

Pregled suvremenih eksperimentalnih istraživanja

Pohađanje predavanja nužan je uvjet za dobivanje potpisa.

Ocjena se dodjeljuje na temelju izrađenog i održanog seminara

Seminarski zadatak

Student/ica treba u dogovoru s jednim od voditelja laboratorija koje će posjetiti odabrati temu koju će obraditi i predstaviti kolegama.

U pravilu to treba biti prikaz znanstvenog istraživanja koje je nedavno napravljeno u laboratoriju, npr. jedan znanstveni rad. Istraživanje treba prikazati na način da kolege s godine mogu razumjeti na osnovu dosadašnjeg stečenog znanja na studiju i predavanja koje je održao voditelj laboratorija. Cilj je vidjeti kako eksperimentalna metoda koja je općenito predstavljena na predavanju dovodi do konkretnog znanstvenog rezultata.

Od studenta se očekuje pisani seminar na 4-5 stranica i održavanje predavanja uz ppt prezentaciju u trajanju 20 - 30 minuta.

Pregled suvremenih eksperimentalnih istraživanja

CILJEVI PREDMETA: Cilj kolegija Pregled suvremenih eksperimentalnih istraživanja je upoznati studente sa mogućnostima eksperimentalnog rada u polju fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu i drugim ustanovama u blizini (druge sastavnice Sveučilišta u Zagrebu, Institut za fiziku, Institut Ruđer Bošković, Institut za medicinska istraživanja). Osim tema istraživanja, studente se upoznaje s osnovnim etičkim principima znanstvenog rada, kao i zaštitom intelektualnog vlasništva. Očekuje se da će studenti time lakše i odgovornije izabrati vlastito područja rada.

ISHODI UČENJA NA RAZINI PROGRAMA KOJIMA PREDMET DOPRINOSI:

1. ZNANJE I RAZUMIJEVANJE:

1.3. pokazati temeljito poznavanje važnijih fizikalnih teorija što uključuje njihovo značenje, eksperimentalnu motivaciju i potvrdu, logičku i matematičku strukturu i povezane fizikalne pojave;

1.4. navesti i opisati najsuvremenije znanstvene spoznaje u području svoje specijalizacije;

3. STVARANJE PROSUDBI:

3.2. razviti osjećaj osobne odgovornosti kroz samostalni odabir izbornih sadržaja ponuđenih u studijskom programu

3.3. pokazati poznavanje etičkih načela znanstvenih istraživanja;

4. KOMUNIKACIJSKE SPOSOBNOSTI:

4.2. prilagoditi prezentaciju vlastitih rezultata istraživanja, kako ekspertima u području, tako i široj publici;

4.3. koristiti engleski jezik kao jezik struke pri komunikaciji, korištenju literature i pisanju znanstvenih i stručnih radova

5. SPOSOBNOST UČENJA:

5.1. samostalno koristiti stručnu literaturu i ostale relevantne izvore informacija što podrazumijeva dobro poznavanje engleskog kao jezika struke

5.3. uključiti se u znanstveni rad i istraživanja u sklopu doktorskog studija;

OČEKIVANI ISHODI UČENJA NA RAZINI PREDMETA:

Po uspješnom završetku kolegija Pregled suvremenih eksperimentalnih istraživanja student će biti sposoban:

6. Navesti glavne pravce eksperimentalnih istraživanja u polju fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu i drugim sličnim ustanovama;

7. Navesti glavna znanstvena postignuća eksperimentalnih laboratorija u polju fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu i drugim sličnim ustanovama u zadnjih pet godina;

8. Opisati način rada mjerne aparature u laboratorijima koje je posjetio;

9. Predstaviti rezultate vlastitog rada u obliku cjelovitog pisanog izvješća i predavanja

SADRŽAJ KOLEGIJA:

Studenti se svaki tjedan upoznaju s jednom grupom eksperimentalnih metoda. Najprije stručnjak iz pojedine metode održi predavanje o širem području eksperimentalnih metoda koje obuhvaća njegovu metodu. Nakon predavanja studenti posjećuju laboratorij gdje im znanstvenici prezentiraju teme istraživanja, način rada aparature koju koriste i postignućanjihovih laboratorija. Na kraju semestra studenti izrađuju kratki seminar vezan uz posjetu jednom od laboratorija. Seminar usmeno izlažu pred ostalim studentima. Obraduju se sljedeće eksperimentalne metode po tjednima (podložno promjenama):

- 1. uvodno predavanje**
- 2. priprava uzoraka i karakterizacija**
- 3. strukturna istraživanja**
- 4. transportna mjerenja**
- 5. mjerenja magnetizacije**
- 6. magnetske rezonancije**
- 7. površinske metode**
- 8. optičke metode**
- 9. eksperimentalna atomska fizika**
- 10. nuklearne metode u istraživanju materijala**
- 11. tomografija emisijom pozitrona**
- 12. eksperimentalna nuklearna fizika**
- 13. izlaganje studentskih seminara**

OBVEZE STUDENATA:

Studenti su dužni redovito pohađati nastavu i predavati seminare.

OCJENJIVANJE I VREDNOVANJE RADA STUDENATA:

Ocjena se formira na temelju predanih i održanih seminara.

Laboratorij fizike čvrstog stanja

Proizvodnja uzorka materijala koji se koriste u fizikalnim mjerenjima u laboratoriju fizike čvrstog stanja

Sinteza uzoraka je kao kuhanje” svi načelno znamo recept dok rezultati sinteze ovisi o iskustvu poznavanje recepta je nužno potrebno ali neće nam pomoći bez potrebnog eksperimentiranja, poznavanja primijenjene kemije i poboljšavanja sinteze u eksperimentalnom ponavljanu recepta sinteze i stjecanja iskustva

Materijali koje proučavamo u fizici čvrstog stanja

PERIODNI SUSTAV ELEMENATA

	1/IA																	18/VIIIA			
1	1 H 1.008																	2 He 4.003			
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18			
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30							← VIII →							13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.05	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80			
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3			
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	La-Lu	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 210.0	85 At 210.0	86 Rn 222.0			
7	87 Fr 223.0	88 Ra 226.0	Ac-Lr	104 Db	105 Jl	106 Rf	107 Bh	108 Hn	109 Mt	110 Uun	111 Uuu										

← s →

← d →

← p →

LANTANIDI
4f-orbitale

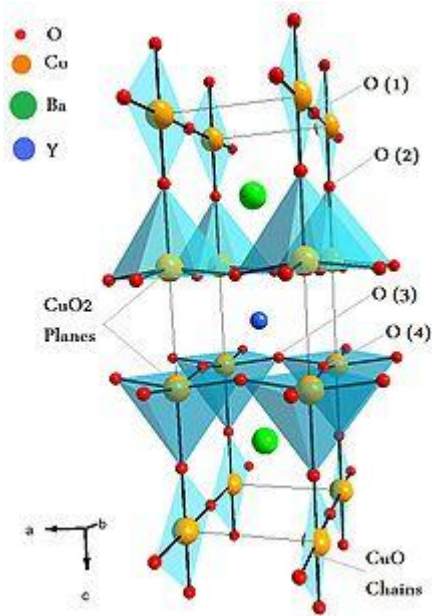
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 146.9	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

AKTINIDI
5f-orbitale

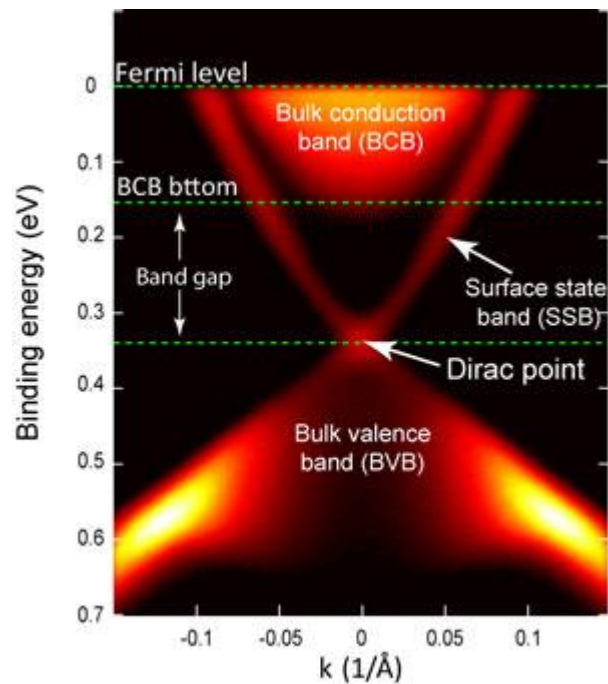
89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu 239.1	95 Am 241.1	96 Cm 244.1	97 Bk 249.1	98 Cf 252.1	99 Es 252.1	100 Fm 257.1	101 Md 258.1	102 No 259.1	103 Lr 262.1
-------------------	-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

← f →

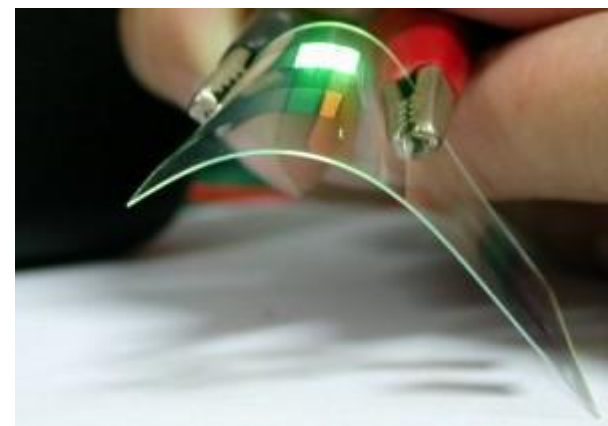
Laboratorij za sintezu i mjerenje transportnih, magnetskih i termodinamičkih svojstava



Supravodiči



Topološki izolatori



Vodljivi polimeri

Metali, legure i intermetalni spojevi

Metali: **Zr, Ni, Bi, Sb**

Legure: Sn/Pb= 63/37 -"lem"

Smjesa dva ili više metala

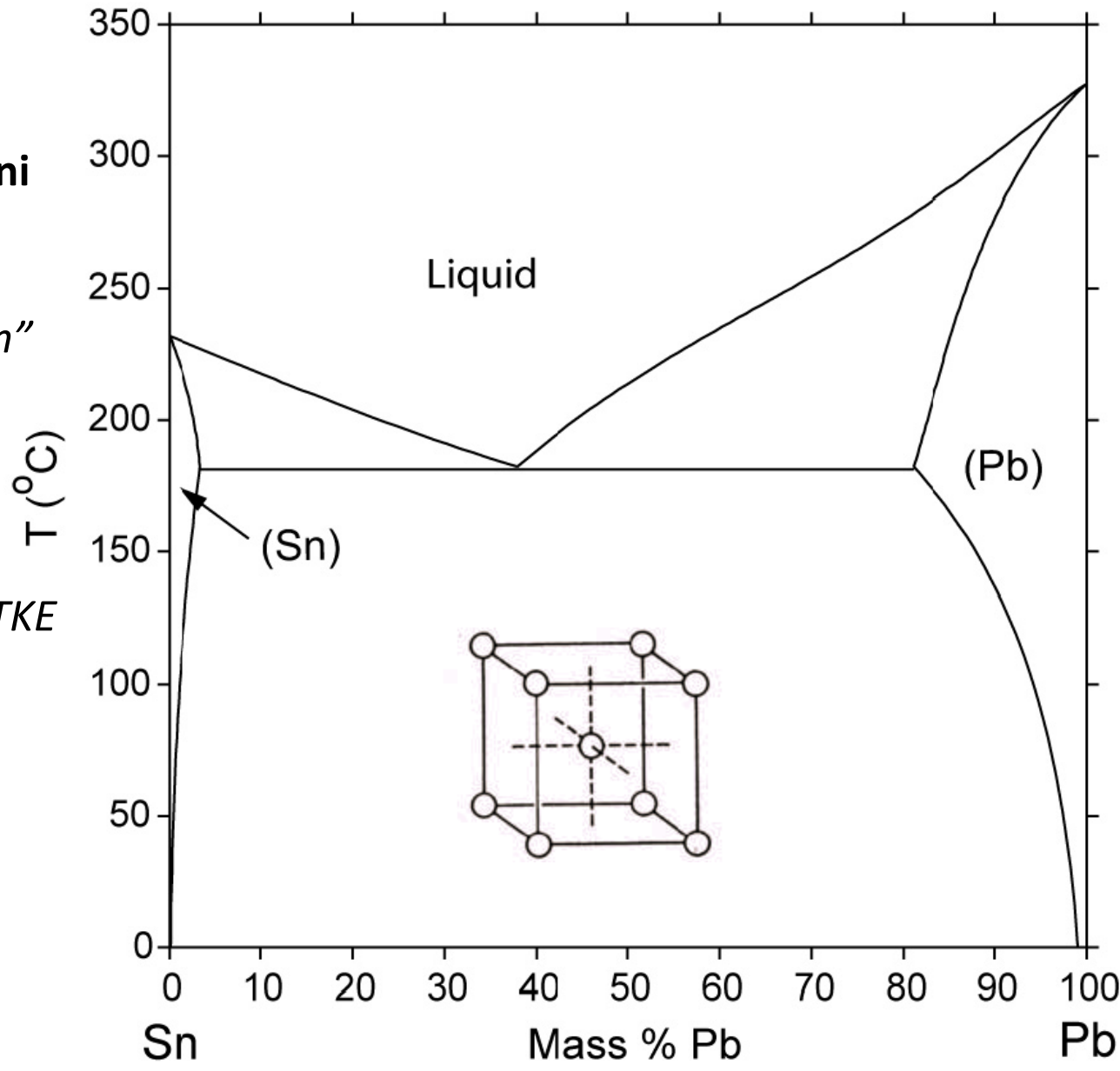
KRISTALNA REŠETKA

ATOMI NASUMIČNO

„random” ZAUZIMAJU

ČVORIŠTA KRISTALNE REŠETKE

„SOLID SOLUTION”



METODE SINTEZE POLIKRISTALA

Solid-state reaction” Rast kristala iz čvrste faze

Kristali se stvaraju bez taljenja konstituenata. Dobiveni uzorci su vrlo homogeni.

Pogodno za materijal s vrlo visokom temperaturom taljenja

Veličina kristala je u mikrometrima!

Pogodan za sintezu supravodiča



Miješanje elemenata



Zagrijavanje + sinteriranje



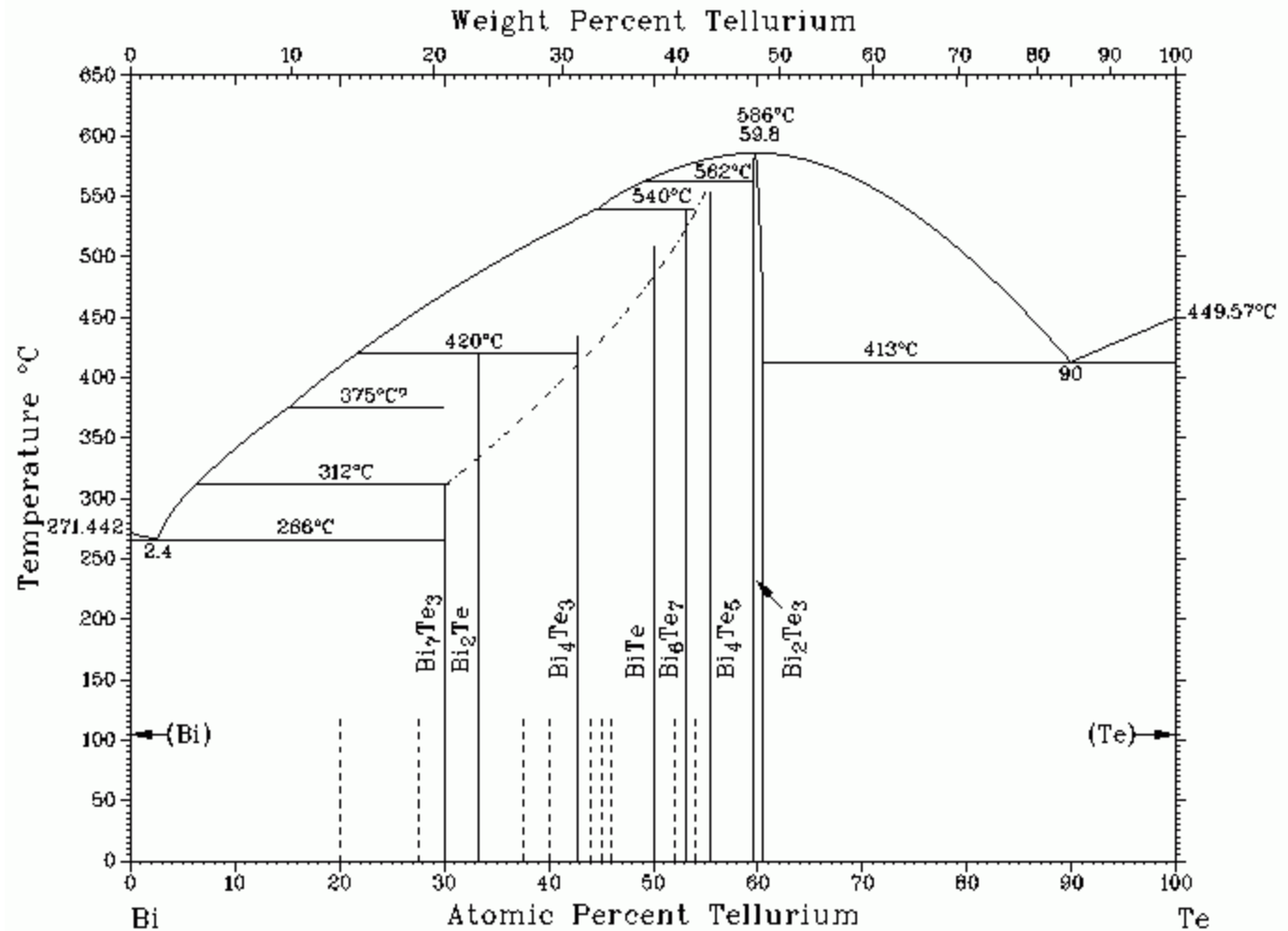
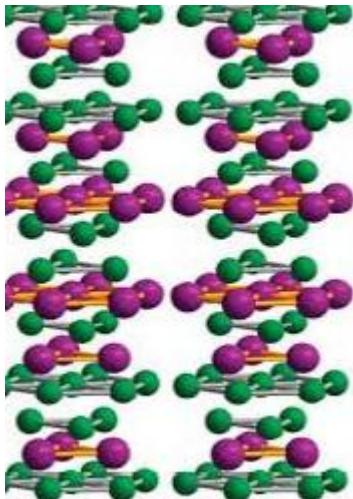
Mljevenje elemenata
kugličnim mlinom

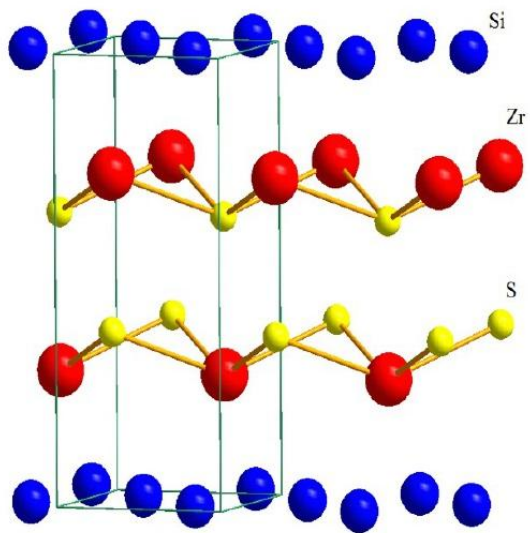
Inter.met. spojevi: Bi-Te

STOHIOMETRIJSKI SPOJEVI

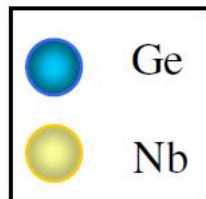
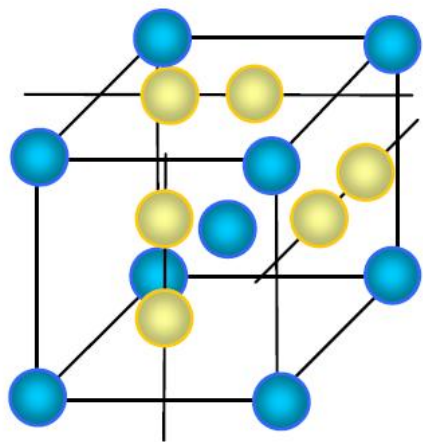
Dva ili više metala

Atomi imaju dobro definirane pozicije
na čvorovima kristalne rešetke

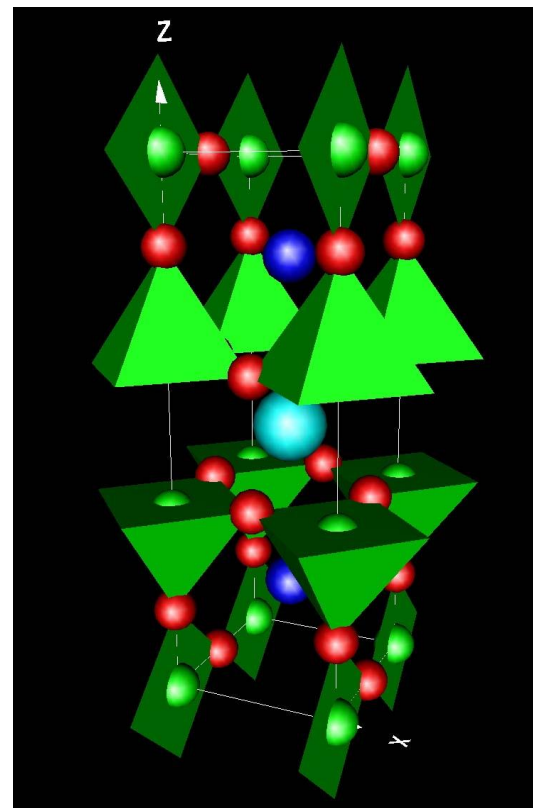




Kristalna struktura ZrSiS
topološkog izolatora.

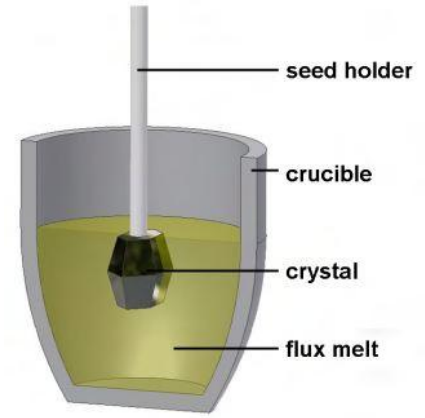


YBCO visoko temperaturni supravodič $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

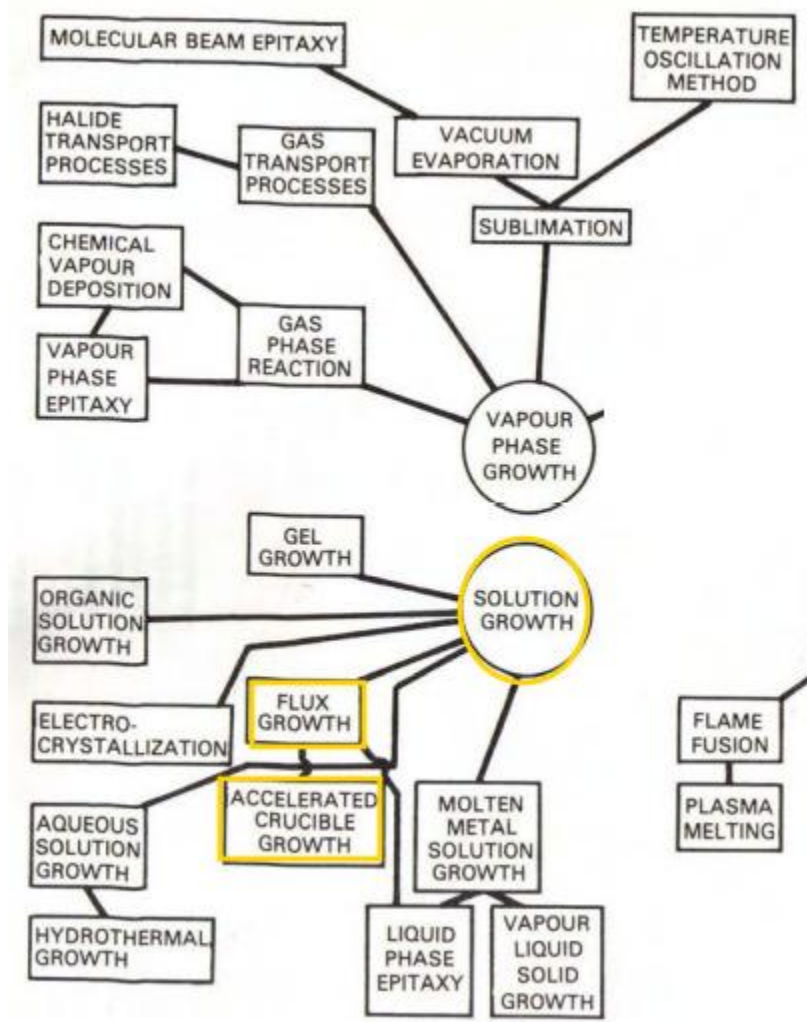
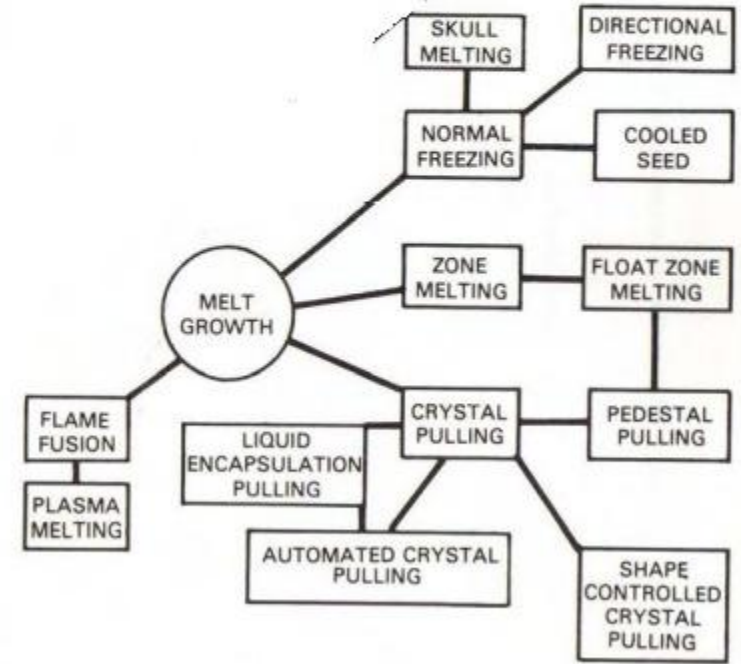


A15 legure supravodljivih materijala
kristalne strukture tipa Nb_3X ili V_3X
visoke kritične temperature i magnetska polja
supravodljivog prijelaza

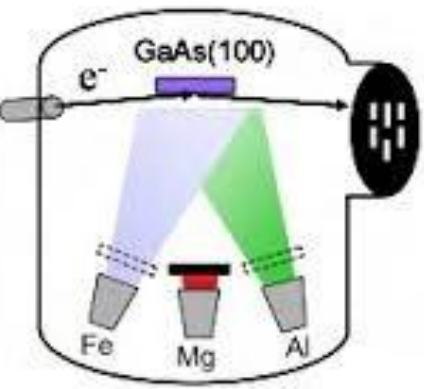
METODE SINTEZE MONOKRISTALA



Melt growth
Rast kristala iz taljevine



Molecular beam epitaxy (MBE)



Flux growth
Rast kristala u mediju



ŠTO NAM JE POTREBNO ZA RAST MONOKRISTALA



Kontrolirana atmosfera
Sustav za zatvaranje ampula s materijalom
pod vakuumom (bez kisika)



Kvarc
Si2O3

$T_{max}=1100C$

Vrlo čisti element i/spojevi (>4N, >99,99)
Glove box **Kvarc**
Si2O3



Al2O3
 $T_{max}=2000C$
ZrO2
 $T_{max}=2700C$



„Muffle furnace”



„Tube furnace“



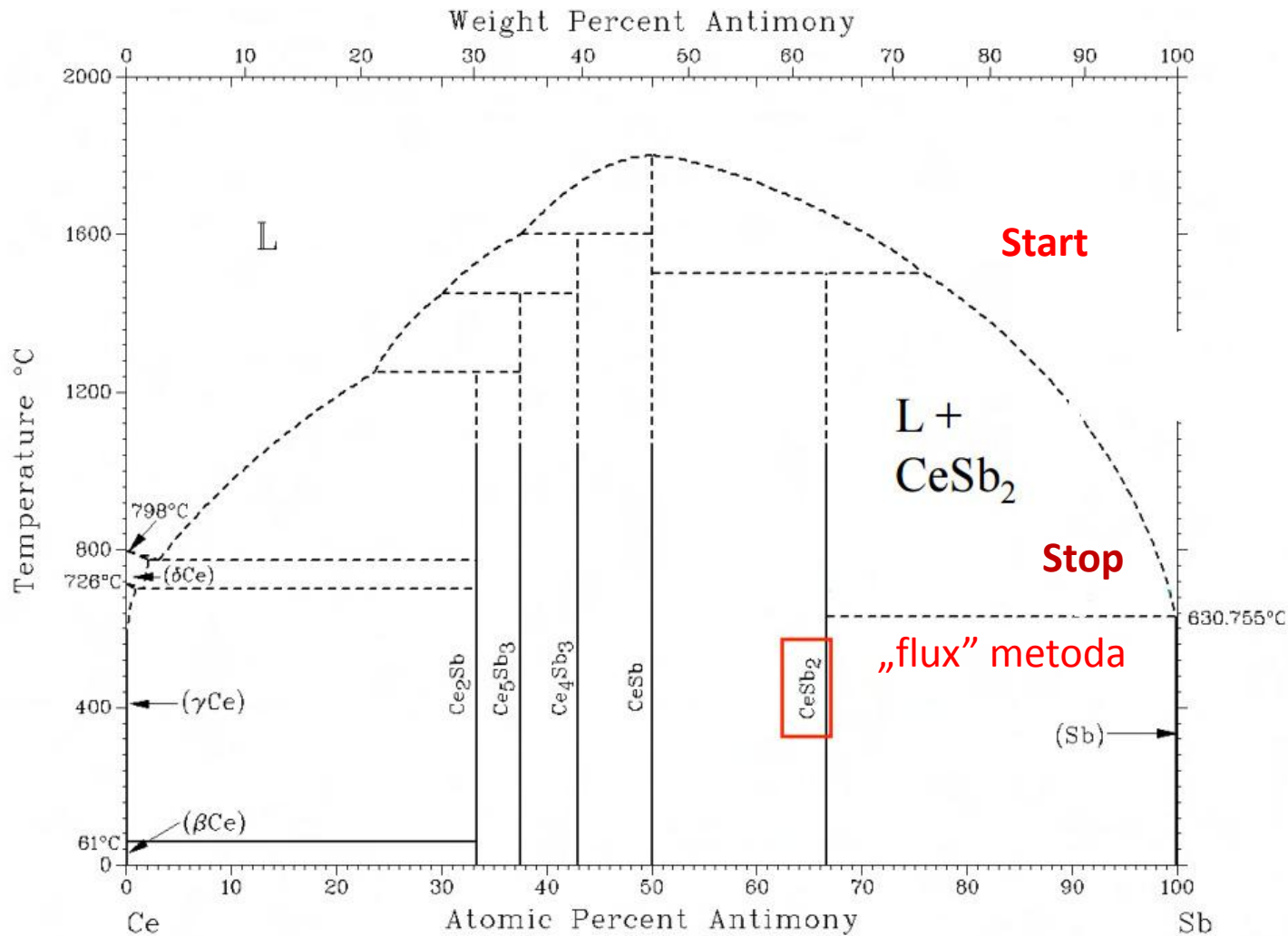
„Tube furnace“ s kontroliranom atmosferom

Tmax=1200 C, 1300 C, 1500 C, 1600C; Različiti tipovi grijača

Bitni koraci u sintezi uzoraka

Potražiti što više informacija o konstitucijskim elementima/spojevima

- temperatura taljenja
- tlak para
- spojevi s kisikom
- kako pročistiti oksidirani materijal
- da li reagira s kvarcom, aluminom, ...



Kako dobiti CeSb₂ ?

Pronaći i dobro proučiti fazni dijagram

Kvantni transport i magnetizam odabranih topoloških izolatora i Diracovih polumetala



Glavna ideja rada

- Sintetizirati neke Diracove polumetale i topološke izolatore.
- Karakterizirati ih i proučiti posljedice Diracove prirode nosioca u transportnim i magnetskim svojstvima.

2

Sadržaj:

- Što su topološki izolatori i Diracovi polumetali?
- Transportna i magnetska svojstva (kvantne oscilacije).
- Sinteza uzoraka.
- Konkretni materijali i mjerenja.

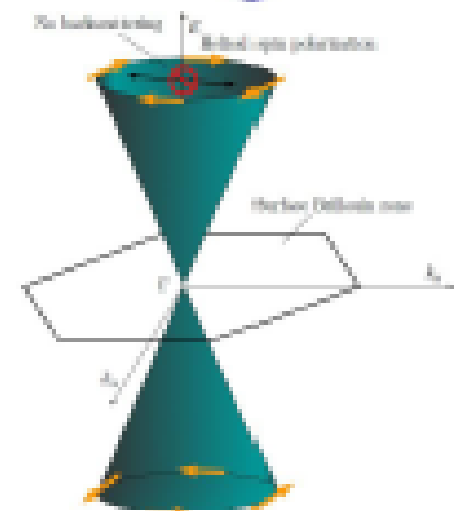
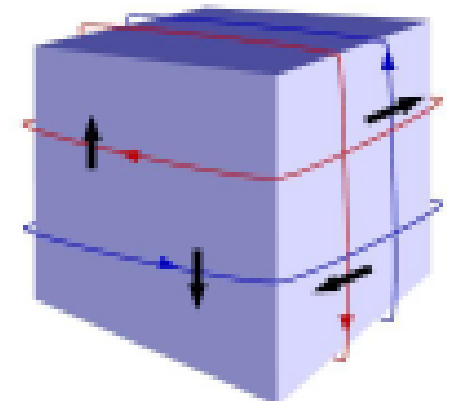
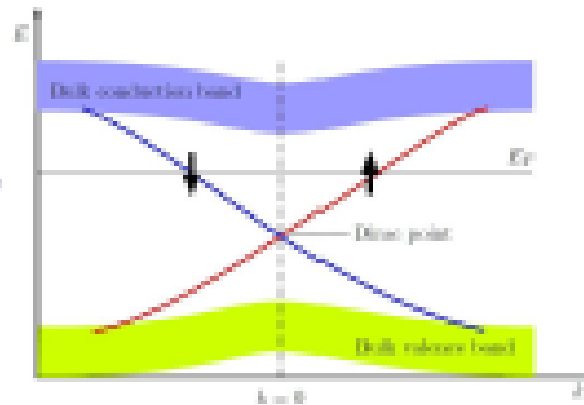
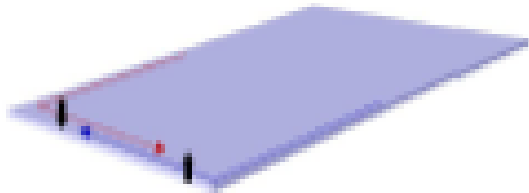
3

Topološki izolatori

- Svojstva rubnih/površinskih stanja.

Diracova disperzija u niskoenergetskim pobuđenjima \rightarrow velika mobilnost!

Zaključani helicitet \rightarrow zabranjeno raspršenje unatrag!

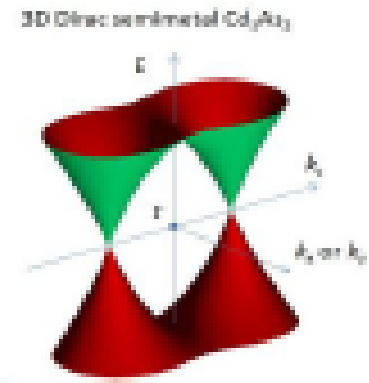


Diracovi polumetali

Diracov polumetal

Diracova disperzija u točkama dodira.

Valentna i vodljiva vrpca se dodiruju u diskretnim točkama.

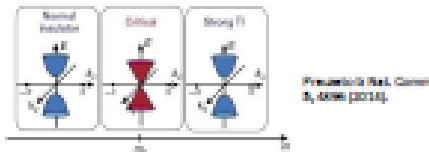


Proceedings Phys. Rev. Lett. 110, 075502 (2013)

- Diracova disperzija u 3D!
 - 2D – grafen: $\hat{H}(\vec{k}) = v(k_x\sigma_x + k_y\sigma_y) \rightarrow SOC \sim \sigma_z$ otvara procjep.
 - 3D: $\hat{H}(\vec{k}) = v_{lj}k_l\sigma_j, \quad j = x, y, z \rightarrow$ **Otporan na perturbacije!**

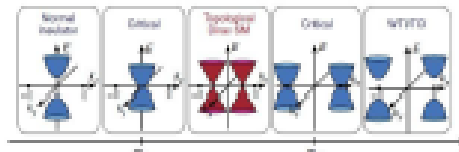
Diracovi polumetali

- Diracovi polumetali dolaze u dvije topološke klase.

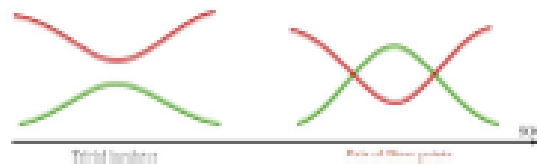


Proceedings Nat. Comm. 5, 4709 (2014)

- Posljedica topološkog faznog prijelaza NI – TI.



- Intrinzični kao posljedica dodatnih simetrija (rotacijska simetrija).



Topološki izolatori & Diracovi polumetali

- Topološki izolatori \rightarrow 2D Diracova disperzija.
- Diracovi polumetali \rightarrow 3D Diracova disperzija.

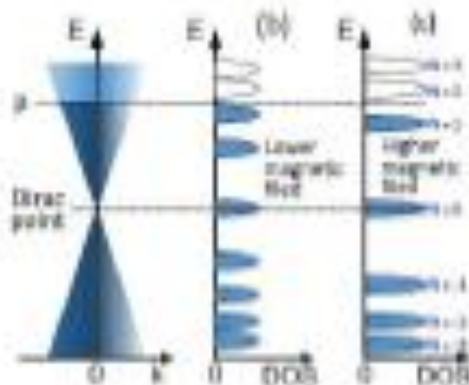
\Rightarrow Mogućnost proučavanja fizike Diracovih fermiona!

Kako evidentirati Diracove fermione?

Kvantne oscilacije

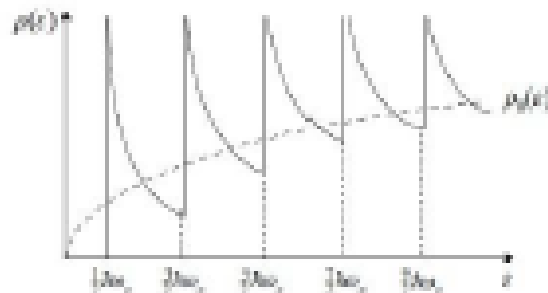
- Elektroni u jakom B-polju → Landauovi nivoi.

Za Diracovu disperziju $E_{\pm}(k) = \pm v_F k$



$$E_{\pm}(N) = \pm \sqrt{(2c\hbar v_F^2 B / c) N}$$

Preuzeto iz: I. Phys. Stat. Sol. (b), 202005 (2018).



$$E = \left(N + \frac{1}{2}\hbar\omega_c\right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \text{za } E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Periodičko ponašanje gustoće stanja



oscilacije fizikalnih veličinama u B-polju!

M → de Haas van Alphen oscilacije.

σ → Shubnikov de Haas oscilacije.

Kvantne oscilacije

- de Haas van Alphen i Shubnikov de Haas oscilacije (za 3D)

$$\Delta M = AR_x R_y R_z \sin\left[2\pi\left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} + \beta\right)\right]$$

$$R_x = \frac{\alpha T}{\sinh\left(\frac{\alpha T}{B}\right)}$$

Efektivna masa

$\alpha = 14.6 \left(\frac{m}{m_0}\right) T K^{-1}$

Informacije o gustoći nosioca i obliku Fermi površine

$F = \frac{\hbar}{2\pi} \oint_C (k_x dx + k_y dy + k_z dz)$

Kvantno vrijeme raspršenja

$\tau_0 = \frac{\hbar}{2\pi e E}$

$$\Delta \sigma_{xx} = AR_x R_y R_z \cos\left[2\pi\left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} + \beta\right)\right]$$

$$R_y = e \frac{\alpha T}{B}$$

$$R_z = \cos\left(\frac{\pi}{2} \nu \frac{m}{m_0}\right)$$

$2\pi\beta = \gamma$ Berryeva faza!

$$\gamma = i \int_C d\mathbf{k} \langle \psi(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | \psi(\mathbf{k}) \rangle \rightarrow \text{Za Diracove fermione } \gamma = \pi$$

Sinteza

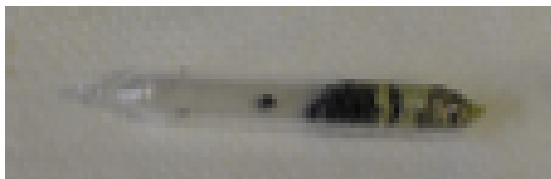
- Cilj: visokokvalitetni monokristalni uzorci.
 - Što manje nečistoća i defekata → minimizirati utjecaj „bulk” stanja i povećati mobilnost.



Zatijivanje
kvarcnih cjevčica.

Ampula s visokim vakuumom

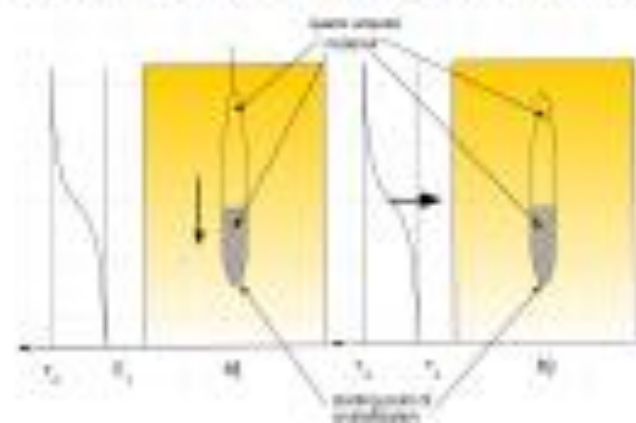
- čista atmosfera
- hlapljivi elementi



Materijal u ampuli
(vakuum $\sim 10^{-6}$ mbar)

Sinteza

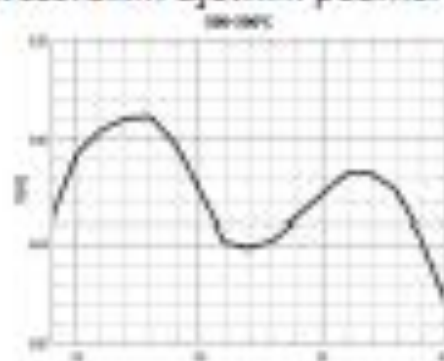
- Modificirana Bridgmanova metoda.



- (Kemijska) depozicija iz plinovite faze.



Gradijent se postiže dvozonskim cijevnim pećima.



Parametri sinteze:

Temperatura, gradijent, brzina grijanja/hlađenja, vrijeme rasta, količina i oblik materijala, dimenzije ampule.

Optimizacija parametara!

Sinteza

- Rezultat sinteze:



BiSbTeSe_2



PbSnSe



Cd_3As_2



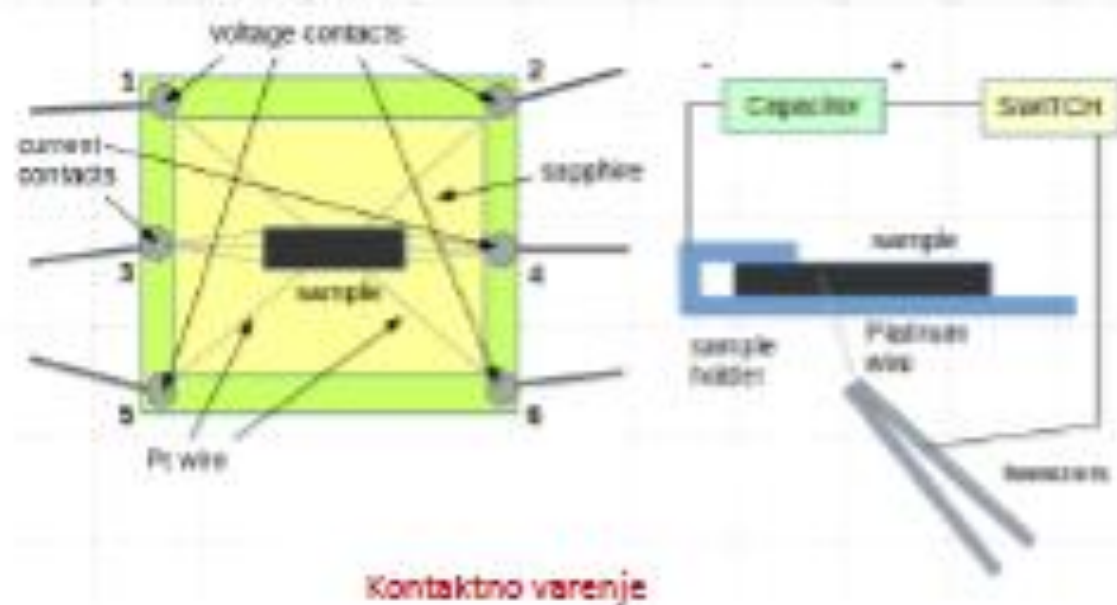
SnTe



TaP

Priprema uzoraka

- Za transportna mjerenja ključni su dobri kontakti ($\sim \Omega$).

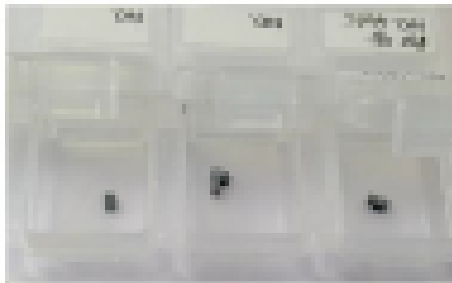


Uzanci Cd_3As_2 s kontaktima

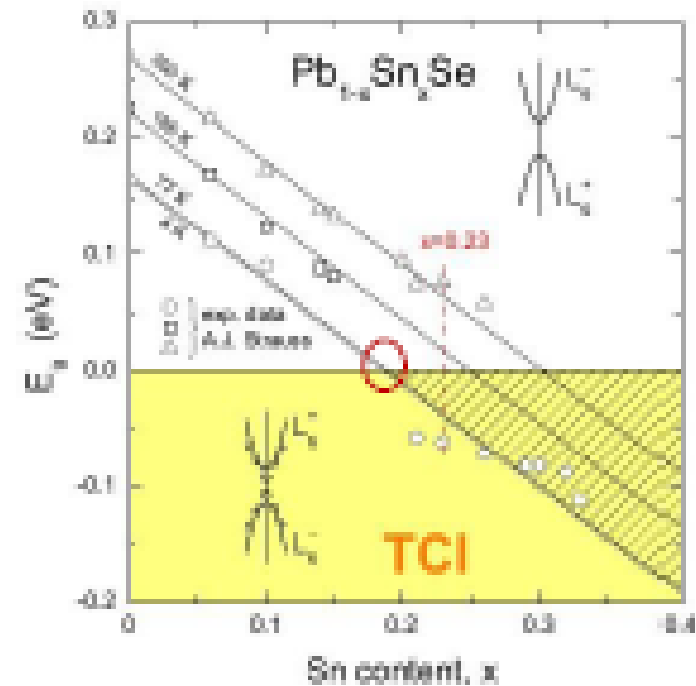


PbSnSe

- $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ je kristalni topološki izolator za $x > 0.23$.
- Odavno poznat materijal \rightarrow procjep ovisi o T i x.
 \rightarrow Topološki fazni prijelaz s T ili x.
- Što se događa na točki prijelaza? ($x \approx 0.18$)



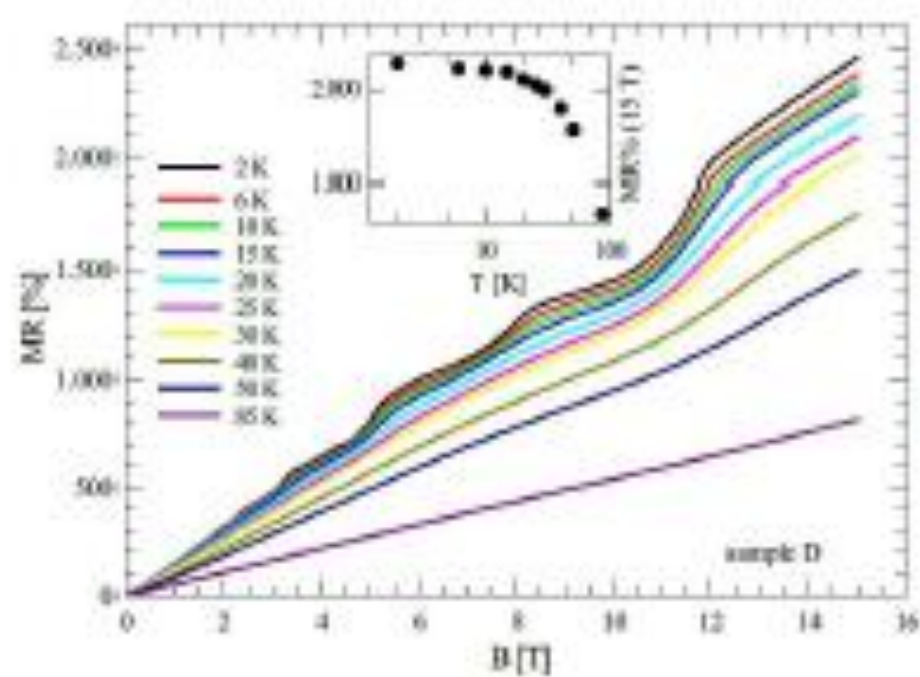
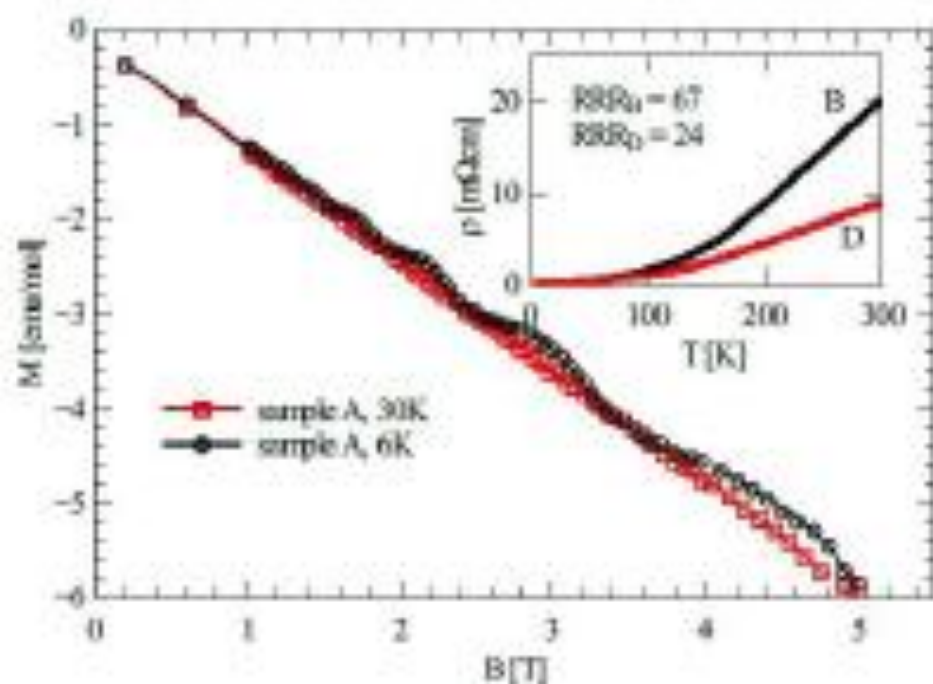
$x = 0.17, 0.18$



Phys. Rev. B 77, 020401 (2007)

PbSnSe

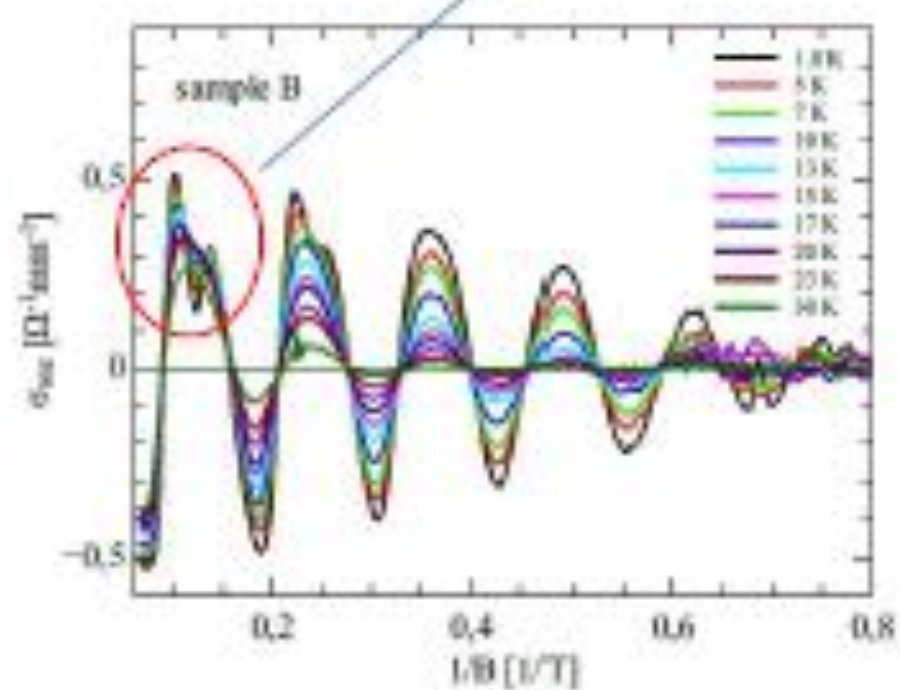
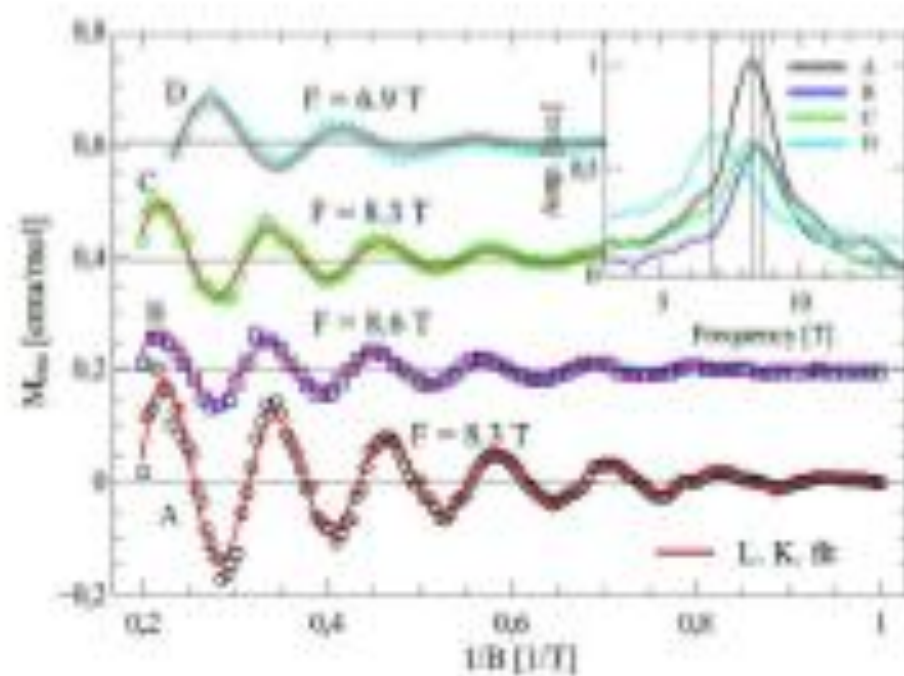
- Mjerena magnetizacija (SQUID) i magnetootpornost u $\text{Pb}_{0.82}\text{Sn}_{0.18}\text{Se}$



PbSnSe

- Oduzimanjem pozadine dobivamo čisti oscilatorni dio.

Zeemanovo cijepanje
Landauovih nivoa.



PbSnSe

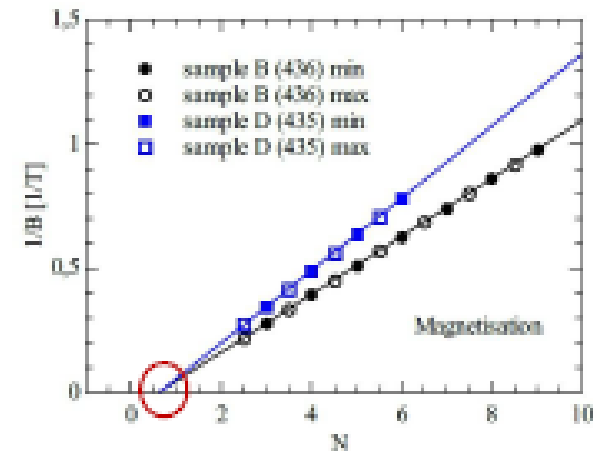
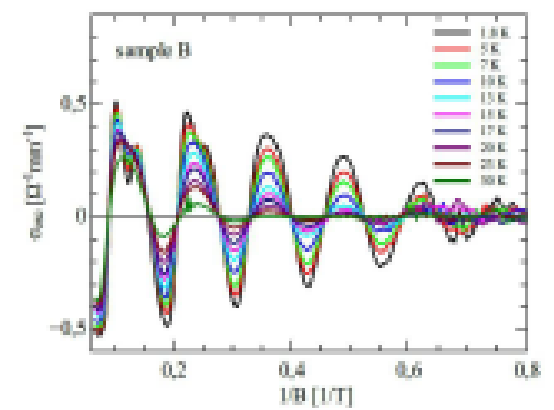
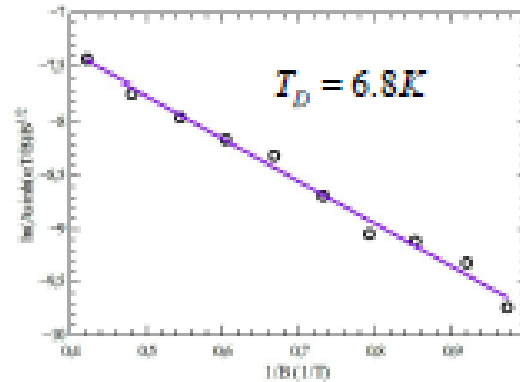
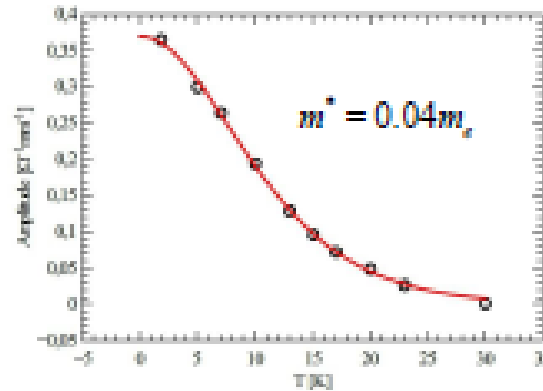
- Kako dobiti fizikalne veličine iz kvantnih oscilacija?

$$\Delta M = AR_T R_D R_s \sin \left[2\pi \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} + \beta \right) \right]$$

$$\Delta \sigma_{xx} = AR_T R_D R_s \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} + \beta \right) \right]$$

$$R_T = \frac{\frac{\alpha T}{B}}{\sinh \left(\frac{\alpha T}{B} \right)}$$

$$R_D = e^{-\frac{\alpha T_D}{B}}$$

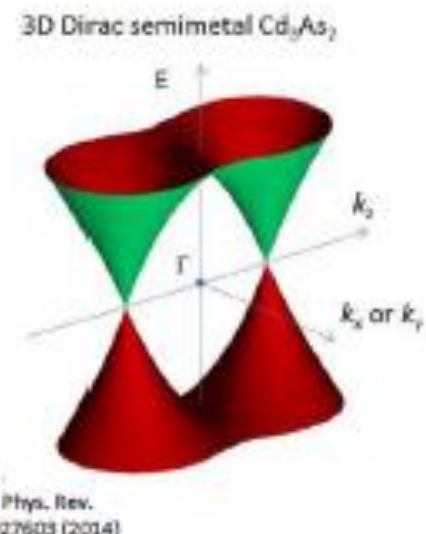
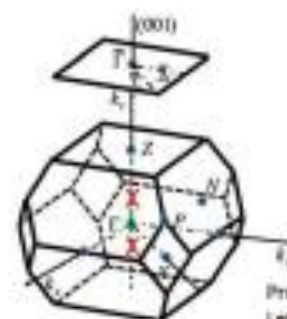
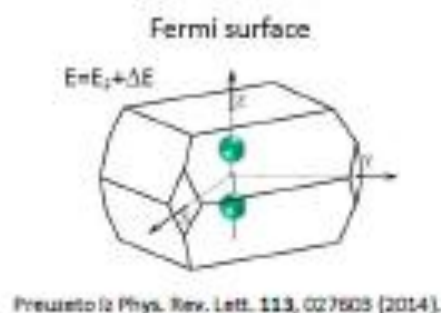


$$2\pi \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} + \beta \right) = \pi \left(2N - \frac{1}{2} \right)$$

Cd_3As_2



- Cd_3As_2 je intrinzični (netrivijalni) Diracov polumetal.
- Vrlo stabilan materijal, osim toksičnosti idealan za primjenu i eksperiment.
- Velika mobilnost $\sim 10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- Ima par Diracovih točaka u smjeru osi rotacijske simetrije (k_z).
- Anizotropija Fermi površine? \rightarrow više frekvencija u oscilacijama.



Sinteza Cd_3As_2

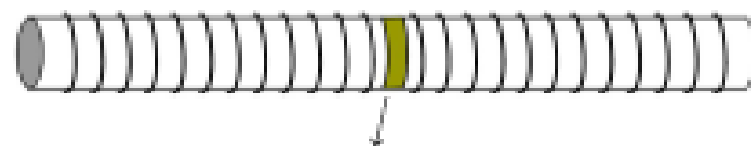
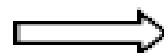
- Korištena je **CVD metoda** u modificiranoj cijevnoj dvozonskoj peći.
- Rast kristala u kvarcnoj ampuli s visokim vakuumom ili argonom.
- Temperaturni gradijent od 585-565 °C je postepeno uspostavljen i onda održavan od 8-48 h.



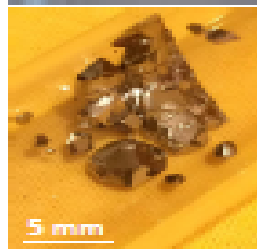
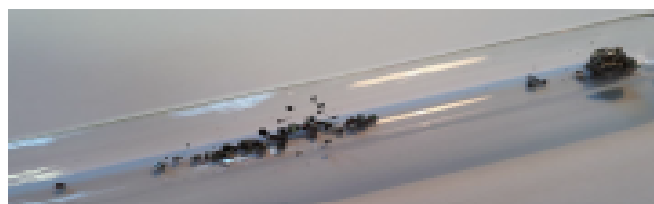
Zataljivanje kvarcne cijevčice u ampulu.



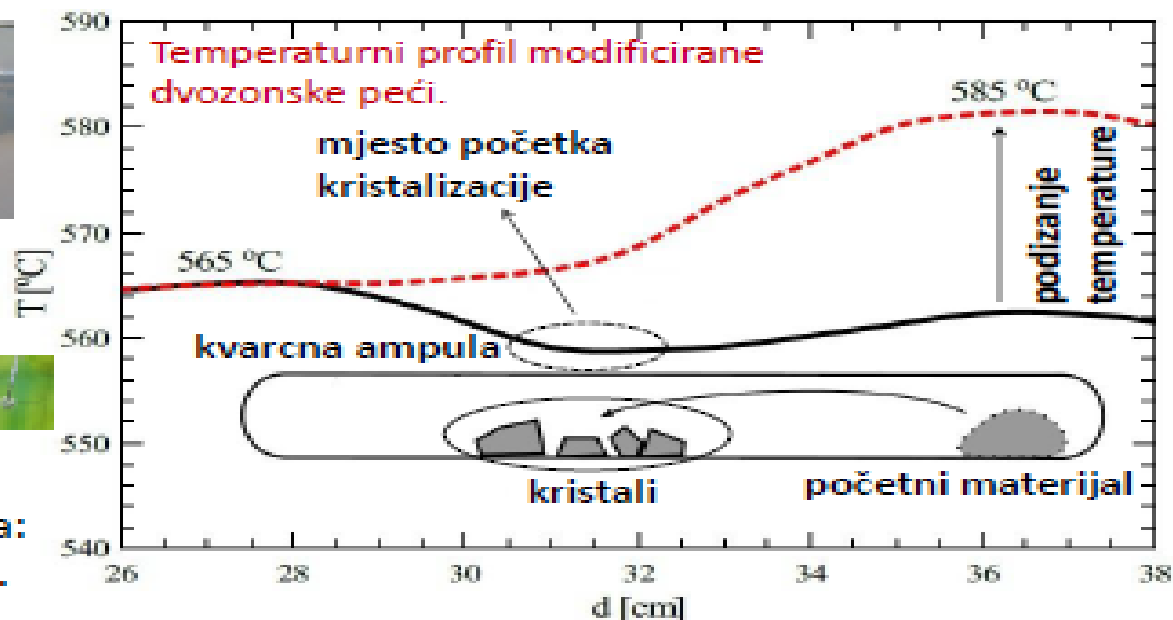
Ampula s vakuumom ili 0.1-0.5 bara argona i cca 2 g polikristalnog Cd_3As_2 .



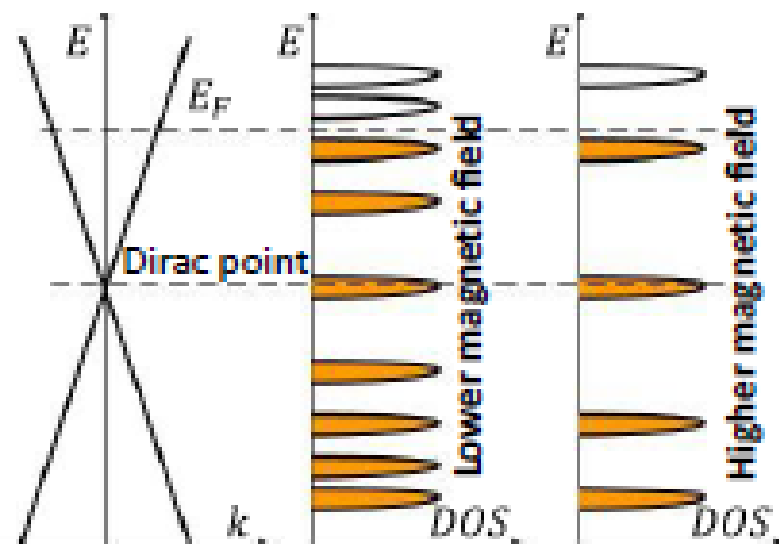
Dvije zone peći su fizički odvojene kvarcnom vunom → specifični temperaturni gradijent.



Kristali rastu u nekoliko oblika: granule, pločice, štapići i niti.



Kvantne oscilacije



Elektroni u jakom B -polju \rightarrow Landauovi nivoi. Povećanje polja vodi na periodično prelaženje nivoa preko $E_F \rightarrow$ **osciliranje fizikalnih veličina s $1/B$.**

Lifshitz-Kosevich formula

$$\Delta\sigma_{osc} = A_0 A_T A_D A_S \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} \pm \frac{1}{8} + \beta \right) \right]$$

$\Delta\sigma_{osc} \rightarrow$ Subnikov de Haas oscilacije

$\Delta M_{osc} \rightarrow$ de Haas van Alphen oscilacije

$$A_T = \sqrt{B} \frac{\frac{\alpha T}{B}}{\sinh\left(\frac{\alpha T}{B}\right)}$$

$$A_D = e^{-\frac{\alpha T_D}{B}}$$



$$\alpha = 14.69 \frac{m_c^*}{m_e} TK^{-1}$$

efektivna
ciklotronska
masa

$$T_D = \frac{\hbar}{k_B \tau_Q}$$

kvantno
vrijeme
raspršenja

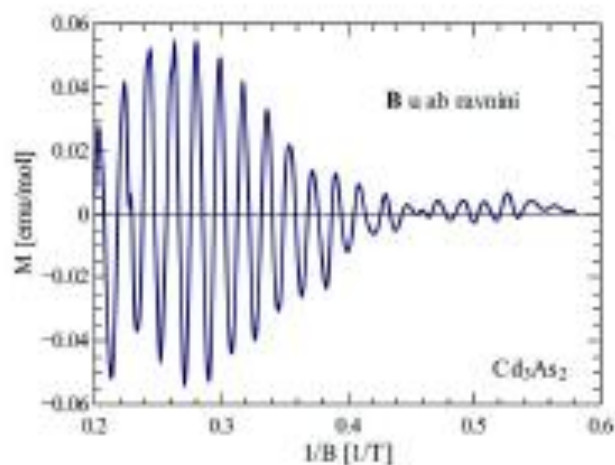
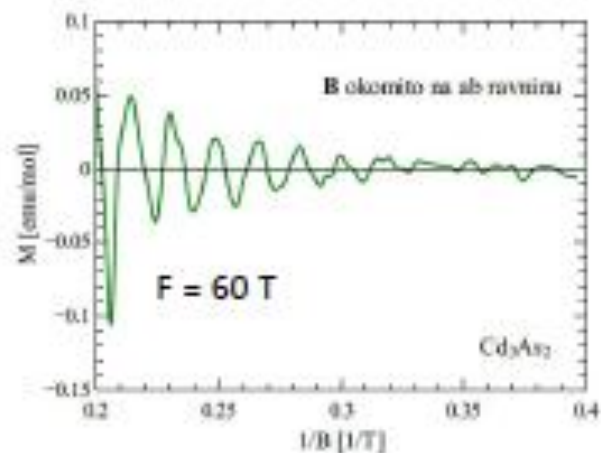
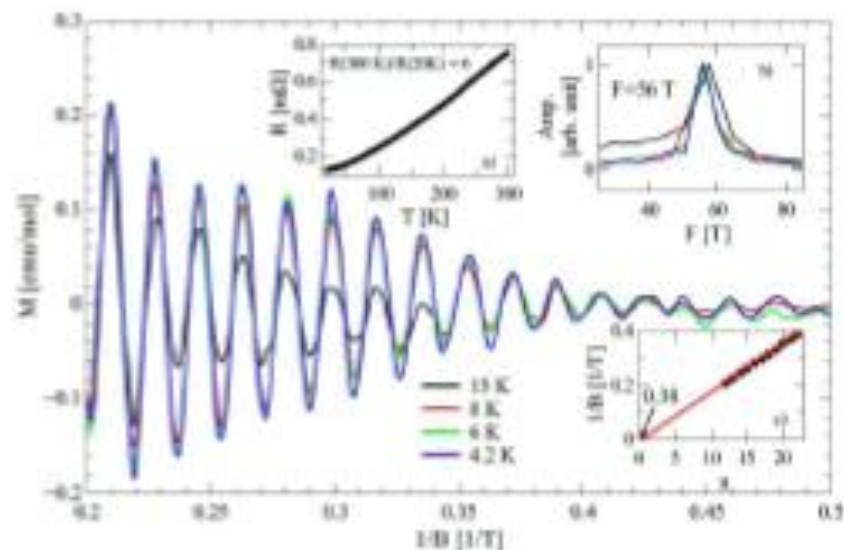
$$F = \frac{\hbar}{2e} k_F^2$$

informacije o
gustoći nosioca
i obliku Fermi
površine

$\beta \rightarrow$ Berryeva faza/ 2π . 0.5 za Diracove elektrone, 0 za Schrödingerove elektrone.

Cd_3As_2

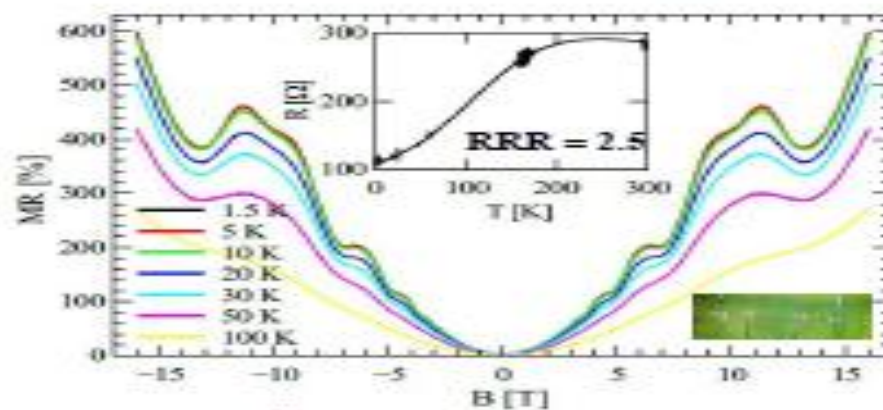
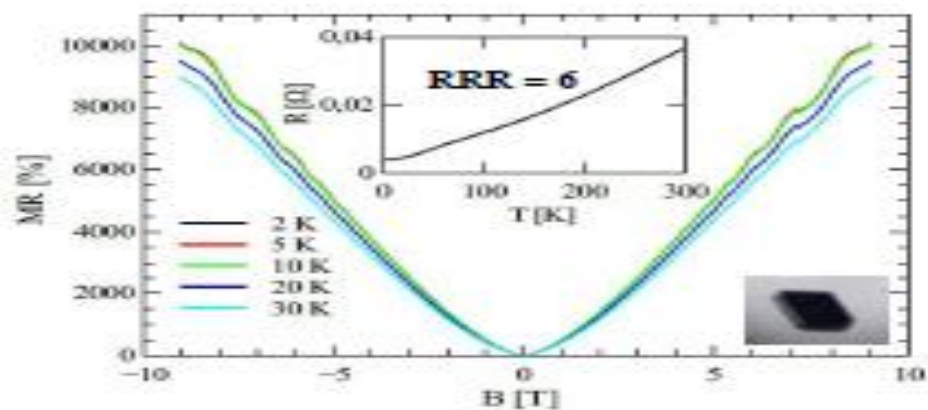
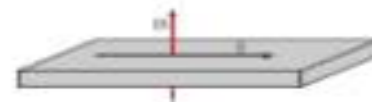
- Mjerena je magnetizacija i magnetootpor.



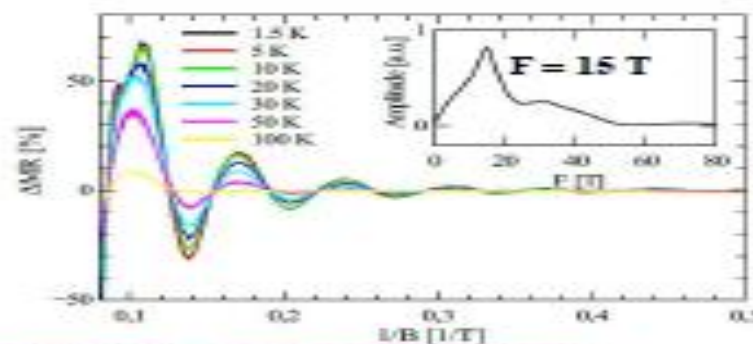
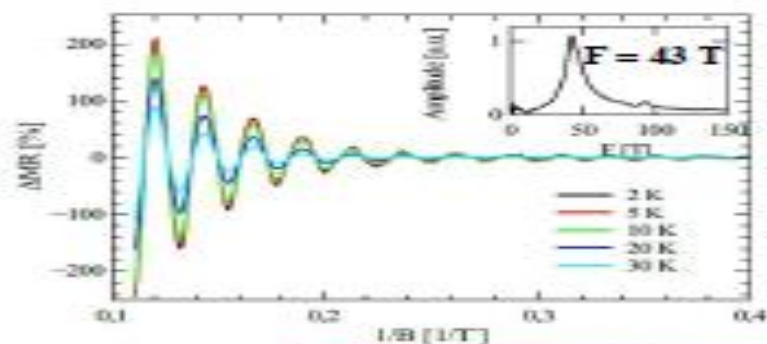
Superpozicija
frekvencija.

Transportna mjerenja

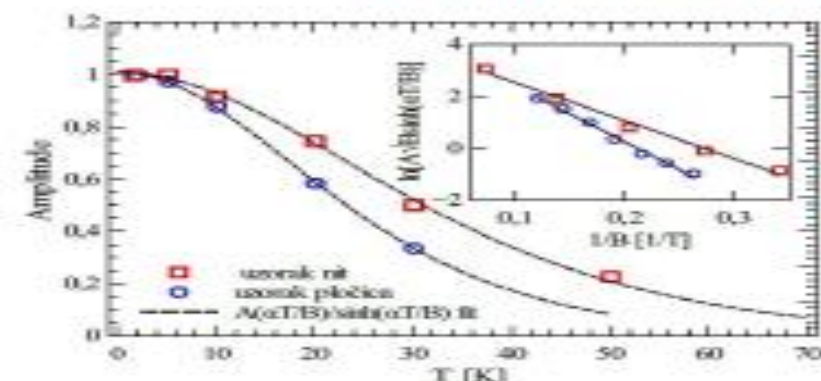
- Mjerena je **temperaturna ovisnost otpornosti** od 300 - 2 K i **magnetoopor** u B -polju do 9 i 16 T za različite uzorke.



Magnetoopor i temperaturna ovisnost otpora za dva različita oblika monokristala Cd_3As_2 .



Oscilatorni dio magnetoopora i pripadni FFT za dva različita uzorka.



Određivanje m_c^* i T_D iz ovisnosti amplitude oscilacija o temperaturi i $1/B$.



$$m_c^* = 0.045m_e$$

$$T_D = 32.6 \text{ K}$$

$$\tau_Q = 2.34 \cdot 10^{-13} \text{ s}$$



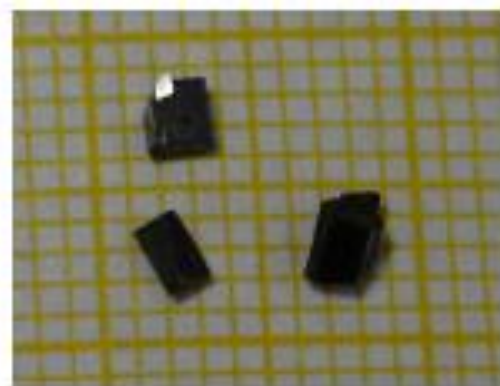
$$m_c^* = 0.028m_e$$

$$T_D = 35.7 \text{ K}$$

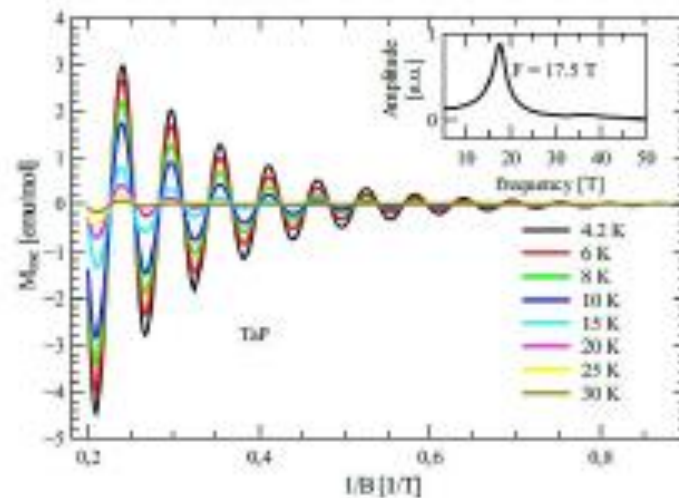
$$\tau_Q = 2.14 \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

TaP

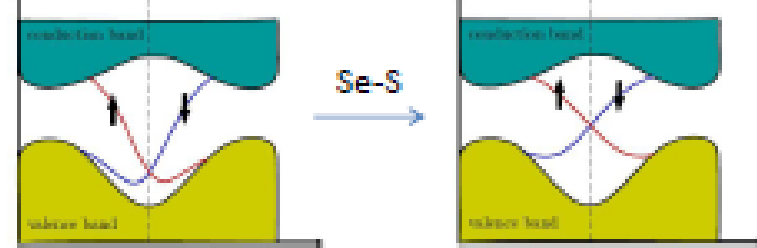
- Kandidat za **Weylov polumetal**.



- Kiralnost fermiona \rightarrow Specifična transportna svojstva (**negativni magnetootpor za $\vec{B} \parallel \vec{l}$**).

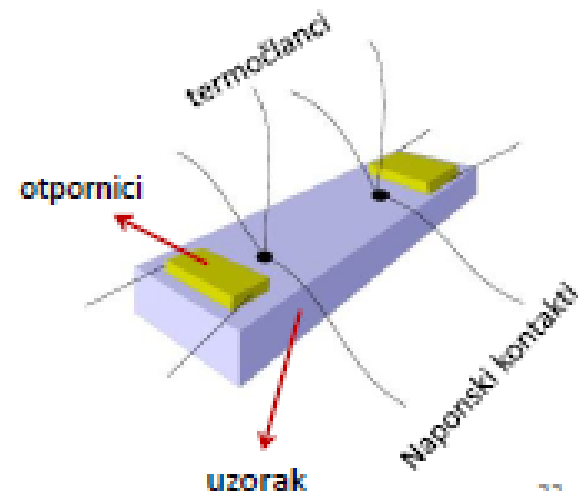
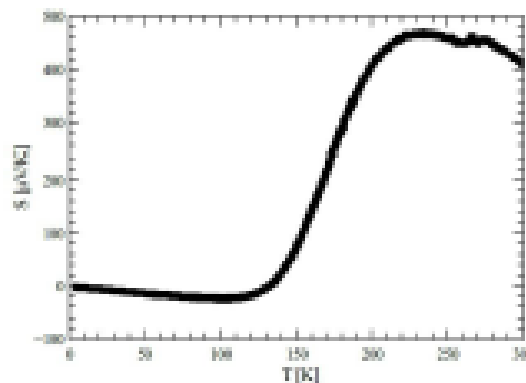
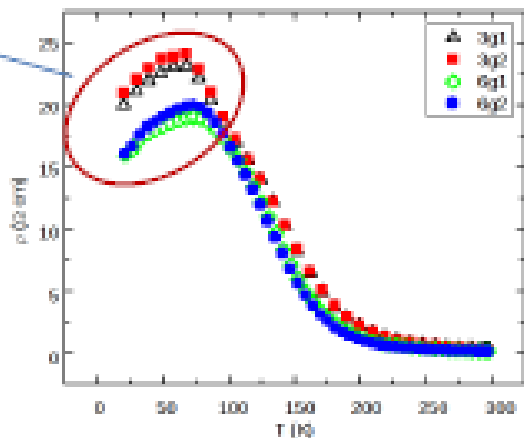


BiSbTe₂S



- Topološki izolator. Pripada **BiSbTeSe** obitelji TI.
- Dovoljno izolatorski „bulk” → idealni za proučavanje površinskih stanja.
- **BiSbTe₂S** → centriranje Diracove točke.

Metalno ponašanje zbog površinskih stanja.



AMORFNI MATERIJALI

Kroz mnoga desetljeća u fizici čvrstog stanja su istraživanja bila usmjerena na proučavanje kristalnih sistema.

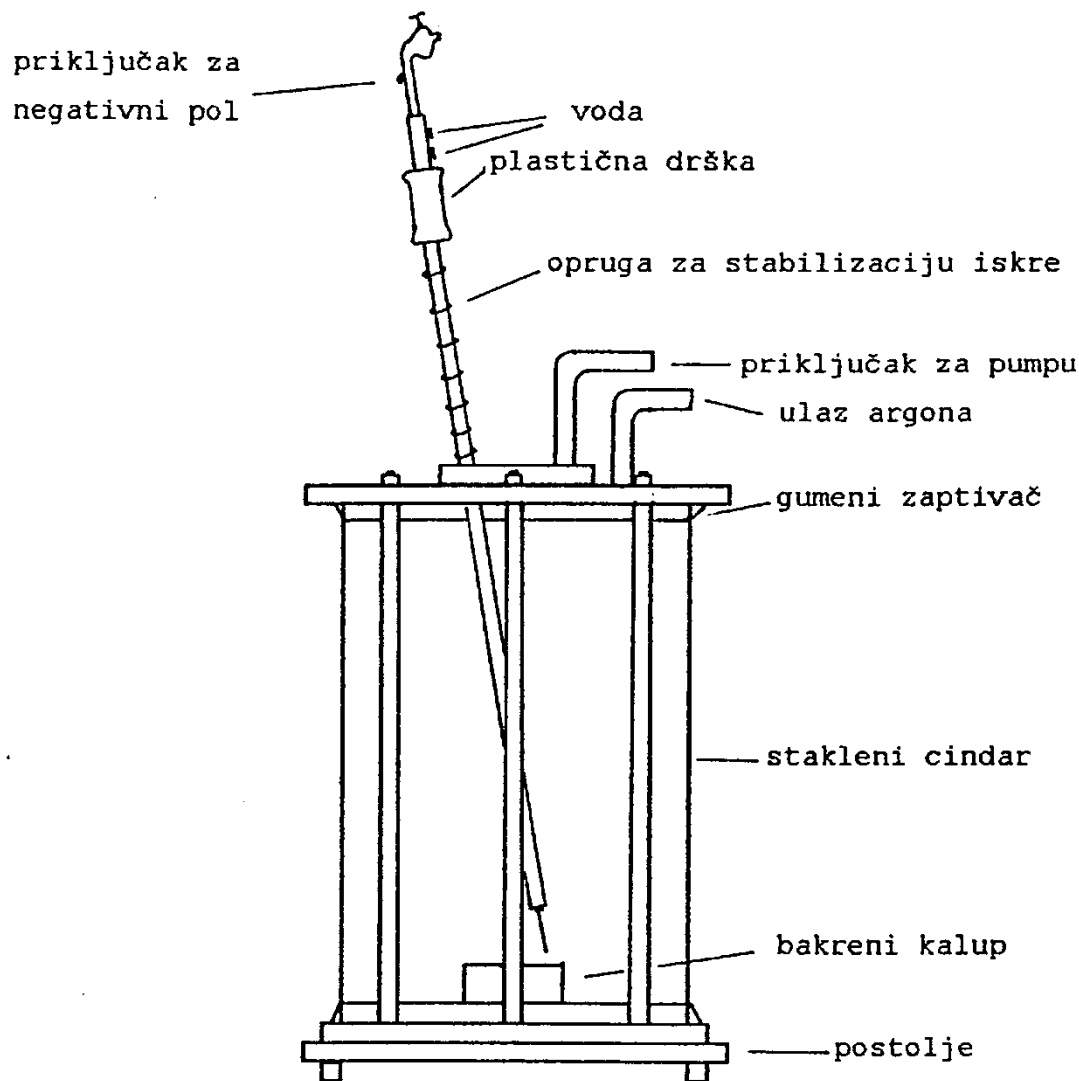
1960. godine Duwez i suradnici [1] su proizveli ultrabrzim kaljenjem iz taljevine amorfnu Au-Si metalnu slitinu čime su počela istraživanja u novom području znanstvenog i tehnološkog interesa, amorfnim metalima.

Amorfni metali su topološki neuređeni sistemi koji ne pokazuju prisustvo dugodosežnog uređenja periodične kristalne rešetke. Karakterizira ih uređenje kratkog dosega na udaljenostima nanometra. Zato se često nazivaju "metalnim staklima" ili nekristaliničnim slitinama.

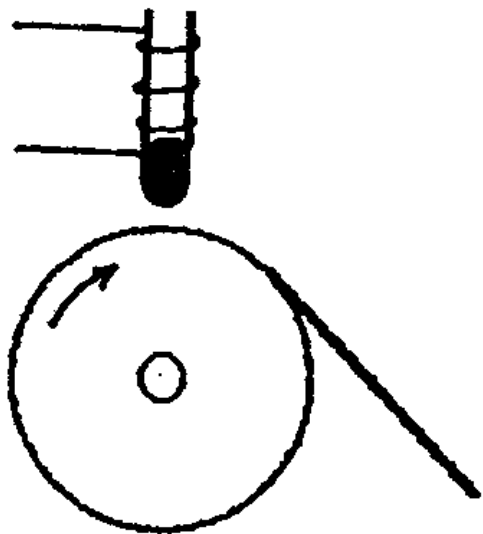
Staklasti prijelaz

Dovoljno velike brzine hlađenja sprečavaju kristalizaciju tekuće faze tako da se zamrzne atomska konfiguracija koja postoji u tekućoj fazi. Formiranje stakla odvija se lako u nekim nemetalnim materijalima kao što su silikati i polimeri. Priroda kemijskih veza u ovim materijalima ograničava brzinu kojom atomi i molekuli mijenjaju svoj položaj u tekućoj fazi tako da se ostakljivanje odvija pri malim brzinama hlađenja (10^{-2} Ks^{-1}).

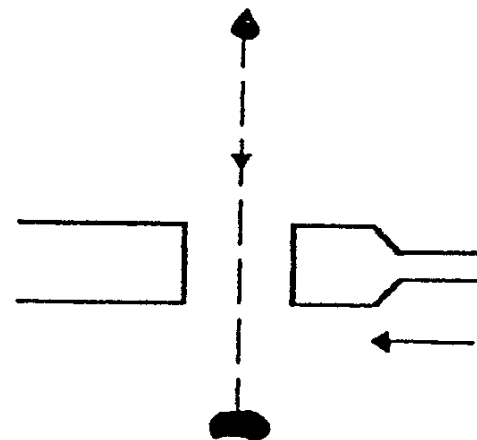
U metalnim taljevinama preraspodjele atoma se odvijaju brzo tako da za proizvodnju metalnog stakla treba biti velika brzina hlađenja. Pri brzinama hlađenja većim od 10^5 K s^{-1} staklasti metal zadržava amorfnu strukturu u kojoj su atomi gusto pakovani s uređenjem kratkog doseg većim nego u tekućoj fazi.



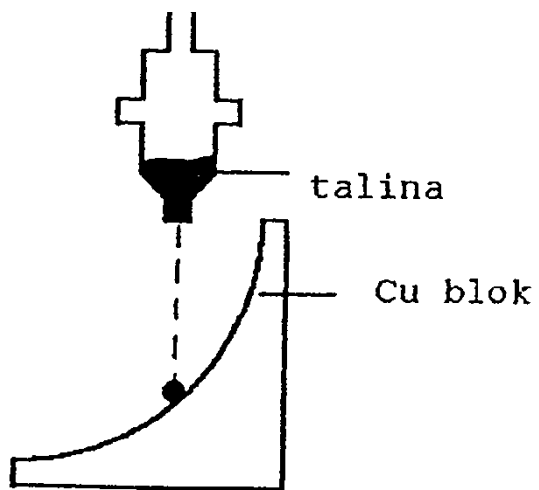
Slika 5 Argonska peć



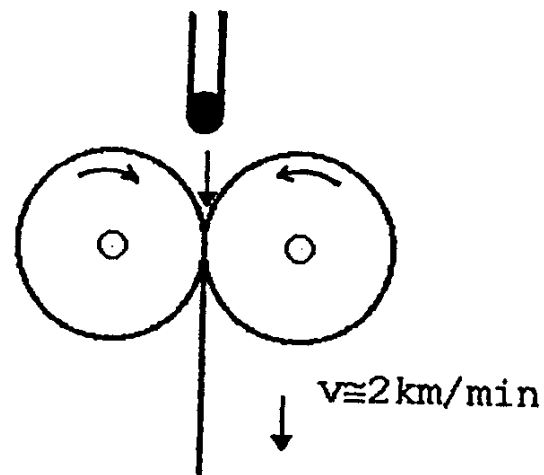
Tehnika dobivanja metalnih stakala ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze



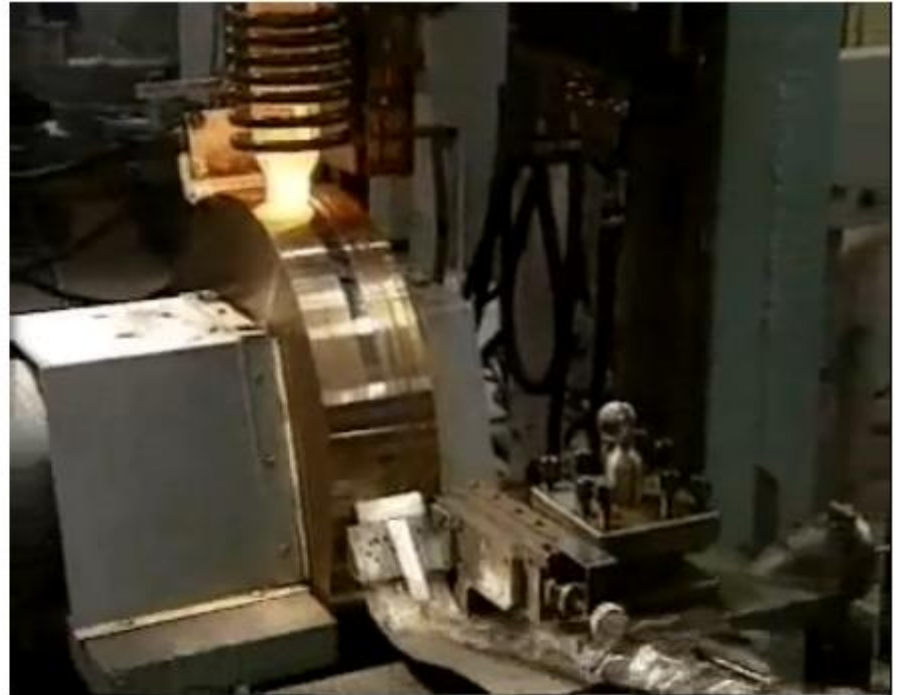
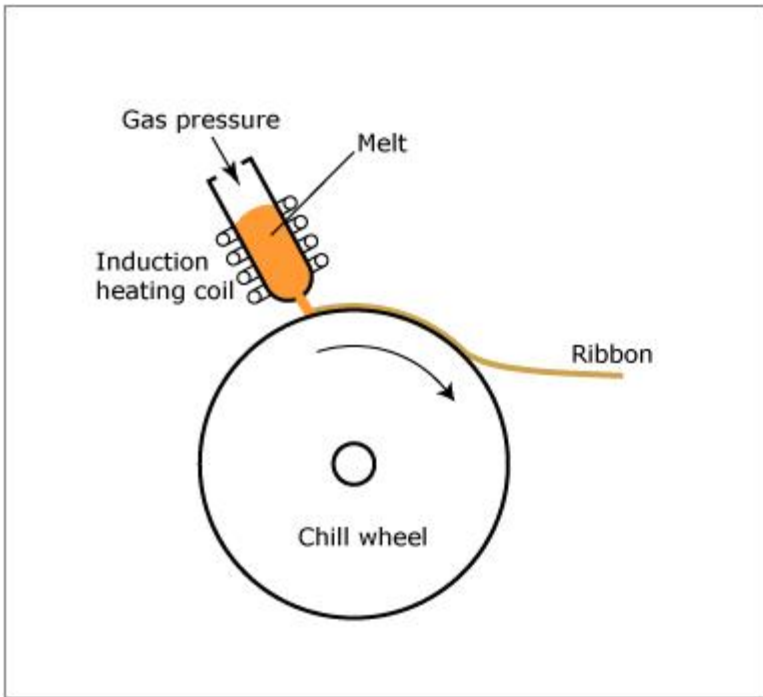
Klip i nakovanj tehnika



Pištolj tehnika

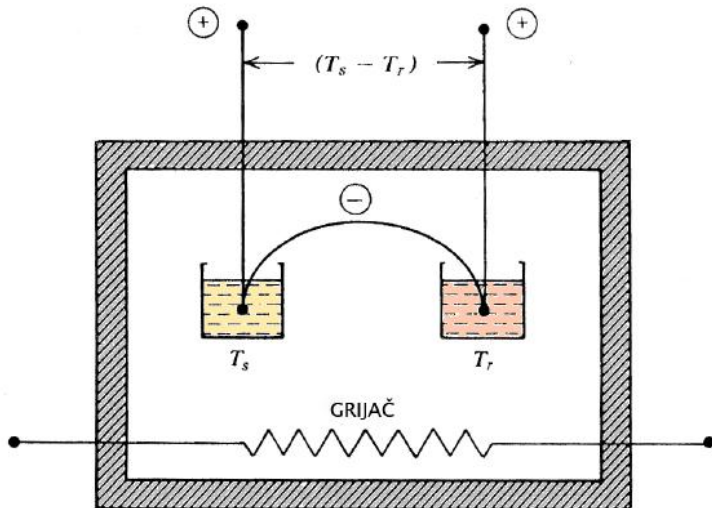


Mlin za brzo kaljenje

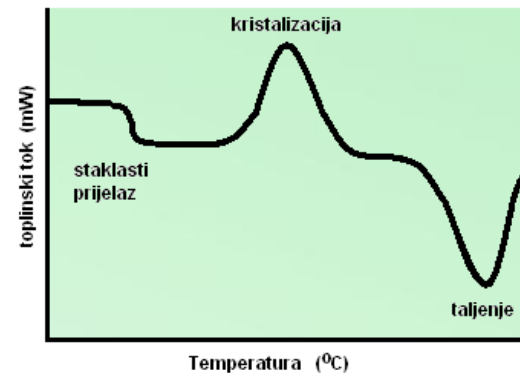


Tehnika dobivanja metalnog stakla ultrabrzim kaljenjem iz tekuće faze

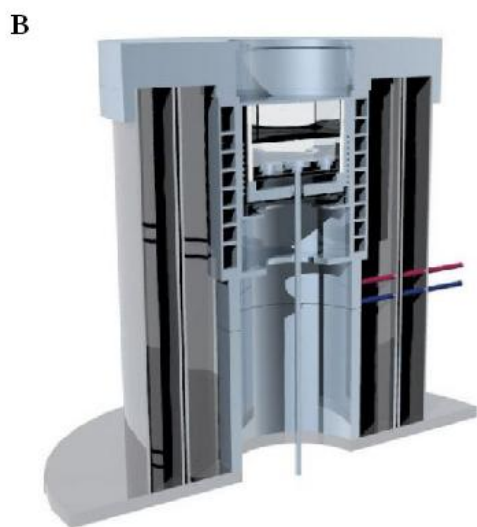
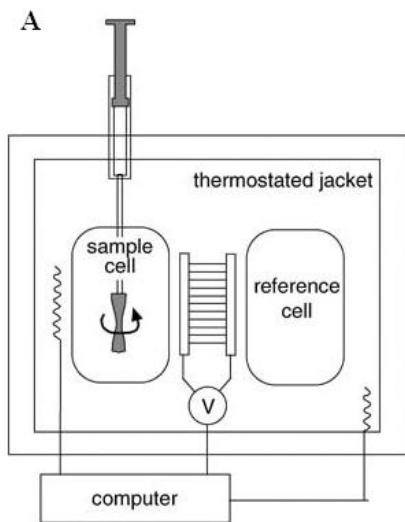
Diferencijalna termička analiza



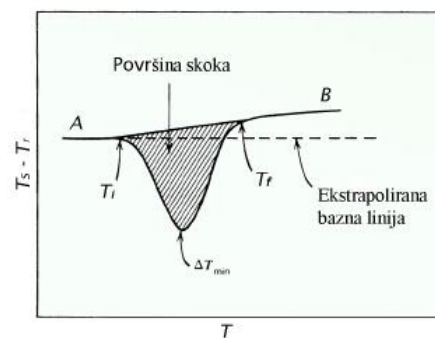
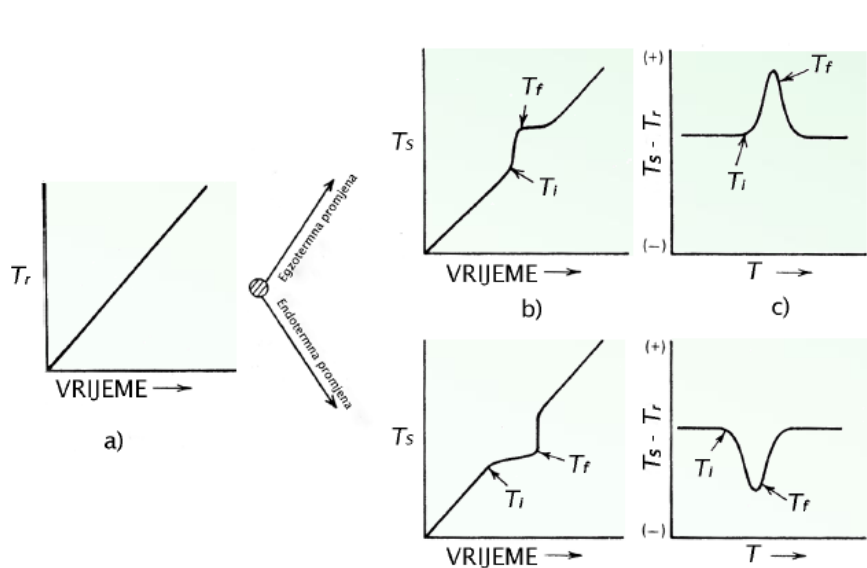
Skica DSC uređaja



Značajke DSC krivulje



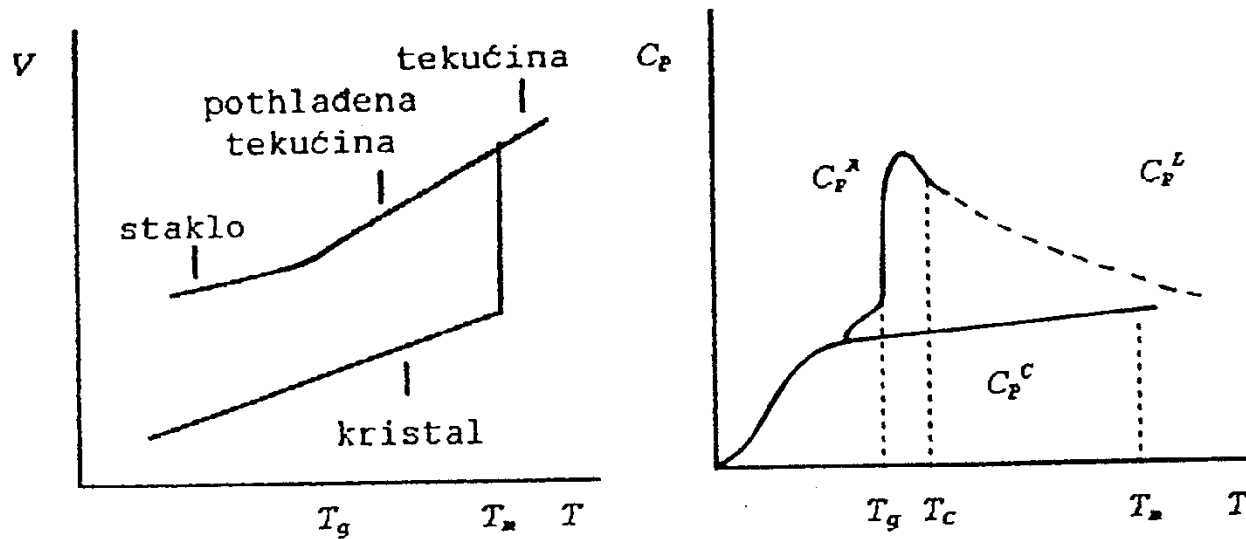
Aparatura za DTA i DSC; a) shematski prikaz DTA ćelije, b) presjek ćelije za DTS, c) DTA/DSC uređaj



Ekstrapolacija i procjena bazne linije

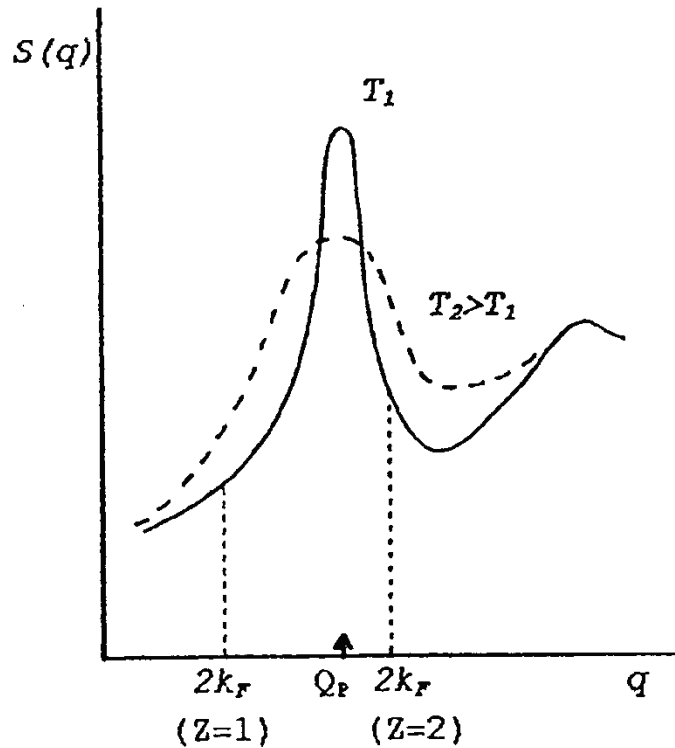
Prikaz diferencijalne termičke analize

Kod temperature staklastog prelaza T_g nagib krivulje se mijenja kada pothlađena tekućina prelazi u staklo. Specifični toplinski kapacitet C_p skokovito pada kod temperature T_g , koja se iz tog razloga definira kao točka infleksije krivulje $C_p(T)$ (slika 1).

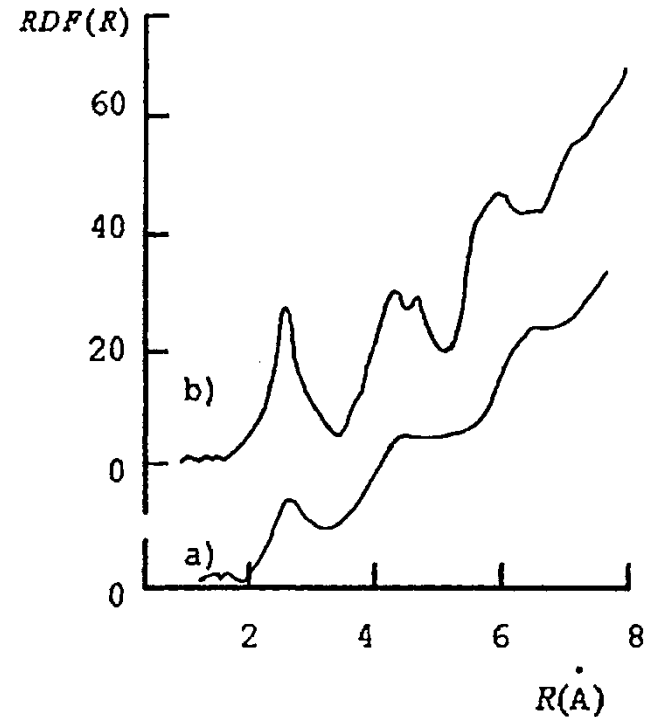


Slika 1. Promjena volumena i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta u slučaju kristalizacije i ostakljivanja

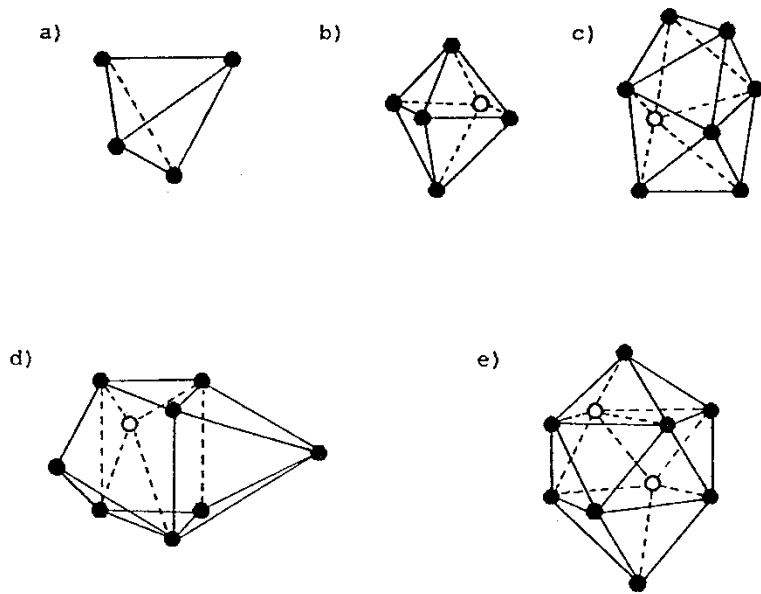
Strukturna ispitivanja metalnih stakala



Slika 2 Strukturni faktor metalnih stakala



Slika 3 Funkcija radijalne distribucije za
a) tekući metal
b) metalno staklo



Slika 4. Bernalove šupljine

- a) tetraedarska
- b) oktaedarska
- c) dodekaedarska
- d) trostrana prizma
- e) Arhimedova antiprizma

Strukturu amorfnih metalnih sistema možemo danas uspješno opisati strukturnim modelima: a) mikrokristaliničan model
 b) Bernalov model gustog nasumičnog pakovanja krutih sfera.

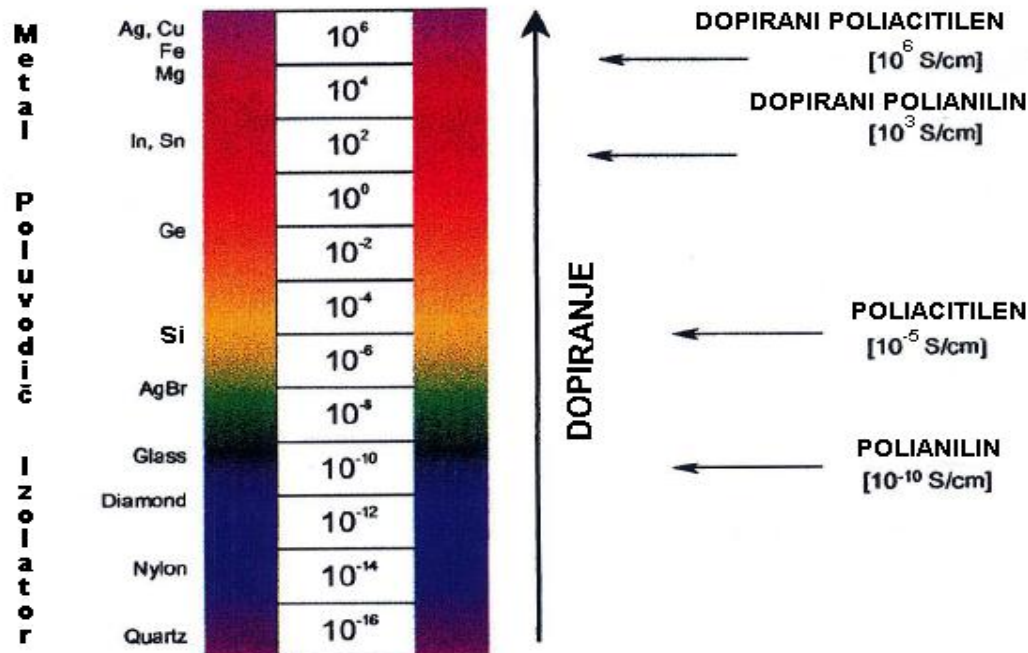
Mikrokristaliničan model pretpostavlja postojanje diskretnih visoko uređenih područja reda-veličine nanometra, čija je atomska konfiguracija identična malom dijelu trodimenzionalnog kristala. Mikrokrystaliti su orijentirani nasumično, bez korelacije, pa ne postoji uređenje dugog dosega.

Bernalov model tretira atome kao krute sfere, a njihova lokalna struktura se određuje uz ograničenja postavljena na popunjavanje prostora. Pakovanje je takvo da su preostale šupljine manje od volumena sfere.

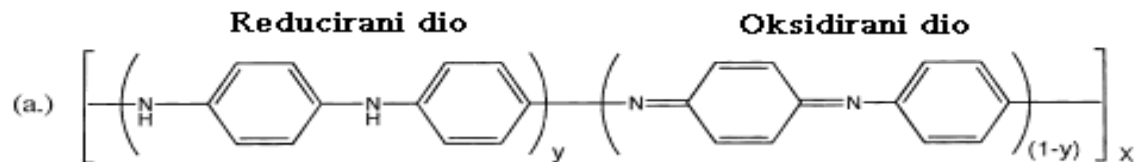
POLIMERI

Pregled svojstava i primjena polianilina

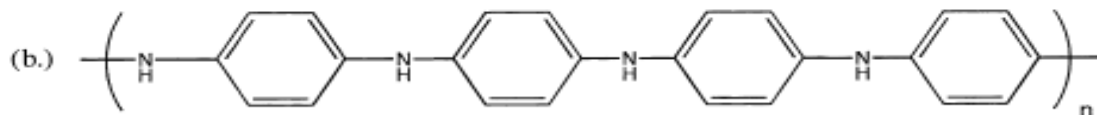
- Polianilin poznat je već od 1862 godine
- 1987 godine je A. MacDermid sa suradnicima dopiranjem polianilin preveo u vodljivo stanje
- Polianilin se uglavnom proizvodi direktnom oksidacijskom polimerizacijom anilina ($C_6H_5NH_2$)



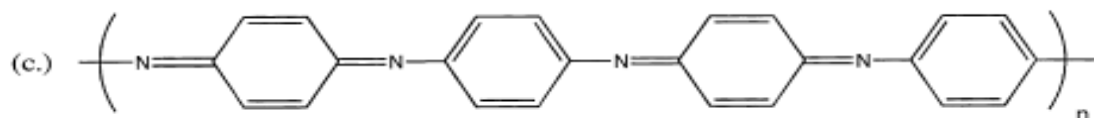
Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina



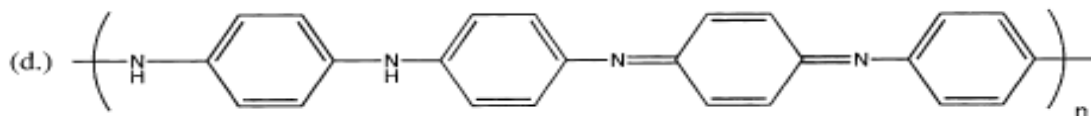
Potpuno reducirana baza polianilina
(Leukoemeraldinska baza, svjetložute boje)



Potpuno oksidirana baza polianilina
(Perniganilinska baza, plavo-ljubičaste boje)



Poluoksidirana baza polianilina
(Emeraldinska baza, plave boje)

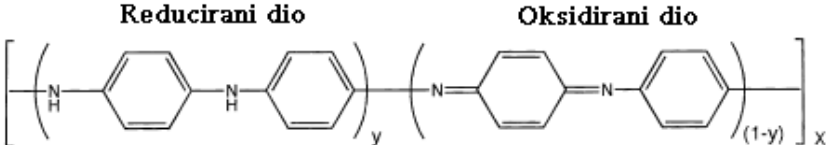


Slika 2.1: a) Opći oblik strukturne formule polianilinske baze, b) Potpuno reducirana polianilinska baza, c) Potpuno oksidirana polianilinska baza, d) Emeraldinska baza.

- Polianilin je polimer odnosno plastika
- Osnovna građevna jedinica mu je mer
- Cijeli polimerski lanac dobije se spajanjem velikog broja merova

■ Opći oblik mera polianilina

Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina

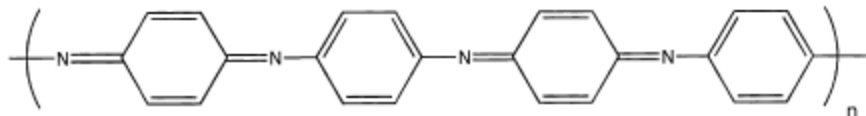


Parametar y nosi informaciju o prosječnoj oksidaciji molekule

Ima vrijednost između y=0 i y=1

■ Potpuno oksidirano stanje (Prenigranilinska baza)

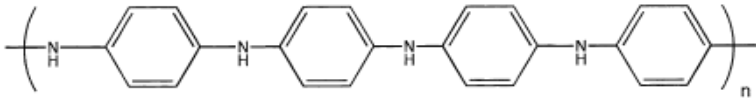
Potpuno oksidirana baza polianilina
(Pernigranilinska baza, plavo-ljubičaste boje)



Parametar y=0

- Potpuno reducirano stanje (Leukoemeraldinska baza)

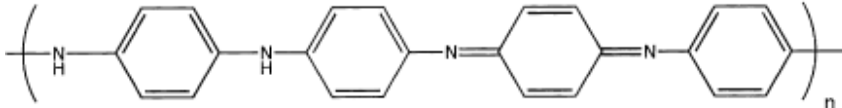
Potpuno reducirana baza polianilina
(Leukoemeraldinska baza, svijetložute boje)



Parametar $\gamma=1$

- Polu-oksidirano stanje (Emeraldinska baza) (Pani-ES)

Poluoksidirana baza polianilina
(Emeraldinska baza, plave boje)



Parametar $\gamma=0.5$

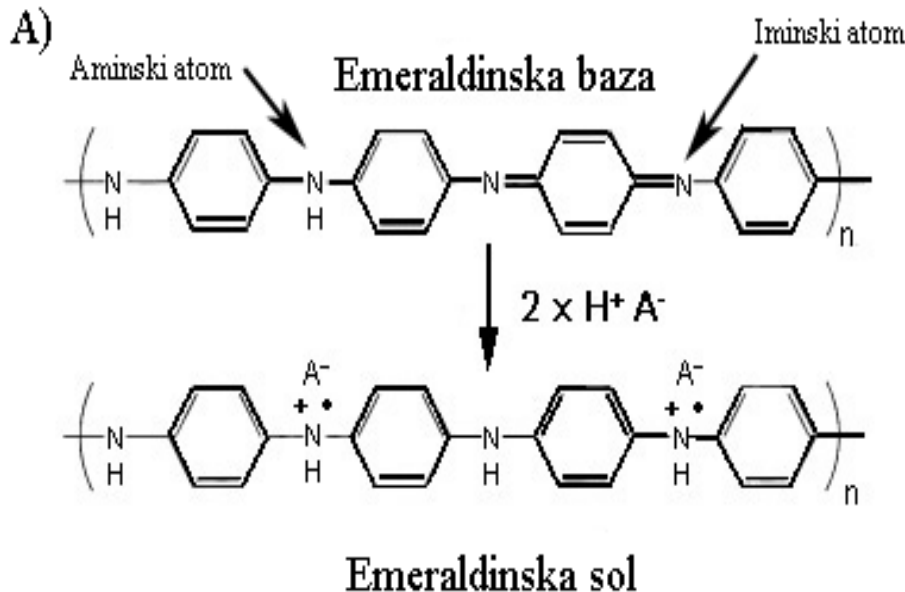
- Svako oksidacijsko stanje može postojati u obliku baze ili soli

Dopiranje polinilina

- Polianilin je u nedopiranom stanju izolator
- Dopiranjem se postiže konačna gustoća stanja na Fermijevo nivou
- Polianilin se u vodljivo stanje može prevesti na dva načina:

■ Protonacija emeraldinske baze

Dopiranje emeraldinske baze sa protonskom kiselinom



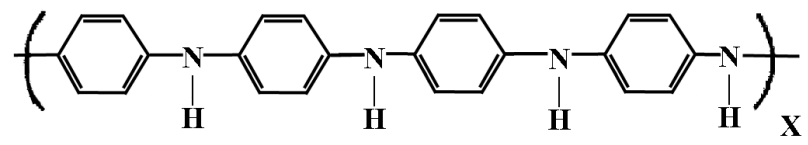
- ne-redoks dopiranje
- vrši se u otopina protonske kiseline
- Broj protoniranih iminskih mjesta ovisi o pH otopine protonske kiseline

- Oksidacija leukoemeraldinske baze

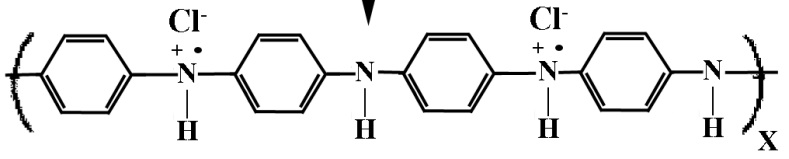
Oksidacijsko dopiranje leukoemeraldinske baze

B)

Leukoemeraldinska baza



$-2e^- + 2Cl^-$ Oksidacijsko dopiranje

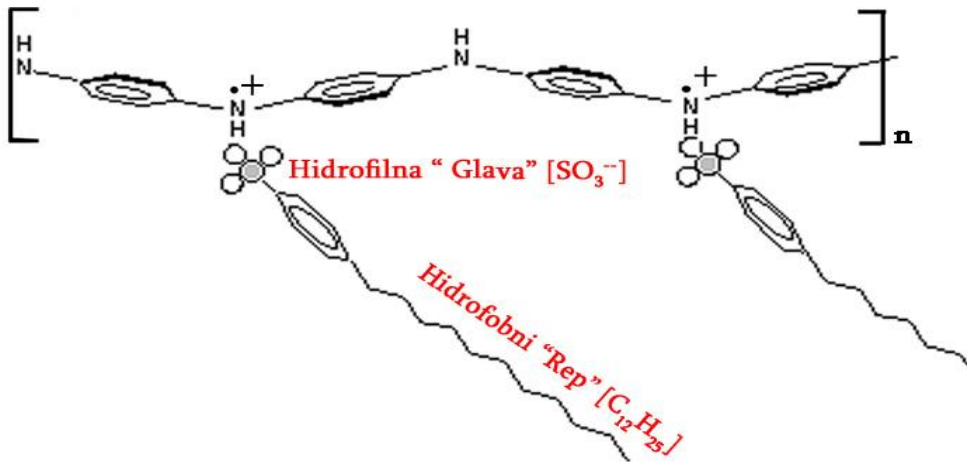


Emeraldinska sol

- Pernegranilinska baza se ni na koji način nemože prevesti u vodljivo stanje

Topivost polianilina

- Temperatura taljenja i omekšavanja polianilina je viša od temperature njegove degradacije
- Nedopirani polianilin je topiv u *N*-metilprolin (NMP)
- Hidroklorirani polianilin gotovo je netopiv
- Topivost dopiranog polianilina (Pani-ES) postiže se dopiranjem pomoću funkcijskih protonskih kiselina (FPK)

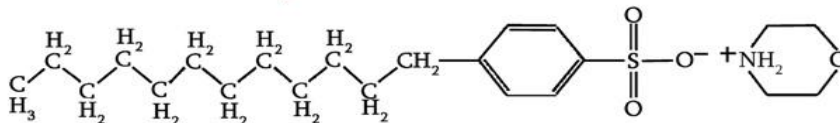


Tipočne FPK su:

Dodecil-benzen-sulfonska kiselina (DBSA)

Kamfor-sulfonska kiselina (CSA)

Molekula 4-Dodecylbensensulfoničke Kiseline (DBSA)



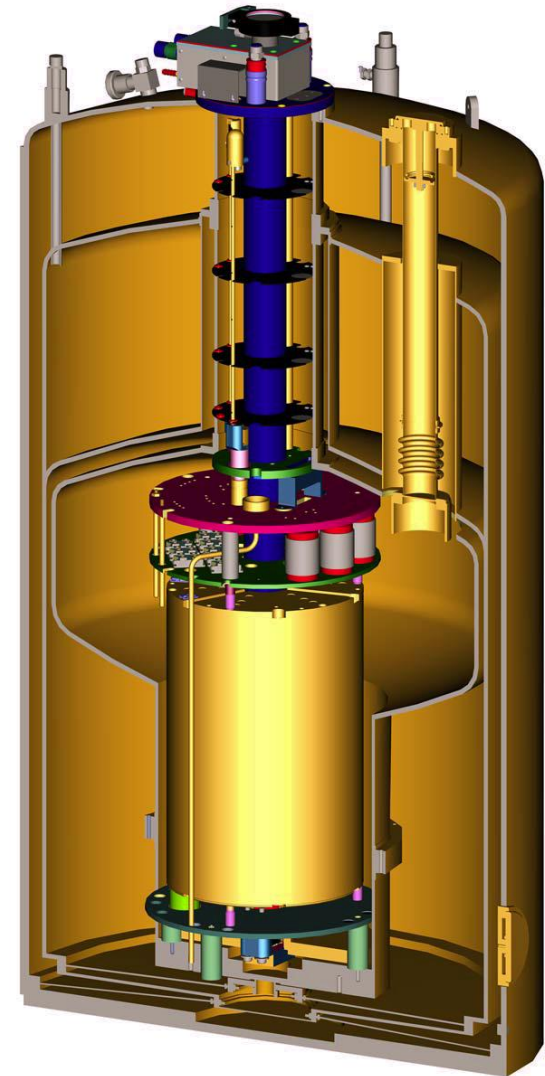
Karakterizacija uzoraka i optimizacija procesa do dobivanja uzoraka željenih fizikalnih svojstava



XRD

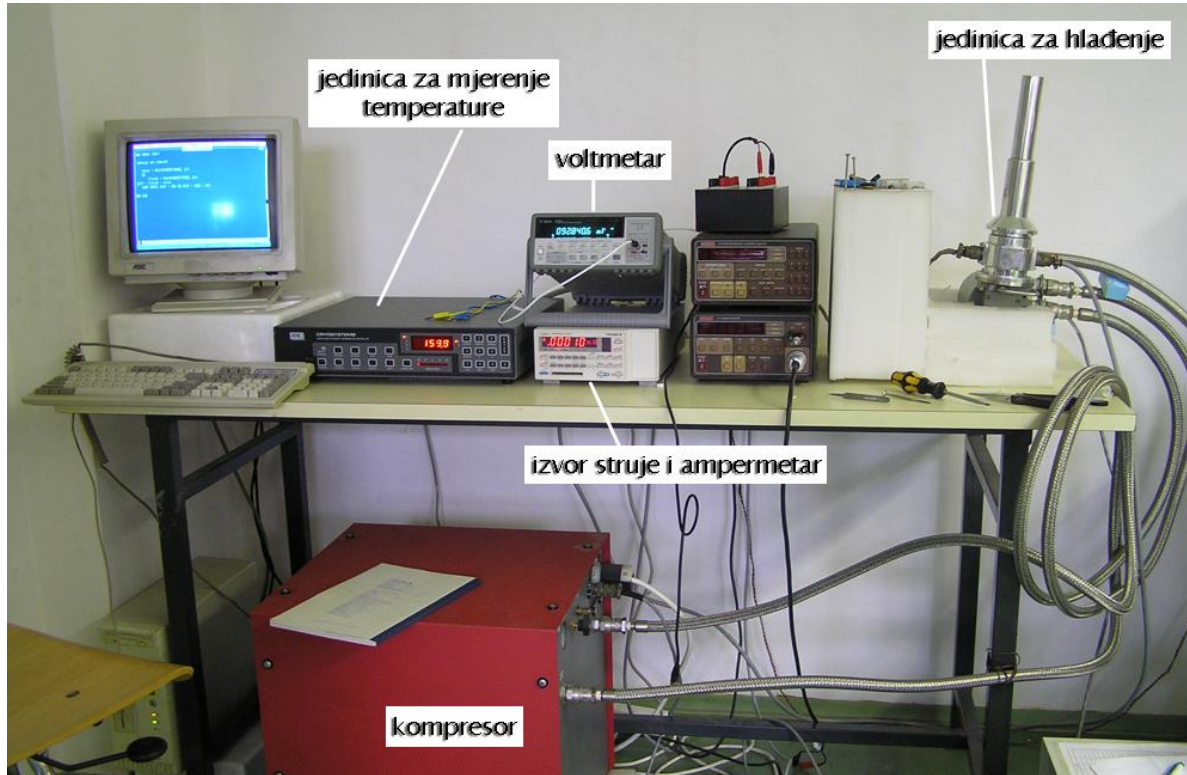


Elementna analiza uzoraka



PPMS-16

Postav za mjerenje otpornosti

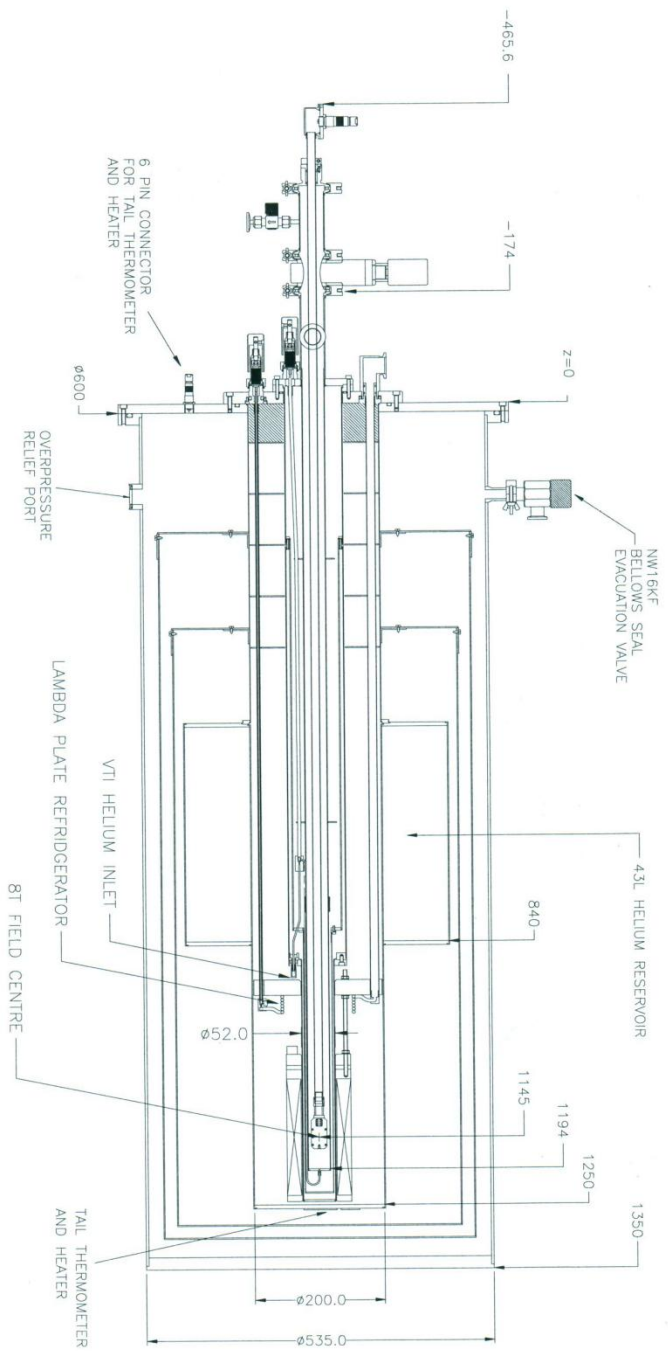


- Mjerenje istosmjernom strujom, metodom četiri kontakta, u području 10-290 K
- Za hlađenje je korišten hladnjak sa zatvorenim ciklusom (CCR)
- Procesom upravlja prilagođeni računalni program
- Turbomolekularna pumpa održava vakuum (10^{-6} Pa)
- Silazno i uzlazno temperaturno ovisno mjerenje napona

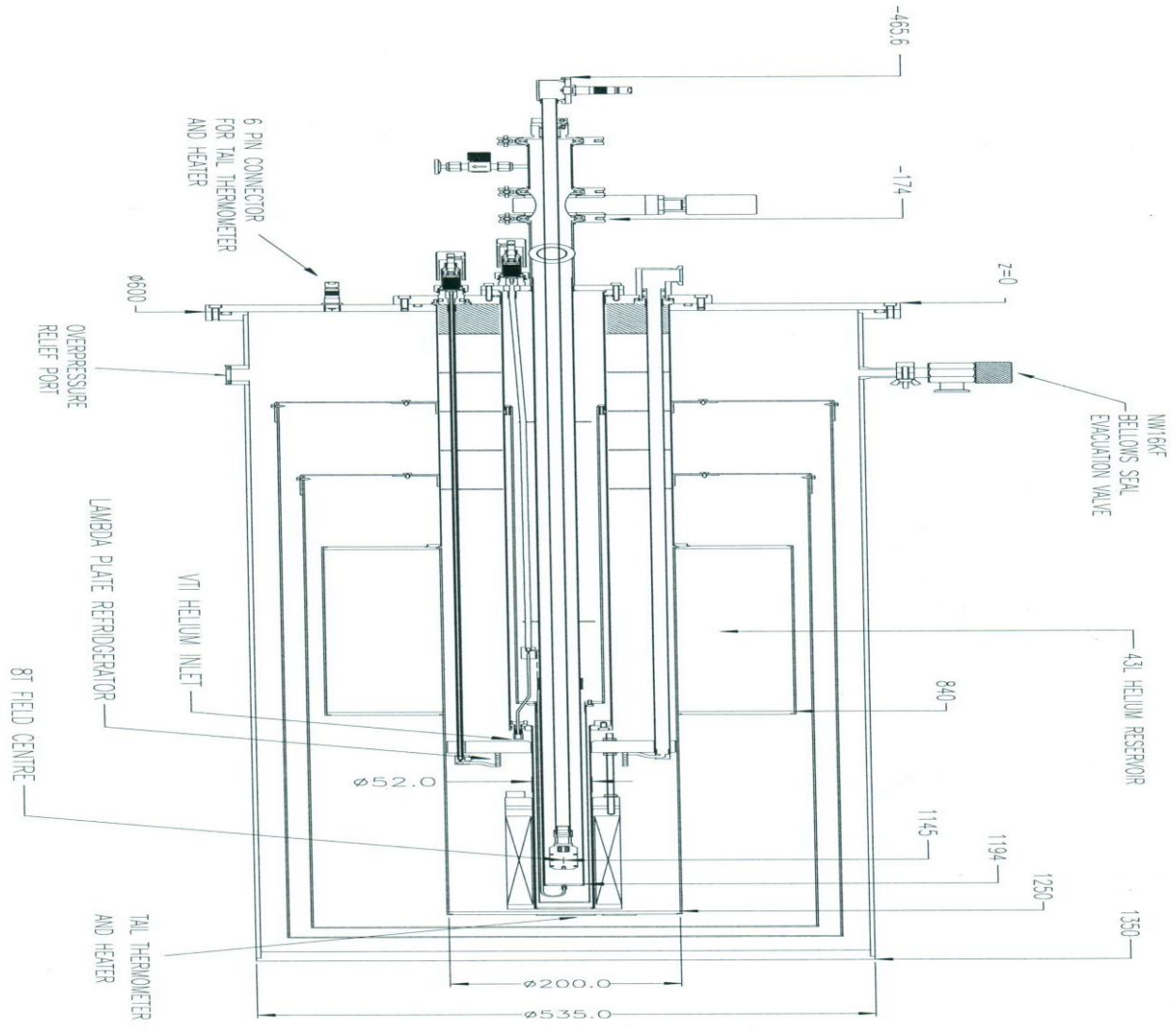
He kriostat



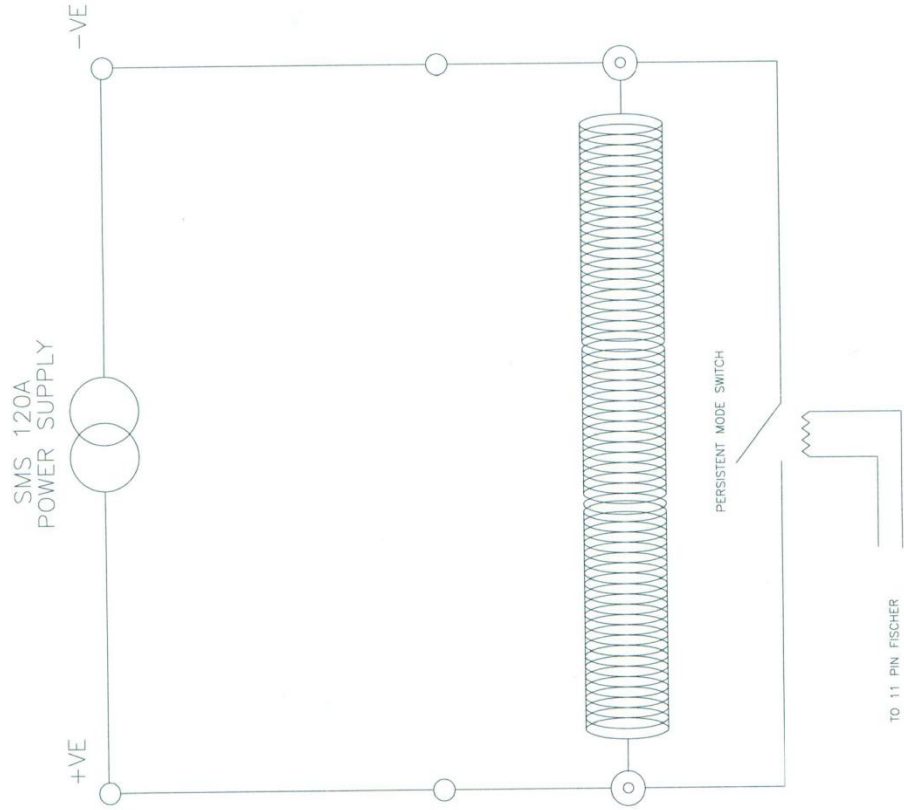
Kriostat

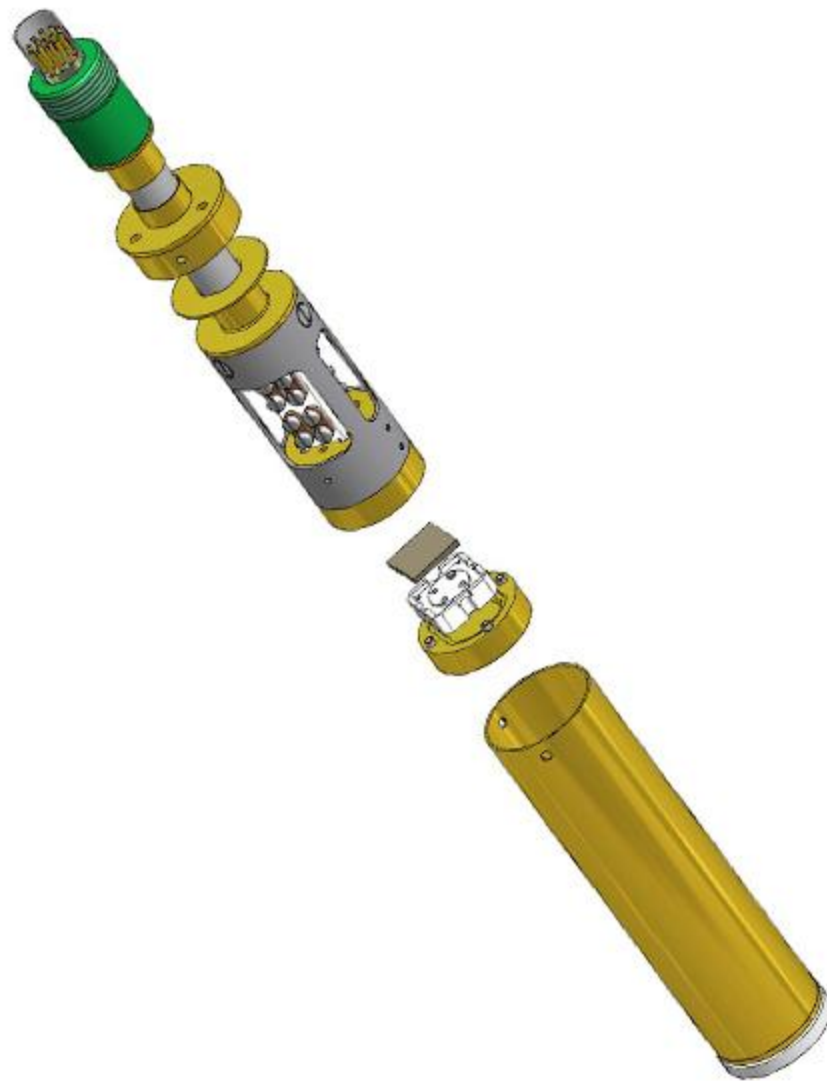


Kriostat



Supravodljivi magnet





Nosač uzoraka

Nosač uzoraka za mjerenje anizotropnih svojstava uzorka



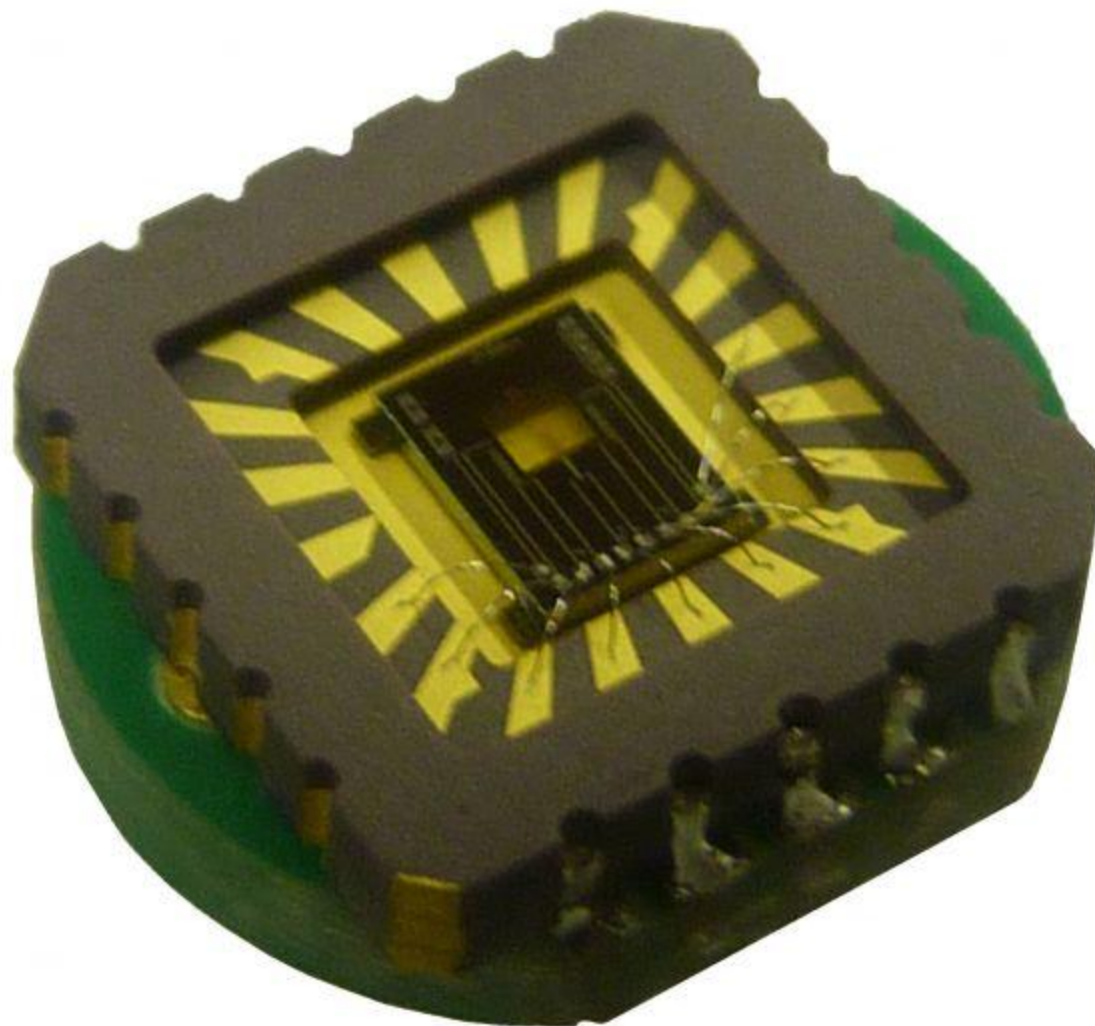
Nosač uzoraka za mjerenje anizotropnih svojstava uzorka



Nosač uzoraka za mjerenje toplinske vodljivosti



Nosač uzoraka za mjerenje toplinskog kapaciteta



Rezultati

DSC i x-ray mjerenja

- $Zr_{80}Ni_{20}$ uzorci su grijani brzinom 10 ili 60 K/min
- Javlja se oštar egzoterm iznad 600 K, na većoj temperaturi za uzorak grijan većom brzinom
- Blaži egzoterm uočljiv je na nižoj temperaturi, posljedica izlučivanja ω -Zr faze
- Prema Kissingerovom modelu temperature ta dva egzoterma povezane su relacijom:

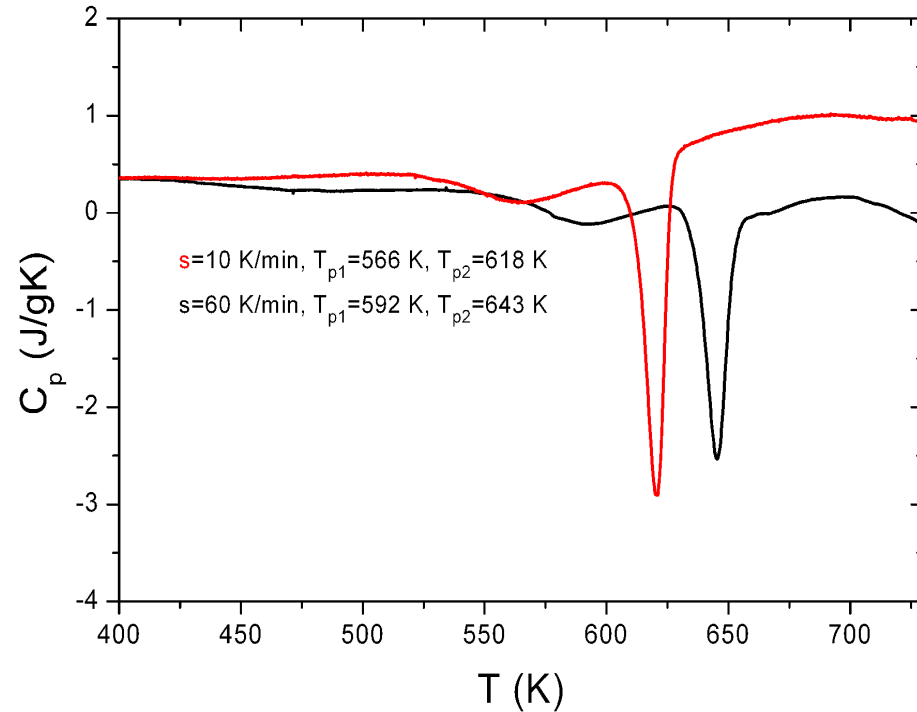
$$s = AT_{p1,p2}^2 \exp \left[-\frac{E_{ai}}{k_B T_{p1,p2}} \right]$$

- Aktivacijske energije uzoraka su:

$$E_{a1} = (2.0 \pm 0.1) \text{ eV}$$

$$E_{a2} = (2.4 \pm 0.1) \text{ eV}$$

- Za određivanje energija se koriste rezultati više brzina grijanja



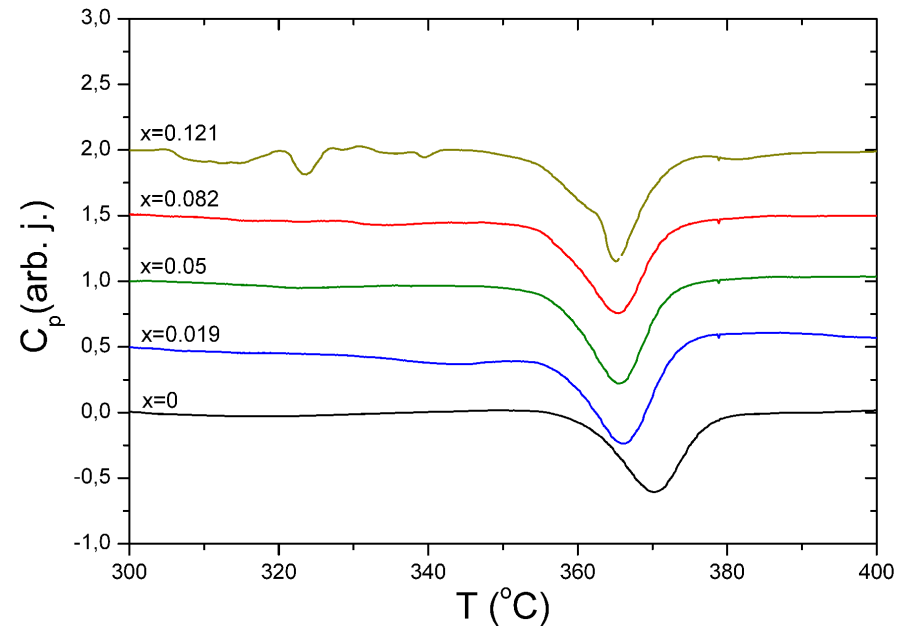
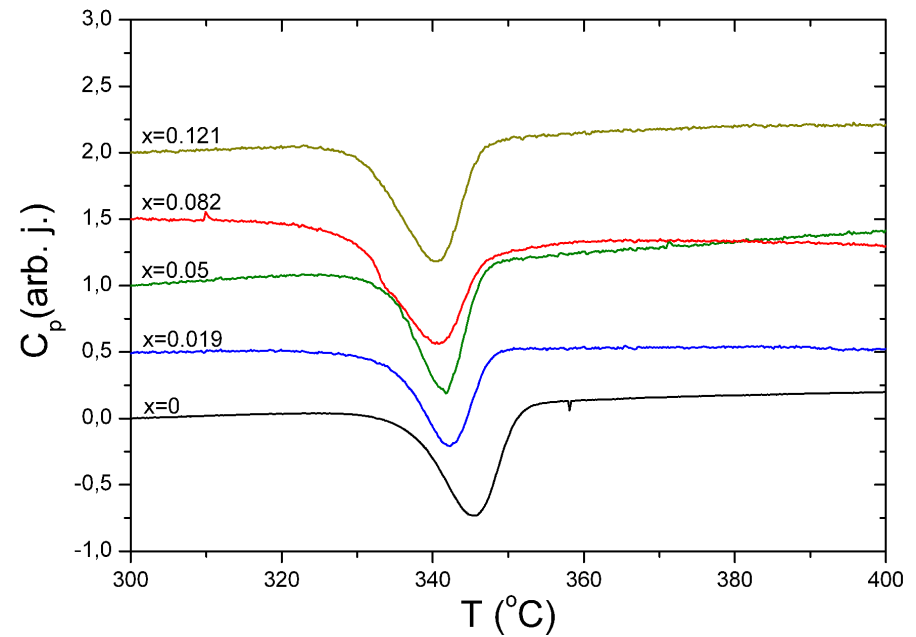
Toplinski tok c_p uzoraka $Zr_{80}Ni_{20}$ metalnog stakla pri aniliranju

Utjecaj vodika na stabilnost:

10 K/min

- Povećanje koncentracije vodika smanjuje temperaturu egzoterma
- Ovisnost je jača za manju koncentraciju vodika (x_H)
- Slična ovisnost kod grijanja brzinom 10 K/min i 60 K/min
- Uvođenjem vodika expandira amorfna struktura, povećava se difuzivnost pa se atomi lakše pomiču prema stabilnijim konfiguracijama
- Time se smanjuje E_a i T_p
- Viša temperatura egzoterma za veću brzinu grijanja
- Proces je aniliranja se pokazao kao ireverzibilan

60 K/min



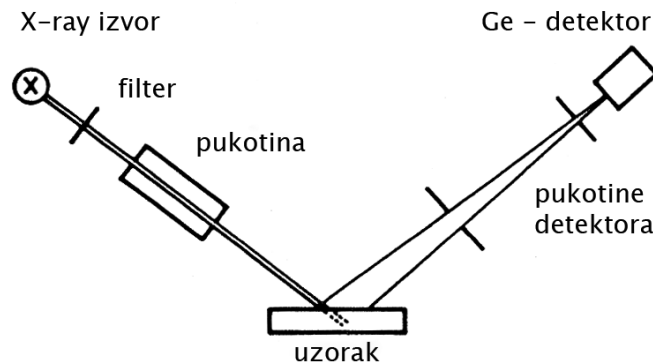
X-ray rezultati

- Bragov zakon daje ovisnost položaja maksimuma o udaljenosti između centara raspršenja

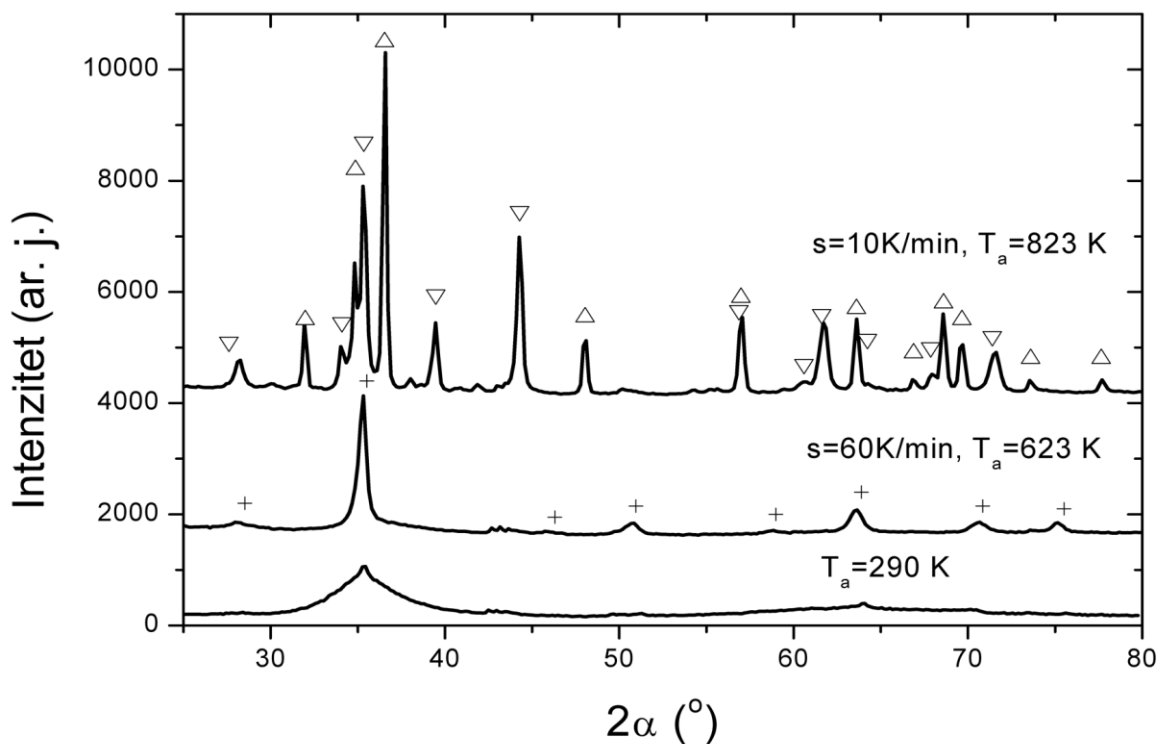
$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

- Korištenjem širine maksimuma na polovici širine $\Delta\beta$, položaja maksimuma α i valne duljine λ , pomoću Scherrerove formule računa se veličina kristala

$$D = 0.9\lambda / (\Delta\beta \cos \alpha)$$



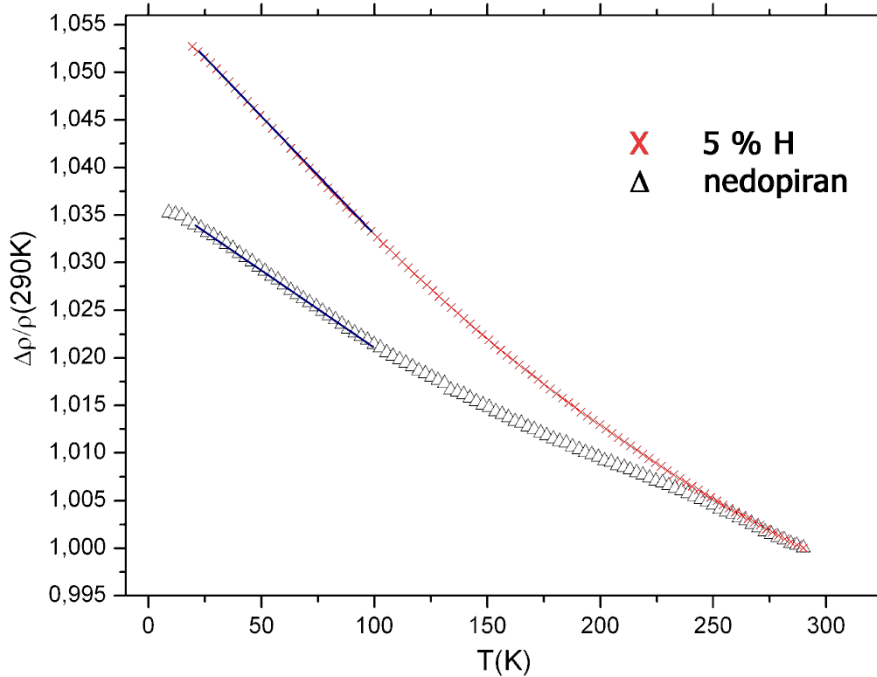
- Amorfni uzorak daje širok maksimum, ne javljaju se maksimumi kristalnih struktura
- Uzorak grijan brzinom 60 K/min do 623 K sadrži vrhove koji su prilagođeni ω -Zr rešetci koja koegzistira s amorfnom matricom
- Uzorak grijan brzinom 10 K/min do 823 K pokazuje prisustvo kristala Zr_2Ni i α -Zr, došlo je do drugog stupnja kristalizacije



- Staklasti uzorak: $2\alpha=35.9$ $\Delta\beta=3.7$ $D=2.3 nm$ ω -Zr (P6/mmm)
- S=60 K/min: $2\alpha=35.9$ $\Delta\beta=3.7$ $D=2.3nm$ ω -Zr (P6/mmm)

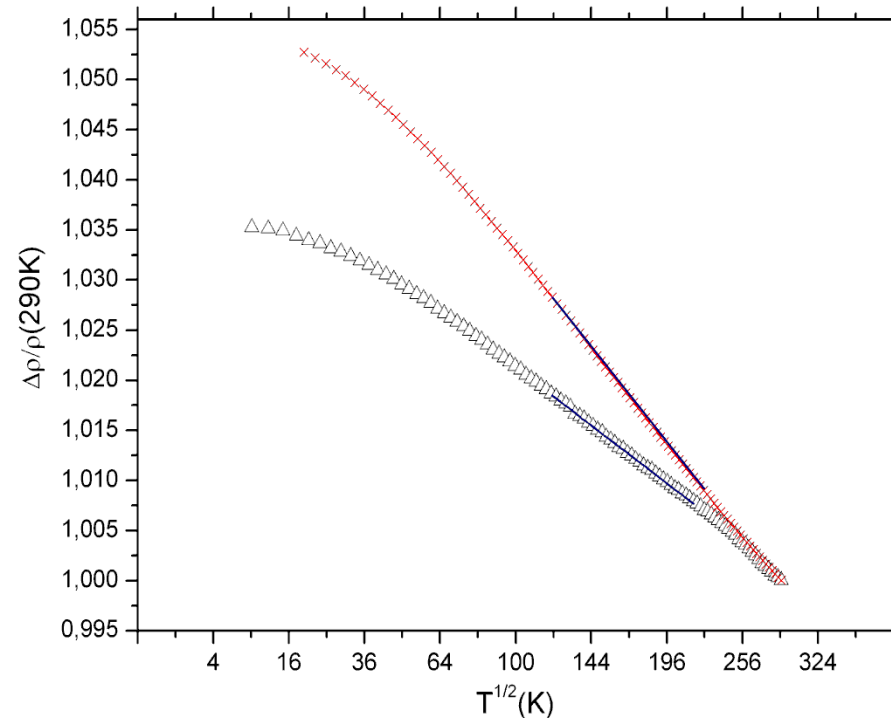
- S=10 K/min : $2\alpha_1=35.35$ $\Delta\beta_1=0.4$ $D_1=20.9 nm$ Zr_2Ni (I4/mcm) $2\alpha_2=36.43$ $\Delta\beta_2=0.35$ $D_2=23.9 nm$ α -Zr (P6_3/mmc)

Otpornost staklastih uzoraka



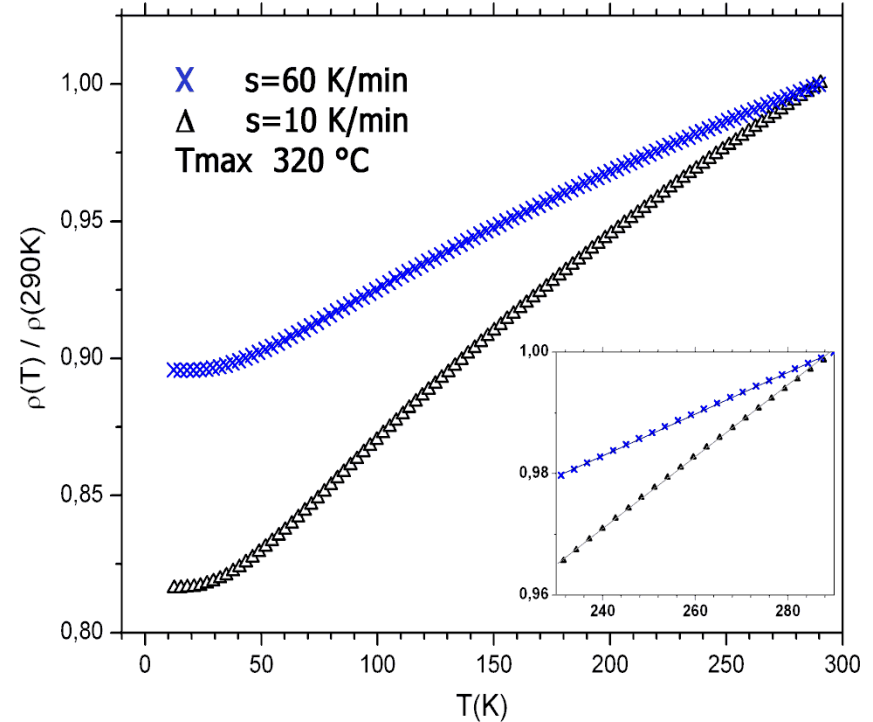
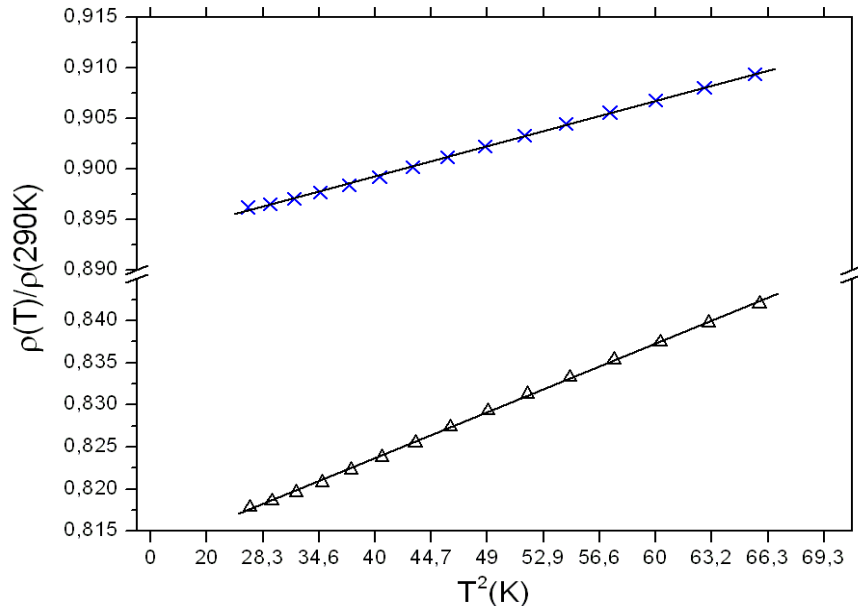
- Dominantan je doprinos slabe lokalizacije, negativan TCR
- Slabo vidljiva saturacija oko 10 K
- Dopirani uzorak (5% H) ima veću apsolutnu vrijednost TCR-a – manja stabilnost uzorka

- Ovisnost $\rho \sim T$ u području 25-100 K
- $\tau_i \propto T^{-p}$, $p=2$
- Na $T > 100$ K ovisnost $\rho \sim T^{1/2}$
 $p=1$

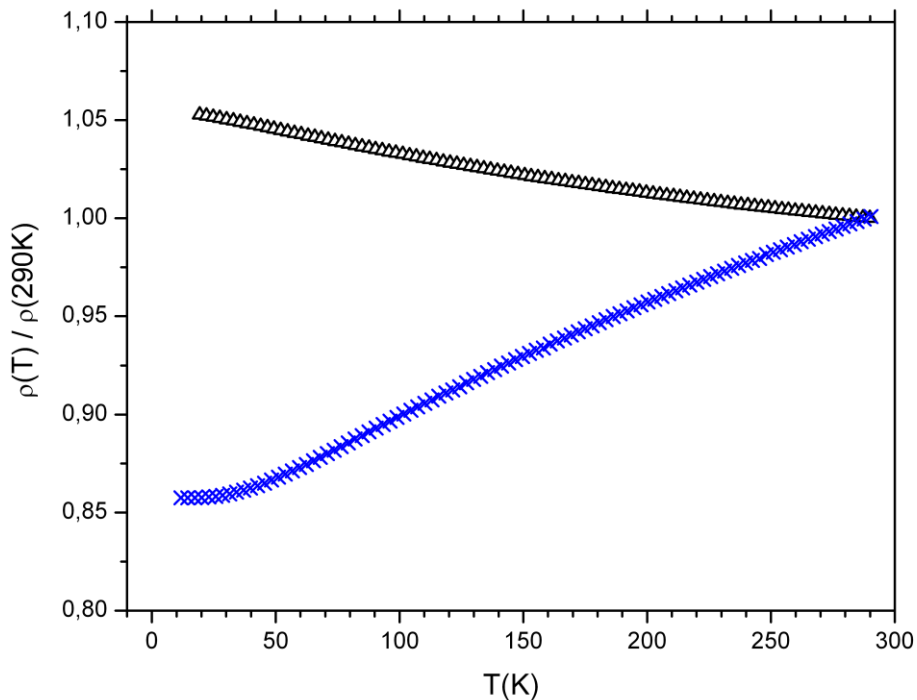


Otpornost aniliranih uzoraka

- Anilirani uzorci $Zr_{80}Ni_{20}$ imaju pozitivan TCR
- Uzorak grijan manjom brzinom ima veći TCR, oba su grijana do ispod drugog egzoterma (do $320^{\circ}C$)
- Debyeova temperatura Θ_D za ove uzorke je blizu $T=200$ K
- Linearna ovisnost za $T > \Theta_D$, iznad 200 K



- Ovisnost $\rho \sim T^2$ niskim temperaturama ($T < \Theta_D$)
- U skladu sa Ziman-Fabrovom teorijom (Nagelov model) gdje je predviđena takva ovisnost



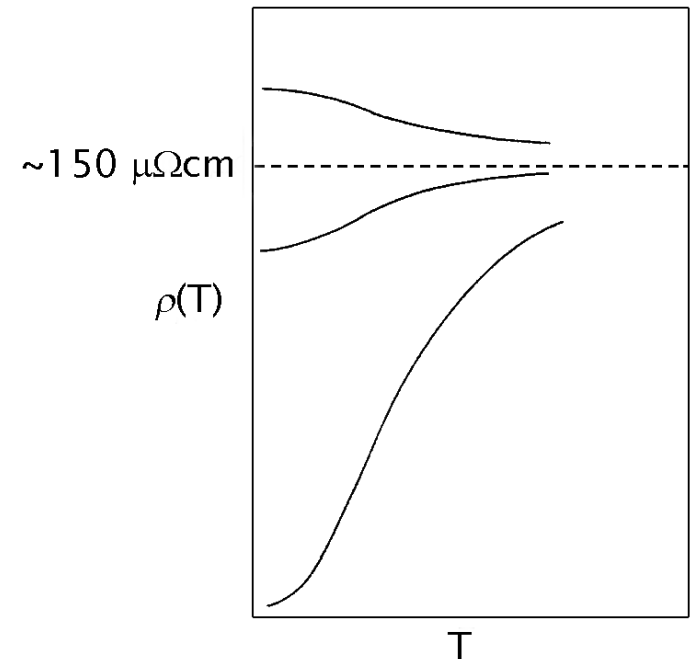
- Usporedba relativne otpornosti staklastog i aniliranog uzorka (dopiranih vodikom, $x=0.05$)
- Staklasti uzorak:
 $\rho(290K) = (170 \pm 10) \mu\Omega\text{cm}$
- Anilirani uzorak ($s=10 \text{ K/min}$):
 $\rho(290K) = (100 \pm 10) \mu\Omega\text{cm}$

- Ponašanje je u skladu s Mooijevom korelacijom koja predviđa negativan TCR za otpornosti veće od $150 \mu\Omega\text{cm}$ i pozitivan TCR za manje vrijednosti
- Posljedica kristalizacije – smanjenje otpornosti i promjena predznaka TCR-a

Mooijeva korelacija

■ Slijedi iz eksperimentalnih opažanja vodljivosti metalnih stakala

1. Otpornost stakala $\rho > 100 \mu\Omega\text{cm}$ je neosjetljiva na detalje elektronske strukture i atomskog rasporeda
2. Negativan temperaturni koeficijent otpornosti (TCR) stakala otpornosti $\rho > 150 \mu\Omega\text{cm}$
3. Saturacija otpornosti pri $\rho = 150\text{-}200 \mu\Omega\text{cm}$ na visokim temperaturama



■ Takvo ponašanje je posljedica približavanja srednjeg slobodnog puta međuatomskim razmacima

Ziman-Faberova teorija

- Temelji se na Drudeovom modelu
- Primjenjiva na stakla niske otpornosti i kristalinične metale
- Elektroni su opisani ravnim valovima, vektora \vec{k} , sr \vec{k} Inji slobodni put je veći od međuatomskih udaljenosti
- Vrijeme relaksacije – recipročno vjerojatnosti prijelaza

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) W(\theta) d\Omega$$

- Strukturni faktor $S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle |\sum_i e^{i\vec{q}\vec{R}_i}|^2 \rangle$ $\vec{R}_i = \vec{l}_i + \vec{u}_i$
- Kvadrat matričnog elementa prijelaza je $|\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle|^2 = \frac{1}{N} |v(\vec{q})|^2 S(\vec{q})$

- Otpornost $\rho = \frac{12\pi V_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int_0^1 S(\vec{q}) |v(\vec{q})|^2 \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right)$

- Ziman i Faber za opis otpornosti binarnih slitina uvode parcijalne strukturne faktore i koncentracije komponenti

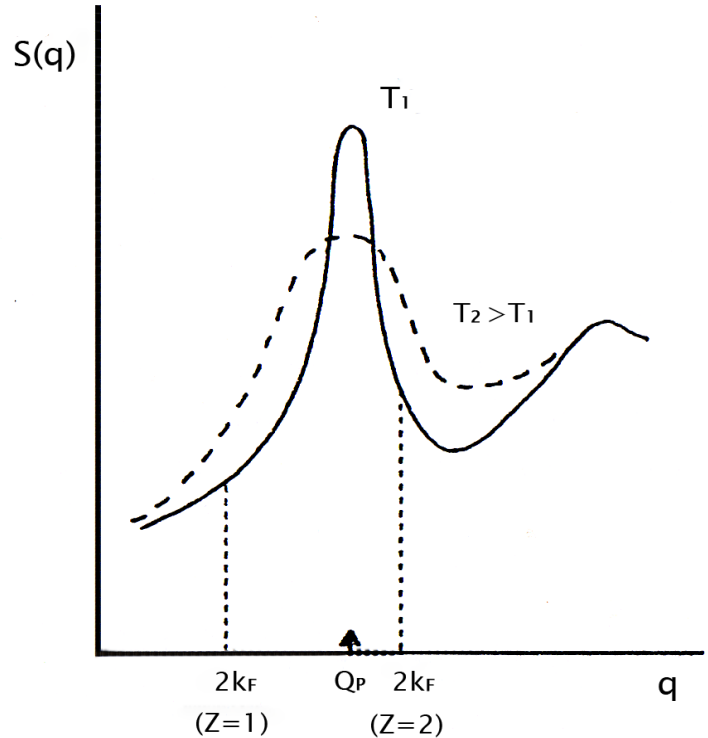
- Za oblik strukturnog faktora bitan je položaj fermijevog valnog vektora tekućih metala ili stakala, $2k_F$

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- Za prikladan opis stakala uvodi se rezonantno raspršenje vodljivih elektrona na 3d-vrpici
 $v(q) \rightarrow t(k, k')$

- Cote i Meisel uvode strukturni faktor otpornosti, a Nagel koristi oblik

$$S^p(q) \simeq 1 + [S_{T=0}(q) - 1] e^{-2[W(T) - W(0)]}$$



Strukturni faktor tekućih metala i metalnih stakala

Asimptotska ovisnost Debye-Wallerovog faktora je

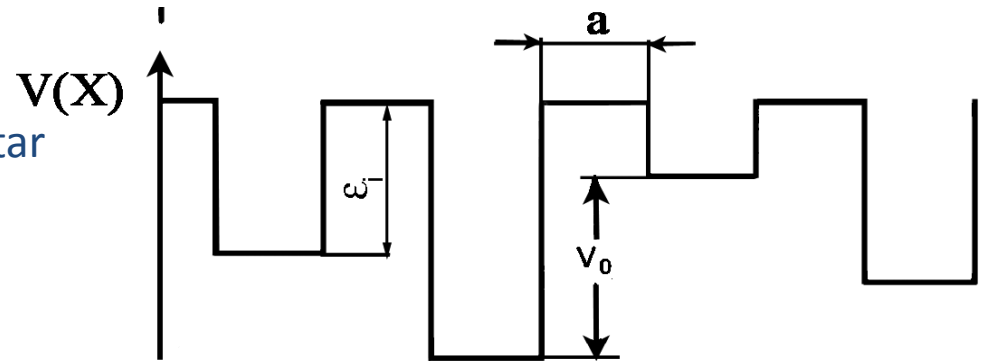
$$W(T) \simeq W(0) \left[1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \right], \quad T \ll \Theta_D \quad \rho \sim T^2$$

$$\simeq W(0) \left[1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \right], \quad T \gg \Theta_D \quad \rho \sim T$$

Kvantni doprinosi

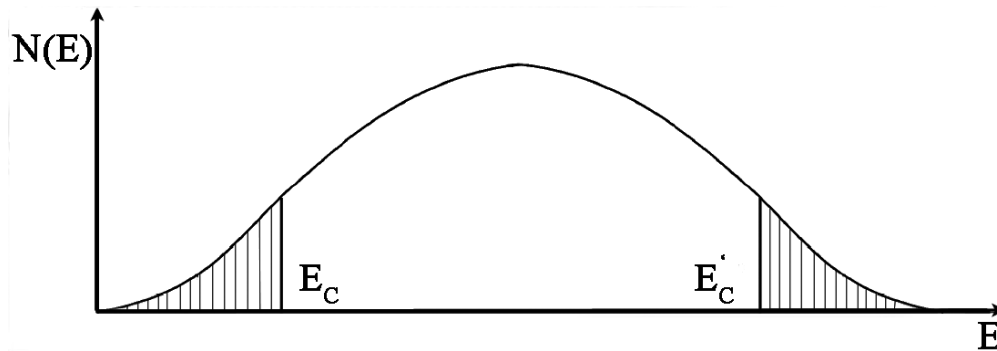
- **Andersonov model lokalizacije** – temeljen na nasumičnosti potencijala amorfne tvari

- Mjera nereda je interval W unutar kojeg su raspoređene energije ϵ_i



- **Hamiltonijan sustava**
$$H = \sum_i \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,j \neq 0} I(j) |i\rangle \langle i+j|$$

- **Pojava lokalizacije Blochovih stanja i povećanja otpornosti**



Gustoća stanja

- **Slaba lokalizacija** – posljedica interferencije raspršenih parcijalnih valnih funkcija
- Amplituda raspršenog elektrona je dvostruko veća nego u klasičnom slučaju $|C + C'|^2 = |C|^2 + |C'|^2 + |CC'^* + C^*C'| = 4|C|^2$

- Koherenciju narušava neelastično raspršenje (τ_i), stoga je ona moguća za $\tau < \tau_i$

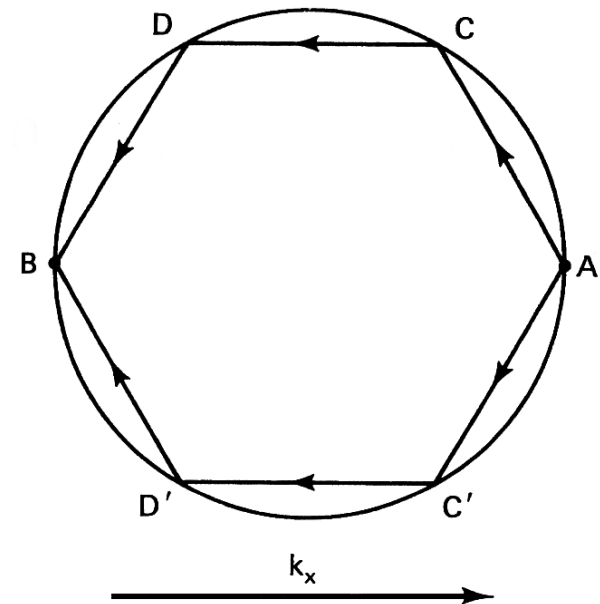
- Temperaturna ovisnost $\tau_i \propto T^{-p}$,
 $2 < p < 4$ za $T < \Theta_D$

- Doprinos spin-orbit interakcije: τ_{SO}

- Vodljivost:

$$\sigma_{WL}(T) = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \left[3 \left(\frac{1}{D\tau_{SO}} + \frac{1}{4D\tau_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{4D\tau_i} \right)^{1/2} \right]$$

- Elektron-elektron interakcija – doprinosi na niskim temperaturama, blizu T_c , doprinos u Cooperovom i difuznom kanalu



Model električne vodljivosti u polianilinu

- Dopirani polianilin posjeduje veliki stupanje strukturalnog nereda, stanja na Fermijevoj energiji su lokalizirana
- Vodljivost je jedino moguća fononski potpomognutim preskocima između lokaliziranih stanja
- Vodljivost je opisana Mott-ovim modelom vođenja mehanizmom preskoka varijabilnog dosega (VRH)
- Preskoci su varijabilnog dosega jer vjerojatnost preskoka ovisi o dva parametra:
 - udaljenost između lokaliziranih stanja
 - razlici energija između lokaliziranih stanja

Teorijski modeli

Andersonova lokalizacija:

ukoliko je nered u sistemu dovoljno velik, može doći do prostorne lokalizacije valnih funkcija nosioca naboja

Aktivacijski oblik provodnosti

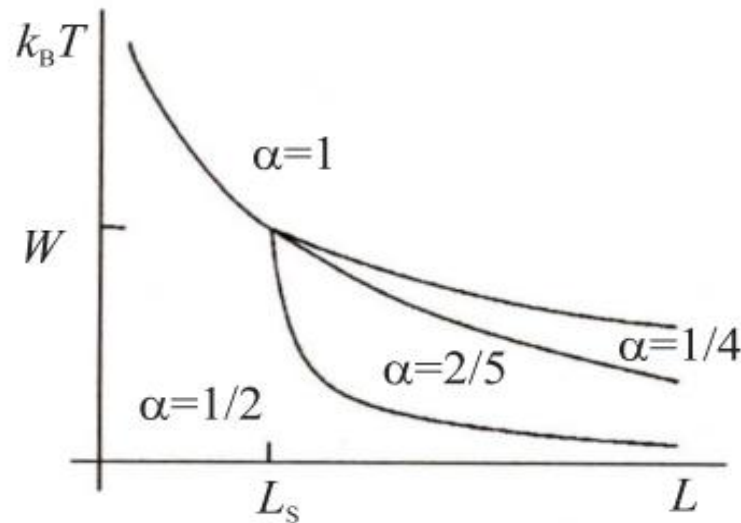
Mott VRH model

Efros-Shlovskii VRH model

- jedan mogući mehanizam transporta naboja: pobuđenje naboja s energije E_F na energiju E_C
- drugi mogući mehanizam: preskakanje nosioca naboja s promjenjivim dosegom između lokaliziranih stanja (variable range hopping – VRH)
- energija se dobiva iz interakcije s fononom
- ako dodamo i dugodosežne elektron-elektron interakcije

Teorijski modeli

3D Fogler-Teber-Shlovskii Variable Range Hopping model (3D FTS-VRH)



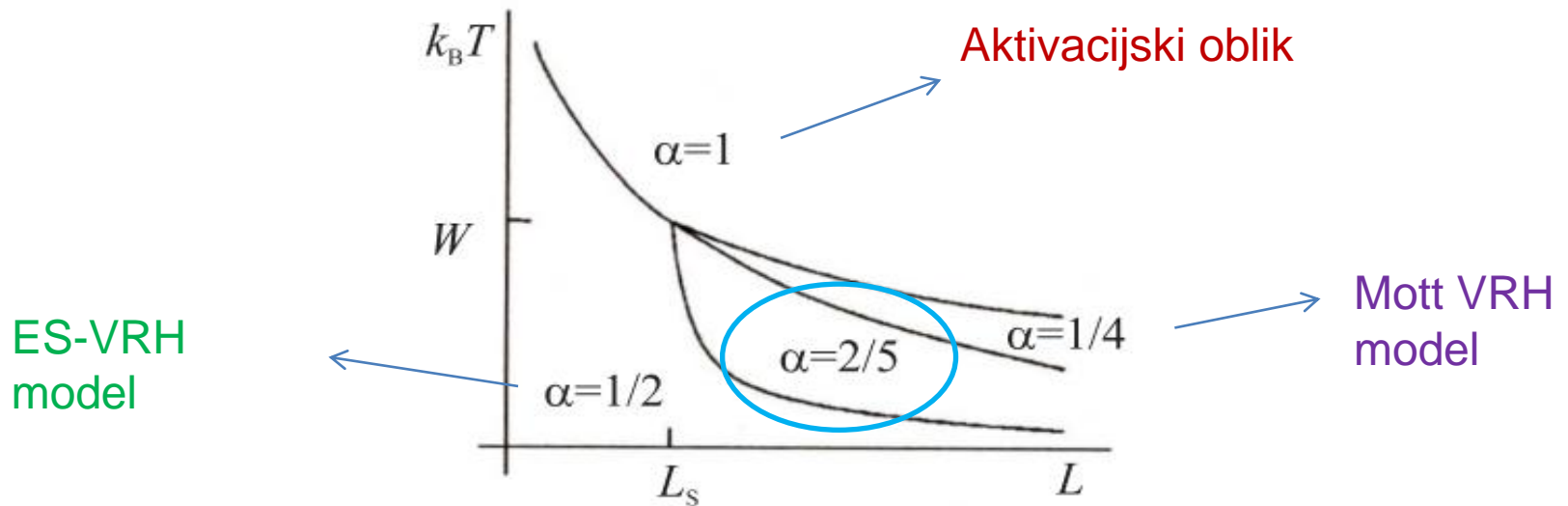
Fazni dijagram transportnih režima u 3D FTS-VRH modelu

- L – srednja udaljenost između nečistoća
- W – karakteristična aktivacijska energija

$$\ln \sigma(T) \propto -(T_{0,\alpha}/T)^\alpha$$

Teorijski modeli

3D Fogler-Teber-Shlovskii Variable Range Hopping model (3D FTS-VRH)



Fazni dijagram transportnih režima u 3D FTS-VRH modelu

- L – srednja udaljenost između nečistoća
- W – karakteristična aktivacijska energija

$$\ln \sigma(T) \propto -(T_{0,\alpha}/T)^\alpha$$

S I N T E Z A

Posuda A:

800 ml deionizirane vode +
96.1 ml kloridne kiseline →
otopina kloridne kiseline s
pH=0
→ stavljamo u ledenu kupelj
na 0 °C

Posuda B:

200 ml otopine iz posude A +
40.3 g oksidacijskog sredstva
koje omogućuje povezivanje
molekula anilina u polimerni
lanac → ledena kupelj

Posuda A:

Dodajemo 32 ml anilina i
miješamo dok se ne otopi

Posuda B:

Sadržaj ulijevamo u posudu
A uz neprekidno miješanje

Reakcija polimerizacije:
Boja se mijenja od plave
preko ljubičaste u
smaragdno zelenu

S I N T E Z A

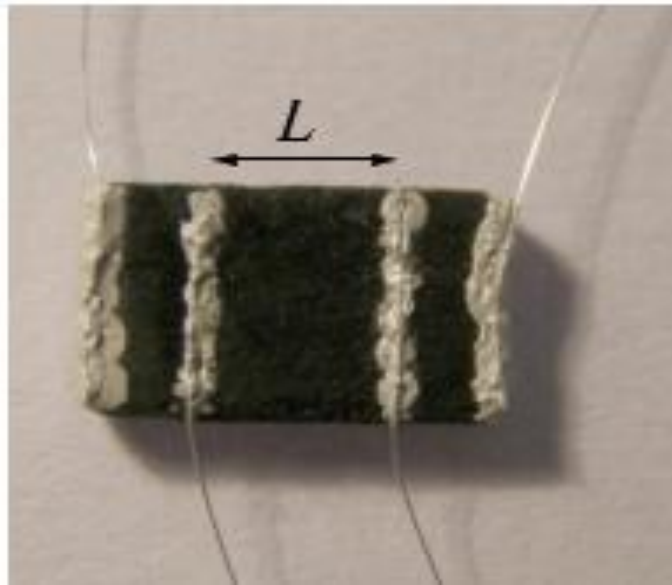
Smjesa se nastavlja miješati električnom mješalicom

Nakon 20 do 24 sata na dnu posude dolazi do taloženja smaragdno zelenog precipitata PANI-HCl

Dekantacija, ispiranje, filtriranje i sušenje precipitata

- dobiveni materijal je potpuno dopiran
- zanima nas kako stupanj dopiranja utječe na fizikalna svojstva materijala
- stupanj dopiranja – $Y \equiv$ omjer prosječnog broja atoma klora i atoma dušika u meru PANI-HCl
- stoga materijal dedopiramo i ponovno kontrolirano dopiramo u otopini HCl željene pH vrijednosti
- napravljeno je oko 20-ak uzoraka različitih stupnjeva dopiranja

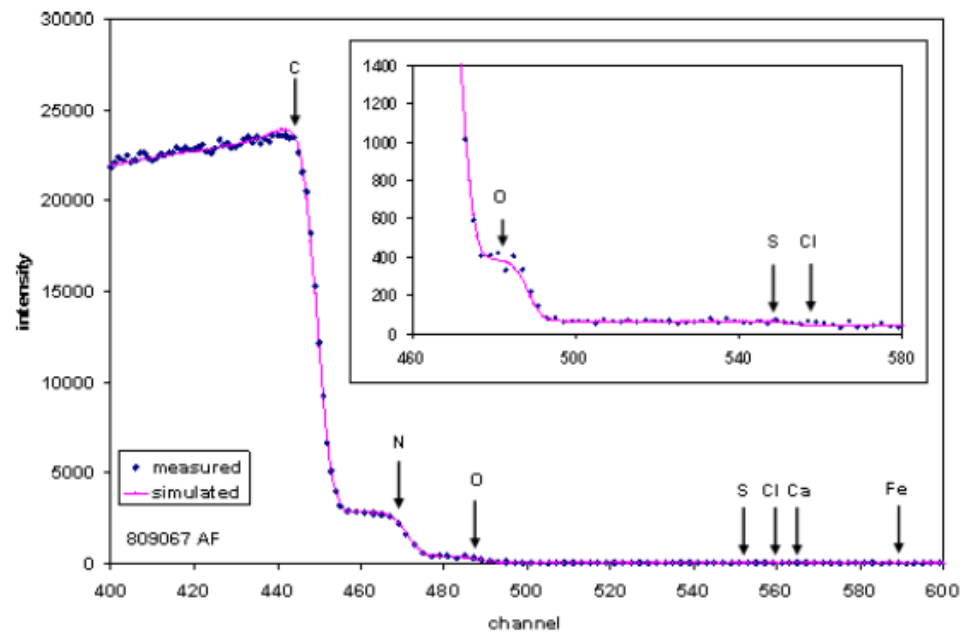
Priprema uzoraka



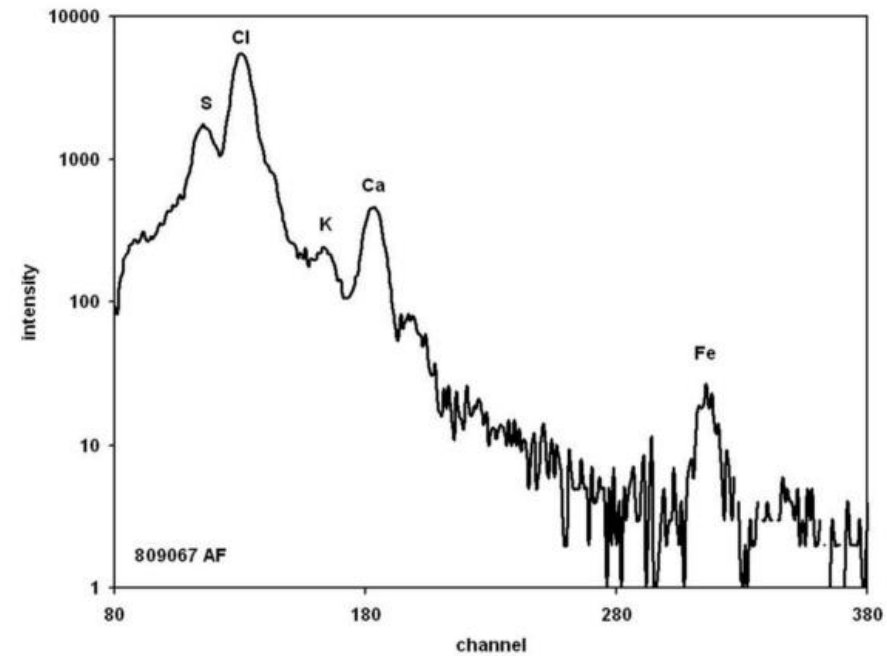
Uzorak PANI-HCl
L – udaljenost naponskih
kontakata

- prešanje materijala u tablete
- strujni naponski kontakti od srebrne paste
- prije srebrne paste – tanak sloj grafita koji smanjuje kontaktni otpor uzorka

Elementna analiza

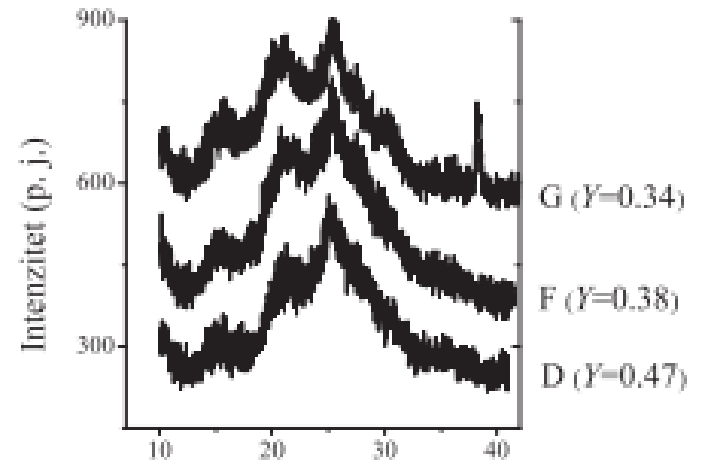
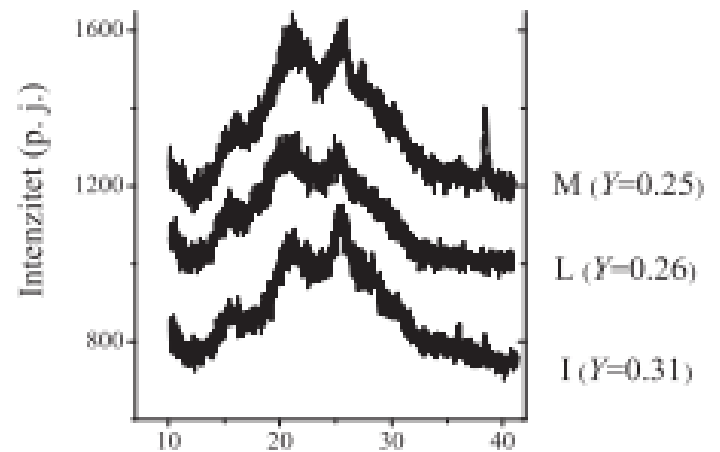
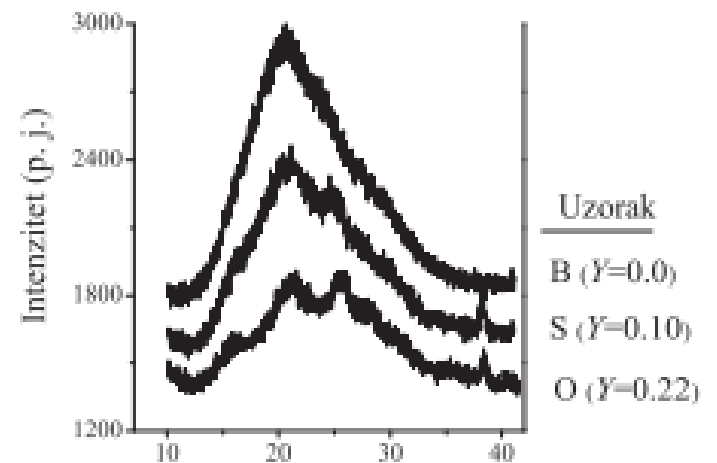


EBS spektar uzorka



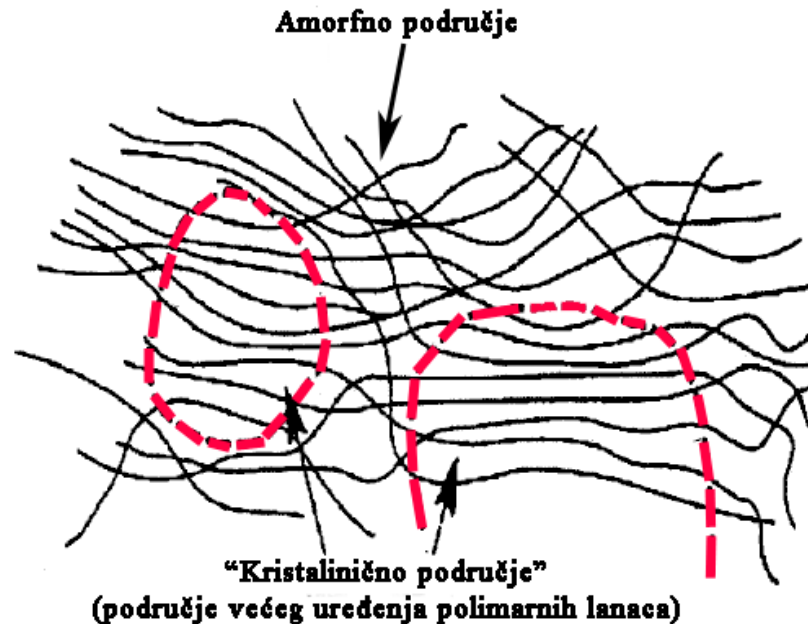
PIXE spektar uzorka

Rentgenska difrakcija



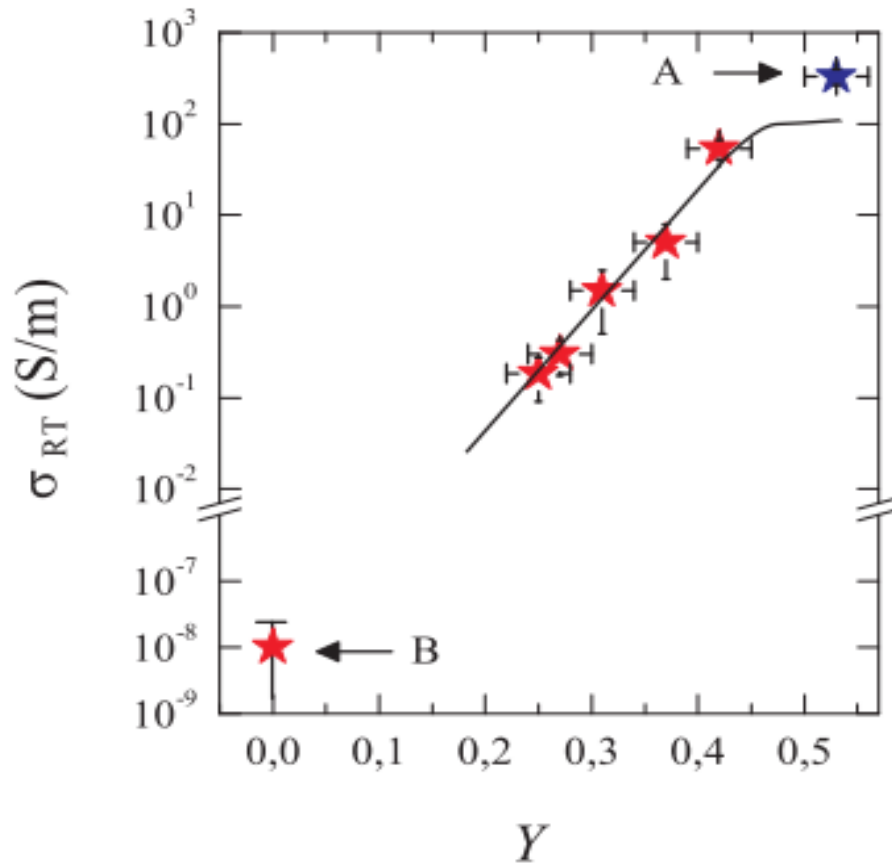
2 θ

- Dopirani uzorci se sastoje od amorfne matrice u kojoj se nalaze područja većeg uređenja lanaca tj. “kristaliničnog područja”



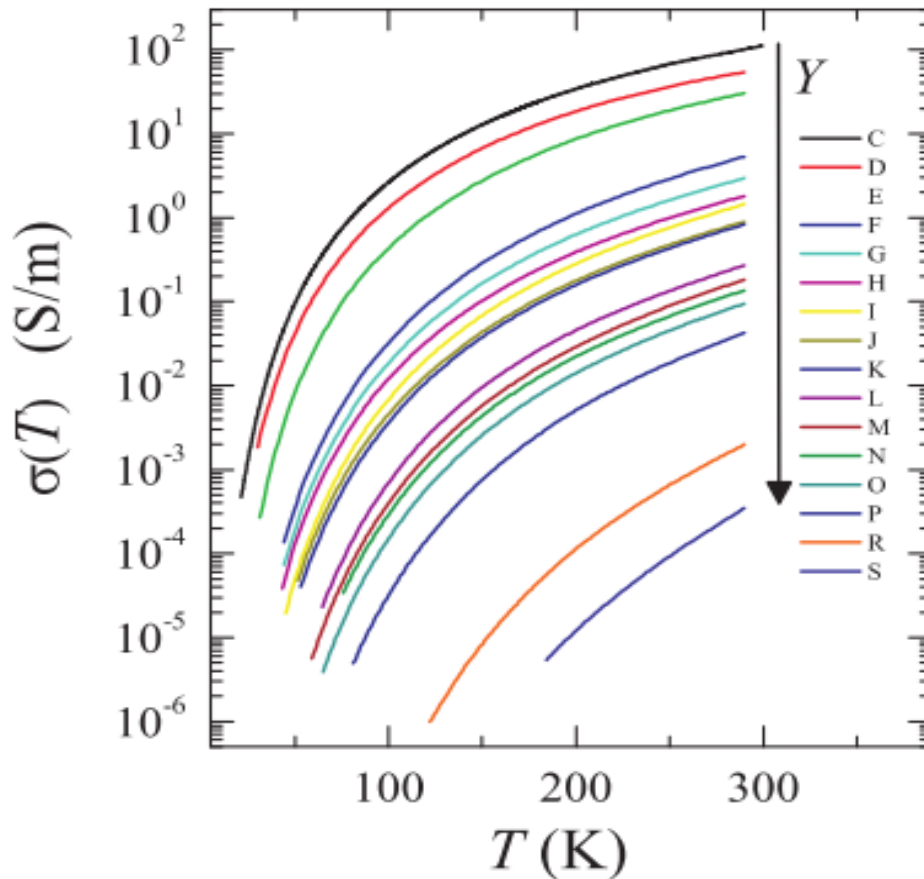
- Ioni klora (Cl^-) osim što utječu na elektronsku strukturu molekula utječu i na morfološku strukturu uzorka jer omogućuju djelomično uređenja molekulskih lanaca

Električna provodnost na sobnoj temperaturi



- dopiranjem induciran izolator-vodič prijelaz

Temperaturna ovisnost električne provodnosti



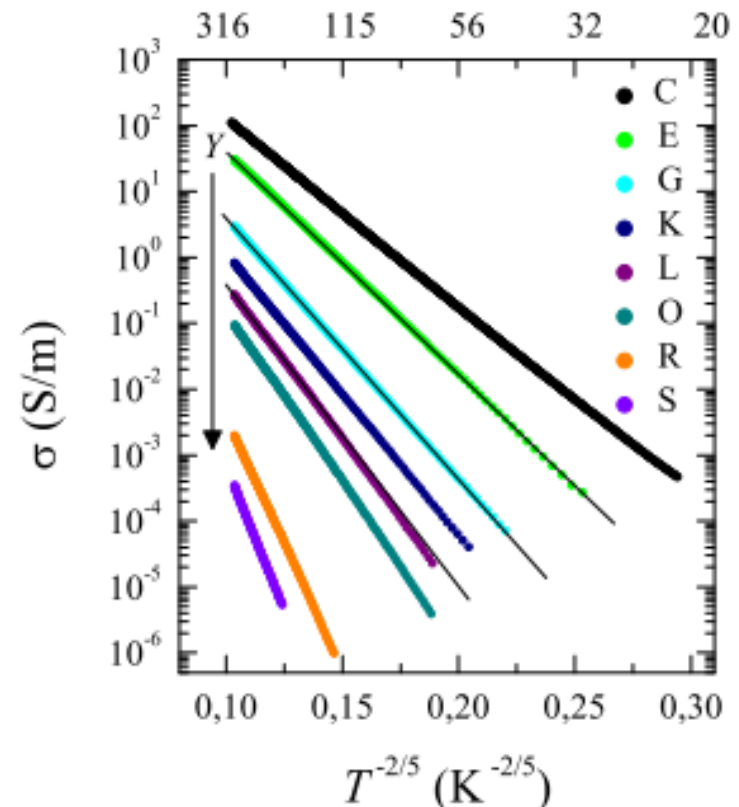
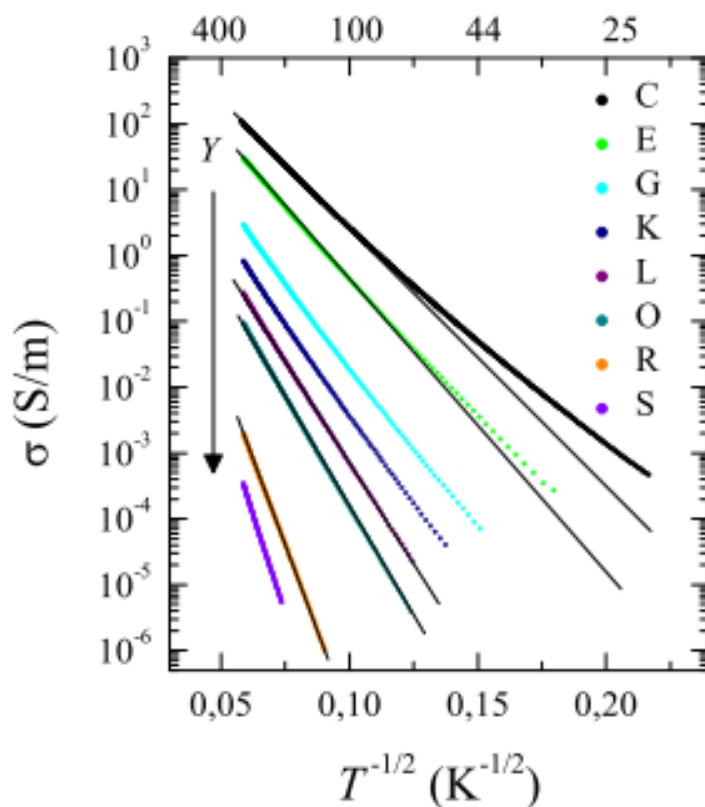
- smanjuje se padom temperature – izolatorskog oblika
- postoji i temperaturno ovisan vodič-izolator prijelaz

• teorija predviđa:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha\right]$$

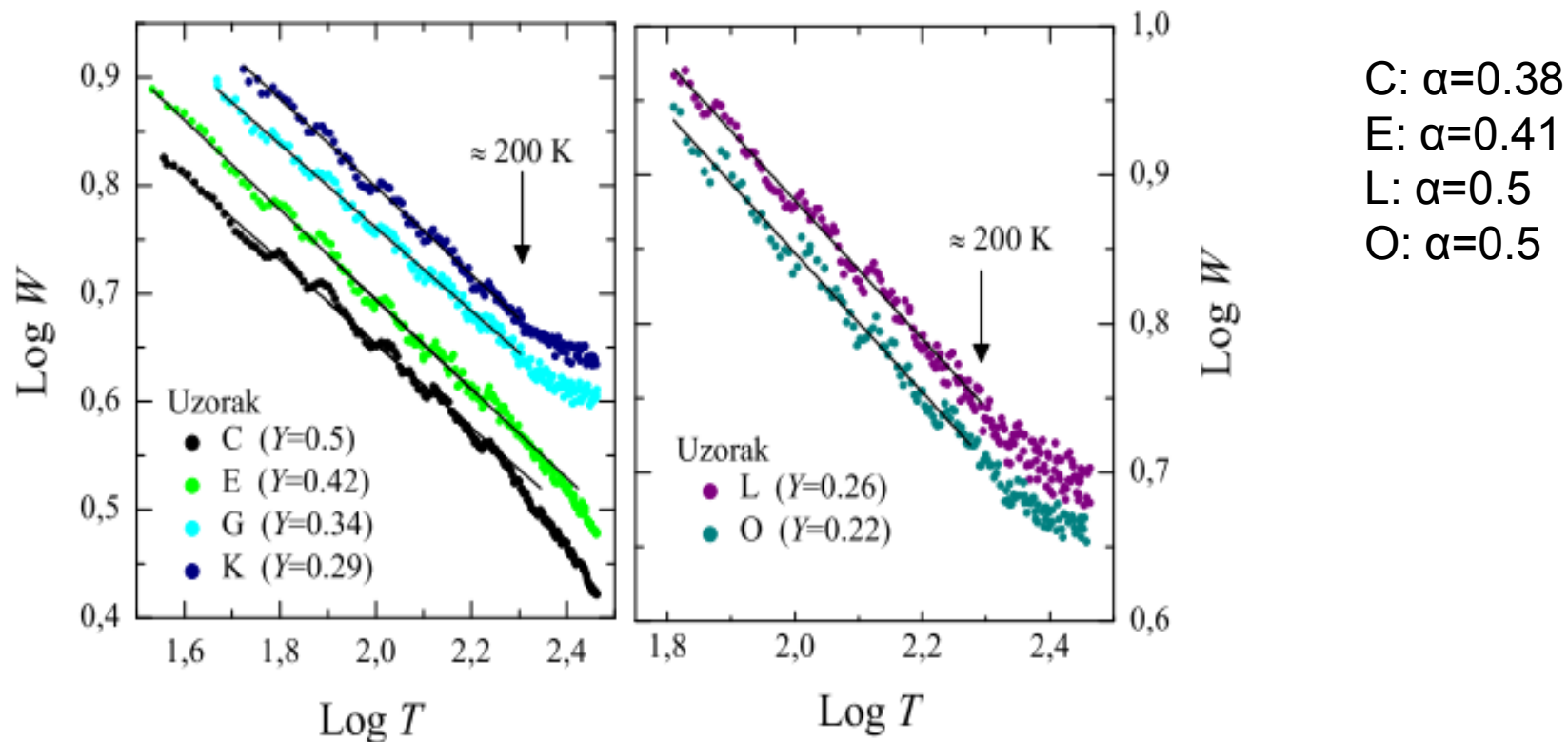
Temperaturna ovisnost provodnosti za
uzorke različitog stupnja dopiranja

Temperaturna ovisnost električne provodnosti



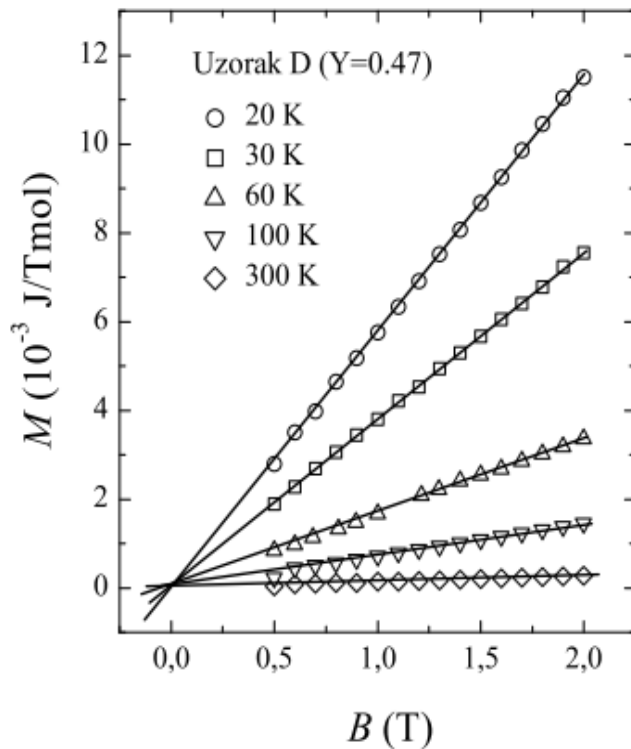
- za ispravno odabran parametar α , uzorci pokazuju linearnost preko nekoliko dekada
- potvrđeno postojanje eksponenta $\alpha=2/5$
- postoji promjena u režimu transporta naboja s promjenom stupnja dopiranja Y

Temperaturna ovisnost električne provodnosti



- koristi se logaritamska derivacija provodnosti pomoću koje se može izravno odrediti parametar α
- na temperaturama višima od 200 K dolazi do promjene parametra α

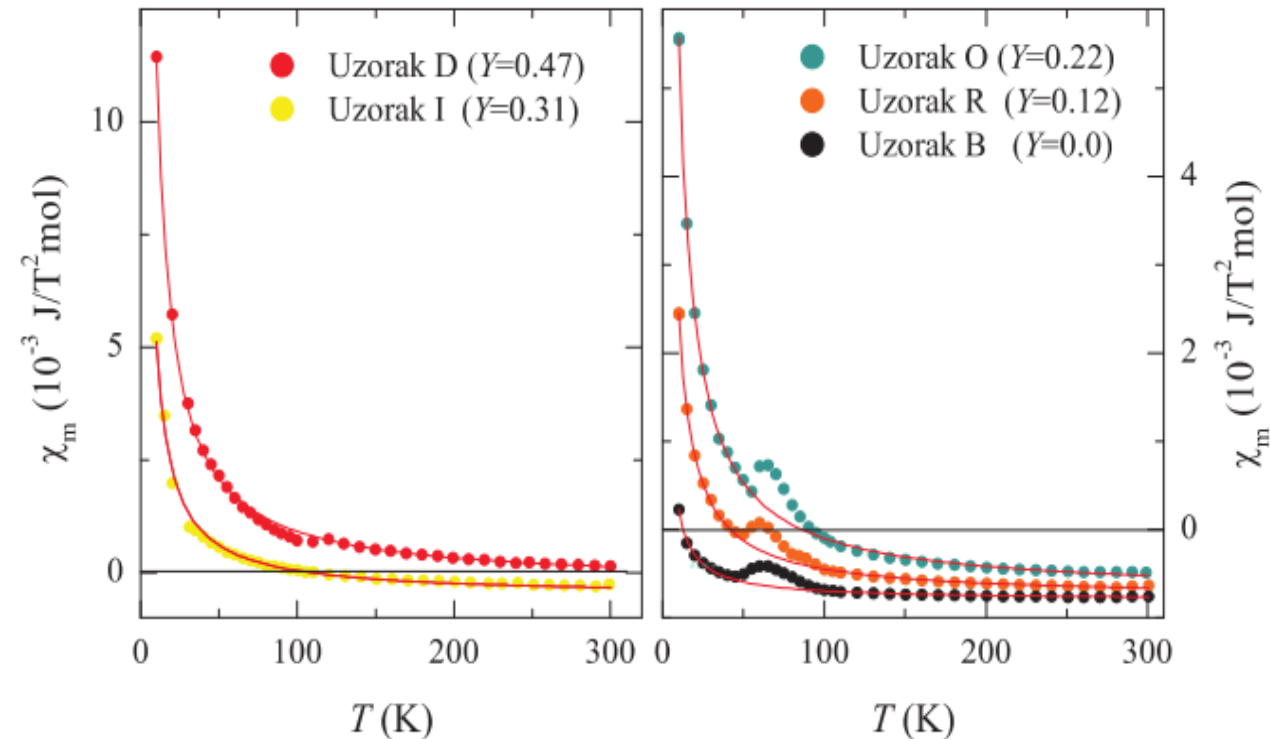
Magnetska svojstva



Magnetizacija odabranog uzorka u području od 0.5-2.0 T

- magnetizacija mjerena supravodljivim kvantnim interferometrom (SQUID)
- na slici prikazana magnetizacija uzorka nakon što je oduzet doprinos spremnika i nečistoća (željeza) nađenih elementnom analizom
- određivanje magnetske susceptibilnosti

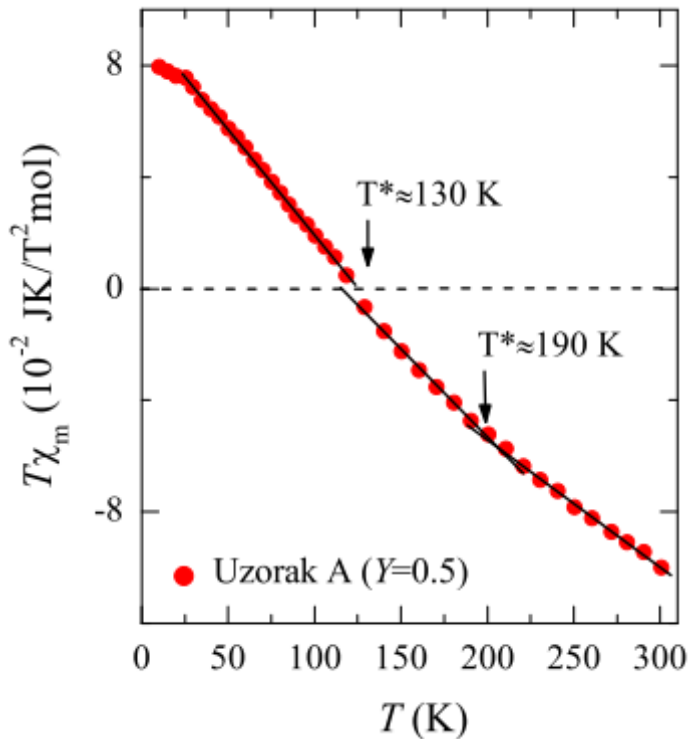
Magnetska svojstva



- uzorak D pokazuje paramagnetsko ponašanje na svim temperaturama
- ostali snižavanjem temp. prelaze iz dijamagnetskog u paramagnetsko područje
- temperatura prijelaza se smanjuje snižavanjem Y
- pojava anomalije

Ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi za uzorke različitog Y

Magnetska svojstva



Magnetska susceptibilnost
odabranog uzorka

- susceptibilnost možemo prikazati kao sumu dva doprinosa, temperaturno neovisan i temperaturno ovisan Curieov tip:

$$\chi_m(T) = \chi_0 + C/T$$

C – nosi informaciju o broju lokaliziranih magnetskih momenata

- na grafu $T\chi_m - T$ dobivamo pravac čiji je nagib jednak χ_0 , a odsječak na osi ordinata daje informaciju o broju lokaliziranih spinova
- dobivena ovisnost može se prikazati pravcima po područjima (30-130 K, 140-200 K, 210-300 K)
- dobivena temperaturna područja linearnosti podudaraju se s određenim temperaturnim područjima u električnoj provodnosti

Primjena polianilina

Antikorozivna zaštita metala

Polianilin (PANI-ES) se pokazao dobar u antikorozivnoj zaštiti čelika (željeza), razlog tome je što se ponaša kao plemeniti metal. U elektrokemijskom nizu blizu je srebra, odnosno plemenitiji je od čelika, bakra i aluminijsa.

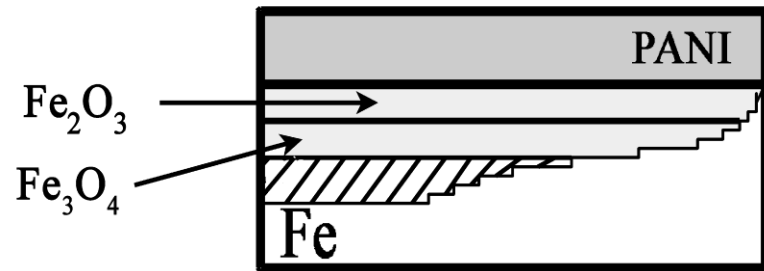
Polianilin nanesen na površinu čelika uzrokuje dva pozitivna efekta u zaštiti od korozije;

- elektrokemijski potencijal površine nakon nanošenja polianilina poraste do 800 mV, što je gotovo jednako elektrokemijskom potencijalu srebra;
- na dodirnoj površini polianilina i čelika dolazi do stvaranja gustog oksidnog sloja Fe_2O_3 , koji ima jednaku ulogu kao oksidni slojevi na aluminijsu Al_2O_3 ili bakru CuO .

Tim procesima brzina korozije u čeliku usporena je od 10 do 1000 puta. Kao antikorozivna zaštita polianilin se na čelik može nanositi elektrokemijski ili otopljen u otapalu kao premaz. Kod korištenja premaza otopljeni polianilin se nanese na površinu i pusti da otapalo isparava. Tako se dobije čvrsti film polianilina debljine od 1 do 200 μm [21] [22]. Polianilin se može koristiti za antikorozivnu zaštitu bakra (Cu) ili srebra (Ag), koji se koriste u mikroelektronici kao vodiči struje ili za zaštitu od elektromagnetskih interferencija. U prisutstvu vlažnog zraka, visokih temperatura i vanjskog napona dolazi do korozije i otapanja bakrenih i srebrenih vodiča npr. na "tiskanim pločicama" (printed circuit board). Prekrivanjem tih vodiča tankim filmom polianilina vrlo dobro se neutralizira njihova degradacija.

Primjene polinalina

- Antikorozivna zaštita željeza



Na spoju polianilina i željeza dolazi do:

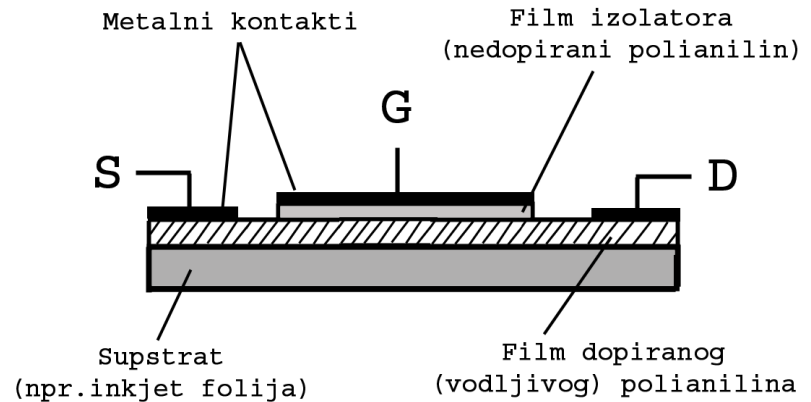
- porasta elektrokemijskog potencijala
- Stvara se Fe₂O₃ koji ima jednaku ulogu kao i CuO kod bakra

- Litografija elektronskim snopom

- Polimerni čipovi i tranzistori

-performanse takvih čipova mnogo slabija nego čipova načinjenih od Si, Ge

-MIP-FET (Metal-Insulator-Polymer FET



Antistatička zaštita

Elektrostatički naboj (ESN) i elektrostatičko pražnjenje (ESP) stvaraju ozbiljne probleme u mikroelektroničkoj industriji. Samo u S.A.D-u šteta zbog ESP iznosi preko petnaest milijardi dolara godišnje. Iznos elektrostatičkog napona može iznositi čak do stotinu volti. To je mnogo više od napona na kojima rade čipovi i tranzistori. Elektrostatički naboj privlači čestice prašine iz zraka što uzrokuje kontaminaciju površina elektroničkih elemenata čije površine moraju ostati besprijekorno čiste prilikom proizvodnje. Trend povećanja gustoće integriranih krugova dovodi do smanjivanja površine i debljine aktivnih elemenata što uzrokuje povećanu osjetljivost na negativne ESP efekte.

Vodljivi polimeri, posebice polianilin, predstavljaju alternativno rješenje zaštite protiv ESP. Njihova je prednost u tome što im se vodljivost može mijenjati, stabilni su za razliku od ionskih vodiča i imaju nisku cijenu proizvodnje. Polianilin se može pomiješati sa termoplastikama i termosmolama što daje smjesu sa izrazito dobrim ESP svojstvima.

Polimerni tranzistori i čipovi

Polimerni čipovi u svojim performansama mnogo su slabiji od čipova načinjenih od Si, Ge ili GaAs. Razlog leži u maloj mobilnosti nosilaca naboja. No, polimerni čipovi zbog niske cijene, fleksibilnosti i jednostavne proizvodnje idealni su za masovnu primjenu u slučajevima gdje nisu potrebne performanse klasičnih čipova.

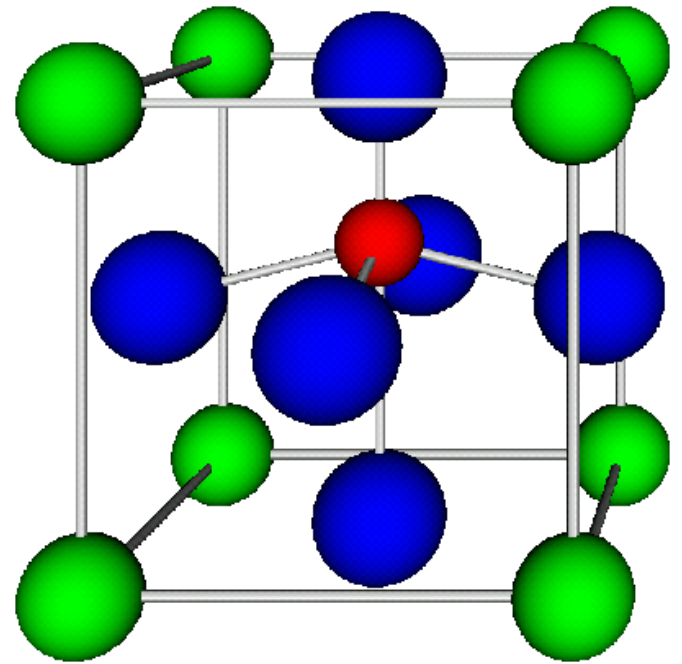
Jedna od zanimljivijih primjena plastičnih čipova leži u "elektroničkim barkodovima", odnosno uporabi u supermarketima gdje bi se ugradnjom čipova u ambalažu proizvoda u jednom mahu putem kompjutera na blagajni mogla očitati ukupna cijena svih proizvoda, što je trenutno riješeno skupljim optičkim čitačima. Za ovu namjenu ne mogu se koristiti klasični čipovi zbog visoke cijene proizvodnje.

Od dopiranog polianilina mogu se izraditi i tranzistori sa efektom polja (FET Field-Effect Transistor), točnije rečeno MIP-FET (Metal-Insulator-Polymer FET). Skica takvog tranzistora data je na slici 2.6.

Visokotemperaturni supravodiči

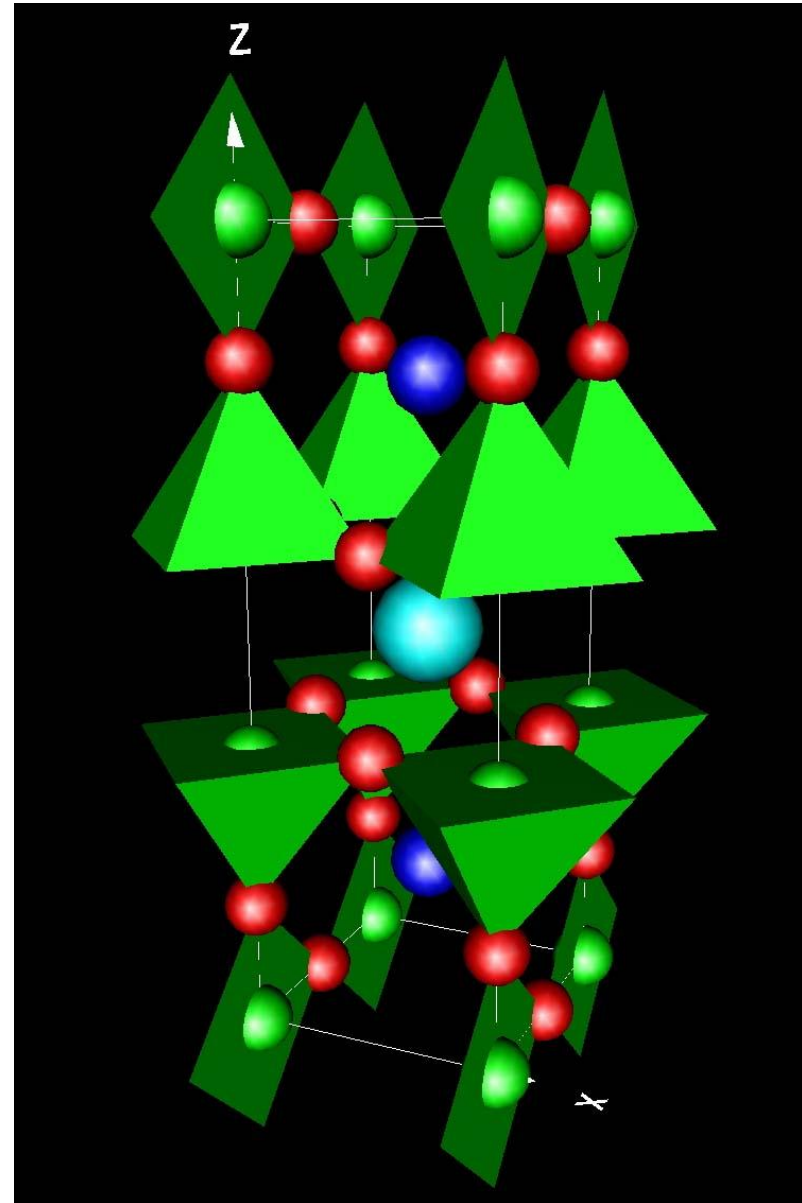
- Bednorz, Müller (1986.) - $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($T_c \approx 30\text{K}$)
- Perovskitna struktura – materijal tipa CaTiO_3
- Općenito ABX_3

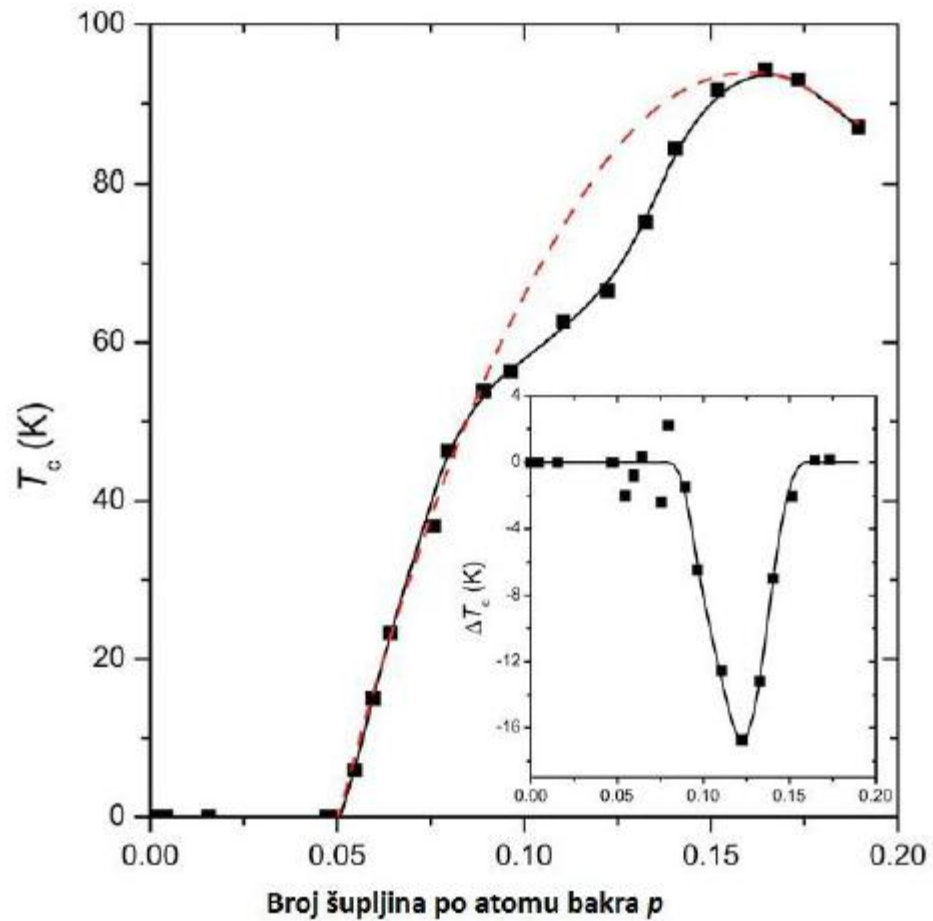
- **Kuprati** – deformirana perovskitna struktura s manjkom kisika
- CuO_2 ravnine
- Pogodniji za tehnološku primjenu (supravodiči 2.vrste)



YBCO

- M.K.Wu i suradnici, P.Chu i suradnici (1987.)
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)
→ YBCO; Y123; 123
- $T_C \cong 92\text{K}$
- Deformirana perovskitna struktura
- Slojevi: $\text{CuO} - \text{BaO} - \text{CuO}_2 - \text{Y} - \text{CuO}_2 - \text{BaO} - \text{CuO}$
- 4 kristalografske pozicije kisika

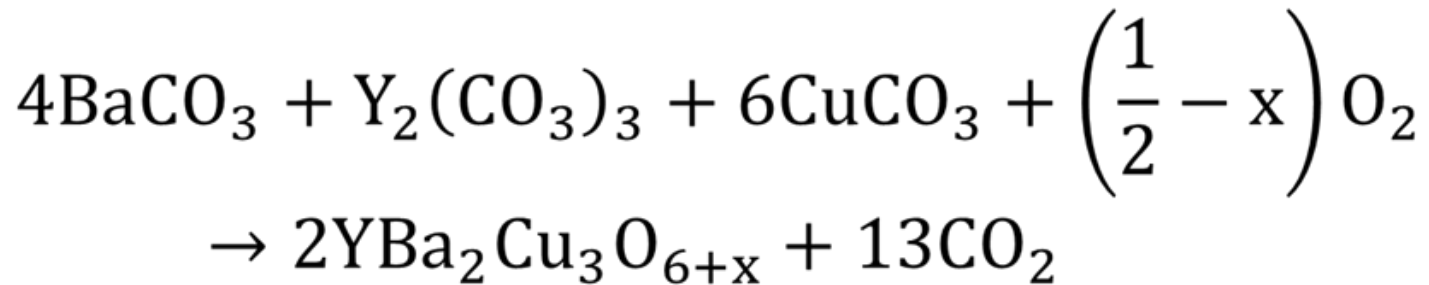




YBCO

Sinteza

- Zagrijavanjem smjese metalnih karbonata



- Moderna sinteza – oksidi i nitrati
- Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO
- Prešanje, dugotrajna termička obrada

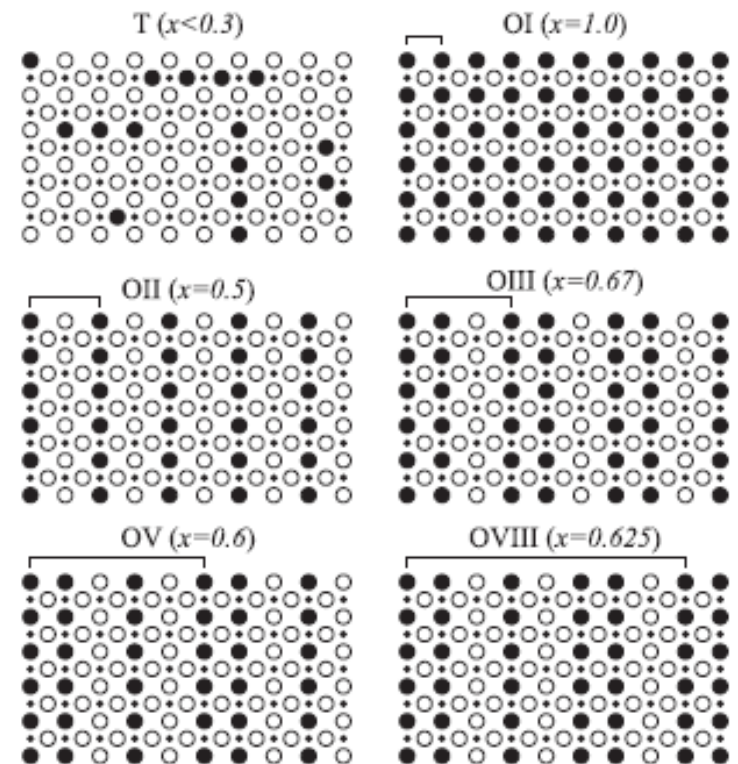
YBCO

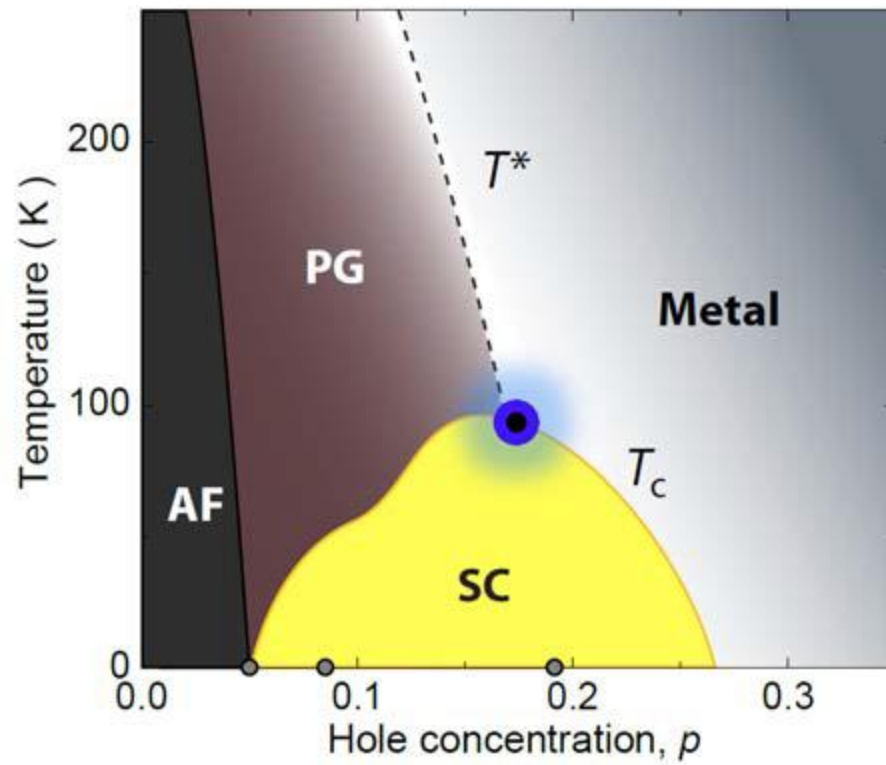
Dopiranje

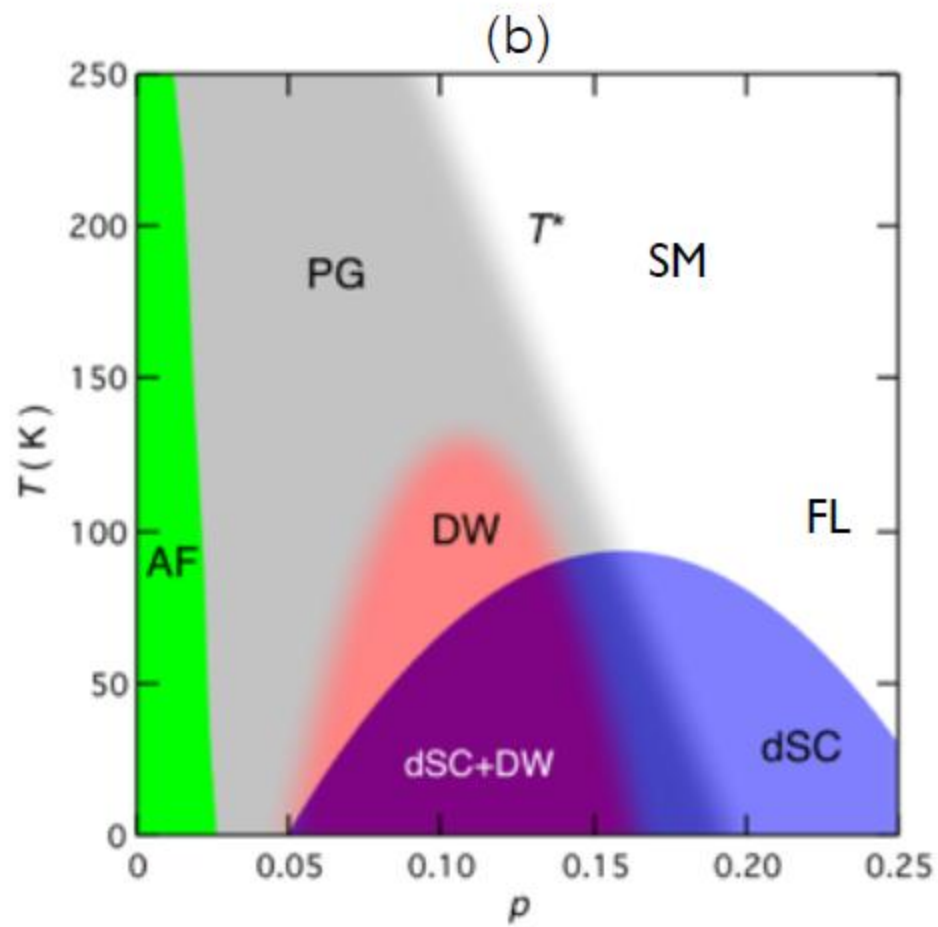
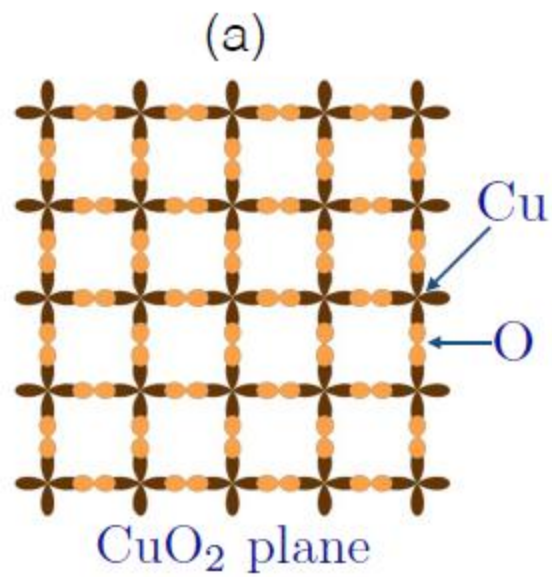
- Promjena koncentracije nosioca naboja
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$
- $x < 0.35$ – izolator
- $x > 0.35$ – SC, promjena kristalne strukture
- $x = 0.93$ optimalno dopiranje
- Kritična temperatura ovisna o koncentraciji kisika (odstupanje pri $p=0.12$)

$$1 - \frac{T}{T_{C,max}} = 82.6(p - 0.16)^2$$

- ○ prazna pozicija kisika
- ● popunjena pozicija kisika

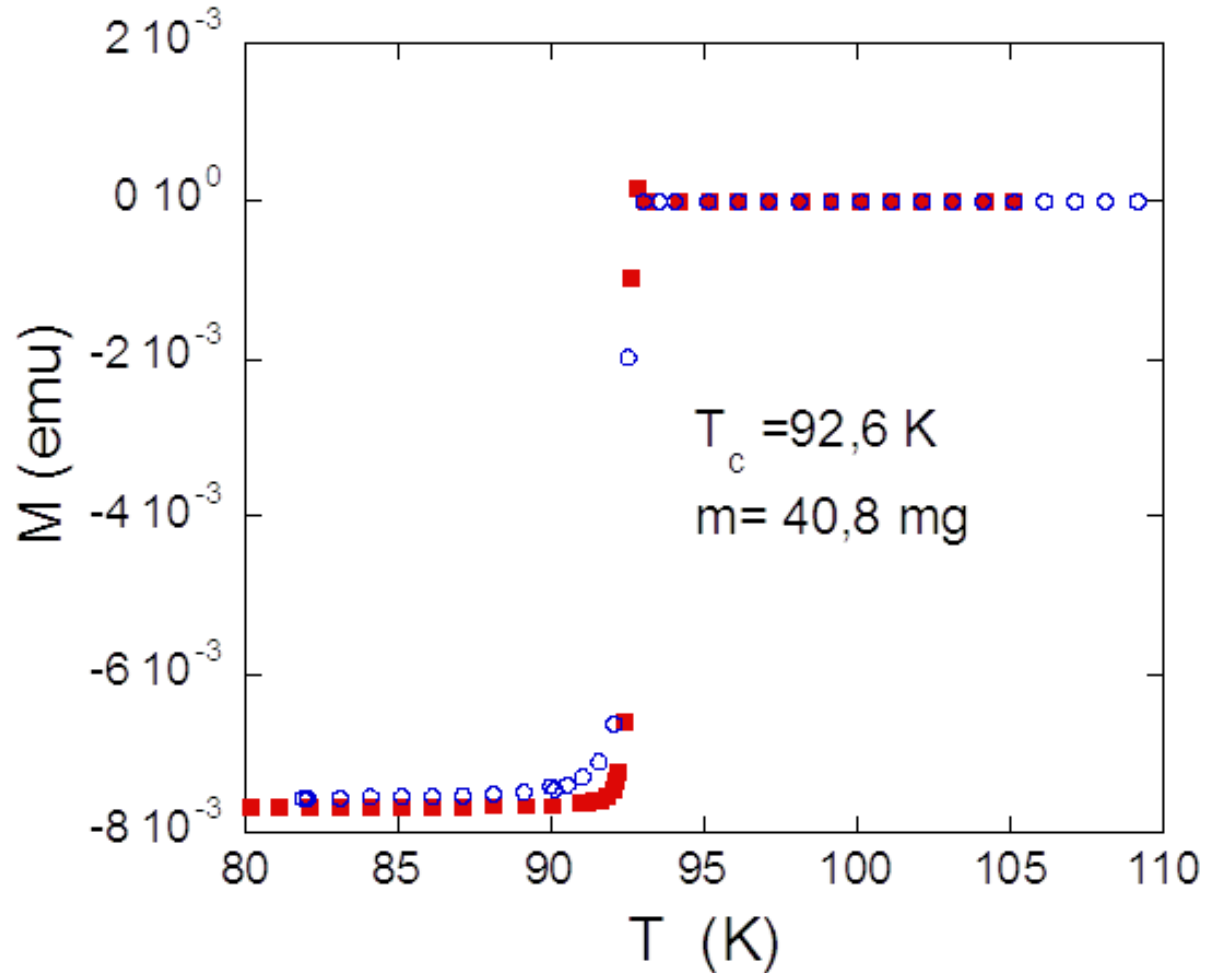




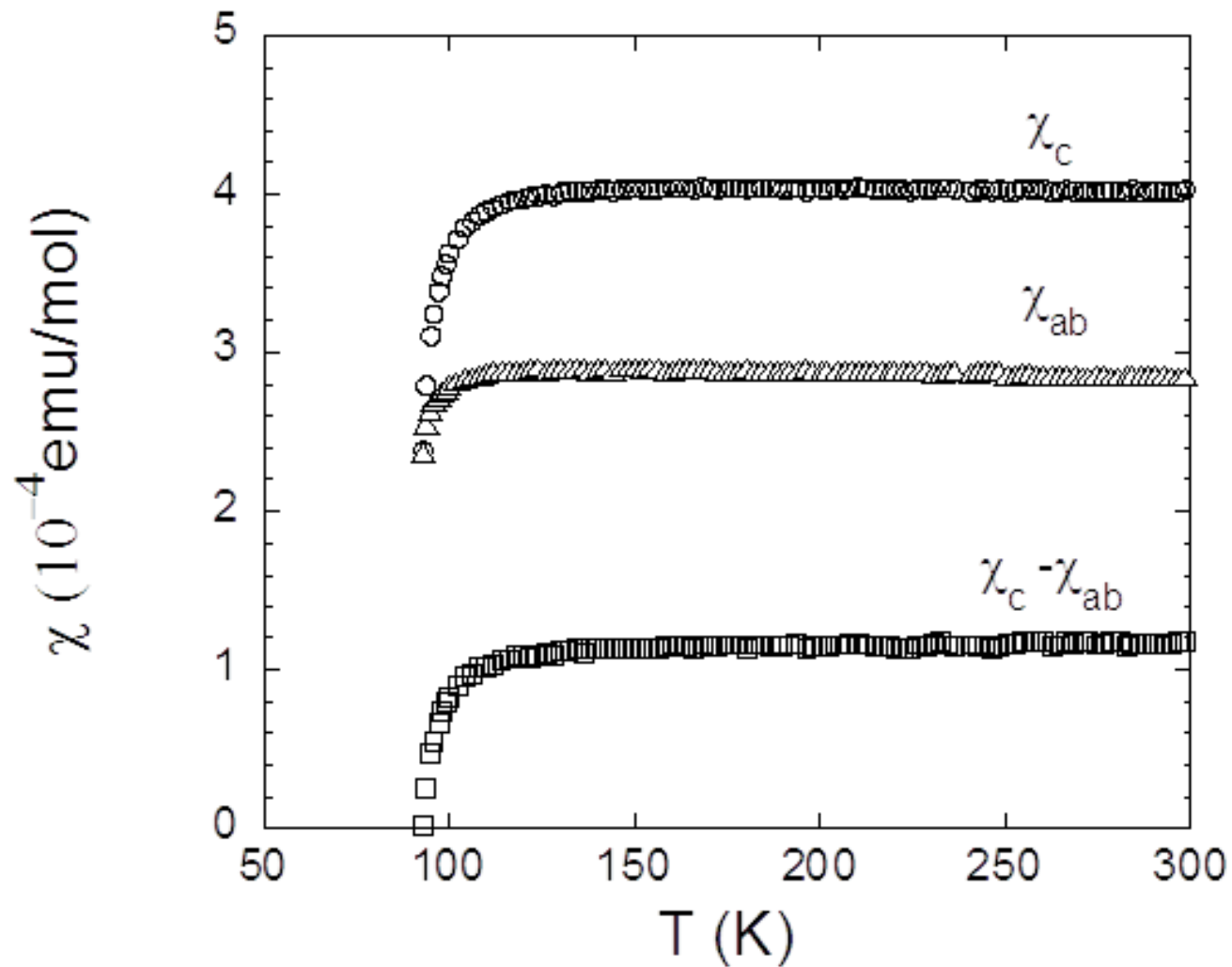


Magnetska svojstva YBCO monokristala

- Ovisnost magnetizacije o temperaturi pri konstantnom vanjskom magnetskom polju (mag.indukciji) $B = 10^{-3} T$



Magnetska svojstva YBCO monokristala



Magnetska svojstva YBCO monokristala

- $B = 5T$

- Ukupna magnetska susceptibilnost

$$\chi_v(T) = \chi_v^{core} + \chi_v^{VV} + \chi_v^{FL} + \chi_v^P$$

- χ^{core} dijamagnetski član (vezani elektroni)
- Van Vleckova paramagnetska susceptibilnost

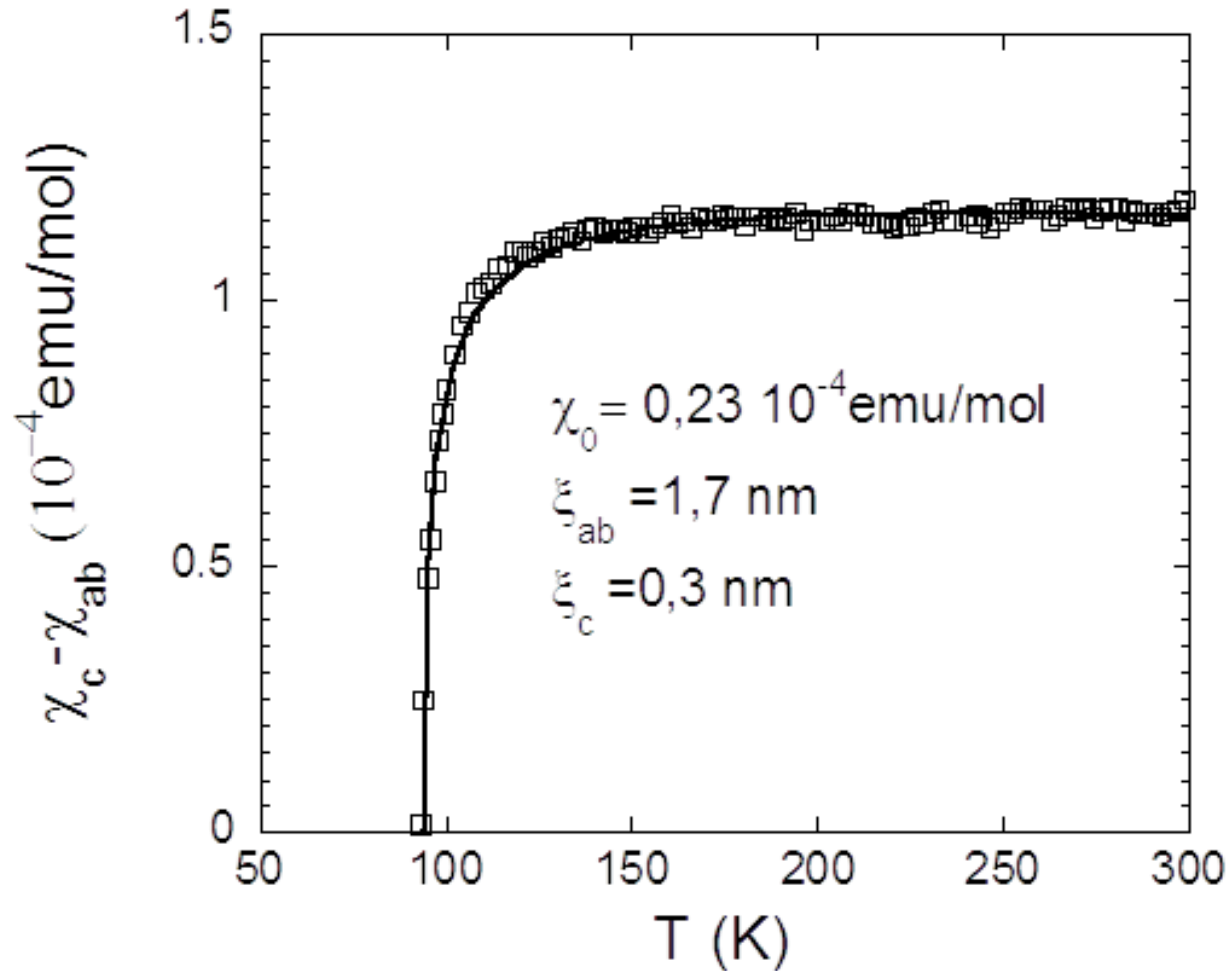
$$\chi_p = 2N\mu_0 \sum_{l \neq 0} \frac{|\int \psi_l^* \mu_z \psi_0 d^3r|^2}{E_l - E_0}$$

- Fluktuacijski član

$$\chi_c^{FL} = -\frac{\pi k_B T}{3\Phi_0^2} \frac{\xi_{ab}^2}{s \sqrt{1 + (2\xi_{ab}/\gamma^s)^2}} \quad ; \gamma = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c}, s = 1.17nm$$

- χ_v^P doprinos vodljivih elektrona (paramagnetski)

Magnetska svojstva YBCO monokristala



YBCO

Karakteristike

- Kritična temperatura (OD)
 $T_C = 92.6K$

- Duljina koherencije

$$\xi(T) = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}}$$

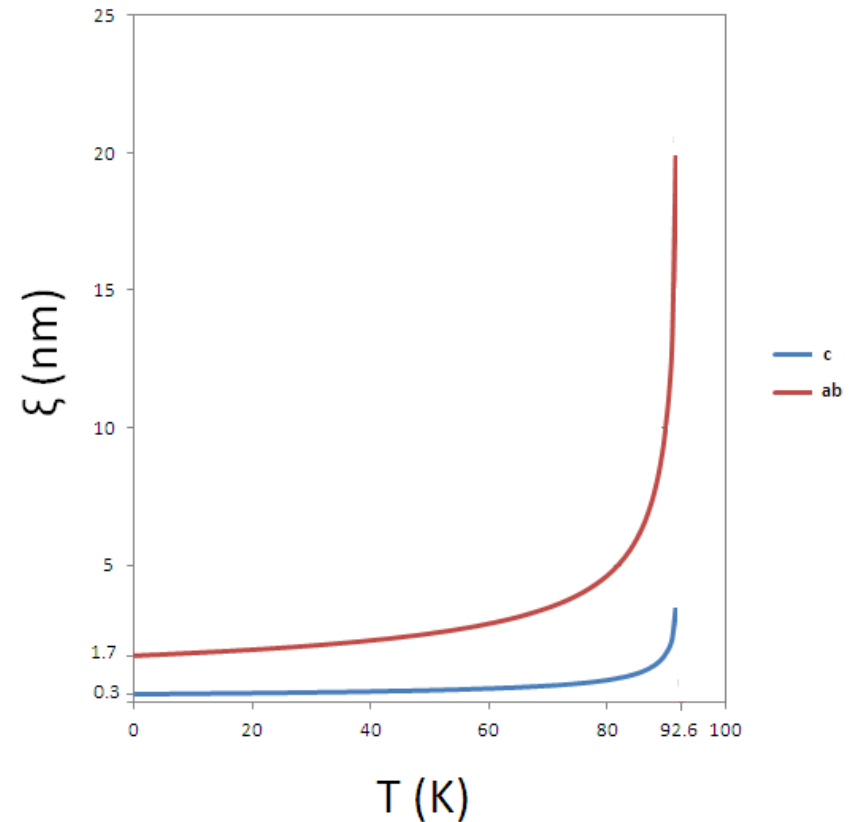
$$\xi(0)_{ab} \cong 1.7nm ; \xi(0)_c \cong 0.3nm$$

- Gornje kritično polje
(magnetska indukcija)

$$B_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)}$$

$$B_{C2}(ab) \cong 114T ;$$

$$B_{C2}(c) \cong 3662T$$



Magnetska svojstva YBCO monokristala

- Ovisnost magnetizacije o magnetskoj indukciji

