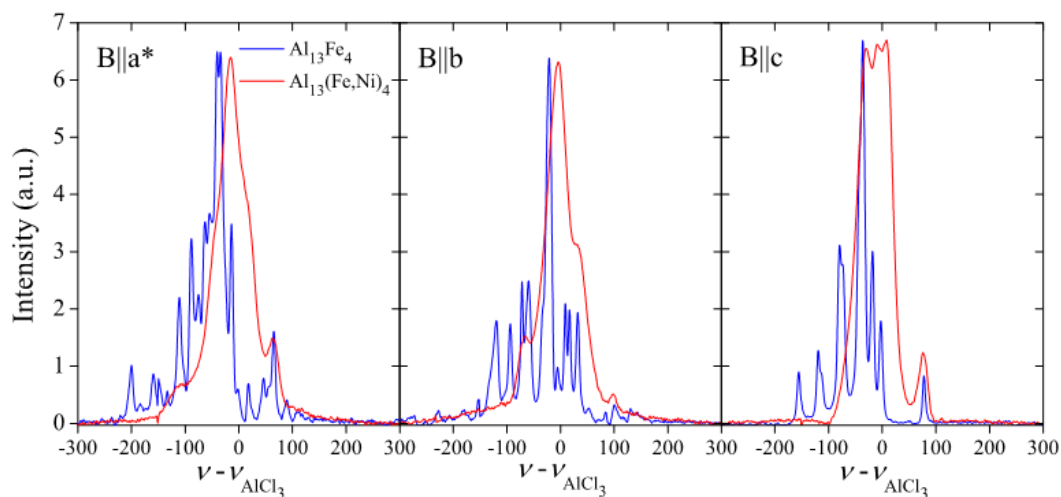
Tablica 4.2: Parametri prilagodbe spektralne funkcije vodljivosti za tri različita kristalna smjera monokristalnog T-Al-Mn-Fe. Mjerne jedinice parametara σ_0 , a , b , c , d and f su $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dok su e_1 i e_2 izraženi u eV.

Jasno su izraženi singulariteti na Fermijevom nivou ($E = 0$) čiji oblik je izravno povezan s temperaturnim ponašanjem električne vodljivosti. Ukupnom spektralnom funkcijom vodljivosti dominira simetrični dio. Primijetimo da je energijsko područje u kojem je prikazana spektralna funkcija vodljivosti na slici 4.12 prilično usko, tako da je i ovaj pseudoprocjep relativno uzak, a dubok. Teorijski *ab-initio* proračuni gustoće stanja kod aproksimacija[44, 70] također pokazuju postojanje pseudoprocjepa na Fermijevom nivou koji je širok oko 1 eV.

4.3 Razmatranje utjecaja nereda na primjeru $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$

Na primjeru binarne m- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine i njene ternarne ekstenzije m- $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ jasno je u poglavlju 3.3 ilustriran utjecaj kemijskog nereda na fizikalna svojstva kompleksnih metalnih slitina. Prema najnovijim strukturnim istraživanjima[50] napravljenima na monokristalu m- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ visoke strukturne savršenosti (korištenom i pri ovom istraživanju) u navedenoj fazi nema miješane okupiranosti atomskih pozicija. Kvaliteta monokristala se ogleda i u mogućnosti snimanja difrakcijske slike na kutovima sve do $2 \theta_{\max} = 122.4^\circ$ [50], te u relativno maloj rezidualnoj električnoj otpornosti u odnosu na ostale kompleksne metalne slitine. Stoga smatramo da $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitina, u usporedbi sa ostalim pripadnicima $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$, ima gotovo potpuno uređenu kristalnu strukturu. Zbog toga je ova slitina pogodna za istraživanje utjecaja nereda na transportna svojstva kompleksnih metalnih slitina. Slitina na kojoj je promatran utjecaj nereda je iste kristalne strukture kao i m- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, no oko 2% željeza je zamijenjeno atomima nikla, tako da je točan sastav dobivene slitine $\text{Al}_{76.5}\text{Fe}_{21.3}\text{Ni}_{2.2}$. NMR spektroskopija daje eksperimentalnu potvrdu da je $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ uistinu neuređena verzija strukturno dobro uređene $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine. NMR spektar ^{27}Al jezgre obje slitine za magnetsko polje orijentirano u a^* , b i c smjeru prikazan je na slici 4.13. Kod $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, je za sva tri slučaja orijentacija magnetskog po-

lja, NMR spektar ^{27}Al jezgre skup oštih maksimuma, dok je spektar $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ širok i bez oštro izraženih maksimuma te se proteže gotovo preko cijelog frekvencijskog područja $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ spektra. Ovako „razmazan“ spektar $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ posljedica je kemijskog nereda u kristalnoj rešeci postignutog dodatkom 2 at.% Ni.



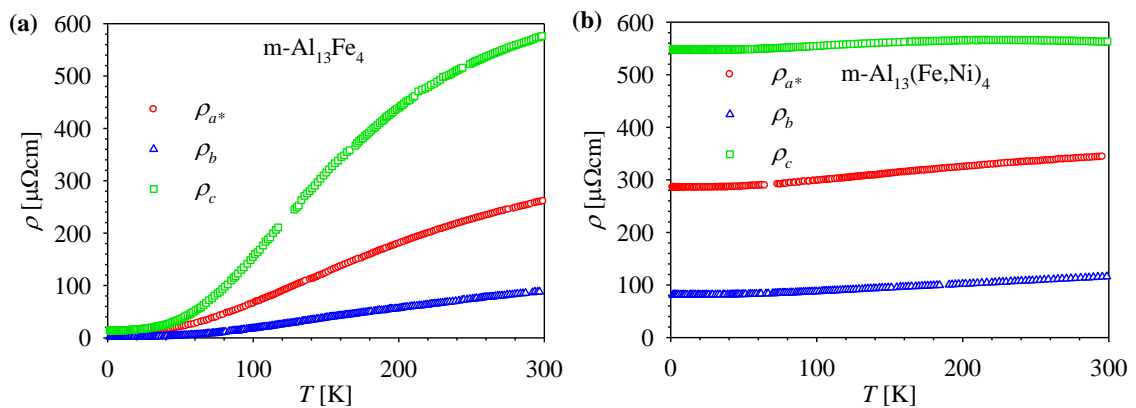
Slika 4.13: ^{27}Al NMR spektar monokristala $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ i $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ za magnetsko polje orijentirano u a^* , b i c smjeru[50].

Jezgra ^{27}Al ima spin $I = \frac{5}{2}$ te posjeduje električni kvadrupolni moment koji se veže na gradijent električnog polja na mjestu ^{27}Al jezgre koje proizvode susjedni ioni. Stoga je rezonantna frekvencija ^{27}Al jezgre vrlo osjetljiva na lokalnu raspodjelu naboja. U strukturno savršenom, periodičnom kristalu, gdje je struktura svake jedinične ćelije identična, broj maksimuma u NMR spektru je određen brojem različitih kemijskih okruženja rezonantne jezgre (^{27}Al) unutar jedne jedinične ćelije. Stoga su linije u NMR spektru savršenog kristala oštre. U neuređenom kristalu lokalno kemijsko okruženje više nije jednako u svakoj jediničnoj ćeliji, tako da sad postoji mnogo NMR linija koje su međusobno pomaknute ovisno o lokalnom kemijskom uređenju. Pojedine linije međusobno se preklapaju tako da sad imamo jednu široku liniju s određenom strukturom. Ovaj efekt se vidi i na slici 4.13 gdje su oštri maksimumi $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ zamijenjeni razmazanim spektrom neuređene $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ slitine.

Utjecaj nereda prisutnog u ternarnoj slitini uočljiv je i u temperaturnoj ovisnosti električne otpornosti, $\rho(T)$, (slika 4.14). Kod $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ je električna otpornost na sobnoj temperaturi gotovo jednaka kao i rezidualna otpornost. To znači da je srednji slobodni put elektrona ograničen raspršenjem na kemijskom neredu, uzrokovanom atomima nikla, dok raspršenje na fononima ima slab utjecaj što se vidi i iz gotovo neznatnog porasta

električne otpornosti s temperaturom. Anizotropija električne otpornosti je kod $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ gotovo temperaturno neovisna te iznosi $\rho_c^{300\text{ K}}/\rho_b^{300\text{ K}} = 5$, $\rho_{a^*}^{300\text{ K}}/\rho_b^{300\text{ K}} = 3$ i $\rho_c^{300\text{ K}}/\rho_{a^*}^{300\text{ K}} = 1.6$

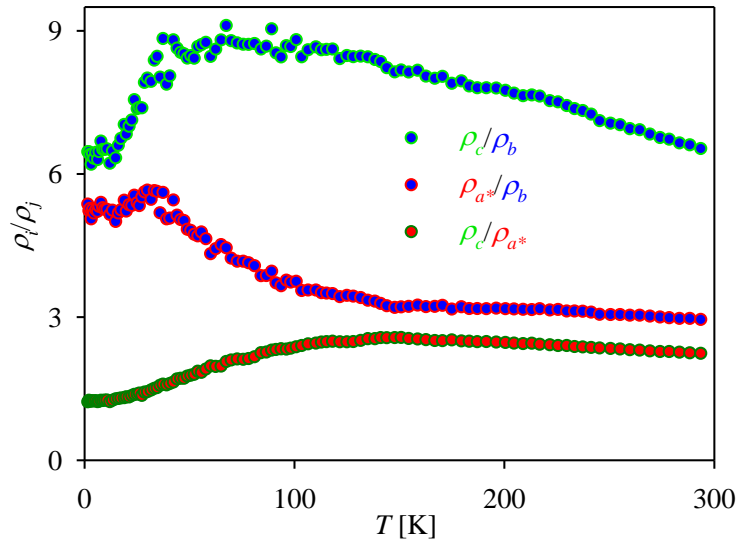
Veliki pozitivan temperaturni koeficijent električne otpornosti kod $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine te s njime povezani veliki omjeri otpornosti na sobnoj temperaturi i rezidualne otpornosti, koji za kristalne smjerove a^* , b i c iznose $\rho_{a^*}^{300\text{ K}}/\rho_{a^*}^{2\text{ K}} = 24$, $\rho_b^{300\text{ K}}/\rho_b^{2\text{ K}} = 35$ i $\rho_c^{300\text{ K}}/\rho_c^{2\text{ K}} = 41$, ukazuju na savršenost kristalne strukture $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine. Stoga je srednji slobodni put elektrona na niskim temperaturama mnogo puta veći od međuatomskih udaljenosti te se s temperaturom višestruko skraćuje uslijed raspršenja na fononima. Na sobnoj temperaturi je električna otpornost $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ gotovo jednaka otpornosti $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ što znači da je srednji slobodni put elektrona na sobnoj temperaturi reda veličine međuatomskih udaljenosti, a to se može zaključiti i iz saturacije električne otpornosti.



Slika 4.14: Temperaturna ovisnost električne otpornosti, $\rho(T)$, kod strukturno uređene $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine (a) i njene ternarne ekstenzije, neuređene $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ slitine (b) duž tri različita kristalna smjera a^* , b i c .

Anizotropija električne otpornosti je kod $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (slika 4.15) na sobnoj temperaturi približno jednakog iznosa kao i kod $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$. Na sobnoj temperaturi je snažno izražena kako anizotropija monoklinske (pseudodekagonalne) ravnine prema b smjeru tako i anizotropija u monoklinskoj ravnini, tako da je $\rho_{a^*}^{300\text{ K}}/\rho_b^{300\text{ K}} = 2.9$ što je blizu $\rho_c^{300\text{ K}}/\rho_{a^*}^{300\text{ K}} = 2.2$. Najveća je anizotropija c smjera (u monoklinskoj ravnini) prema smjeru slaganja b te na sobnoj temperaturi iznosi $\rho_c^{300\text{ K}}/\rho_b^{300\text{ K}} = 6.5$. Anizotropija rezidualne otpornosti je nešto drugačija, te ona reflektira anizotropiju kristalne rešetke pošto na niskim temperaturama nema nereda koji unose fononi, a ni kemijskog nereda kao kod $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$. Tu je anizotropija u monoklinskoj ravnini gotovo zanemariva te iznosi

$\rho_c^{2\text{K}}/\rho_{a^*}^{2\text{K}} = 1.2$, dok je anizotropija monoklinske ravnine prema smjeru slaganja b podjednaka za oba smjera u ravnini te iznosi $\rho_{a^*}^{2\text{K}}/\rho_b^{2\text{K}} = 5.3$ i $\rho_c^{2\text{K}}/\rho_b^{2\text{K}} = 6.4$.



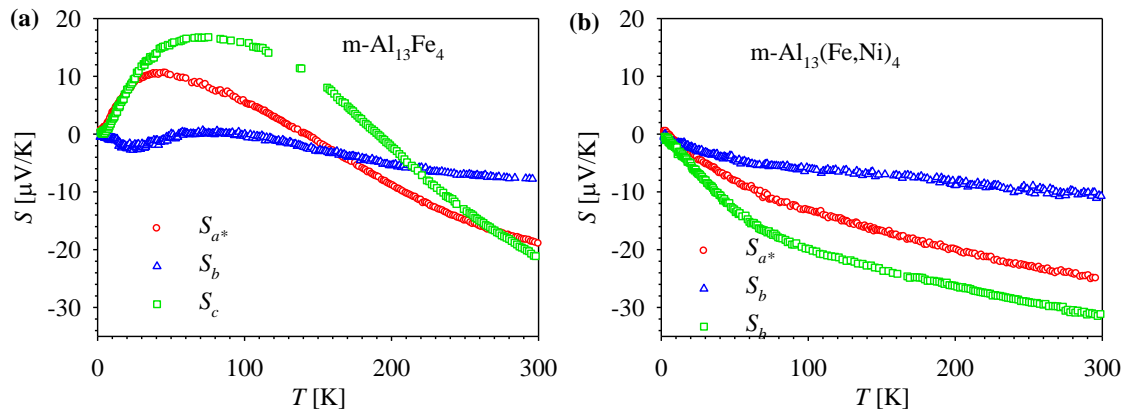
Slika 4.15: Temperaturna ovisnost anizotropije električne otpornosti, $\rho_i(T)/\rho_j(T)$, monokristala $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$.

Iz temperaturne ovisnosti anizotropije električne otpornosti, vidimo da uvođenje nereda u kristalnu rešetku $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ ne djeluje jednako na sve kristalne smjerove.

Usporedimo li $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitinu s ostalim aproksimantima dekahagonalnih kvazikristala, kod kojih je uočeno empirijsko pravilo da se anizotropija smanjuje s porastom broja ravnina duž smjera slaganja, nalazimo samo djelomično slaganje. Iznos anizotropije između otpornosti u ravnini i otpornosti u smjeru slaganja ovdje je oko 6, što kod ostalih aproksimanata i dekahagonalnih kvazikristala odgovara slučaju sa 2 ravnine duž smjera slaganja, dok ih $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ ima 4. Ovako velika anizotropija može biti posljedica savršenosti kristalne strukture u kojoj nema miješane zaposjednutosti atomskih položaja što uglavnom nije slučaj kod ostalih aproksimanata i kvazikristala. Kod ostalih ovdje proučavanih aproksimanata dekahagonalnih kvazikristala anizotropija je gotovo temperaturno neovisna (slika 4.1b) kao što je i kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$, što nije slučaj kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, i izgleda da je povezano sa stupnjem zamrznutog nereda prisutnog u kristalnoj strukturi.

Uvođenje nereda u binarnu $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ odražava se i u temperaturnoj ovisnosti termostruje, $S(T)$ (slika 4.16). Kod strukturno uređene $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, termostruja u monoklinskoj ravnini s porastom temperature prvo počinje rasti i ima maksimum, da bi na sobnoj temperaturi dosegla negativne vrijednosti blizu onima ternarne slitine. U a^* smjeru

maksimum je na 40 K što se poklapa s maksimumom toplinske vodljivosti (slika 4.17), dok je u c smjeru maksimum termostruje na nešto višoj temperaturi. Temperaturna ovisnost termostruje u monoklinskoj ravnini je kvalitativno jednaka u dva različita smjera, a termostruja u smjeru slaganja b je puno manja, te pokazuje dva lokalna ekstrema. Na sobnoj temperaturi termostruja u sva tri kristalna smjera ima negativni temperaturni koeficijent. Lokalni ekstremi termostruje posljedica su fononskog povlačenja.

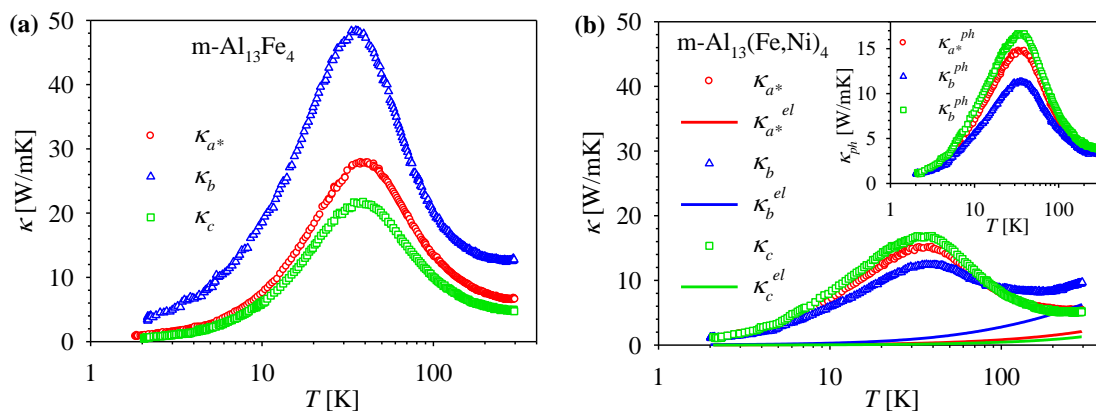


Slika 4.16: Temperaturna ovisnost termostruje, $S(T)$, kod strukturno uređene $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine (a) i njene ternarne ekstenzije, neuređene $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ slitine (b) duž tri različita kristalna smjera a^* , b i c .

Temperaturna ovisnost termostruje $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ (slika 4.16b) je jednostavnija. Termostruja je negativna u cijelom mjerenom temperaturnom području, te s porastom temperature monotono raste po iznosu. Efekt fononskog povlačenja ovdje je puno slabije izražen, a očituje se kroz promjenu nagiba temperaturne ovisnosti termostruje na oko 70 K. Uočljiva je anizotropija između termostruje u ravnini i termostruje u smjeru slaganja. Na sobnoj temperaturi termostruje obiju slitina imaju slično ponašanje, a i po iznosu su slične što znači da je nered uveden vibracijama kristalne rešetke zasjenio zamrznuti kemijski nered ternarne slitine.

Utjecaj nereda na toplinsku vodljivost vidi se na slici 4.17. U binarnoj $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ na temperaturi par stupnjeva nižoj od 40 K jasno je izražen maksimum u toplinskoj vodljivosti. Maksimum je djelom posljedica elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti, a djelom umklap procesa u fononskom doprinosa toplinskoj vodljivosti. Kako u ovom slučaju nije primjenjiv Wiedemann-Franzov zakon, nije moguće razlučiti elektronski od fononskog doprinosa koji su ovdje usporedivih iznosa. U monoklinskoj (a,c) ravnini gotovo da i nema anizotropije toplinske vodljivosti, dok je toplinska vodljivost u smjeru slaganja b najveća. Kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ slitine maksimum u toplinskoj vodljivosti je

puno manji. Ovdje je uvođenje kemijskog nereda u kristalnu strukturu najviše utjecalo na b smjer koji je kod binarne slitine bio najvodljiviji za toplinu. Na sobnoj temperaturi su iznosi toplinske vodljivosti duž različitih smjerova u obje slitine podjednaki, kao i njihov poredak, slično kao što je to i s električnom otpornošću i termostrujom. To je tako stoga što u obje slitine na sobnoj temperaturi (gdje je primjenjiv Wiedemann-Franzov zakon – vidi poglavlje 3.3) u b smjeru dominira elektronski doprinos toplinskoj vodljivosti (elektroni nose oko 65% topline). I u druga dva smjera je na sobnoj temperaturi elektronski doprinos značajan, dok su fononski doprinosi podjednaki te iznosi toplinske vodljivosti reflektiraju iznose električne vodljivosti.



Slika 4.17: Temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, kod strukturno uređene $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine (a) i njene ternarne ekstenzije, neuređene $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ slitine (b) duž tri različita kristalna smjera a^* , b i c .

Kako smo već prije razmotrili u poglavljima 3.1 i 3.3, Wiedemann-Franzov zakon se kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ slitine može primijeniti pri ocjeni elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti u cijelom istraživanom temperaturnom području. Iz tako ocijenjenog elektronskog doprinosa toplinskoj vodljivosti može se dobiti toplinska vodljivost kristalne rešetke koju je onda moguće dalje analizirati kako bi se dobile informacije o fononskim procesima raspršenja. Promotrimo li fononski doprinos toplinskoj vodljivosti, uočavamo da sad b smjer ima najmanju vodljivost što znači da je uvođenje nereda najviše potisnulo toplinsku vodljivost u tom smjeru. Zanimljivo je primijetiti da su sad iznosi toplinskih vodljivosti duž različitih smjerova obrnutog redoslijeda od iznosa električne vodljivosti. To znači da imamo materijal u kojem je električki najvodljiviji smjer ujedno najslabije vodljiv za toplinsku struju fonona, i obrnuto.

5 Sažetak i zaključci

U okviru ovog rada proučavana su anizotropna transportna svojstva aproksimantna dekadagonalnih kvazikristala iz obitelji $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ i $\text{Al}_{11}\text{TM}_4$ (gdje je TM-prijelazni metal). Aproksimanti dekadagonalnih kvazikristala su kompleksne metalne slitine s velikom jediničnom ćelijom, koji zbog natjecanja uređenja kratkog i periodičnog uređenja dugog dosega posjeduju posebno zanimljiva fizikalna svojstva od kojih su neka slična onima kod dekadagonalnih kvazikristala.

Dekagonalni kvazikristali su materijali koji u dvije dimenzije (2D) posjeduju kvazikristalno uređenje dok se u trećoj dimenziji kvazikristalne ravnine periodički slažu. Eksperimentalno je utvrđeno da je anizotropija fizikalnih svojstava ovisna o broju kvazikristalnih ravnina unutar jedne periodičke jedinice. Stoga se postavilo pitanje je li izražena anizotropija fizikalnih svojstava, mjerenih u, i okomito na ravninu, posljedica kvazikristalnog uređenja unutar 2D atomskih slojeva i periodičkog uređenja u smjeru okomitom na te slojeve ili je anizotropija posljedica kompleksnog lokalnog atomskog uređenja na skali susjednih atoma bez direktne povezanosti s kvaziperiodičnošću. Zbog kompleksnosti strukture (nepostojanja translacijske invarijantnosti) kvazikristali predstavljaju vrlo složene sisteme za teorijska proučavanja, te se aproksimiraju dekadagonalnom kvazikristalnom fazom. Njihova struktura se može opisati (pseudodekadagonalnim) kristalnim ravninama koje odgovaraju kvazikristalnim ravninama u dekadagonalnim kvazikristalima, što se periodički slažu u smjeru okomitom na njih. Lokalno atomsko uređenje aproksimantna slično je onome u kvazikristalima, no kako je kod aproksimantna kristalna struktura periodička, moguće je provesti teorijske proračune za ovu strukturu i usporediti ih sa eksperimentom.

Mjerenja električne otpornosti, $\rho(T)$, termostruje, $S(T)$, toplinske vodljivosti, $\kappa(T)$, Hallovog koeficijenta, $R_H(T)$, i magnetske susceptibilnosti, $\chi(T)$, provedena su na monokristalima aproksimantna dekadagonalnih kvazikristala s različitim brojem pseudodekadagonalnih ravnina duž smjera slaganja. Proučavani su pripadnici obitelji $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$: monoklinska Y- $\text{Al}_{76}\text{Co}_{22}\text{Ni}_2$ slitina s dvije ravnine duž smjera slaganja, ortorompska o- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ slitina, monoklinska m- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ kao i njena ternarna ekstenzija m- $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ s po četiri ravnine duž smjera slaganja te jedna slitina iz obitelji $\text{Al}_{11}\text{TM}_4$ tzv. Taylorova faza T- $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$ sa šest ravnina duž smjera slaganja. Transportna svojstva kao i njihova magnetska susceptibilnost pokazuju izraženu anizotropiju ovisno o tome da li su mjere-

na u ravnini ili u smjeru slaganja ravnina. Iznimka je T-Al-Mn-Fe slitina koja ima gotovo izotropna fizikalna svojstva.

Pokazano je da je iznos anizotropije magnetske susceptibilnosti, $\chi(T)$, unutar pseudodekagonalne ravnine mali, dok susceptibilnost za magnetsko polje usmjereno duž smjera slaganja ravnina prema susceptibilnosti za polje u ravnini pokazuje značajniju anizotropiju. Iznos anizotropije se s porastom broja ravnina unutar jedne periodične jedinice duž smjera slaganja smanjuje. Anizotropija je najizraženija kod Y-Al-Co-Ni, s tim da je ovdje susceptibilnost u smjeru slaganja dijamagnetska, a u ravnini paramagnetska (Paulijev paramagnetizam vodljivih elektrona uz mali Curie-Weisov član od primjesa na niskim temperaturama). Kod ostalih slitina prevladava Paulijeva paramagnetska susceptibilnost u sva tri smjera, te je u smjeru slaganja najmanja, osim kod T-Al₁₁(MnFe)₄ slitine. T-Al₁₁(MnFe)₄ slitina je spinsko staklo s magnetskim prijelazom na 29 K i ukupna magnetska susceptibilnost gotovo ne pokazuje anizotropiju unutar eksperimentalne pogreške.

Električna otpornost svih istraživanih slitina je anizotropna tako da je duž smjera slaganja ravnina najmanja, dok su otpornosti u ravnini veće. Anizotropija u ravnini također postoji no manja je, osim kod Al₁₃(Fe,Ni)₄ i Al₁₃Fe₄ gdje je na višim temperaturama anizotropija u ravnini usporediva s anizotropijom između ravnine i smjera slaganja. Kod T-Al-Mn-Fe anizotropija u ravnini gotovo da i ne postoji unutar eksperimentalne pogreške. S porastom broja ravnina duž smjera slaganja (tj. složenosti strukture) rastu i iznosi otpornosti. Otpornost je najmanja kod Y-Al-Co-Ni gdje na sobnoj temperaturi ima vrijednosti u rasponu 25-81 $\mu\Omega\text{cm}$. Kod o-Al₁₃Co₄ je otpornost nešto veća te na sobnoj temperaturi ima vrijednosti 69-180 $\mu\Omega\text{cm}$, dok su kod T-Al-Mn-Fe vrijednosti električne otpornosti na sobnoj temperaturi između 440-500 $\mu\Omega\text{cm}$. Kod m-Al₁₃Fe₄ i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ slitina električna otpornost pokazuje najveću anizotropiju tako da su na sobnoj temperaturi vrijednosti u području od 80 do 580 $\mu\Omega\text{cm}$. Električna otpornost s temperaturom raste kod svih istraživanih slitina osim kod T-Al-Mn-Fe, gdje otpornost pokazuje mali negativni temperaturni koeficijent.

Utvrđeno je da termostruja kod svih slitina, osim kod T-Al-Mn-Fe slitine, isto tako pokazuje anizotropiju. Kod Y-Al-Co-Ni i m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ termostruja je negativna u cijelom mjerenom temperaturnom području i najmanja je duž smjera slaganja dok je u ravnini po iznosu veća. Kod m-Al₁₃Fe₄ na sobnoj temperaturi anizotropija termostruje je

kvalitativno jednaka kao i kod njene ternarne ekstenzije, s tim da termostruja $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ slitine na temperaturama ispod sobne ima lokalne ekstreme duž sva tri kristalna smjera koji su posljedica fononskog povlačenja. Termostruja $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ pokazuje najveću anizotropiju, tako da je duž smjera slaganja ravnina pozitivna, duž jednog smjera u ravnini gotovo simetrično negativna, a duž drugog smjera u ravnini puno manja po iznosu i negativna. Termostruje $T\text{-Al-Mn-Fe}$ u sva tri kristalna smjera su međusobno jednake i po iznosu i po temperaturnom ponašanju.

Nađeno je da i Hallov koeficijent pokazuje anizotropiju kod svih slitina osim $T\text{-Al-Mn-Fe}$ gdje je Hallov koeficijent izotropan. Kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{FeNi})_4$ Hallov koeficijent ima slabu temperaturnu ovisnost i najmanji je u slučaju kad je magnetsko polje usmjereno duž smjera slaganja ravnina, te je kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$ gotovo jednak nuli, a kod $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{FeNi})_4$ je negativan. U slučaju kad magnetsko polje leži u ravnini Hallov koeficijent je kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$ pozitivan, dok je kod $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $m\text{-Al}_{13}(\text{FeNi})_4$ za jedan smjer u ravnini negativan i gotovo jednak nuli, a za drugi pozitivan. Kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ je Hallov koeficijent u slučaju kad magnetsko polje leži u ravnini pozitivan s malom anizotropijom, dok u slučaju kad je magnetsko polje orijentirano u smjeru slaganja ima izraženu temperaturnu ovisnost i na niskim temperaturama je velik i pozitivan da bi na 340 K promijenio predznak i postao negativan. S porastom složenosti kristalne strukture ne može se ustanoviti neko općenito ponašanje Hallovog koeficijenta.

I anizotropija toplinske vodljivosti prisutna je kod svih slitina osim $T\text{-Al-Mn-Fe}$ gdje je izotropna unutar granica eksperimentalne pogreške. Kod ostalih slitina postoji slaba anizotropija toplinske vodljivosti u ravnini i izraženija anizotropija vodljivosti u ravnini prema vodljivosti u smjeru slaganja. Toplinska vodljivost na sobnoj temperaturi je po iznosu relativno mala. Kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$ toplinska vodljivost na sobnoj temperaturi ima vrijednosti u rasponu od 12 – 46 W/mK, kod $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ je u rasponu od 6 – 14 W/mK, kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ u rasponu od 4.5 – 13 W/mK, kod $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ u rasponu od 5-10 W/mK, a kod $T\text{-Al-Mn-Fe}$ u rasponu od 3 – 4 W/mK. Toplinska vodljivost je kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ u cijelom temperaturnom mjerenom području najveća u smjeru slaganja dok to za $m\text{-Al}_{13}(\text{FeNi})_4$ slitinu vrijedi samo na sobnoj temperaturi. Kod $Y\text{-Al-Co-Ni}$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ i $T\text{-Al-Mn-Fe}$ toplinska vodljivost pada s porastom broja ravnina slično kao što je slučaj i s električnom vodljivošću. Uslijed relativno velike strukturne savršenosti, toplinska vodljivost $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ na oko 40 K ima izražen *Umklap* maksi-

mum, no na sobnoj temperaturi se i ova slitina uklapa u opaženu pravilnost da toplinska vodljivost pada s porastom broja ravnina duž smjera slaganja.

Temeljem ovih rezultata zaključujemo da se iznos anizotropije transportnih i magnetskih svojstava aproksimantata dekahagonalnih kvazikristala jako mijenja s brojem ravnina u jediničnoj ćeliji, a ovisan je i o rasporedu atoma unutar jedinične ćelije. Mjereći transport električnog naboja i topline, možemo reći da anizotropija sistematski opada s porastom broja pseudodekahagonalnih ravnina duž smjera slaganja, a jednako tako opadaju i iznosi toplinske i električne vodljivosti. No broj ravnina duž smjera slaganja nije jedini faktor koji utječe na fizikalna svojstva kao što je razvidno iz sljedećih primjera. Kod $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ i njegove ternarne ekstenzije $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ vidjeli smo kako intrinzični zamrznuti kemijski nered može značajno utjecati na svojstva slitine. S druge strane kod T-Al-Mn-Fe slitine strukturna neuređenost (miješana zaposjednutost) uz magnetizam utječe na njena fizikalna svojstva. Tako da se ovdje javlja natjecanje više efekata. Najvažniji su veličina jedinične ćelije te srednja udaljenost kemijskih i/ili strukturnih nečistoća koji zajedno s fononima definiraju srednji slobodni put elektrona, a time i prostornu skalu koju elektroni mogu „vidjeti“ te kroz to utjecati na transportna svojstva.

6 Summary

Among quasicrystals (QC), especially interesting are decagonal quasicrystals (*d*-QC). They are a class of complex metallic alloys (CMA) that can be structurally viewed as periodic stack of quasiperiodic atomic planes so that decagonal quasicrystals are two dimensional quasicrystals, whereas they are periodic crystals in a direction perpendicular to the quasiperiodic planes. A consequence of the structural anisotropy are anisotropic physical properties when measured along quasiperiodic and periodic crystallographic directions. It has been experimentally determined, that the amount of the anisotropy observed, depends on the structural complexity i.e. on the number of the quasiperiodic planes within one periodic unit along stacking direction. The basic question here is whether the observed anisotropy is a consequence of the quasiperiodic structural order within the two dimensional atomic layers versus the periodic order in the perpendicular direction, or the anisotropy is rather a consequence of complex local atomic order on the scale of a few nearest-neighbor distances with no direct relationship to the quasiperiodicity. This question has so far not been answered satisfactorily for the decagonal quasicrystals. One reason is the lack of translational periodicity within the quasiperiodic layers that hinders the quantitative theoretical analysis of the physical phenomena. The problem can be overcome by considering periodic approximant phases to the decagonal quasicrystals. Approximant phases are characterized by large unit cells, which periodically repeat in space. Certain atomic planes (pseudo decagonal planes) of approximants and quasiperiodic planes of *d*-QCs show locally similar quasiperiodic patterns, so that their structures on the scale of near-neighbor atoms closely resemble each other. These atomic layers in approximant to the decagonal phases are again stacked periodically and the periodicity lengths along the stacking direction are almost identical to those along the periodic direction of *d*-QCs.

Electrical resistivity, $\rho(T)$, thermoelectric power, $S(T)$, thermal conductivity, $\kappa(T)$, Hall coefficient, $R_H(T)$, and magnetic susceptibility, $\chi(T)$, have been measured on monocrystalline approximants to the decagonal quasicrystals with different number of layers along stacking direction. The compounds investigated are monoclinic Y-Al₇₆Co₂₂Ni₂ with two layers along stacking direction, orthorhombic o-Al₁₃Co₄, monoclinic m-Al₁₃Fe₄ and its ternary extension m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ all with four stacking layers and Taylor phase T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0} with six stacking layers. Transport coefficients as well as

magnetic susceptibility of all investigated compounds except T-Al-Mn-Fe show pronounced anisotropy between in-plane and stacking direction. Due to specific crystal and magnetic structure, physical properties of T-phase are close to isotropic.

Measurements of magnetic susceptibility on all compounds show weak in-plane anisotropy. The anisotropy between the in-plane susceptibility and the susceptibility in the case of the magnetic field oriented along the stacking direction is larger and is decreased with increasing number of stacking layers. The largest susceptibility anisotropy is observed in Y-Al-Co-Ni compound where susceptibility for the field oriented along stacking direction is diamagnetic whereas for the two in-plane orientations Pauli paramagnetic susceptibility of the conduction electrons prevails with the low temperature Curie-Weiss upturn. In other compounds investigated Pauli paramagnetic susceptibility prevails for all three orientations of the magnetic field. The exception is T-Al₁₁(Mn,Fe)₄ compound which is a spin-glass, and has the magnetic transition at 29 K with almost no magnetic susceptibility anisotropy.

The electrical resistivity shows the following anisotropy: in all compounds the resistivity in the stacking direction is smaller than the in-plane resistivity. The anisotropy between two in-plane resistivities is smaller, except that in m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ in the whole temperature range investigated and in m-Al₁₃Fe₄ at elevated temperatures which is comparable with the anisotropy to the stacking direction. In T-Al-Mn-Fe the anisotropy between two in-plane anisotropies is negligible and within the experimental error. The resistivity values are increasing with increasing complexity of the compounds (i.e. the number of the stacking planes), being the lowest for the Y-AlNiCo (RT values along the three orthogonal crystallographic directions in the range 25 – 81 μΩcm), significantly higher for the o-Al₁₃Co₄ (RT values in the range 69 – 180 μΩcm) and even higher for the T-Al-Mn-Fe (RT values in the range 440 – 500 μΩcm). The electrical resistivity of the m-Al₁₃Fe₄ and m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ shows the largest anisotropy, so that the resistivity values are in the range 80 – 580 μΩcm. The electrical resistivity shows a positive temperature coefficient (PTC) in all compounds except in T-Al-Mn-Fe where it decreases with increasing temperature.

The thermoelectric power of all compounds, except that of T-Al-Mn-Fe, shows anisotropy. The thermopower of Y-Al-Co-Ni and m-Al₁₃(Fe,Ni)₄ is negative in the whole temperature range investigated, and has the smallest value along the stacking direction.

The thermopower of $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ at room temperature is qualitatively similar to that of $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$, but at lower temperatures it has local extremes along all three crystallographic directions due to phonon drag effect. The thermopower of $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ shows the largest anisotropy, so that it is positive along stacking direction and almost symmetrically negative along one in-plane direction, while close to zero in the other. The thermopower of T-Al-Mn-Fe is positive and shows no anisotropy.

The measurements of Hall coefficient of all compounds show anisotropy, except that of T-Al-Mn-Fe where anomalous (spontaneous) Hall effect dominates due to a strong spin-orbit interaction. Hall coefficient of Y-Al-Co-Ni , $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ and $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ is almost temperature independent, and has the lowest value in the case of the magnetic field oriented along the stacking direction where it is almost zero in the Y-Al-Co-Ni and negative in the $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ and $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$. In the case of the in-plane orientation of the magnetic field, Hall coefficient in the Y-Al-Co-Ni is positive, while in the $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ and $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ for the one in-plane direction it is positive too, but for the other it is negative and close to zero. Hall coefficient in $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ for the in-plane orientation of the magnetic field is positive with almost no anisotropy, while for the stacking direction oriented field it is strongly temperature dependent and at low temperatures it has a large positive value but changes sign at 340 K and becomes negative. No systematic change of Hall coefficient with the increasing structural complexity can be detected.

The thermal conductivity of all compounds investigated shows anisotropy, except that of T-Al-Mn-Fe where it is within the experimental error. In the other compounds there is a small in-plane thermal conductivity anisotropy, and a higher anisotropy between the in-plane conductivity and the conductivity along the stacking direction. The thermal conductivities at room temperature along all three directions for Y-Al-Co-Ni are in the range 12 – 46 W/mK, for $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ in the range 6 – 14 W/mK, for $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ in the range 4.5 – 13 W/mK, for $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ in the range 5 – 10 W/mK, and for T-Al-Mn-Fe in the range 3 – 4 W/mK. The thermal conductivity of the Y-Al-Co-Ni , $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ and $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ is largest in the stacking direction in the whole temperature range investigated while for the $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ it is true only at room temperature. In Y-Al-Co-Ni , $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ and T-Al-Mn-Fe the thermal conductivity decreases with increasing number of layers along the stacking direction, similarly as the electrical conductivity does. Due to relatively high structural perfection, thermal conductivity of $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ has a pronounced umklapp maximum around 40 K, but at room temperature this compound fol-

lows the observed empirical law of decreasing thermal conductivity with increasing structural complexity.

The amount of anisotropy of the transport and magnetic properties of the approximants to the decagonal quasicrystals depends on the number of stacking layers, but it depends on the atomic decoration within the unit cell too. Considering the electrical and thermal transport, it can be concluded that the anisotropy systematically decreases with increasing the number of stacking layers, and the values of thermal and electrical conductivities decrease too. But the number of stacking layers is not the only factor influencing the transport properties, as can be seen from the following examples. From the example of $m\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ and its ternary extension $m\text{-Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ it can be seen how the intrinsic chemical disorder can strongly influence the properties of the compounds. On the example of the $T\text{-Al-Mn-Fe}$ it can be seen how the structural disorder (mixed occupancies) with magnetism can influence physical properties and screen the anisotropy. So, there is an interplay between several effects. The most important are the size of the unit cell and the mean distance of chemical and/or structural impurities which, together with the phonons, determine the mean free path of the conduction electrons, and the spatial scale that they can “see”, and thus influence the transport properties.

Literaturni navodi

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*; Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951.
2. L. Pauling, *The crystal structure of magnesium stannide*; J. Am. Chem. Soc. **45** (1923) 2777.
3. L. Pauling, *Stochastic method and the structure of proteins.*; Am. Sci. **43** (1955) 285.
4. P. Jeglič, M. Komelj, M. Klanjšek, U. Tkalec, S. Vrtnik, M. Feuerbacher and J. Dolinšek, *Orientation-dependent NMR study of the giant-unit-cell intermetallics β -Al₃Mg₂, Bergman-phase Mg₃₂(Al,Zn)₄₉, and ξ -Al₇₄Pd₂₂Mn₄*; Phys. Rev. B **75** (2007) 014202.
5. C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*; 2. ed. International Union of Crystallography texts on crystallography. Vol. **5**, (2001), Oxford: Oxford University Press.
6. *Report of the Executive Committee for 1991*; Acta Crystallographica Section A **48** (1992) 922.
7. H. Wang, *Proving theorems by pattern recognition – II*; Bell System Tech. J. **40** (1961) 1.
8. R. Berger, *The undecidability of the domino problem*; Memoirs Amer. Math. Soc. **66** (1966).
9. A.P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Masumoto, *Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys* The Japan Institute of Metals **31** (1990) 98.
10. N. Wang, H. Chen and K.H. Kuo, *Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry*; Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1010.
11. W. Cao, H.Q. Ye and K.H. Kuo, *A new octagonal quasicrystal and related crystalline phases in rapidly solidified Mn₄Si*; Phys. Status Solidi A **107** (1988) 511.
12. A. Yamamoto and K.N. Ishihara, *Penrose patterns and related structures. II. Decagonal quasicrystals*; Acta Crystallographica Section A **44** (1988) 707.
13. L.X. He, Y.K. Wu and K.H. Kuo, *Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al₆₅Cu₂₀M₁₅ (M=Mn, Fe, Co or Ni)*; J. Mater. Sci. Lett. **7** (1988) 1284.
14. K. Hiraga, W. Sun, F.J. Lincoln, M. Kaneko and Y. Matsuo, *Formation of Decagonal Quasicrystal in the Al-Pd-Mn System and Its Structure*; Japanese Journal of Applied Physics **30** (1991) 2028.
15. Q.B. Yang and W.D. Wei, *Description of the dodecagonal quasicrystal by a projection method*; Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1020.
16. H. Chen, D.X. Li and K.H. Kuo, *New type of two-dimensional quasicrystal with twelvefold rotational symmetry*; Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1645.

17. A.P. Tsai, A. Sato, A. Yamamoto, A. Inoue and T. Masumoto, *Stable One-Dimensional Quasi Crystal in a Al-Cu-Fe-Mn System*; Japanese Journal of Applied Physics **31** (1992) L970.
18. L.X. He, X.Z. Li, Z. Zhang and K.H. Kuo, *One-Dimensional Quasicrystal in Rapidly Solidified Alloys*; Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1116.
19. B. Dubost, J.M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort and M. Audier, *Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology*; Nature **324** (1986) 48.
20. W. Steurer, *Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals*; Z. Kristallogr. **219** (2004) 391.
21. L. Bindi, P.J. Steinhardt, N. Yao and P.J. Lu, *Natural Quasicrystals*; Science **324** (2009) 1306.
22. P.J. Steinhardt and L. Bindi, *Once upon a time in Kamchatka: The search for natural quasicrystals*; Philos. Mag. 2010) 1.
23. M. Duneau and A. Katz, *Quasiperiodic Patterns*; Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 2688.
24. A. Yamamoto, *Software package for structure analysis of quasicrystals*; Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 013001.
25. R. García-García, M.M. Martínez and J. Reyes-Gasga, *On the anisotropy in the HRTEM images of a decagonal quasicrystalline phase of the Al-Cu-Co-Si system*; Rev. Mex. Fis. **53** (2007) 21.
26. F.S. Pierce, S.J. Poon and Q. Guo, *Electron Localization in Metallic Quasicrystals*; Science **261** (1993) 737.
27. T. Ryuji and et al., *Ordered Al-Pd-Ru icosahedral quasicrystal and its crystalline approximants and their electrical resistivities*; J. Phys. Condens. Matter **11** (1999) 10343.
28. F.S. Pierce, Q. Guo and S.J. Poon, *Enhanced Insulatorlike Electron Transport Behavior of Thermally Tuned Quasicrystalline States of Al-Pd-Re Alloys*; Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2220.
29. C.A. Swenson, I.R. Fisher, N.E. Anderson, P.C. Canfield and A. Migliori, *Icosahedral quasicrystal Al₇₁Pd₂₁Mn₀₈ and its ξ' approximant: Linear expansivity, specific heat, magnetic susceptibility, electrical resistivity, and elastic constants*; Phys. Rev. B **65** (2002) 184206.
30. G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh and D. Mayou, *Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides*; Prog. Mater Sci. **50** (2005) 679.
31. Z.M. Stadnik, *Physical properties of quasicrystals*; Solid-state sciences, ed. M. Cardona, et al. Vol. **126**, (1999), Berlin: Springer-Verlag.
32. A.I. Goldman and R.F. Kelton, *Quasicrystals and crystalline approximants*; Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 213.

33. S. Martin, A.F. Hebard, A.R. Kortan and F.A. Thiel, *Transport-Properties of $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ and $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ Decagonal Quasi-Crystals*; Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 719.
34. S.-Y. Lin, X.-M. Wang, L. Lu, D.-L. Zhang, L.X. He and K.X. Kuo, *Anisotropic transport properties of a stable two-dimensional quasicrystal: $Al_{62}Si_3Cu_{20}Co_{15}$* ; Phys. Rev. B **41** (1990) 9625.
35. T. Shibuya, T. Hashimoto and S. Takeuchi, *Anisotropic Conductivity in a Decagonal Quasicrystal of $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$* ; J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 1917.
36. K. Edagawa, M.A. Chernikov, A.D. Bianchi, E. Felder, U. Gubler and H.R. Ott, *Low-Temperature Thermodynamic and Thermal-Transport Properties of Decagonal $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$* ; Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1071.
37. D.-L. Zhang, S.-C. Cao, Y.-P. Wang, L. Lu, X.-M. Wang, X.L. Ma and K.H. Kuo, *Anisotropic thermal conductivity of the 2D single quasicrystals: $Al_{65}Ni_{20}Co_{15}$ and $Al_{62}Si_3Cu_{20}Co_{15}$* ; Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2778.
38. D.-L. Zhang, L. Lu, X.-M. Wang, S.-Y. Lin, L.X. He and K.H. Kuo, *Hall effect in a single two-dimensional quasicrystal: $Al_{62}Si_3Cu_{20}Co_{15}$* ; Phys. Rev. B **41** (1990) 8557.
39. Y.-P. Wang, D.-L. Zhang and L.F. Chen, *Universality of the Hall-effect anisotropy in decagonal quasicrystals*; Phys. Rev. B **48** (1993) 10542.
40. J.Y. Park, D.F. Ogletree, M. Salmeron, R.A. Ribeiro, P.C. Canfield, C.J. Jenks and P.A. Thiel, *High Frictional Anisotropy of Periodic and Aperiodic Directions on a Quasicrystal Surface*; Science **309** (2005) 1354.
41. P. Gille, P. Dreier, M. Gräber and T. Scholpp, *Large single-grain AlCoNi quasicrystals grown by the Czochralski method*; J. Cryst. Growth **207** (1999) 95.
42. M. Heggen, L. Houben and M. Feuerbacher, *Plastic-deformation mechanism in complex solids*; Nat. Mater. **9** (2010) 332.
43. M. Texier, J. Bonneville, A. Prout, J. Rabier, N. Baluc and P. Guyot, *On the yield point of icosahedral AlCuFe quasicrystals*; Scr. Mater. **49** (2003) 41.
44. J. Dolinšek, P. Jeglič, M. Komelj, S. Vrtnik, A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, J. Ivkov, D. Stanić, E.S. Zijlstra, B. Bauer and P. Gille, *Origin of anisotropic nonmetallic transport in the $Al_{80}Cr_{15}Fe_5$ decagonal approximant*; Phys. Rev. B **76** (2007) 174207.
45. P. Gille and B. Bauer, *Single crystal growth of $Al_{13}Co_4$ and $Al_{13}Fe_4$ from Al-rich solutions by the Czochralski method*; Cryst. Res. Technol. **43** (2008) 1161.
46. P. Gille, B. Bauer, M. Hahne, A. Smontara and J. Dolinšek, *Single crystal growth of Al-based intermetallic phases being approximants to quasicrystals*; J. Cryst. Growth 2010) in press.
47. B. Zhang, V. Gramlich and W. Steurer, *$Al_{13-x}(Co_{1-y}Ni_y)_4$, A new approximant of the decagonal quasi-crystal in the Al-Co-Ni system*; Z. Kristallogr. **210** (1995) 498.
48. J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, *Crystal structure of orthorhombic Co_4Al_{13}* ; J. Alloys Compd. **206** (1994) 243.

49. J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner and K. Peters, *Refinement of the Fe_4Al_{13} structure and its relationship to the quasi-homological homeotypical structures*; Z. Kristallogr. **209** (1994) 479.
50. P. Popčević, A. Smontara, J. Ivkov, M. Wencka, M. Komelj, P. Jeglič, S. Vrtnik, M. Bobnar, Z. Jagličić, B. Bauer, P. Gille, H. Borrmann, U. Burkhardt, Y. Grin and J. Dolinšek, *Anisotropic physical properties of the $Al_{13}Fe_4$ complex intermetallic and its ternary derivative $Al_{13}(Fe, Ni)_4$* ; Phys. Rev. B **81** (2010) 184203.
51. R.C. Hudd and W.H. Taylor, *The structure of Co_4Al_{13}* ; Acta Crystallogr. **15** (1962) 441.
52. L.-E. Edshammar, *The Crystal Structure of Os_4Al_{13}* ; Acta Chem. Scand. **18** (1964) 2294.
53. L.-E. Edshammar, *The Crystal Structure of Ru_4Al_{13}* ; Acta Chem. Scand. **19** (1965) 2124.
54. Z.A. Chaudhury and C. Suryanarayana, *$Al_{13}X_4$ -type phases in aluminium-group VIII metal systems*; J. Less-Common Met. **91** (1983) 181.
55. S. Balanetsky, G. Meisterernst, M. Heggen and M. Feuerbacher, *Reinvestigation of the Al-Mn-Pd alloy system in the vicinity of the T- and R-phases*; Intermetallics **16** (2008) 71.
56. K. Hiraga, M. Kaneko, Y. Matsuo and S. Hashimoto, *The structure of Al_3Mn : Close relationship to decagonal quasicrystals*; Philos. Mag. B **67** (1993) 193
57. H. Klein, M. Boudard, M. Audier, M. De Boissieu, H. Vincent, L. Beraha and M. Duneau, *The T- $Al_3(Mn, Pd)$ quasicrystalline approximant: chemical order and phason defects*; Philos. Mag. Lett. **75** (1997) 197.
58. M. Heggen, M. Feuerbacher, J. Ivkov, P. Popčević, I. Batistić, A. Smontara, M. Jagodič, Z. Jagličić, J. Janovec, M. Wencka and J. Dolinšek, *Anisotropic physical properties of the Taylor-phase T- $Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}$ complex intermetallic*; Phys. Rev. B **81** (2010) 184204.
59. W. Steurer, T. Haibach, B. Zhang, S. Kek and R. Lück, *The Structure of Decagonal $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$* ; Acta Crystallogr B **49** (1993) 661.
60. L.G. Akselrud, P.Y. Zavali, Y. Grin, V.K. Pecharski, B. Baumgartner and E. Wölfel, *Use of the CSD Program Package for Structure Determination from Powder Data*; Mater. Sci. Forum **133-136** (1993) 335.
61. K. Saito, K. Sugiyama and K. Hiraga, *$Al_{13}M_4$ -type structures and atomic models of their twins*; Mater. Sci. Eng., A **294-296** (2000) 279.
62. R. Addou, E. Gaudry, T. Deniozou, M. Heggen, M. Feuerbacher, P. Gille, Y. Grin, R. Widmer, O. Groning, V. Fournée, J.M. Dubois and J. Ledieu, *Structure investigation of the (100) surface of the orthorhombic $Al_{13}Co_4$ crystal*; Phys. Rev. B **80** (2009) 014203.
63. T. Deniozou, R. Addou, A.K. Shukla, M. Heggen, M. Feuerbacher, M. Krajci, J. Hafner, R. Widmer, O. Groning, V. Fournée, J.M. Dubois and J. Ledieu, *Structure of the (010) surface of the orthorhombic complex metallic alloy T- $Al_3(Mn, Pd)$* ; Phys. Rev. B **81** (2010) 125418.
64. M. Taylor, *The space group of $MnAl_3$* ; Acta Crystallogr. **14** (1961) 84.

65. W. Hume-Rothery and G.V. Raynor, *The Structure of Metals and Alloys*; 3. ed. (1954), London: The Institute of Metals.
66. T. Takeuchi and U. Mizutani, *Electronic structure, electron transport properties, and relative stability of icosahedral quasicrystals and their 1/1 and 2/1 approximants in the Al-Mg-Zn alloy system*; Phys. Rev. B **52** (1995) 9300.
67. T. Gödecke and M. Ellner, *Phase equilibria in the aluminium-rich portion of the binary system Co-Al and in the cobalt/aluminium-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al*; Z. Metallkd. **87** (1996) 854.
68. T.B. Massalski, ed.; 2. ed. Binary Alloy Phase Diagrams. (1990), ASM International: Metals Park, Ohio.
69. J. Dolinšek, M. Komelj, P. Jeglič, S. Vrtnik, D. Stanić, P. Popčević, J. Ivkov, A. Smontara, Z. Jagličić, P. Gille and Y. Grin, *Anisotropic magnetic and transport properties of orthorhombic Al₁₃Co₄*; Phys. Rev. B **79** (2009) 184201.
70. A. Smontara, I. Smiljanić, J. Ivkov, D. Stanić, O.S. Barišić, Z. Jagličić, P. Gille, M. Komelj, P. Jeglič, M. Bobnar and J. Dolinšek, *Anisotropic magnetic, electrical, and thermal transport properties of the Y-Al-Ni-Co decagonal approximant*; Phys. Rev. B **78** (2008) 104204.
71. T. Gödecke and M. Ellner, *Phase equilibria in the Al-rich portion of the ternary system Co-Ni-Al at 75 and 78 at.% Al*; Z. Metallkd. **88** (1997) 382.
72. A. Smontara, *Heat transport in charge density waves*; Ph.D. thesis, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu: Zagreb (1991).
73. J. Ivkov, *Hallov efekt u amorfnim slitinama prijelaznih metala*; Ph.D. thesis, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu: Zagreb (1991).
74. D. Stanić, *Transport naboja i topline kompleksnih metalnih spojeva Al₇₃Mn_{27-x}(Pd,Fe)_x*; Ph.D. thesis, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu: Zagreb (2009).
75. M. Jagodič, *Magnetne, električne in termične lastnosti kompleksnih kovinskih zlitin na osnovi aluminija in prehodnih elementov*; Ph.D. thesis, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Univerza v Mariboru: Ljubljana (2010).
76. Y. Yamada, Y. Yokoyama, K.-i. Matono, K. Fukaura and H. Sunada, *Anisotropic Diamagnetic Susceptibility of AlNiCo Quasi-crystal*; Japanese Journal of Applied Physics **38** (1999) 52.
77. J.T. Markert, J.L. Cobb, W.D. Bruton, A.K. Bhatnagar, D.G. Naugle and A.R. Kortan, *Anisotropic magnetism and resistivity of an Al₇₀Ni₁₅Co₁₅ decagonal quasicrystal*; J. Appl. Phys. **76** (1994) 6110.
78. M.A. Chernikov, A. Bianchi and H.R. Ott, *Low-temperature thermal conductivity of icosahedral Al₇₀Mn₉Pd₂₁*; Phys. Rev. B **51** (1995) 153.
79. A.D. Bianchi, F. Bommeli, E. Felder, M. Kenzelmann, M.A. Chernikov, L. Degiorgi, H.R. Ott and K. Edagawa, *Low-temperature thermal and optical properties of single-grained decagonal Al-Ni-Co quasicrystals*; Phys. Rev. B **58** (1998) 3046.
80. R. Lüscher, T. Flückiger, M. Erbudak and A.R. Kortan, *Debye temperature of the pentagonal surface of the quasicrystal Al-Pd-Mn*; Surf. Sci. **532-535** (2003) 8.

81. R.D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys*; (1972), London: Taylor & Francis LTD.
82. Y.P. Wang, D.L. Zhang and L.F. Chen, *Universality of the Hall-Effect Anisotropy in Decagonal Quasi-Crystals*; Phys. Rev. B **48** (1993) 10542.
83. R. Berman, *Thermal conduction in solids*; (1976), Oxford: Clarendon press.
84. J.M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*; The International Series of Monographs on Physics, ed. N.F. Mott, E.C. Bullard and D.H. Wilkinson (1960), London: Oxford University Press.
85. J. Dolinšek, J. Slanovec, Z. Jagličić, M. Heggen, S. Balanetskyy, M. Feuerbacher and K. Urban, *Broken ergodicity, memory effect, and rejuvenation in Taylor-phase and decagonal Al₃(Mn,Pd,Fe) complex intermetallics*; Phys. Rev. B **77** (2008) 064430.
86. J. Dolinšek, M. Feuerbacher, M. Jagodič, Z. Jagličić, M. Heggen and K. Urban, *A thermal memory cell*; J. Appl. Phys. **106** (2009) 043917.
87. D. Stanić, J. Ivkov, A. Smontara, Z. Jagličić, J. Dolinšek, M. Heggen and M. Feuerbacher, *Hall effect in Taylor-phase and decagonal Al₃(Mn,Fe) complex intermetallics*; Z. Kristallogr. **224** (2009) 49.
88. C. Hurd, *The Hall effect In metals and alloys*; International Cryogenics Monograph Series (1972), New York: Plenum.
89. T.R. McGuire, R.J. Gambino and R.C. O'Handley, eds. *Hall effect in amorphous metals*The Hall Effect and Its Applications, ed. C.L. Chien and C.R. Westgate. (1980), Plenum: New York.
90. L. Berger, *Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets*; Phys. Rev. B **2** (1970) 4559.
91. A. Gozlan, C. Berger, G. Fourcaudot, R. Omari, J.C. Lasjaunias and J.J. Préjean, *Anomalous Hall effect related to the magnetization in pure decagonal Al-Mn phases*; Phys. Rev. B **44** (1991) 575.
92. A. Poddar, S. Das, D. Plachke and H.D. Carstanjen, *Electrical transport, magnetic and thermal properties of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals*; J. Magn. Magn. Mater. **300** (2006) 263.
93. M. Krajčič and J. Hafner, *Highly anisotropic electronic structure in decagonal quasicrystals and approximants*; Phys. Rev. B **58** (1998) 5378.
94. G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara, *Electronic structure and transport in a model approximant of the decagonal quasicrystal Al-Cu-Co*; Phys. Rev. B **50** (1994) 9843.
95. Y.-P. Wang and D.-L. Zhang, *Universality in the resistivity-temperature relationship for decagonal quasicrystals*; Phys. Rev. B **49** (1994) 13204.
96. U. Mizutani, *Introduction to the electron theory of metals*; (2001), Cambridge: Cambridge University Press.
97. U. Mizutani, *Materials science and technology*; in *Electronic and magnetic properties of metals and ceramics, Part II*, Ed, R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer. Vol. **3B**. (1994), Wiley-VCH: Germany.

98. B.L. Altshuler and A.G. Aronov, *Electron-electron interactions in disordered systems*; Modern problems in condensed matter sciences, ed. A.L. Efros and M. Pollak. Vol. **10**, (1985), Amsterdam: North-Holland.
99. U. Mizutani, *Electronic structure of metallic glasses*; Prog. Mater. Sci. **28** (1983) 97.
100. J. Dolinšek, *Private communication*. 2010, Institut Jožef Stefan Ljubljana.
101. G. Trambly de Laissardière, J.-P. Julien and D. Mayou, *Quantum Transport of Slow Charge Carriers in Quasicrystals and Correlated Systems*; Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 026601.
102. C.V. Landauero, E. Maciá and H. Solbrig, *Analytical expressions for the transport coefficients of icosahedral quasicrystals*; Phys. Rev. B **67** (2003) 184206.
103. E. Maciá, T. Takeuchi and T. Otagiri, *Modeling the spectral conductivity of Al-Mn-Si quasicrystalline approximants: A phenomenological approach*; Phys. Rev. B **72** (2005) 174208.
104. A.H. Wilson, *The theory of metals*; 2. ed. (1953), Cambridge: University Press.
105. R. Kubo, *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*; J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570.
106. D.A. Greenwood, *The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals*; Proceedings of the Physical Society **71** (1958) 585.
107. G.V. Chester and A. Thellung, *The Law of Wiedemann and Franz*; Proceedings of the Physical Society **77** (1961) 1005.

Životopis

Petar Popčević rođen 9. rujna 1983. u Kutini, Hrvatska.

Obrazovanje:

Osnovna škola: Banova Jaruga kraj Kutine (1994. – 1998.)

Srednja škola: Prirodoslovno-matematička gimnazija, Kutina (1998. – 2002.)

Diplomski studij: Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (2002. – 2007.) Fizički odsjek, smjer dipl. inž. Fizike

Diplomski rad: *Utjecaj grebanja površine na petlje histereze amorfne trake*, 19. srpnja 2007., voditelj prof. dr. sc. Emil Babić

Poslijediplomski studij: Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2008. – 2010.) Fizički odsjek, smjer Fizika čvrstog stanja.

Radno iskustvo:

Od 16. 11. 2007. zaposlen kao znanstveni novak na Institutu za fiziku, Bijenička 46, Zagreb. Mentorica: dr. sc. Ana Smontara, znanstvena savjetnica

Trenutno zaposlen u zvanju asistenta u *Laboratoriju za fiziku transportnih svojstava*, Instituta za fiziku na projektu MZOS-a: *Transport naboja i topline u jako frustriranim magnetima i srodnim materijalima* (035-0352826-2848) (glavni istraživač dr. sc. Ana Smontara).

Znanstveni posjeti:

1. *Centru za Magnetne meritve*, Inštituta za matematiko, fiziko in mehaniko, Ljubljana, 2009., 1 tjedan.

2. *Institut Jožef Stefan*, Ljubljana, 2010., 1 tjedan.

Članstva:

European Integrated Centre for the Development of New Metallic Alloys and Compounds (C-MAC).

Sudjelovanje na međunarodnim znanstvenim projektima:

1. *New electronic states driven by frustration in layered materials*, Unity through knowledge fund (UKF) voditelja dr.sc. Eduard Tutiš (IF) i prof. dr. László Forró (IPMC, EPFL, Lausanne), dr. Neven Barišić (Physikalisches Institut, Universität Stuttgart) i dr. sc. Ana Smontara (IF) (2010. – 2012.).

2. *Kompleksni metalni spojevi*, bilateralni projekt HR-SLO, dr. sc. A. Smontara Institut za fiziku i prof. dr. J. Dolinšek Institut „Jožef Stefan“ Ljubljana (Slovenia) (2009.-2010.).

3. *Strengthening the SOLid-state research capacities in Zagreb by the introduction of Nuclear Magnetic Resonance method –SOLeNeMaR (FP7 – Capacities)*, koordinator: prof.dr.sc. Miroslav Požek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, partner grupa dr. sc. Ana Smontara, Institut za fiziku, (2009. – 2012.) EU.

Popis radova

Znanstveni radovi u CC časopisima

1. Ivkov, Jovica; **Popčević, Petar**; Stanić, Denis; Bauer, B.; Gille, P.; Dolinšek, J.; Smontara, Ana; Anisotropic Hall effect in $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ approximants, *Philosophical magazine* (2010) (DOI: 10.1080/14786435.2010.509053).
2. Smontara, Ana; **Popčević, Petar**; Stanić, Denis; Velebit, Kristijan; Dolinšek, J.; Anisotropic Transport Properties of the $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ and T-Al-Mn-Fe Complex Metallic Alloys, *Philosophical magazine* (2010) (DOI: 10.1080/14786435.2010.511595).
3. **Popčević, Petar**; Smontara, Ana; Ivkov, Jovica; Wencka, M.; Komelj, M.; Jeglič, P.; Vrtnik, S.; Bobnar, M.; Jagličić, Z.; Bauer, B.; Gille, P.; Borrmann, H.; Burkhardt, U.; Yu. Grin, Y.; Dolinšek, J.; Anisotropic physical properties of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ decagonal approximant and its ternary extension $\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{Ni})_4$, *Physical Review B* 81 (2010) 184203-1-184203-12.
4. **Popčević, Petar**; Smiljanić, Igor; Barišić, Neven; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gottlieb-Schönmeyer, S.; Transport properties of $\text{YbCu}_{4.4}$ giant-unit-cell metallic compound, *Croatica chemica acta* 83 (2010) 69-73.
5. Heggen, M.; Feuerbacher, M.; Ivkov, Jovica; **Popčević, Petar**; Batistić, Ivo; Smontara, Ana; Jagodić, M.; Jagličić, Z.; Janovec, J.; Wencka, M.; Dolinšek, J.; Anisotropic physical properties of the Taylor-phase T- $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_{6.0}$ complex intermetallic, *Physical Review B* 81 (2010) 184204-1-184204-11.
6. **Popčević, Petar**; Batistić, Ivo; Tutiš, Eduard; Velebit, Kristijan; Heggen, M.; Feuerbacher, M.; The Generalization of the Kinetic Equations and the Spectral Conductivity Function to Anisotropic Systems: Case T- $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_6$ Complex Metallic Alloy, *Croatica chemica acta* 83 (2010) 95-100.
7. Ivkov, Jovica; **Popčević, Petar**; Dolinšek, J.; Gille, P.; Hall effect of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ decagonal approximant and its ternary extension $\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{Ni})_4$, *Croatica chemica acta* 83 (2010) 107-111.
8. Lukatela, Jagoda; Stanić, Denis; **Popčević, Petar**; Ivkov, Jovica; Dolinšek, J.; Gille, P.; Anisotropic transport properties of the orthorhombic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ decagonal approximant, *Croatica Chemica Acta* 83 (2010) 27-32.
9. Stanić, Denis; **Popčević, Petar**; Smiljanić, Igor; Bihar, Željko; Bilušić, Ante; Batistić, Ivo; Ivkov, Jovica; Hegen, M.; Feuerbacher, M.; Thermal conductivity of Taylor phase Al_3 (Mn, Pd) complex metallic alloys, *Croatica chemica acta* 83 (2010) 81-86.
10. **Popčević, Petar**; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gille, P.; Anisotropic transport properties of the $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ decagonal approximant, *Croatica chemica acta* 83 (2010) 101-105.
11. Dolinšek, J.; Komelj, M.; Jeglič, P.; Vrtnik, S.; Stanić, Denis; **Popčević, Petar**; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Jagličić, Z.; Gille, P.; Grin, Yu Y.; Anisotropic magnetic and transport properties of the orthorhombic $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ decagonal approximant, *Physical Review B* 79 (2009) 184201-1-184201-12.
12. **Popčević, Petar**; Babić, Emil; Sabolek, Stjepan.; Effects of Surface Abrasion on Magnetization of VITROVAC 6025Z Ribbons, *IEEE Transactions on Magnetics* 44 (2008) 2095-2099.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

13. Stanić, Denis; **Popčević, Petar**; Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Batistić, Ivo; Ivkov, Jovica; Smontara, Ana; Thermal conductivity of Taylor phase T-Al₇₃Mn₂₇ complex metallic alloy, *Journal of Physics: Conference Series* 226 (2010) 0123.
14. Ivkov, Jovica; Stanić, Denis; **Popčević, Petar**; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gille, P.; Hall effect in crystalline orthorhombic o-Al₁₃Co₄ approximant to the decagonal quasicrystalline, *Materiali in tehnologije* 44 (2010) 9-12.
15. Stanić, Denis; **Popčević, Petar**; Smiljanić, Igor; Bihar, Željko; Lukatela, Jagoda; Leontić, Boran; Bilušić, Ante; Batistić, Ivo; Smontara, Ana; Thermal Conductivity of Al₇₃Mn_{27-x}Fe_x Taylor Phases, *Materiali in tehnologije* 44 (2010) 3-7.

Znanstveni radovi u postupku objavljivanja:

16. Barišić, Neven; Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Berger, H.; Jaćimović, J., Yuli, O., Forró, L.; **Popčević, Petar**; Tutiš, Eduard; Smontara, Ana; High pressure transport study of Co_{1/3}NbS₂, *Physical Review B* (na ocjeni).

Sudjelovanje na međunarodnim/domaćim skupovima i školama:

1. **Popčević, Petar**; Batistić, Ivo; Smontara, Ana; Heggen, M.; Feuerbacher, M.; Anisotropic transport properties of the Taylor-phase T-Al_{72.5}Mn_{21.5}Fe_{6.0}, *5th European School in Materials Science Complex Metallic Alloys, Properties of Complex Metallic Alloys: Modeling, Simulation and Experiment*, Ljubljana, 23. – 30. 5. 2010. (poster).
2. **Popčević, Petar**; Smiljanić, Igor; Smontara, Ana; Dolinšek, J.; Gottlieb-Schönmeier, S.; Transport properties of a YbCu_{4.5} complex metallic alloy compound, *Frontiers in Complex Metallic Alloys*, Smontara, Institut za fiziku, Zagreb, 1. – 4. 10. 2008. (poster).
3. Smiljanić, Igor; Bilušić, Ante; Smontara, Ana; **Petar Popčević**; Berger, H.; Forro, L.; Toplinska vodljivost antiferomagneta sa spinskim procijepom, *Peti znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva*, Primošten, 5. – 8. 10. 2007. (poster).

Seminarski radovi u okviru doktorskog studija:

1. **Popčević, Petar**; Anizotropija transportnih svojstava aproksimantna dekahedralnih kvazikristala, *Doktorski seminar*, PMF, Zagreb, 29. lipnja 2010.
2. **Popčević, Petar**; Kvazikristali, seminar iz kolegija doktorskog studija *Fizika metala i slitina*, PMF, Zagreb, 13. 11. 2009.
3. **Popčević, Petar**; Ispitivanje termostruje i električne otpornosti kod o-Al₁₃Co₄ dekahedralnog aproksimanta, seminar iz kolegija *Eksperimentalnih istraživanja u fizici čvrstog stanja*, PMF, Zagreb, 19. 5. 2009.

Sudjelovanje u organizaciji međunarodnih skupova:

1. Međunarodna radionica *Frontiers in Complex Metallic Alloys CMA-Zagreb'08*, Institut za fiziku, Zagreb, 1. – 4. 10. 2008.
2. Međunarodna konferencija *Physic of low dimensional conductors PLDC-Zagreb'12*, Institut za fiziku, Zagreb, 24.- 30. 3. 2012.

Nastava – komentorstvo: Sudjelovanje u izradi seminarskih radova na dodiplomskom i doktorskom studiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu:

1. Kristijan Velebit, Istraživanje temperaturne ovisnosti otpornosti pniktida $\text{Ba}(\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{0.92})_2\text{As}_2$ i $\text{Ba}(\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})_2\text{As}_2$ na visokim temperaturama, *Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici kondenzirane materije* u okviru dokorskog studija, PMF, Zagreb (2010).
2. Ivan Jurić, Ispitivanje električne otpornosti i termostruje Taylorove faze $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_6$, *Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici kondenzirane materije* u okviru dokorskog studija, PMF, Zagreb, ožujak 2010.
3. Ivana Levatić, Sinteza kvazikristala i transportna svojstva Seminar iz kolegija *Metode karakterizacije materijala*, dodiplomski studij, Fizički odsjek, PMF, Zagreb (siječanj 2010.).
4. Mihaela Justić, Mjerenje transportnih svojstava monokristala Taylorove faze T- $\text{Al}_{72.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Fe}_6$, kolegij *Samostalni seminar iz eksperimentalne fizike*, diplomski studij, istraživački smjer, Fizički odsjek, PMF, Zagreb (srpanj 2009).
5. Juraj Bibić, Mjerenje termoelektričnih svojstava kompleksnog metalnog sustava $\text{YbCu}_{4.4}$, kolegij *Samostalni seminar iz eksperimentalne fizike*, dodiplomski studij, Fizički odsjek, PMF, Zagreb, (veljača 2009).